

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦИНКА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
ПОЛЯРИЗОВАННЫМИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ
КАТИОНООБМЕННЫМИ ВОЛОКНАМИ**

Р.Е. Клищенко, Р.Д. Чеботарева, В.В. Гончарук

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев

Поступила 16.03.2012 г.

Исследован процесс очистки промывной воды ванны цинкования методом электродиализа с заполнением диализатной камеры катионообменным волокном Фибан-К. Показано, что зависимость электромиграционного переноса ионов цинка от плотности электрического тока имеет максимум в диапазоне 8 – 12 мА/см². В этом диапазоне в присутствии ионообменного волокна электромиграционный поток ионов цинка повышается на ~ 20 %, транспорт ионов водорода составляет 11,3 % от общего потока катионов, остаточная концентрация ионов цинка в диализате в квазистационарном режиме при плотности тока > 10 мА/см² не превышает 2 – 4 мг/дм³, без загрузки камеры – 10 – 15 мг/дм³.

Ключевые слова: электродиализ, электроионирование растворов, содержащих цинк.

Введение. Одним из источников загрязнения окружающей водной среды тяжелыми металлами являются гальванические производства, в которых важное место занимают операции цинкования для нанесения защитных покрытий на стальные изделия [1, 2]. Особую проблему представляют разбавленные растворы электролитов, образующиеся при промывке деталей. Они характеризуются большими объемами и низкой концентрацией примесей. Так, например, в машиностроении на промывку деталей после гальванической обработки расходуется около 50 % используемой в производстве свежей воды [3]. В Западной Европе оборот промывных вод гальванических производств составляет 97–98 % [4], в нашей стране проблема очистки и повторного использования промывных вод не получила еще окончательного решения [5]. Утилизированные из сточных вод металлы могут стать источником дефицитных для Украины металлов – меди, цинка, никеля и др., большинство из которых в ней не производятся, поэтому использование вторичных источников сырья по-

зволит, наряду с решением экологических проблем, экономить ценные конструкционные материалы.

Традиционные технологии реагентной очистки промывных вод с использованием накопителей сточных вод не экологичны, поскольку приводят к образованию большого количества вторичных загрязняющих веществ (твердых шламов) и часто не обеспечивают соответствующее стандартам качество очистки сточных вод [6, 7]. В настоящее время применяются более прогрессивные технологии – сорбционная или электросорбционная очистка, ультра- и микрофльтрация, электродиализ, а также комбинация этих методов [8]. Сорбционные методы характеризуются периодичностью процесса и необходимостью потребления больших объемов воды на собственные нужды (на промывку и регенерацию сорбента). Недостатком баромембранных процессов является низкая концентрация образующихся рассолов, что препятствует минимизации объемов сточных вод.

Преимуществом электродиализа является возможность деминерализации разбавленных электролитов одновременно с получением концентрированного раствора, из которого может быть произведен товарный продукт в виде раствора соли или его гидроксида. Метод электродиализа осуществляется без применения реагентов, а также регенерации и замены элементов оборудования, что является необходимым при использовании сорбционных методов. Экономическая эффективность этого метода определяется расходом электроэнергии на процесс деминерализации.

Величина электромиграционного переноса ионов, определяющая проходящий через систему электрический ток, находится в прямой зависимости от приложенного напряжения. Основные потери напряжения происходят в камерах опреснения, в которых концентрация электролита снижается за счет переноса ионов электролита в камеры концентрирования. Существенное снижение концентрации происходит в примембранных диффузионных слоях диализатной камеры вследствие концентрационной поляризации, обусловленной различием чисел переноса ионов в объеме раствора и в мембране [9]. Уменьшению перепада концентраций в объеме раствора и в примембранном диффузионном слое способствует принудительная конвекция – интенсивное перемешивание электролита, а также заполнение диализатной камеры ионопроводящим веществом.

Цель данной работы – изучение влияния присутствия ионообменного наполнителя в камере обессоливания на процесс извлечения цинка из промывного раствора гальванического производства, а также изучение специфической миграции H^+ , Zn^{2+} и Na^+ через катионообменные и анионообменные мембраны в зависимости от режимов поляризации. В качестве ионообменного наполнителя использовали катионообменное волокно Фибан-К, полученное путем сульфирования модифицированного полипропиленового волокна [10,11].

Методика эксперимента. Электродиализ модельного раствора ванны промывки проводили на лабораторной электрохимической установке (рис.1).

