

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”**

Донський Дмитро Леонідович

УДК 541.621.357.083

**УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ЕЛЕКТРОЛІЗУ НІКЕЛЮ З РОЗВЕДЕНИХ
ВІДПРАЦЬОВАНИХ РОЗЧИНІВ**

Спеціальність 05.17.03 – технічна електрохімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

ХАРКІВ-2004

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України, м. Харків

Науковий керівник

доктор технічних наук, професор
Байрачний Борис Іванович,
Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”,
завідувач кафедри технічної електрохімії

Офіційні опоненти

доктор технічних наук, старший науковий співробітник
Донченко Маргарита Іванівна,
Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут”,
провідний науковий співробітник кафедри технології
електрохімічних виробництв

кандидат технічних наук, доцент
Рой Ірина Дмитрівна,
Національний фармацевтичний університет,
доцент кафедри неорганічної хімії,
м. Харків

Провідна установа

Український державний хіміко-технологічний університет, кафедра технічної електрохімії,
Міністерство освіти і науки України,
м. Дніпропетровськ

Захист відбудеться “27” січня 2005 р. о 15.00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 в Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.

Автореферат розісланий “20” грудня 2004 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Сахненко М.Д.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Збереження екологічної рівноваги та раціональне використання природних ресурсів є однією з найважливіших проблем в умовах промислового розвитку України.

Найбільш небезпечними забрудненнями гідросфери є іони важких металів, які містяться в промислових стоках гальванохімічних виробництв. Загальний об'єм стічних вод по СНД може сягати 1 км^3 , з якими виноситься до 50 % усього використаного металу. У сумі загальний скид металів гальванічних цехів за рік сягає 50 тис. т.

У зв'язку з цим суттєву зацікавленість викликає електрохімічна переробка нікельованих відходів гальванохімічних виробництв з низькими концентраціями іонів. Катодні процеси в цих розчинах мають свою специфіку, а електроліз може проводитись при концентраціях іонів металів більш ніж декілька мг/дм^3 . Промивні стічні води змінюють концентрацію від декількох мг/дм^3 до декількох сотен мг/дм^3 по основному металу. Металічний нікель прямим електролізом з таких розчинів одержати практично неможливо або достатньо важко, а при обробці, наприклад, хімічними методами таких розчинів одержується певна кількість шламу, який надходить до навколишнього середовища. Окрім того, такий метод вимагає складного обладнання та висококваліфікованого персоналу для переробки шламу.

Одним із способів переробки малоконцентрованих розчинів є концентрування на іонообмінних або адсорбційних матеріалах. Однак застосування синтетичних матеріалів обмежено через їх велику собівартість. Більш перспективним є застосування природних матеріалів, таких як цеоліти або глинисті матеріали, які дозволяють використовувати місцеві сировинні ресурси. Окрім того, застосування керамічних матеріалів дозволяє утилізувати відпрацьовані адсорбенти в будматеріали з поліпшенням їх властивостей та зниженням ризику подальшого вимивання металів.

Широкого використання такі адсорбенти в наш час не знайшли через малу кількість родовищ, свої низькі характеристики або через складності їх одержання. Тому проблема використання природних сорбентів є актуальною та вимагає розробки простого способу одержання адсорбенту, можливості використання розповсюдженої сировини, дешевизни, розробки складу регенеруючих розчинів і режимів електролізу одержаних електролітів.

Зв'язок з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась відповідно напряму наукових досліджень кафедри технічної електрохімії НТУ „ХПІ” у рамках держбюджетної теми „Дослідження кінетичних закономірностей в електрохімічних системах з метою ресурсозбереження та охорони довкілля” (план прикладних робіт МОН

України, ДР 9103U001527 М 5015 2003-2005 р.), де здобувач був виконавцем окремих розділів.

Мета і задачі дослідження. Метою даної роботи є розробка нового комбінованого методу видобування нікелю з відпрацьованих робочих розчинів, який включає концентрування іонів Ni^{2+} способом їх адсорбції на глиняному адсорбенті, регенерацію адсорбенту із наступним катодним осадженням металу. Для досягнення цієї мети необхідно розв'язати такі задачі:

- з'ясувати кінетичні закономірності виділення нікелю з розчинів з концентрацією іонів 0,01-0,08 моль/дм³;
- визначити оптимальний склад електроліту і режим електролізу для виділення нікелю;
- визначити адсорбційні характеристики сирі необпаленої гідрослюдисто-каолінітової зеленої глини Харківського родовища;
- визначити ємнісні характеристики одержаного нового адсорбенту на основі даної глини;
- створити технологічну схему електрохімічного виділення нікелю з розведених відпрацьованих розчинів з найбільшим ефектом очистки і мінімальною кількістю відходів.

Об'єктом дослідження є модельні і відпрацьовані розведені електроліти гальванохімічних виробництв, які мають у своєму складі іони нікелю.

Предметом дослідження є процеси концентрування іонів нікелю на адсорбенті, а також катодні процеси виділення нікелю з аміачних комплексних електролітів низької концентрації, процеси адсорбції і десорбції на глиняному адсорбенті, а також спосіб виготовлення адсорбенту.

Методи дослідження. Дослідження кінетичних закономірностей проводили кулонометричним, хроновольтамперометричним і потенціометричним методами. Вихід за струмом (ВС) визначали гравіметричним методом. Визначення дифузійних характеристик проводили за допомогою обертового дискового електрода. Для визначення концентрації іонів нікелю при дослідженні адсорбційних характеристик використовували атомно-адсорбційний або фотометричний методи.

