

УДК 621.357.7

И.И. Курило, доц., к.х.н., , Л.И. Хмылко доц., к.х.н.,
А.А. Черник, доц., к.х.н., И.М. Жарский, проф. к.х.н..
(БГТУ, г. Минск)

ВЫДЕЛЕНИЕ МЕДИ ИЗ СТОКОВ ХИМИКО-ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Одновременно с усиливающимся загрязнением водных объектов при сбросе промышленных сточных вод происходит безвозвратная потеря больших количеств ценных компонентов, которые могут использоваться в повторных циклах. Прежде всего, это касается химико-гальванических производств, где интенсивность водопотребления и токсичность сбросов, содержащих тяжелые и цветные металлы, стоят на одном из первых мест. Гальванические производства, которые в принципе являются безотходными, так как основаны на транспортной электрохимической реакции, теряют в настоящее время около 1/3 неиспользуемых металлосодержащих компонентов, которые оказывают весьма негативное влияние на экосистему.

Основной причиной, затрудняющей внедрение в производство эффективных методов извлечения загрязняющих компонентов из сточных вод химико-гальванических производств, является их высокая стоимость, энерго- и материалоемкость. Наиболее перспективный с точки зрения экономики и экологии процесс водопользования должен рассматриваться как замкнутый водоресурсный цикл с минимальным забором свежей воды, что может быть достигнуто за счет использования комбинированных технологий очистки, в частности, прямого электролиза для регенерации, утилизации, очистки концентрированных металлосодержащих стоков, и последующего применения различных способов очистки разбавленных растворов (сорбции, электродиализа, ионного обмена, электро-, гальванокоагуляции) с целью снижения содержания металлов в растворах до экологически безопасной концентрации. Наиболее эффективными методами очистки разбавленных растворов электролитов являются сорбционные методы. В связи с этим разработка новых режимов электролиза и ионообменных материалов представляет несомненный интерес для изучения процессов извлечения из водных растворов катионов различных металлов.

В последнее время в качестве хемосорбентов наряду с гранулированными материалами применяются и волокнистые, которые обладают высокой скоростью и полнотой улавливания

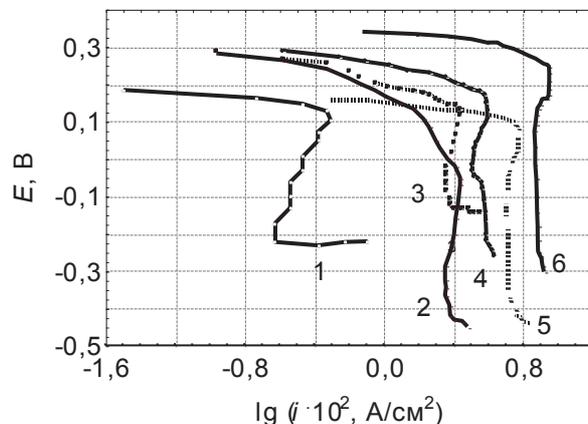
вредных веществ из водной среды. Одним из способов получения таких сорбентов является использование древесины как природного полифункционального ионообменника, предназначенного для поглощения ионов из водных растворов электролитов. В качестве основы для приготовления таких сорбентов могут быть использованы отходы деревообрабатывающих производств в виде измельченной древесины, а также лигнина и целлюлозы. Они имеют развитую внешнюю поверхность, удобную для использования форму, подобную частицам ионообменных смол, большое количество функциональных поверхностных групп, низкую стоимость. Изготовленные на основе древесных носителей, сорбционные материалы могут быть использованы для осуществления сорбционных процессов в жидких и газовых фазах.

В данной работе представлены результаты исследования процессов электрохимического выделения катионов меди из концентрированных растворов гальванопроизводств и сорбции катионов меди из разбавленных водных растворов сорбентами, полученными на основе фосфорилированной древесины.

Для изучения возможности применения электрохимического метода для очистки концентрированных стоков от ионов Cu^{2+} был использован метод прямого электролиза. В качестве катода использовали титан с гладкой поверхностью, который обеспечивает легкость съема катодного осадка, обладает высокой коррозионной стойкостью и длительным ресурсом работы. Объектами исследования являлись сернокислые электролиты меднения с максимальным содержанием ионов меди $30,0 \text{ г/дм}^3$.

