

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ извлечение никеля из **СТОЧНЫХ ВОД** и технологических **РАСТВОРОВ** с применением **ОБЪЕМНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ** при **КОНТРОЛИРУЕМОМ ПОТЕНЦИАЛЕ**



Введение

Сточные воды (СВ) являются самыми многотоннажными отходами промышленного производства. Сброс производственных СВ в водоемы вызывает загрязнение окружающей среды и приводит к безвозвратным потерям значительных количеств ценных компонентов. При этом нерационально используются не только сырьевые и энергетические ресурсы, но и запасы пресной воды.

Основной объем СВ гальванических производств составляют промывные воды, образующиеся после промывок никелированных деталей на предприятиях по переработке вторичного сырья на одной из стадий переработки электронного лома, содержащего драгметаллы, лома цветных и черных металлов, при гальваническом снятии покрытий и т.д.

Методы, используемые в настоящее время для очистки промвод от ионов тяжелых металлов (никеля, хрома, меди и др.) разнообразны — это реагентный метод, экстракция, сорбция, ионный обмен, цементация,

О.В. Чернышова*,

доцент кафедры Химии и технологии редких и рассеянных элементов ФГБОУ ВПО Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова

В.И. Чернышов,

ведущий технолог кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, ГБОУ ВПО Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

Исследована возможность применения графитовых электродов с развитой поверхностью для процесса электрохимического выделения никеля из промывных вод при его малой концентрации.

В качестве катодных материалов на основе графита рассмотрено использование мягкого графитированного войлока «ГФА-10» и углеродной ткани марки «ТПП-50Р».

Сняты катодные поляризационные кривые выделения никеля с использованием электрохимического технологического комплекса ЭХК-1012 (ООО инновационное предприятие «Тетран») в диапазоне токов до 5 А.

На основании полученных экспериментальных данных выбраны оптимальные параметры проведения процесса электрохимического выделения никеля из промвод, характеризующихся низким содержанием никеля и высоким солевым фоном.

Выявлено, что применение объемных электродов обеспечивает сокращение длительности процесса выделения никеля до концентрации ~ 0,1 мг/л в 2 раза.

Показана принципиальная возможность извлечения никеля с использованием объемных графитовых электродов электрохимическим методом из промвод в металлическом виде, до остаточной концентрации в растворе менее 0,1 мг/л.

*Адрес для корреспонденции: oxcher@mail.ru

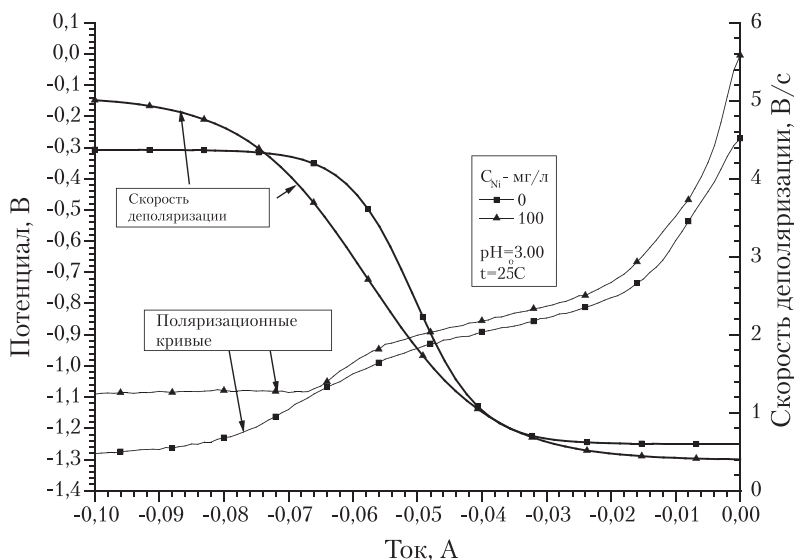


Рис. 1. Поляризационные кривые и кривые скорости деполаризации процесса выделения никеля.