Наукова новизна одержаних результатів. Встановлено кінетичні закономірності виділення нікелю з розбавлених модельних та регенераційних аміачних розчинів нікелю при концентраціях 0,01-0,08 моль/дм³ (0,58-4,69 г/дм³).

Показано, що при низьких концентраціях NH_4^+ процес відновлення іонів Ni^{2+} сповільнюється через дифузійні обмеження – малу кількість комплексних іонів, але при високих

концентраціях іонів NH_4^+ збільшується координаційне число, що приводить до гальмування на попередній хімічній стадії дисоціації комплексів.

Розраховано значення струму обміну для концентрації іонів Ni^{2+} 0,02 моль/дм³, який встановлює $3,76 \cdot 10^{-8}$ А/см². Одержані результати узгоджуються з уявленнями про механізм розряду комплексних іонів, згідно з яким на попередній хімічній стадії відбувається дисоціація іонів $Ni(NH_3)_i^{2+}$ до іонів $Ni(NH_3)_2^{2+}$.

Вперше визначено закономірності адсорбції іонів Ni^{2+} на доступному глиняному адсорбенті на основі гідрослюдисто-каоолінітової зеленої глини Харківського родовища та параметри регенерації адсорбента від металів.

Одержано адсорбційні характеристики адсорбентів на основі гідрослюдисто-каоолінітової зеленої глини Харківського родовища з різними добавками та способами обробки, відповідно до яких визначено, що адсорбція на запропонованому матеріалі здійснюється за рахунок збільшення кількості мікропор в шаруватих структурах і утворення на верхній гранул часткових зарядів.

Практичне значення одержаних результатів. Одержані результати дозволили створити локальні електрохімічні схеми очистки стічних вод гальванохімічних виробництв від іонів важких металів у вигляді “губчатого” металу і маловідхідної схеми. Окрім того, широкий спектр речовин, що адсорбуються, дозволяє використовувати адсорбент для очищення стоків з іншими металами або з домішкою іншого класу речовин до ГДК.

Використання природних матеріалів як вихідну сировину, а також їх багатократна регенерація, економія виробничих площ і зменшення реагентного господарства за рахунок поєднання регенерації з електролізом різко зменшує вартість очистки і спрощує утилізацію відпрацьованого сорбенту, що підтверджено впровадженням такої схеми на підприємствах “Київавтодорміст”, м. Київ.

На основі одержаних даних запропоновано удосконалену енергозберігаючу схему глибокої очистки нікельвмісних промивних вод з поверненням металу у виробництво із значним зменшенням кількості вторинних відходів.

Особистий внесок здобувача полягає у виконанні експериментальних досліджень і систематизації їх результатів, використанні комп’ютерного моделювання для одержання діаграм оптимізації досліджуваних процесів, в аналізі і поясненні (разом з науковим керівником) одержаних закономірностей, а також формулюванні основних висновків дисертації.

Апробація результатів дисертації. Результати роботи були повідомлені на міжрегіональній науково-практичній конференції „Регіональні проблеми природокористування та екології в Україні” (м. Харків, 1994 р.), міжнародній науково-практичній конференції „Роль

ВУЗів у вирішенні проблем безперервної освіти та виховання особистості (від шкільної до післядипломної)” (м. Харків, 1995 р.), міжнародних науково-технічних конференціях „Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье” (м.Харків, 1997, 1998 р.), III Українському з’їзді з електрохімії (Львів, 2002 р.). У повному обсязі дисертаційна робота була розглянута на кафедрі технічної електрохімії НТУ „ХПІ”.

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковані в 7-ми статтях (4-х фахових виданнях ВАК України), 2-х патентах, 8-ми матеріалах і тезах конференцій.

Структура і об’єм дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, 5 розділів, висновків, 6-ти додатків. Повний об’єм дисертації складає 141 сторінку, 19 ілюстрацій по тексту, 33 ілюстрацій на 31 сторінці; 7 таблиць по тексту, 3 таблиць на 3 сторінках; 6 додатків на 7 сторінках, 125 найменувань використаних літературних джерел на 14 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету досліджень, аргументовано новизну та прикладне значення одержаних результатів.

У **першому розділі** проведено аналітичний огляд сучасних теоретичних поглядів електрохімічного вилучення металів з розведених розчинів та їх практичне використання у системах очистки промислових стічних вод від іонів важких металів в сучасних гальванохімічних технологічних процесах. Проаналізовано сучасні досягнення наукових робіт катодних процесів осадження іонів важких металів (Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} та ін.) з розведених розчинів з участю комплексних та поверхнево-активних речовин. Значна увага приділена сучасним процесам вилучення іонів важких металів з відпрацьованих розчинів гальванохімічних виробництв, які включають як реагентні, так і електрохімічні методи.

Сформульовано основні задачі досліджень методів вилучення нікелю та його сполук із технологічних систем гальванохімічних виробництв.

У **другому розділі** наведено методики приготування електролітів, розчинів та підготовки електродів. Описано методи та прилади для визначення pH розчинів, а також для кінетичних досліджень.

Для проведення вольтамперометричних, хронопотенціометричних та хроноамперометричних досліджень використовували термостатований пристрій ЯСЭ-2 та потенціостат ПИ-50-1.1 з програматором ПР-8, а реєстрацію потрібних залежностей проводили за допомогою самописного приладу ПДА-1.