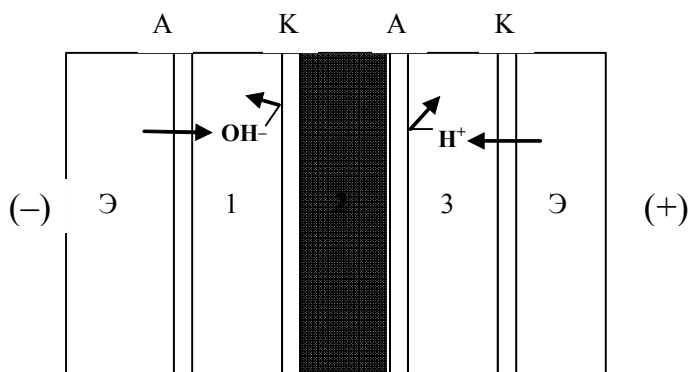


Рис. 1. Схема электродиализного аппарата: А – анионитовые мембраны МА-40, К – катионитовые мембраны МК-40, Э – электродные камеры. 1,3 – камеры концентрирования, 2 – камера обессоливания.

Исследованы режимы электродиализного опреснения без заполнения камеры обессоливания и с загрузкой из катионообменного волокна Фибан-К с объемным коэффициентом заполнения 0,6. Рабочая площадь электродов и разделительных мембран – 10 см²; расстояние между мембранами – 0,5, между электродами – 3 см. Модельный раствор – бинарный электролит Na₂SO₄ и ZnSO₄ с концентрацией каждой соли по 0,01 г-экв/дм³ подавали в камеру обессоливания 2 со скоростью 0,04 см/с; в электродных камерах циркулировал раствор Na₂SO₄ (0,025 М), камеры концентрирования 1,3 заполняли раствором KNO₃ (0,025 М).

Процесс проводили в гальваностатическом режиме, регулируя плотность тока в диапазоне от 5 до 30 мА/см² с помощью источника питания Б5-50. Отбор проб растворов из камер 1 – 3 осуществляли при достижении квазистационарного режима работы установки. Концентрацию Na⁺ анализировали на пламенном фотометре ФПЛ-1, концентрацию Zn²⁺ определяли в виде окрашенного комплекса с дитизином на фотоэлектроколориметре КФК-3 [12].

Результаты и их обсуждение. Расположение анионитовой мембраны со стороны катодной камеры, а катионитовой – со стороны анодной позволяет формировать в камере 1 щелочную среду, а в камере 3 – кислую среду за счет переноса продуктов разложения воды – H⁺ и OH⁻ из электродных камер. Благодаря предложенной схеме в щелочной среде камеры 1 должно происходить концентрирование цинка в виде гидроксида либо цинката

натрия в зависимости от рН раствора. При высоких значениях рН вероятно образование цинкат-анионов, обратному переносу которых в диализатную камеру препятствует разделяющая камеры катионитовая мембрана.

Для выбора диапазона плотности тока, обеспечивающей максимальную эффективность процесса, была изучена зависимость напряжения на электродах электродиализного аппарата от величины подаваемого тока в условиях квазистационарного режима без загрузки и с заполнением камеры обессоливания катионообменным волокном (рис. 2).

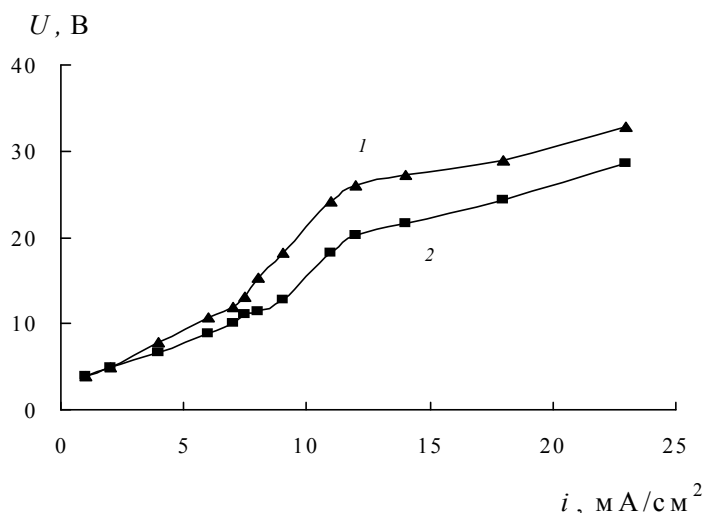


Рис. 2. Зависимость напряжения на электродах электродиализатора от плотности поляризующего тока без заполнения камеры обессоливания волокном Фибан-К (1) и с заполнением (2).