электро- и гальванокоагуляция, электролиз, электродиализ [1-12] и т.д. Все вышеперечисленные методы могут использоваться как самостоятельно, так и в сочетании друг с другом. Использование электрохимических методов является наиболее предпочтительным с точки зрения ограничения вредных стоков и газовых выбросов, однако на практике электрохимическое извлечение металлов с электроотрицательными окислительно-восстановительными потенциалами, например, никеля, ведут только из растворов с высокой концентрацией металла (70-150 г/л); этим способом перерабатывают отработанные электролиты. При достижении остаточных концентраций 3-5 г/л электрохимический процесс прекращают, затем в зависимости от состава раствора вводят либо гидроксид натрия, либо карбонат натрия, выделяя никель в виде гидроксида, при этом остаточная концентрация никеля составляет ≈ 1 мг/л [10-12].

Снижение концентрации никеля в растворе до значений ПДК (концентрация никеля в СВ промышленных предприятий, поступающих в городскую канализацию, не должна превышать 0,5 мг/л; ПДК для ионов никеля при сбросе в водоемы хозяйственно-питьевого назначения — 0,1 мг/л [13]) достигается при использовании электрохимического способа только в сочетании с другими методами.

Таким образом, эти задачи определяют актуальность разработки физико-химических основ и способа извлечения никеля при контролируемом потенциале из промвод, характеризующихся низкими концентрациями

никеля $\leq 0,1$ г/л. Целью работы явилось изучение поведения никеля при его электроэкстракции из разбавленных растворов и разработка способа электрохимического извлечения с получением металлического никеля.

Материалы и методы исследования

Эксперименты по электроэкстракции никеля проводили в электрохимической ячейке, состоящей из анодной и катодной камер, разделенных катионообменной мембраной марки МК-40, с применением электрохимического технологического комплекса ЭХК-1012, использующего некомпенсационный способ измерения потенциала.

Катод — графитовые материалы (характеристика приведена в табл. 1), геометрическая площадь 10 см², анод — пучок из платиновых проволок диаметром 0,5 мм (количество проволок 10, длина проволок 50 мм).

Католит — исходный раствор состава: сумма сульфатов — 122 г/л, сумма хлоридов — 0,7 г/л, Ni — до 100 мг/л, pH 9,30. При необходимости корректировка pH раствора осуществлялась добавлением раствора H₂SO₄ (1:1) или насыщенного раствора Na₂CO₃.

В качестве анолита использовали раствор, содержащий Na₂SO₄ — 180 г/л, H₂SO₄ — 0,5-5,0 г/л.

Электрод сравнения хлорсеребряный (Еэл.ср. = +0,220 В). Температуру ячейки поддерживали термостатом U3 (производство «VEB MLW PRUFGERATE-WERK», ГДР), pH раствора контролировали pH-метром ТУР №5123. Раствор перемешивали турбинными мешалками; скорость вращения варьировали от 0 до 1000 об/мин.

Результаты и их обсуждение

Особенностью процессов электрохимического выделения никеля из водных растворов является его совместное выделение с водородом. Из-за соотношения величин перенапряжений выделения водорода и никеля в сульфатных водных растворах сначала идет реакция восстановления водорода, затем при достижении определенного значения потенциала начинается реакция катодного восстановления никеля.

На величину перенапряжения оказывают влияние многие факторы — pH раствора, температура, состав электролита, а также