В ходе поляризационных исследований установлено, что в сернокислом электролите при изменении концентрации ионов металла от $30,0$ до $2,5 \text{ г/дм}^3$ предельный ток осаждения на титановом электроде уменьшался от $0,092$ до $0,011 \text{ А/см}^2$ (рис.1), при этом максимальная скорость осаждения меди снижалась более чем в 10 раз изменялась (от 220 до $20 \text{ г/(м}^2 \cdot \text{с)}$). Присутствие в электролите меднения комплексообразователей (аммиака, Трилона Б, хлорид-ионов) позволяет существенно интенсифицировать катодный процесс с получением более компактных осадков меди. Участие хлоридных комплексов одновалентной меди в катодном процессе объясняется их устойчивостью в солянокислых растворах. Так, рассчитанное значение константы реакции репропорционирования Cu^0 и Cu^{2+} с образованием CuCl составляет $6,26 \cdot 10^6$, а для комплексных ионов это величина еще выше. Поскольку электрохимический эквивалент одновалентной меди в два раза больше, чем для двухвалентной меди,

количество электроэнергии, затрачиваемой на единицу массы меди, будет в два раза ниже. При этом энергозатраты при осаждении меди снижаются на 20–30 %.



Состав фонового электролита – 1 М H_2SO_4 . Содержание ионов Cu^{2+} , г/дм^3 : 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15,0; 4 – 20; 5 – 25; 6 – 30.

Температура 25 °С. Скорость развертки потенциала 0,01 В/с.

Рисунок 1 – Катодные поляризационные кривые титанового электрода в сернокислых растворах меднения

Повышение температуры позволяет увеличить электропроводность электролита, что, в свою очередь, приводит к снижению удельных энергозатрат. Однако повышение температуры влечет за собой снижение катодного перенапряжения, что приводит к ухудшению качества катодного осадка, снижению катодного выхода по току и интенсификации химических процессов в прикатодной области. Перемешивание электролита способствует устранению диффузионных ограничений, выравниванию концентраций ионов металла в приэлектродных областях и в объеме электролита, уменьшению поляризации и, как следствие, ухудшению структуры катодного осадка.

Проведенные исследования показали, что процесс катодного извлечения меди из концентрированных стоков химико-гальванических производств целесообразно проводить при температуре 18–20 °С и плотности тока 0,5–2,5 А/дм^2 . При этом минимальное содержание ионов меди в растворе может достигать 0,1 г/дм^3 . Однако более экономически обосновано проводить электрохимическую очистку исследуемых электролитов от ионов меди до концентраций 1,0–1,5 г/дм^3 . Это существенно позволяет снизить энергозатраты и выделять медь в виде компактных катодных осадков с достаточно высоким выходом по току.

Очистку разбавленных растворов до концентрации ионов меди, не превышающей ПДК, проводили с использованием сорбционных методов. Были получены сорбенты на основе древесины и целлюлозы, предназначенные для поглощения ряда катионов металлов в водных растворах электролитов. Основными стадиями процесса получения сорбента являются: пропитка древесины, лигнина и целлюлозы в фосфорилирующем растворе (состав: мочевины и фосфорная кислота при определенном их соотношении) и термообработка сорбента при 150–160°С в течение 60 мин.

Изучена сорбционная способность исследуемых материалов по отношению к катионам Cu^{2+} . Поглотительная способность сорбентов исследовалась в статических и динамических условиях. Сорбционные свойства синтезированных материалов по отношению к ионам меди изучались в водных растворах, содержащих 1,5 г/дм³ ионов Cu^{2+} . Установлено, что сорбционная емкость полученных материалов достаточно высока и близка к емкости промышленных катионообменников (2,0–3,5 мэкв/г) в зависимости от концентрации растворов. При этом содержание ионов Cu^{2+} снижается до 0,01–0,001 г/дм³.

Результаты исследований позволяют сделать вывод, что электрохимический метод целесообразно использовать для извлечения ионов меди до содержания 1,0–1,5 г/дм³, а последующую очистку проводить с использованием сорбентов, полученных модифицированием природных материалов.

Проведенные исследования могут быть теоретической основой для разработки экологически безопасных комплексных комбинированных технологий очистки концентрированных и разбавленных вод химико-гальванических производств от ионов цветных металлов.