Робочі електроди виготовляли з платинових та нікелевих пластин, запресованих у фторопласт.

Для визначення маси зразків використовували аналітичні терези ВЛА-200 г з допустимою помилкою $\pm 2 \cdot 10^{-5}$ г. Розмішування розчинів проводили за допомогою магнітної мішалки ММ-5.

Для досліджень на обертовому дисковому електроді використовували пристрій “ИЭЛАН СССР”, а електропровідність вимірювали в чашці з пластинковими платиновими електродами.

Дослідження статичної і динамічної ємності, а також насипної маси і постійних фільтрування адсорбенту проводили за відповідними ГОСТами і на відповідних пристроях.

Похибку вимірів врахували за допомогою статистичного опрацювання результатів спостережень відповідно до вимог ДЕРЖСТАНДАРТУ 16263-70 і ДЕРЖСТАНДАРТУ 8.207-74. Оцінку значення вимірів і довірчих меж похибки результатів прямих вимірів проводили відповідно до ДЕРЖСТАНДАРТУ 11.002-74.

Третій розділ дисертаційної роботи висвітлює дослідження кінетичних залежностей катодного осадження нікелю з малоконцентрованих і розведених розчинів з використанням модельних електролітів, до складу яких добавляли сульфати натрію і амонію, а також гідроксид амонію (табл. 1).

Таблиця 1. Склад електролітів та кінетичні параметри електролізу при температурі $20-25^{\circ}\text{C}$.

№, п/п	Концентрація, моль/дм ³				Кінетичні залежності		
	Ni^{2+}	NH_4OH	Na^+	pH	Величина поляризації, ΔE , В	Катодна густина струму, j_{i_k} , А/см ² 10^3	Гранична густина струму, j_{sp_k} , А/см ² 10^3
1	2	3	4	5	6	7	8
1	0,01	0,2	0,25	6		1-3	6
2				9		1-5	6
3	0,02	0,2	0,25	6	0,12	1-4	
4				9	0,25	1-5	6
5	0,04	0,02	0,25	6		3-6	7
6		0,2		9	0,2	2-6	7
1	2	3	4	5	6	7	8
7	0,05	0,2	0,5	9		5-8	-
8		1,75					
9	0,08	0,2	0,25	9		5-10	-

Аналіз циклічних хроновольтамперограм, отриманих на платині та нікелі в розчинах, що містять іони нікелю, свідчить про складний характер катодних та анодних реакцій в цих розчинах. За відсутності іонів нікелю на платині на катоді мають місце реакції відновлення кисню, а на аноді - іонізація адсорбованого водню. На нікелевому електроді в розчині, де присутні іони нікелю та амонію, на катоді з'являється ділянка граничної густини струму розряду іонів нікелю з аміачного комплексу, величина якої збільшується в залежності від концентрації NH_4^+ у разі постійного значення pH , а у разі значної кількості - знову зменшується. Швидкість анодного розчинення нікелю зростає також під час збільшення концентрації аміачного комплексу.

Аналіз сумарних і парціальних поляризаційних залежностей, а також впливу основних компонентів електроліту свідчить, що в інтервалі концентрацій Ni^{2+} 0,01-0,08 моль/дм³, pH 6-10, густин струму (1-8) А/см², температур 20-25 °С нікель осідає на катоді у вигляді компактних осадів. За даними сумарних та парціальних поляризаційних залежностей визначено граничні потенціали та густини струму, на які впливають умови електролізу. Під час збільшення pH від 6 до 10 поляризація збільшується на 130-230 мВ завдяки зміщенню потенціалу катода в негативну ділянку.

Оптимальною, на наш погляд, є величина $pH = 9$. Важливе значення для ведення осадження нікелю з розведених розчинів має аміак, який утворює з іонами нікелю комплекси $Ni(NH_3)_i^{2+}$. Зміна концентрації іонів амонію від 0,1 до 0,45 моль/дм³ призводить до збільшення граничної густини струму на поляризаційних кривих, а також виходу за струмом з 50 до 95 % в гальваностатичних умовах ($j = 5 \cdot 10^{-3}$ А/см²).

Оскільки дослідження катодних реакцій проводились у розведених комплексних електролітах, то механізм їх проходження передбачає заторможення, зумовлені дифузійною та хімічною перенапругою. Для виявлення граничних умов їх дії досліджено катодні реакції з використанням обертових електродів, а поляризаційні залежності інтегровано в координатах дифузійної та змішаної кінетики.

Залежність граничної густини струму від швидкості обертів (рис. 1) має лінійну ділянку, що свідчить про обмеження у прикатодному шарі. Залежність величини поляризації в координатах електрохімічної та дифузійної кінетики також нелінійна. Залежність поляризації

від густини струму в координатах змішаної кінетики $\Delta E - \ln \left(\frac{j_{ep} \cdot j_i}{j_{ep} - j_i} \right)$ (рис. 2) в інтервалі потенціалів $E_i = -0,74 \div -0,9$ В має лінійну ділянку, яка потім змінюється. Приведені залеж-

ності свідчать, що катодна реакція відновлення іонів нікелю з досліджуваного електроліту визначається змішаною кінетикою, що, можливо, включає дифузійну та хімічну перенапругу.

Важливе значення мають дані про вплив компонентів електроліту та режиму електролізу на вихід за струмом в досліджуваних електролітах нікелювання.