Таблица 1

Свойства примененных углеродных материалов

| Мягкий графитированный войлок «ГФА – 10» | | |
|------------------------------------------------------------------------------|------------------------|------------------------|
| Наименование показателя | Значение | |
| Вес единицы площади, г/м ² | 950 ÷ 1100 | |
| Прочность на растяжение, Н/мм ² | продольное – 0,12 | поперечное – 0,06 |
| Удлинение при разрыве, % | продольное – 3 | поперечное – 15 |
| Удельное электрическое сопротивление, Ом*мм | продольное – 1,5 ÷ 2,5 | поперечное – 3,0 ÷ 4,0 |
| Теплопроводность, Вт/м*К | при 30 °С – 0,08 | при 1400 °С – 0,43 |
| Удельная площадь, м ² /г | < 1 | |
| Зольность, % | < 0,05 | |
| Сернистость, % | < 0,001 | |
| Ширина, мм | 1200 | |
| Толщина, мм | 10 | |
| Ткань углеродная с пироуглеродом марки «ТГП – 50Р» (ТУ 1915-002011250473-97) | | |
| Наименование показателя | Значение | |
| Марка исходного материала | Урал Т-22Р | |
| Поверхностная плотность, на менее, г/м ² | 335 | |
| Массовая доля пироуглерода, % | 9 ÷ 20 | |
| Ширина, мм | 500 | |
| Толщина, мм | 0,5 ÷ 0,7 | |

плотность тока; в конечном счете все вышеперечисленное будет определять соотношение выделяющихся на катоде продуктов – водорода и никеля.

На поляризационных кривых выделения никеля из промвод при рН 3 и температуре 25°С и концентрацией никеля 100 мг/л (рис. 1) не наблюдается четко выраженных участков, соответствующих протеканию двух электрохимических процессов – катодному выделению никеля и водорода. Кривые скорости деполяризации не позволяют дать однозначного толкования электрохимическим процессам, протекающим в определенной области потенциалов.

Идентификация участков, соответствующих различным электрохимическим процессам, протекающим в изучаемой системе, проведена путем сопоставления поляризационных кривых и кривых скорости деполяризации никеля, полученных из промвод, содержащих и не содержащих ионов никеля. На участках поляризационной кривой выде-

ления никеля (рис. 1) выбраны значения потенциалов: –0,30; –0,90; –1,09 В, при которых проведены технологические процессы с контролируемым потенциалом.

По мере проведения эксперимента технологический процесс через определенные промежутки времени останавливали, снимали поляризационные кривые и кривые скорости деполяризации, определяли содержание никеля в электролите. После окончания каждого технологического процесса был проведен анализ катодного продукта и содержания никеля в электролите. Полученные данные показали, что выделение водорода лежит в области потенциалов –0,00 ÷ –1,06 В, совместное выделение водорода и никеля охватывает область –1,06 ÷ –1,09 В при токах до 0,1 А.

Интенсификация процесса выделения никеля ограничивается скоростью диффузии.

Увеличение производительности может быть достигнуто за счет увеличения площади катода, уменьшения толщины диффузи-

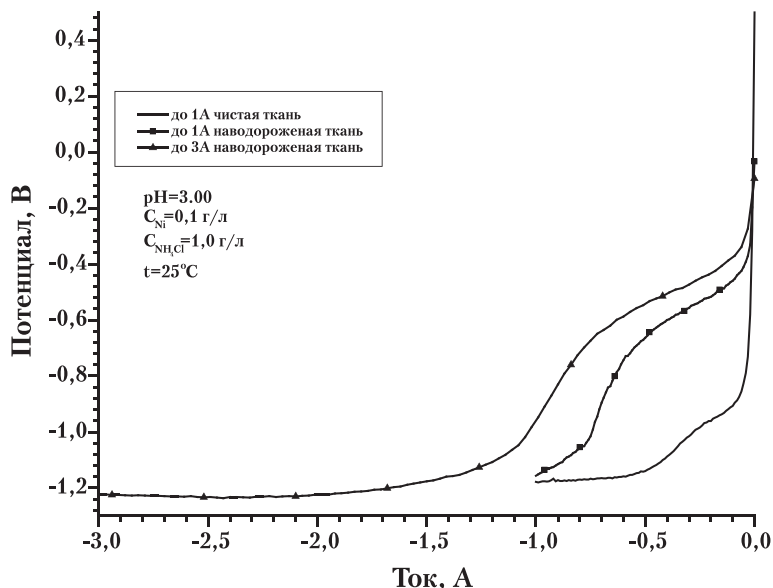


Рис.2. Поляризационные кривые процесса выделения никеля на графитовой ткани «ТГП – 50Р».