Кривые 1,2 на рис. 2 имеют три явно выраженных участка. До плотности тока 7 мА/см² в случае камеры без волокна и 9 мА/см² с волокном указанные кривые имеют линейный участок – напряжение на электродах растет пропорционально задаваемому току, что указывает на допредельный режим работы установки. В интервале плотности тока 9 – 12 мА/см² скорость роста напряжения на электродах опережает скорость увеличения задаваемого тока. В этих условиях происходит, по-видимому, формирование зон с пониженной концентрацией растворов в при-мембранных слоях диализатной камеры, усиливается влияние концентрационной поляризации. В присутствии ионообменного волокна рост напряжения на аппарате заметно ниже, чем в случае без ионообменного наполнителя (см. рис. 2, кривая 2), что обусловлено увеличением турбулентности потока раствора, а также появлением дополнительного канала доставки Na⁺ и Zn²⁺ к катионитовой мембране – по цепочкам функциональных групп ионообменного волокна.

При заполнении камеры обессоливания 2 (см. рис.1) ионообменным волокном снижение напряжения на электродах уменьшается на ~ 20 % по сравнению с незаполненной камерой. Это может быть обусловлено несколькими факторами: более высокой электропроводностью волокна по сравнению с раствором, усилением конвекции раствора в присутствии волокна, а также уменьшением толщины диффузионных слоев с принимающих сторон как катионитовой, так и анионитовой мембран, ограничивающих камеру обессоливания.

При плотности тока $> 12 \text{ mA/cm}^2$ рост напряжения снова замедляется, что может быть связано с увеличением потока H^+ и OH^- через мембраны вследствие генерации данных ионов в примембранных слоях раствора. Подтверждением этому является рост зависимости концентрации иона водорода в диализатной камере от плотности тока (рис. 3, кривая 1). В тех же условиях количество удаляемых из диализата ионов цинка и натрия практически не зависит от плотности тока (см. рис. 3, кривые 2 – 4). Для этого режима характерно значительное возрастание расхода электроэнергии при неизменной продуктивности основного процесса – переноса ионов цинка.

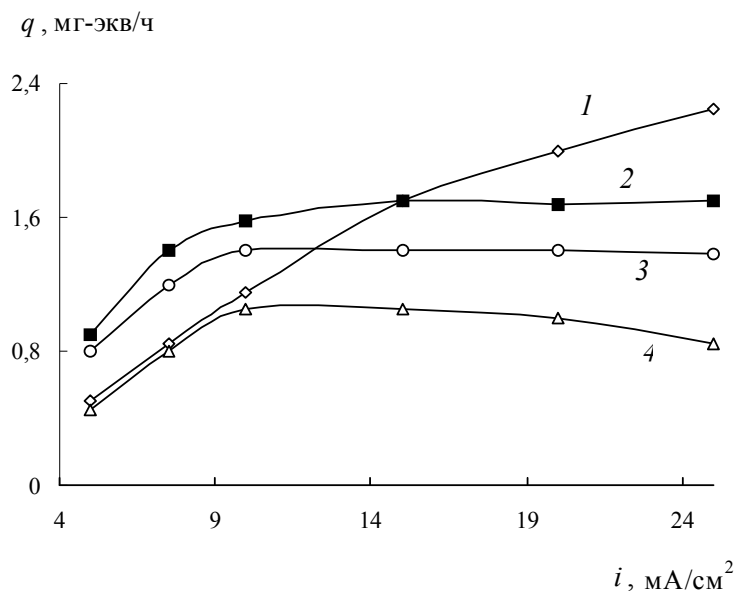


Рис. 3. Зависимость удельного электромиграционного потока ионов H^+ (1), Zn^{2+} (2, 3) и Na^+ (4) от плотности тока. Кривая 2 относится к случаю, когда камера опреснения заполнена волокном.

Несмотря на эквивалентные концентрации ионов натрия и цинка в исходном растворе, концентрация ионов натрия в диализате во всем диапазоне плотности тока существенно ниже, чем цинка, что обусловлено,

по-видимому, более высокой подвижностью ионов натрия, определяющей их перенос через катионитовую мембрану в камеру 1 (см. рис.1).

При заполнении диализатной камеры ионообменным волокном перенос ионов осуществляется не только через водную среду, но и через ионопроводящую среду волокна, что способствует интенсификации переноса цинка в камеры концентрирования (см. рис. 3, кривая 2). Благодаря заполнению камеры волокном концентрация цинка в диализатной камере снижается до 2 – 3 мг/дм³, в то время как без волокна его концентрация составляет 12 – 15 мг/дм³ (рис. 4, кривые 1, 2).