Для розведених електролітів, де концентрація іонів нікелю (рис. 3) $0,02-0,06$ моль/дм³, вихід за струмом під час збільшення густини струму $(1,5-3) \cdot 10^{-3}$ А/см² і $t = 25$ °С ВС збільшується, проходить через максимум для сульфатних електролітів 80 %, а хлоридних 60 %, а далі з підвищенням густини струму поступово зменшується до величини 45-50 % при $1 \cdot 10^{-2}$ А/см². Більш високий вихід за струмом в хлоридному електроліті зумовлений дією хлорних іонів на електродні матеріали та електропровідність електроліту. Незначне падіння виходу за струмом при густинах струму більших за $5 \cdot 10^{-3}$ А/см² пояснюється дією концентраційних обмежень в ділянці граничних густин струму. На вихід за струмом впливає концентрація іонів нікелю в електроліті (рис. 4). В інтервалі концентрацій $C_{Ni^{2+}} = 0,01 \div 0,05$ моль/дм³ ВС зростає на 40 %, а під час подальшого зростання концентрації Ni^{2+} збільшення ВС не перевищує 20 %. Значний вплив на ВС має ліганд. За умови збільшення концентрації NH_4^+ від 0,2 до 0,4 моль/дм³ ВС зростає з 50 до 90 % для електроліту, де концентрація іонів нікелю має 0,04 моль/дм³. Ці дані свідчать, що десятикратне перевищення концентрації ліганду (NH_3) над іонами Ni^{2+} дозволяє отримувати оптимальні покриття в розведених електролітах нікелювання. ВС комплексних амонійних електролітів нікелювання для малих густин струму $(1 \div 2) \cdot 10^{-3}$ А/см² при зміні pH від 6 до 10 зростає на 20 %, при $j_k = (4 \div 6) \cdot 10^{-3}$ А/см² зменшується на 10-15 %. Такі коливання виходу за струмом зумовлені хімічними реакціями з участю комплексних іонів нікелю під час їх відновлення.

Таким чином, приведені експериментальні дані свідчать, що найбільш доцільними електролітами для катодного осадження нікелю з розведених розчинів ($0,08 > C_{Ni^{2+}} > 0,01$ моль/дм³) є електроліти, до складу яких входять аміачні комплексні іони нікелю, pH $9 \div 10$ і температурою $20-25$ °С. З сульфатно-амонійних електролітів при густинах струму $(2-8) \cdot 10^{-3}$ А/см³ і виходом за струмом 60-80 % утворюються крупнозернисті осадки металу заданої товщини.

Четвертий розділ дисертації присвячено фізико-хімічним явищам на глинистих адсорбентах. Перш за все, це адсорбція іонів важких металів різними адсорбентами. Попередні дослідження адсорбційних матеріалів свідчать про можливість використання адсорбентів з зеленої глини Харківського родовища, величина повної динамічної ємності цього адсорбенту

за іонами нікелю досягає 0,8 мг-екв/г. Загальний хід ізотерм адсорбції (рис. 5) має вигляд ізотерм Ленгмюра. Це вказує на те, що адсорбовані іони утворюють на поверхні адсорбенту мономолекулярний шар. А оскільки криві беруть початок з певної величини адсорбції, це свідчить про наявність окрім фізичної, хімічної адсорбції. Це підтверджується дослідженнями, згідно з якими адсорбція зростає із зростанням температури. Залежність адсорбційної ємності від радіусу іона (табл. 2), з якої видно зростання ємності при зменшенні радіусу, дає можливість дати припущення, що адсорбент працює як молекулярне сито.

Даний адсорбент має насипну густину 0,78-0,8 г/см³ та є стійким до дії сірчаної кислоти та лугів.

Таблиця 2. Адсорбційна ємність та здатність до адсорбції деяких іонів.

Назва іона	Концентрація мг-екв/дм ³	Адсорбційна ємність, мг-екв/г	Радіус іона, нм
<i>pH</i>	0,2	0,28	7,4
<i>Cu</i> ²⁺	0,2	0,18	8
<i>(NH₄)</i> ⁺	0,2	0,08	14,3

Значну зацікавленість у прикладному аспекті викликають дослідження адсорбційних характеристик сирової невипаленої глини Харківського родовища. Під час обробки розчину, до складу якого входять іони *Ni*²⁺ з концентрацією 3 мг/дм³, їх концентрація зменшується в 10 разів. Ефективність адсорбції максимальна на початку процесу 3-5 хв. Оптимальні витрати глини мають величини 4-5 кг/м³. Такі співвідношення забезпечують адсорбцію іонів *Ni*²⁺ майже 2,5 мг/г з вихідних розчинів, де *C*_{*M*²⁺} = 15 ÷ 20 мг/г. Ефективність природних адсорбентів зростає під час їх обробки реагентами, що утворюють колоїдні частки з наступною коагуляцією. Найбільш сприятливі умови для їх утворення дають сульфатне закисне залізо та гідроксид натрію, які ефективно діють в реагентних методах очистки промислових стічних розведених розчинів. В таблиці 3 наведено дані зміни концентрації *Ni*²⁺ в умовах адсорбції їх глиною з домішками *FeSO*₄ та *NaOH*.

У присутності глини ступінь очистки вищий у порівнянні з реагентною очисткою - переводом металів у їх гідроксида. Така поведінка адсорбентів зумовлена зменшенням енергетичних витрат на утворення міцел у присутності глини, яка, крім сорбційної дії, відіграє роль центрів кристалоутворення.