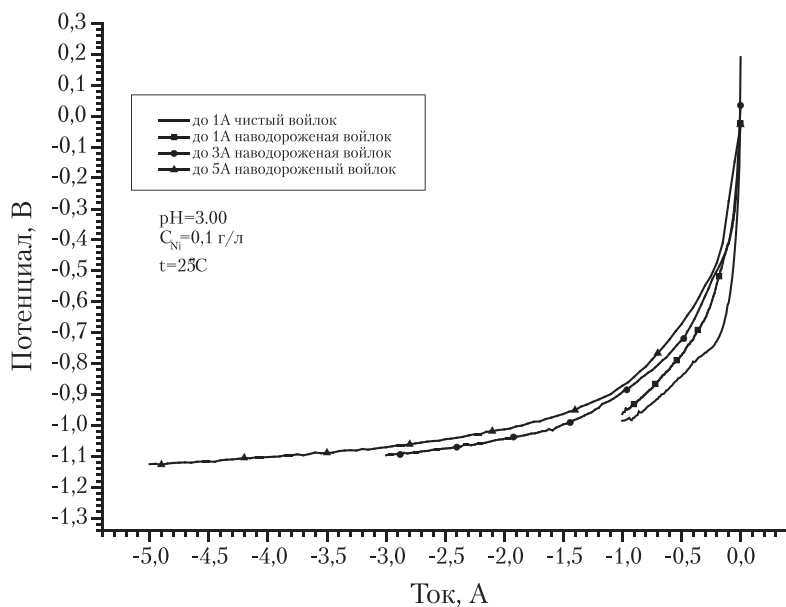


Рис. 3. Поляризационные кривые процесса выделения никеля на графитовом войлоке ТГА-10.

онного слоя за счет интенсивного перемешивания, повышения температуры, что ведет к росту коэффициента диффузии. Влияние скорости перемешивания и температуры на электроэкстракцию никеля из промвод было рассмотрено ранее [14, 15].

В настоящее время широкое применение находят электроды с развитой поверхностью или трехмерные электроды. Использование электродов, поверхность которых в 100 ÷ 1000 раз превосходит геометрическую поверхность, позволяет резко повысить произ-

водительность процессов электроэкстракции и сделать их экономически рентабельными.

Номенклатура материалов на основе графита, которые могут применяться в качестве электродов в электрохимических процессах, разнообразна — это графитовые ткани, графитовые войлоки, пенографит. Наиболее перспективными материалами являются ткани и войлоки, т.к. они являются наиболее технологичными, с ними легко работать и они обладают хорошими параметрами по электропроводности и удельной поверхности. Основные характеристики используемых в работе графитовых материалов приведены в *табл. 1*.

Для определения возможности использования данных материалов в качестве катодов и прогнозирования параметров технологических процессов с их применением были сняты поляризационные кривые (*рис. 2, 3*) в широком диапазоне токов.

Из приведенных графиков видно, что от материала катода существенно зависит вид поляризационных кривых. При использовании ткани в области потенциалов $-0,4 \div -1,0$ В имеется ярко выраженный участок депольяризации, связанный с сорбцией ионов хлора и водорода на гладкой поверхности волокон графитовых нитей, из которых состоит ткань. Такой же участок имеется и на поляризационных кривых, полученных на титановом электроде; значение тока, соответствующее этому участку, примерно в 10 раз меньше. Графитированный войлок имеет удельную поверхность примерно $0,1 \div 0,3$ м²/см² в зависимости от глубины реально работающей поверхности, диаметр волокон в 10 ÷ 30 раз меньше, чем у ткани, и характер их расположения хаотичен. Из этого можно предположить, что химическая сорбция ионов хлора и водорода будет значительно выше, т.е. в меньшей степени зависеть от потенциала катода, а рабочая плотность тока выше, чем у графитовой ткани. Это хорошо иллюстрируется поляризационными кривыми, приведенными на *рис. 3*. У кривых практически отсутствует область депольяризации при значениях потенциала $-0,4 \div -1,0$ В, как у графитовой ткани и титана. Все это обуславливает более высокую производительность по никелю при использовании графитового войлока.

Для определения применимости графитовых материалов проведены технологические эксперименты по исследованию кинетики выделения никеля при контролируемом потенциале $-1,0$ В, температуре 25 °С и рН 3,0. На *рис. 4* приведены графики зависимости

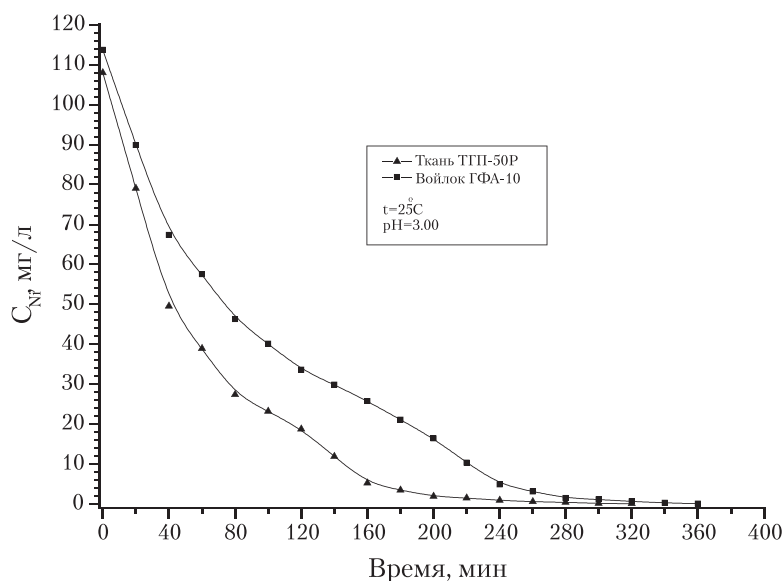


Рис. 4. Кинетика выделения никеля при потенциале -1,0 В.

концентрации никеля от времени для катодов из графитовых материалов (табл. 2).

Из приведенных экспериментальных данных следует, что при применении графитовых материалов более чем в 2 раза сокращается время, необходимое для завершения цикла извлечения никеля. Качественная оценка полученных катодных осадков никеля (рис. 5) была проведена с помощью микроскопа МБС-10 при увеличении 100х. Во всех случаях осадок никеля имеет гладкую и блестящую поверхность с характерным серым металлическим блеском.

Распределение осадка никеля на графитовой ткани равномерное как по поверхности, так и по толщине, т.е. осаждение металла происходит по всему объему катода, тогда как при использовании графитированного войлока рабочий объем катода составляет около 30-40 %.

Регенерация электродов с осажденным слоем никеля для многократного их использования в процессе электроэкстракции

Таблица 2

Параметры выделения никеля в технологическом процессе при pH 3,00 на графитовых материалах и титане

| №п/п | Материал | Начальная концентрация Ni, мг/л | Конечная концентрация Ni, мг/л | Время процесса, мин |
|------|-----------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------|
| 1 | ТГП – 50Р | 107,9 | 0,08 | 320 |
| 2 | ГФА – 10 | 113,6 | 0,07 | 360 |
| 3 | Титан | 108,3 | 0,07 | 790 |

никеля из промвод может быть осуществлена путем электрохимического растворения осажденного никеля при контролируемом потенциале.

Было проведено 15 циклов осаждения и растворения никеля на графитовую ткань при выбранных оптимальных условиях проведения процесса. Микроскопический контроль состояния поверхности волокон графита, из которых состоит ткань, не зафиксировал изменения ее состояния. Поверхность волокон оставалась гладкой и блестящей, что дает возможность сделать вывод о возможности многократного проведения процесса растворения никеля, осажденного на графитовой ткани, ресурс использования электрода из графитовой ткани может составить несколько сотен циклов.