Таблиця 3. Залежність кінцевої концентрації нікелю від складу реагуючих речовин при температурі 20 °С, терміну обробки 1 год., вихідної концентрації іонів Ni^{2+} 30 мг/дм³.

№ пп	Реагент	pH	Кінцева концентрація Ni^{2+} , мг/дм ³
1	Глина, $NaOH$	12,22	0,1
2	Глина, $NaOH$, $FeSO_4$ ($Ni^{2+}/Fe^{2+} = 1/1$)	12,15	0,02
3	$NaOH$, $FeSO_4$, ($Ni^{2+}/Fe^{2+} = 1/1$)	12,08	0,06
4	Глина, $NaOH$, $FeSO_4$, ($Ni^{2+}/Fe^{2+} = 1/2$)	5,6	3,8
5	Глина, $NaOH$, $FeSO_4$, ($Ni^{2+}/Fe^{2+} = 1/10$)	6,75	12,3

Враховуючи ці обставини, була проведена оптимізація процесу коагуляції Ni^{2+} за допомогою глини методом композитного центрального рототабельного уніформ-планування другого порядку.

Для функціональної залежності кінцевої концентрації іонів Ni^{2+} ($C_{Ni^{2+}}$) було виведено емпіричне рівняння:

$$C_{Ni^{2+}} = 15,10 - 5,32 \cdot x_1 - 1,8 \cdot x_2 - 0,26 \cdot x_3 + 0,72 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0,1 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0,21 \cdot x_2 \cdot x_3 - 2,35(x_1)^2 - 0,01(x_2)^2 - 0,64(x_3)^2$$

де: $x_1 = pH$ ($\Delta pH = 1,5$); $x_2 =$ маса глини на 250 мл розчину ($\Delta m = 0,625$); $x_3 =$ концентрація іонів Fe^{2+} ($\Delta C_{Fe^{2+}} = 0,01$ г/дм³), при початковій концентрації іонів Ni^{2+} ($C_{Ni^{2+}} = 30$ мг/дм³).

Для заданої концентрації Fe^{2+} залежність $C_{Ni^{2+}}$ від впливу (x_1) та (x_2) має вигляд поверхні, показаної на рис. 6.

Отримані дані свідчать про ефективність використання глини в умовах реагентної очистки від важких металів. Адсорбовані іони накопичуються на глині, яка відділяється від води шляхом відстоювання, а отриманий шлам з металом може підлягати тій же обробці, що й шлам без домішок глини.

В п'ятому розділі дисертації подано експериментальні та дослідно-промислові дані комплексної переробки нікельвмісних промивних вод, яка включає адсорбцію іонів нікелю природним адсорбентом та їх катодне відновлення в ванні уловлювання. Методи комплексної переробки дозволяють зменшити концентрацію речовин, які добуваються до необхідних величин.

Одним з ефективних методів знешкодження іонів важких металів є селективна обробка різних за складом стічних вод, яка проводиться безпосередньо біля джерела забрудненої води.

Базуючись на даних з адсорбції глиною Ni^{2+} та параметрах фільтрації, доцільним є використання апаратів невеликої (до $2 \text{ м}^3/\text{год}$) пропускної спроможності. Такі апарати у вигляді адсорбційних колонок мають розміри: висота до 1 м та діаметр 0,15 м. За умови витрати води до $2 \text{ м}^3/\text{год}$ і концентрації металу $\approx 20 \text{ мг}/\text{дм}^3$ такий апарат працює тиждень. Сорбент витримує 5 регенеруючих циклів. Технологічний процес вилучення іонів нікелю показано на рис. 7. Він включає процеси електрохімічного відновлення Ni^{2+} електролізом у ванні уловлювання та регенерації (поз. 3).

В цій ванні відбувається постійний електроліз, який підтримує концентрацію іонів нікелю на рівні $1,5 \div 2 \text{ г}/\text{дм}^3$. Електроліт включає: іони нікелю – $1-2 \text{ г}/\text{дм}^3$, аміак – $25-130 \text{ г}/\text{дм}^3$, натрію $20-140 \text{ г}/\text{дм}^3$, густина струму - $0,3-0,8 \text{ А}/\text{дм}^2$ при температурі $18-25 \text{ }^\circ\text{C}$. Крім того, в електролізер-регенератор завантажуються насичені іонами нікелю фільтрувальні патрони, які мають адсорбовані іони Ni^{2+} - $0,5-1,5 \text{ мг-екв}/\text{г}$. Внаслідок градієнту концентрації іони Ni^{2+} дифундують з адсорбенту в електроліт. Патрони з адсорбентом відправляють на подальшу регенерацію (поз. 6), під час якої адсорбент заповнюють 10 %-ним розчином NH_4OH на декілька діб. Потім фільтри промивають 10 %-ним розчином $NaOH$ з метою вилучення адсорбованого аміаку і на третій ступені регенерації підлягають сушінню.

Розчин другої ванни уловлювання (поз. 4) циркулює через фільтр (поз. 4), що підвищує термін використання води, а фільтр після його насичення переносять в електролізер-регенератор (поз. 4). Останню промивку деталей проводять у ванні промивки (поз. 5), а забруднена вода з неї поступає на двоступеневу адсорбційну очистку (поз. 9,10). Для запобігання аварійних ситуацій передбачено розміщення двох паралельних фільтрів (поз. 10), що працюють періодично.

При достроковому використанні адсорбенту після зменшення його адсорбційних характеристик можлива його подальша утилізація в будівельній промисловості.

Очищена стічна вода може бути використана на технологічні потреби, наприклад, на промивку деталей після знежирення або травлення.