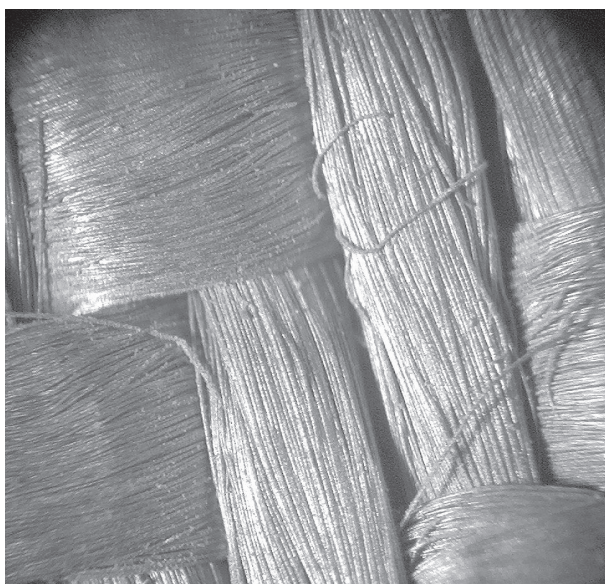
Анализируя экспериментальные данные и полученные зависимости, определены оптимальные параметры процесса электроэкстракции никеля (табл. 3).

Заключение

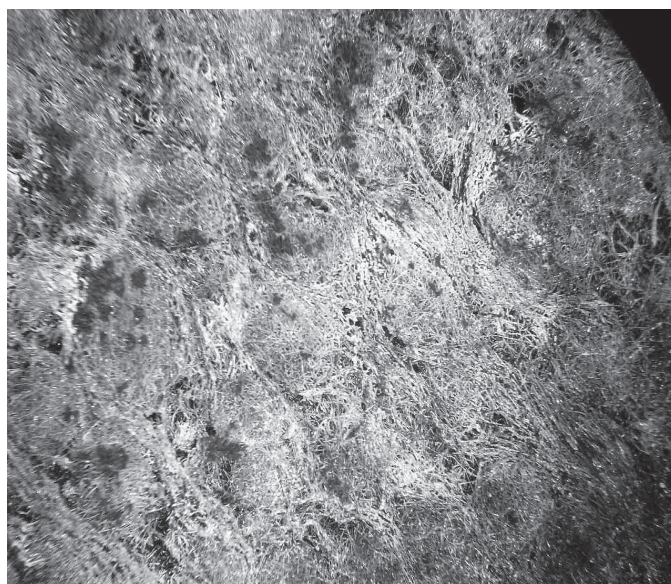
Таким образом, применение электродов с развитой поверхностью в процессах электрохимического извлечения никеля из СВ при контролируемом потенциале катода позволяет выделить никель в виде металла до остаточных концентраций ниже 0,1 мг/л – ПДК никеля в воде. Применение данного метода является наиболее перспективным, т.к. он является безреагентным, легко управляется и обеспечивает выделение никеля в металлическом виде.

Литература

1. Калашник А.Н. Потери никеля в отходах гальванических производств. / А.Н. Калашник, В.В. Мартышев // Цветные металлы. 1984. №11. С. 23-25.



а



б

Рис. 5. Вид электрода с осадком никеля: а – графитовая ткань, б – графитовый войлок.

2. Пат. №2104316 РФ. / Л.А.Воропанова, О.К. Кузнецов, Г.В. Пожиганова, Т.Е. Мешкова. Способ осаждения ионов тяжелых металлов из промышленных сточных вод. Заявлено 15.08.1996. Опубликовано 10.02.1998. Бюл. №1. Приоритет 15.08.1996.

3. Пат. №2106415 РФ. / Л.А. Воропанова, Т.Е. Мешкова, В.Ю. Меркулова, В.Б. Цогоев, Е.А. Куликова, С.Г. Рубановская. Способ извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов. Заявлено 27.08.1996. Опубликовано 10.03.1998. Бюл. №2. Приоритет 10.03.1998.