Комбінований адсорбційно-електрохімічний метод суттєво підвищує якість відмивання деталей в гальванічних процесах і зменшує кількість викидів іонів важких металів в технологічних лініях. В залежності від умов використання адсорбент з глини здатний адсорбувати не тільки іони важких металів, а різноманітні ПАВ, нафтопродукти, а також механічні домішки. У гальванічних лініях ця обробка може здійснюватися як безпосередньо в технологічному циклі, так і в складі станцій комбінованої очистки підприємств. Термін служби сор-

бенту та інших операцій значно збільшується завдяки порівняно невеликої концентрації забруднюючих речовин. В таких модулях термін служби сорбенту може досягати одного року.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі запропоновано нові рішення в галузі переробки нікельвмісних розведених розчинів, які дозволяють значно зменшити витрати на обробку таких розчинів, зменшити загальні викиди металу та інших речовин у довколишнє середовище. Внаслідок проведених досліджень одержані такі наукові результати:

1. Розроблено комплексний технологічний процес електрохімічного добування нікелю з відпрацьованих розчинів і промстоків, який включає стадії адсорбційного концентрування іонів нікелю на глиняних природних адсорбентах і подальшої електрокристалізації нікелю в інтервалі концентрацій $C_{Ni^{2+}} = 0,01-0,08$ моль/дм³.

2. Вивчено механізм катодного відновлення іонів нікелю з аміачних електролітів. Встановлено, що в досліджуваному інтервалі концентрацій іонів нікелю (0,01-0,08 моль/дм³) крім дифузійної перенапруги має місце хімічна перенапруга, обумовлена дисоціацією аміачних комплексів нікелю, склад яких залежить від співвідношення концентрацій іонів нікелю та амонію. Одержані результати дозволяють визначити основні технологічні параметри електролізу. За умови даних концентрацій іонів нікелю густина струму становить $3-8 \cdot 10^{-3}$ А/см² при виході за струмом 50-90 %.

3. Досліджено вплив глинистих матеріалів на обробку відпрацьованих розчинів гальванохімічних виробництв коагулянтном – солями $Fe(III)$. Одержано апроксимуючий поліном, який відображає функцію відгуку взаємного впливу глини, іонів Fe^{3+} та pH . Побудовані тримірні графічні залежності дають змогу визначити ступінь впливу означених факторів.

4. Визначено фізико-хімічні характеристики нового адсорбенту на основі зелених глин Харківського родовища (повна динамічна та статична ємності, насипна густина, стійкість до кислот та лугів, залежність ємності від температури), отриманого за оригінальною простою методикою (патент на винахід № 17238А). Побудовано ізотерми адсорбції іонів Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} та NH_4^+ , які мають форму ізотерм Ленгмюра, що свідчить про утворення мономолекулярного шару адсорбованих іонів на поверхні.

5. Доведено, що розчини, які вміщують іони нікелю, можна обробляти з використанням сирової необробленої глини, наявність дисперсних частин якої під час коагуляції іонами заліза знижують енергетичні затрати системи на утворення центрів міцелоутворення, що

зменшує загальну вартість обробки відпрацьованих розчинів і кінцеву концентрацію іонів нікелю.

6. Визначено параметри розчинів, одержаних після регенерації глинистого адсорбенту. Вміст іонів нікеля в них сягає 0,02-0,17 моль/дм³, а загальна твердість води не перевищує 5,5 мг-екв/дм³. Також досліджені умови протікання катодних реакцій виділення нікелю з цих розчинів.

7. Розроблено рекомендації з проектування споруд для очистки поверхневого стоку від іонів важких металів. На основі цих рекомендацій виконано проектну документацію обладнання для очистки поверхневих стічних вод підприємств “Київавтодорміст” з наступним впровадженням такої схеми.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Донской Д. Л., Слепцов Г. В., Трубникова Л. В. Очистка металлосодержащих сточных вод с использованием природных материалов. // Вестник Харьковского государственного политехнического университета – Харьков: ХГПУ, 1998. – Вып. 9. – С. 32-33.

Здобувачем виконано добірку матеріалів щодо ємнісних характеристик природних адсорбційних матеріалів, у тому числі цеолітів.

2. Трубникова Л.В., Донской Д.Л. Извлечение ионов никеля из модифицированной ванны улавливания электролита никелирования // Вестник Харьковского государственного политехнического университета – Харьков: ХГПУ, 1998. – Вып. 17. – С. 18-22.

Здобувачем досліджено приведені електрохімічні залежності, а також зроблено висновки про вклад дифузійної кінетики.

3. Донской Д.Л. Эксплуатация многофункциональной ванны улавливания электролита никелирования // Вестник Харьковского государственного политехнического университета – Харьков: ХГПУ, 1999. – Вып. 30. – С. 24-25.

Здобувачем досліджено приведені поляризаційні залежності та залежності виходу за струмом.

4. Байрачный Б.И., Трубникова Л.В., Водолаженко М.А., Донской Д.Л. Хроновольтамперометрические исследования электродных процессов в разбавленных растворах, содержащих аммиакатные комплексы никеля // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” – Харків: НТУ “ХПІ”.- 2002. – Вып. 17. – С. 13-16.

Здобувачем визначено граничні концентрації, в яких були проведені дані дослідження.

5. Донской Д. Л., Зелинская Л. Г., Байрачный Б. И. Перспективы развития технологий очистки сточных вод гальванических производств / Тез. межрегіон. науково-практичної

конференції "Регіональні проблеми природокористування та екології в Україні". – Харків. – 1994. – С. 60.