4. Пат. №2113519 РФ. / Л.А.Воропанова, О.К. Кузнецов, Е.А.Куликова. Способ осаждения ионов

тяжелых металлов из водных растворов. Заявлено 27.08.1996. Опубликовано 20.06.1998. Бюл. №3. Приоритет 27.08.1996.

5. Пат. №2263718 РФ. / Величко Л.Н., Рубановская С.Г., Козырев Е.Н., Цогоев В.Б. Способ совместного или селективного извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов. Заявлено 12.04.2004. Опубликовано 10.11.2005. Бюл. №6. Приоритет 12.04.2004.

6. Пат. №2031856 РФ. /Н.К. Грязнов, И.Н. Киселев, А.Э. Перковский.Способ очистки сточных вод. Заявлено 19.06.1991. Опубликовано 27.03.1995. Бюл. №2. Приоритет 19.06.1991.

Таблица 3

Оптимальные параметры процесса электроэкстракции никеля

| №п/п | Наименование параметра | Минимальное значение | Максимальное значение |
|------|-------------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------|
| 1 | Концентрация никеля, мг/л | 0,1 | 100,0 |
| 2 | Значение рН раствора, | 2,5 | 3,5 |
| 3 | Температура электролита, °С | 40 | 60 |
| 4 | Материал катода | Ткань углеродная «ТПП-50Р» | |
| 5 | Габаритная плотность тока, А/м ² | 200 | 300 |
| 6 | Скорость перемешивания электролита, мин ⁻¹ | 600 | 700 |
| 7 | Скорость потока электролита, м/с | 1,2 | 1,4 |
| 8 | Потенциал катода, В | -1,02 | -0,98 |
| 9 | Длительность процесса, мин | 300 | 360 |

7. Тихонов К.И.. Очистка технических растворов гальванических производств от растворов тяжелых металлов / К.И. Тихонов, М.М. Бодягина Л.: ЛДНТП, 1990. С. 12.
8. Костоусова М.Н. Обезвреживание ионов никеля. / М.: Информэнерго, 1989, С. 10-14.
9. Плохов С.В. Утилизации никеля из промывных вод. / С.В. Плохов, Д.В. Кузин, В.А. Плохов, М.Г. Михаленко // Экология и промышленность России. 2001. №4. С. 11-13.
10. Кульский Л.А. Методы очистки сточных вод гальванических цехов. Киев: Техника, 1989. 64 с.
11. Запольский А.К. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства / А.К. Запольский, В.В. Образцов. Киев: Техника, 1989. 199 с.

Ключевые слова: никель, электрохимическое извлечение, промывные воды, контролируемый потенциал, электрохимический исследовательско-технологический комплекс «ЭКХ-1012», графитовые электроды

12. Колесников В.А. Экология и ресурсосбережение электрохимических производств. Промышленные и сточные воды М.: МХТИ, 1989. 68 с.
13. ГН 2.1.5.689-98 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.
14. Хейфец В.Л. Электролиз никеля / В.Л. Хейфец, Т.В. Граль М.: Metallurgia, 1975, 132 с.
15. Чернышова О.В. Электрохимическое извлечение никеля из сточных вод и технологических растворов при контролируемом потенциале / О.В. Чернышова, В.И. Чернышов, Д.В. Дробот, А.С. Соловьев, В.Н. Суранович //Химическая технология, 2006. №2. С. 37-41.



O.V. Chernyshova, V.I. Chernyshov

NICKEL ELECTROEXTRACTION FROM WASTE WATER AND TECHNOLOGICAL SOLUTIONS USING VOLUME ELECTRODES AT CONTROLLED POTENTIAL

Application of large-surface electrodes for nickel electroextraction from wash water containing low concentration of nickel was studied. Optimal parameters of the process were selected based on obtained experimental data. Nickel electroextraction from waste water to its solution concentration less than 0.1 mg/L using volume electrodes was shown.

Key words: nickel, electroextraction, wash water, controlled potential, electrochemical research-technological facility «EKHK-1012», graphite electrodes