Здобувачем досліджено можливість електрокоагуляції цинку та нікелю при їх низькій концентрації.

6. Донський Д. Л., Слепцов Г. В., Китаев А.Л. Використання природних сорбентів для очистки стічних вод гальванічних виробництв / Матеріали міжнар. науково-методичної конф. "Роль ВУЗів у вирішенні проблем безперервної освіти та виховання особистості (від шкільної до післядипломної)". – Том 2. – Київ. – 1995. – С. 147-148.

Здобувачем визначено можливість застосування природних адсорбентів, враховуючи існуючі технології.

7. Байрачный Б. И., Донской Д. Л., Трубникова Л. В., Слепцов Г. В. Возможности сорбционного метода при очистке сточных вод гальванохимических производств // Гальванотехника и обработка поверхности. – М. 1996. – Т. 4, №4. - С. 49-52.

Здобувачем виконано дослідження щодо ємнісних характеристик нового адсорбенту та залежності виходу за струмом.

8. Березуцкий В. В., Донской Д. Л., Слепцов Г. В. Проблемы очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов // Машиностроитель. – М. – 1996. - № 6. – С. 22-23.

Здобувачем зроблено порівняння штучних і природних іонообмінних матеріалів (цеолітів) з властивостями здобутого адсорбенту на основі глинистої сировини.

9. Китаев А. Л., Слепцов Г. В., Донской Д. Л. Комбинированная технология очистки нефтесодержащих сточных вод // Водоснабжение и санитарная техника. - М.– 1996. - № 8. – С. 29-30.

Здобувачем досліджено ємність нового адсорбенту на основі глинистої сировини за нафтопродуктами.

10. Донской Д. Л., Слепцов Г. В., Трубникова Л. В., Лисогор Е. С. Технология глубокой очистки сточных вод гальванопроизводств с последующим извлечением тяжелых металлов / Труды междунар. научно-практической конф. "Экологические проблемы бассейна реки Днепр". – Кременчуг. – 1996. – С. 72.

Здобувачем досліджено можливість отримання модифікації адсорбенту без застосування хімічних реагентів.

11. Слепцов Г. В., Китаев А. Л., Слепцов В. Г., Донской Д. Л. Защита водных объектов от загрязнения поверхностным стоком с территории городов / Труды междунар. научно-практической конф. "Экологические проблемы бассейна реки Днепр". – Кременчуг. – 1996. – С. 93-94.

Здобувачем виконано підбірку матеріалів щодо застосування адсорбенту на основі глинистої сировини для очистки поверхневих стічних вод з території міст.

12. Байрачный Б. И., Трубникова Л. В., Донской Д. Л. Электролитическое выделение металлов из растворов, моделирующих растворы ванн улавливания электролитов / Труды междунар. науч.-техн. конф. „Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье”. – Харьков. – 1997. – Ч. 4. – С. 5-8.

Здобувачем досліджено зміни вмісту основного металу та pH у ваннах уловлювання за часом.

13. Пат. 14926 А Україна, МКІ С 25 D 21/20. Спосіб видобування металів з промивних вод гальванічного виробництва / Байрачний Б. І., Трубнікова Л. В., Слепцов Г. В., Донський Д. Л. (Україна). - № 96083094; заявлено 01.08.96; опубл. 04.03.97, Бюл. № 3.

Здобувачем виконано підбірку складу розчину електроліту, який водночас регенерує адсорбент та режим регенерації і електролізу.

14. Пат. 17238 А Україна, МКІ В 01 J 20/12. Спосіб одержання адсорбенту на основі глинистої сировини / Донський Д. Л., Слепцов Г. В. (Україна). - № 95104575; заявлено 19.10.95; опубл. 01.04.97, Бюл. № 5.

Здобувачем досліджено залежності адсорбційної ємності за важкими металами від вмісту PO_4^{3-} , терміну замочування та температури випалювання.

15. Байрачный Б. И., Трубникова Л. В., Донской Д. Л. Электрохимическая регенерация адсорбента в схеме промывки гальванического процесса никелирования / Труды междунар. науч.-техн. конф. „Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье”. – Харьков. – 1998. – Вып. 6. – С. 7-9.

Здобувачем досліджено електрохімічні залежності виходу за струмом та парціальні криві виділення нікелю з розведених розчинів.

16. Чунихина Л.М., Донской Д.Л. Снижение вредного воздействия никельсодержащих сточных вод на экологическую безопасность человека / Тези доповідей науково-методичної конф. „Безпека життєдіяльності”. – Харків. – 2001. – С. 97-98.

Здобувачем досліджено можливість адсорбції поверхнево-активних речовин, які зустрічаються в гальванохімічних виробництвах, на новому адсорбенті на основі глинистої сировини.

17. Б. Байрачний, Л. Трубнікова, З. Майзеліс, Д. Донський Електровиділення нікелю та кобальту з розведених розчинів // Вісник Львівського університету. Серія хімічна.– Львів. - 2002. – Вип. 42. – Ч.1. – С. 60-62.

Здобувачем досліджено залежності виходу за струмом від перемішування.

АНОТАЦІЇ

Донський Д.Л. Удосконалення технології електролізу нікелю з розведених відпрацьованих розчинів. Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія. – Національний технічний університет „Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2004 р.

Дисертація присвячена розробці технологічного процесу концентрування та електрохімічного вилучення нікелю з розведених електролітів ($C_{Ni^{2+}} < 0,08$ моль/дм³), які утворюються в лініях гальванохімічних виробництв. У роботі наведено результати досліджень електродних процесів, які відбуваються під час електролізу аміачних розчинів з іонами Ni^{2+} , а також можливість удосконалення процесів коагуляції глинистими матеріалами та концентрування розчинів з концентрацією нижче 100 мг/дм³ на новому адсорбенті на основі глинистої сировини.

Отримано дані щодо вивчення кінетики та механізму процесу катодного виділення нікелю з модельних розчинів ($NiSO_4$, H_3BO_3 , Na_2SO_4) з концентрацією іонів Ni^{2+} 0,01-0,08 моль/дм³, а також розчинів, модифікованих $(NH_4)_2SO_4$, $NaOH$, та іонами, що утворюються при регенерації нового адсорбенту на основі глинистої сировини.

Враховуючи отримані результати досліджень, запропоновано електроліти для процесів вилучення нікелю, а також розроблено повну схему переробки промивних нікельвмісних вод.

Ключові слова: катодне осадження нікелю, електроліз, електроліт, катодна густина струму, переробка промивних вод.

Донской Д.Л. Усовершенствование технологии электролиза никеля из разбавленных отработанных растворов. Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – техническая электрохимия. Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, Харьков, 2004 г.

Диссертация посвящена разработке технологического процесса концентрирования и электрохимического извлечения никеля из разбавленных электролитов ($C_{Ni^{2+}} < 0,08$ моль/дм³), образующиеся в линиях гальванохимических производств. В работе приведены результаты исследований электродных процессов, происходящих во время электролиза аммиачных растворов с ионами Ni^{2+} , а также возможность усовершенствования коагуляции

глинистыми материалами и концентрирования растворов с концентрацией ниже 100 мг/дм³ на новом адсорбенте на основе глинистого сырья.

Получены данные по изучению кинетики и механизма процесса катодного выделения никеля из модельных растворов ($NiSO_4$, H_3BO_3 , Na_2SO_4) с концентрацией ионов Ni^{2+} 0,01-0,08 моль/дм³, а также растворов модифицированных $(NH_4)_2SO_4$, $NaOH$, и ионами, образующимися при регенерации нового адсорбента на основе глинистого сырья.

Установлено, что на процесс электролиза в достаточной мере влияет не только концентрация никеля, но и аммоний ионов, анионов и pH . Так, например, увеличение pH с 6 до 10 приводит к увеличению поляризации на 130-230 мВ, а увеличение концентрации NH_4^+ с 0,1 до 0,45 моль/дм³ увеличивает выход по току с 50 до 95 %.

Исследования на вращающемся дисковом электроде, а также анализ зависимостей величин поляризации в координатах смешанной кинетики позволяет сказать, что в данных областях концентраций никеля, помимо диффузионного перенапряжения присутствует химическое перенапряжение.

Химическое перенапряжение обусловлено диссоциацией комплекса $Ni(NH_3)_i^{2+}$, где $2 \leq i \leq 6$, которое зависит от соотношения концентраций ионов Ni^{2+} и NH_4^+ и может иметь различное процентное содержание, до комплекса $Ni(NH_3)_2^{2+}$.

Емкостные характеристики нового адсорбента на основе глинистого сырья зависят от пористости гидрослюидистых минералов, содержащихся в исходном сырье, что позволяет довести емкость в производственных условиях до 0,8 мг-экв/г и использовать его неоднократно.

Выявлено положительное влияние необработанных глинистых материалов на коагуляцию, обусловленное снижением энергии образования центров мицеллообразования, роль которых выполняют мелкодисперсные частицы минералов.

Учитывая полученные результаты исследований, предложены электролиты для процессов выделения никеля, а также разработана полная схема переработки промывных никельсодержащих вод.

Ключевые слова: катодное осаждение никеля, электролиз, электролит, катодная плотность тока, переработка промывных вод.

D. L. Donskoy Improvement of nickel electrolysis technology from the diluted waste solutions. The manuscript.

The dissertation on competition of a scientific degree of Candidate of Technique Sciences, a specialty 05.17.03 - technical electrochemistry. National Technical University " Kharkiv Polytechnic Institute ", Kharkiv. 2004.

The dissertation is devoted to the technological process development of nickel concentration and electrochemical extraction from diluted electrolytes ($C_{Ni^{2+}} < 0,08 \text{ mole/dm}^2$), formed in the galvanotechnical production lines. In this work there are presented the results of the electrode processes study occurring during the ammoniac solutions and ions Ni^{2+} electrolysis, and also the opportunity of coagulation improvement by clay raw materials and solutions concentrating at the lower than 100 mg/dm^3 concentration with new adsorbent on the basis of clay raw materials.

There are the data obtained on the studying of the kinetics and the mechanism of cathode allocation process of nickel from modeling solutions ($^{\circ} C, H_3BO_3, Na_2SO_4$) with ions concentration Ni^{2+} $0,01-0,08 \text{ mole/dm}^3$, and also solutions modified $(NH_4)_2SO_4, NaOH$ and the ions formed at regeneration new adsorbent on the basis of clay raw materials.

Taking into account the results obtained there are offered the electrolytes for nickel allocation processes and is also developed the full circuit of re-processing washing nickel content waters.

Key words: cathode nickel sedimentation, electrolysis, electrolyte, and cathode current density, re-processing of washing waters.