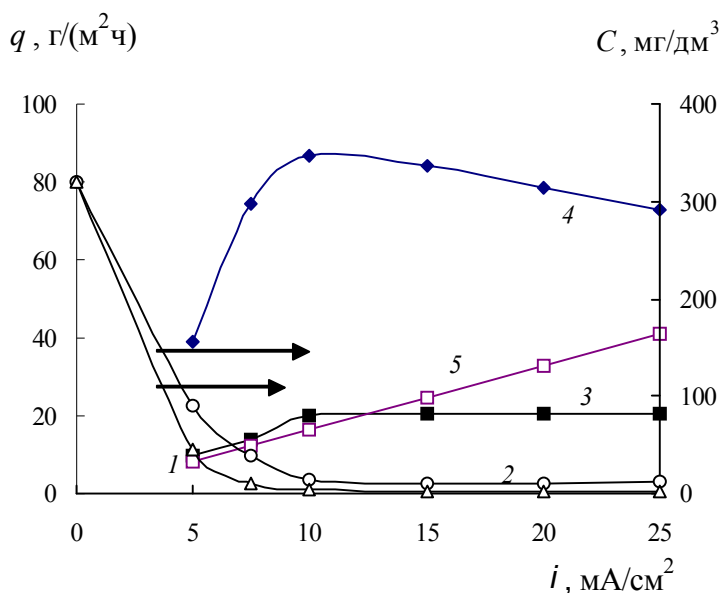


Рис. 4. Изменение концентрации ионов цинка в камере 2 (см. рис.1), заполненной волокном (1) и без волокна (2), удельного количества цинка, перенесенного в прианодную (3) и прикатодную (4) камеры концентрирования, а также перешедшего в осадок (5) при увеличении плотности тока.

Как видно из данных, приведенных на рис. 4, кривая 4, основное количество цинка извлекается из раствора диализата за счет его переноса в прикатодную камеру концентрирования 1. При увеличении тока выше предельного значения удельный перенос ионов цинка в камеру 1 уменьшается на ~ 20 %. Состав раствора в этой камере формируется за счет потоков ионов натрия и цинка, поступающих из диализатной камеры 2 через катионитовую мембрану, а также ОН-ионов, генерированных в катодной камере и проникающих в камеру 1 через мембрану МА-40. Благодаря увеличению рН раствора до 10,5 – 11,9 в камере 1 наблюдается образование осадка гидроксида цинка (рис. 4, кривая 5).

Следует отметить, что ~ 20 % цинка переносится в камеру 3 (см. рис. 4, кривая 3). По нашему мнению, это может быть обусловлено образованием цинкат-анионов на границе анионитовой мембраны и достаточно плотно упакованного катионообменного волокна (коэффициент заполнения камеры волокном составляет 60 %). В местах контакта волокна с анионитовой мембраной при плотности тока выше предельного значения возможно формирование биполярной границы К – А, на которой происходит генерация H^+ и OH^- . При этом H^+ -ионы мигрируют в объем раствора по направлению к катоду, а OH^- -ионы в примембранном пространстве создают зону с повышенным значением рН, достаточным для образования цинкат-анионов. Диффузионный поток соли через селективные ионитовые мембраны незначителен [9].

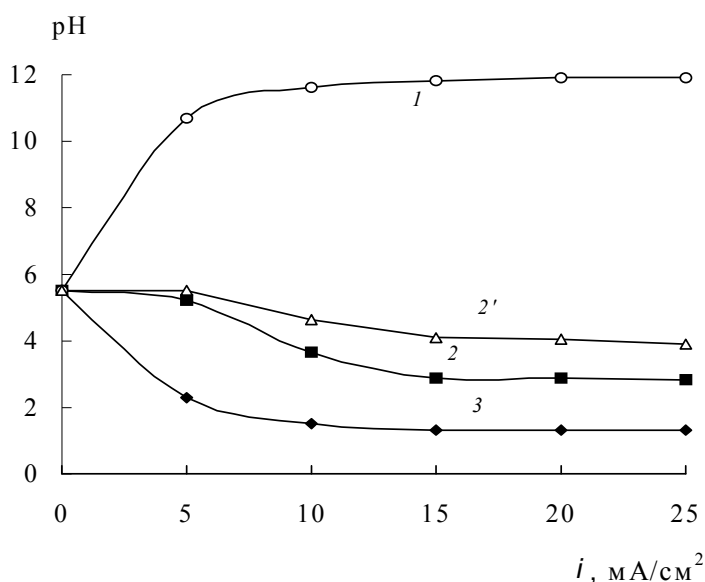


Рис. 5. Зависимость рН растворов в камерах 1 – 3 от плотности электрического тока, подаваемого на аппарат (номера кривых соответствуют номерам камер электродиализатора на рис. 1). Кривая 2' – рН раствора в камере 2 без катионообменного волокна.

Таким образом, заполнение камеры обессоливания катионообменным волокном как бы физически расширяет принимающую поверхность катионообменной мембраны и тем самым уменьшает отрицательное влияние пограничного диффузионного слоя. Благодаря этому предельная плотность тока возрастает, что способствует увеличению транспорта ионов цинка при меньших энергозатратах. Электромиграционный транспорт цинка в присутствии катионообменного волокна возрастает на ~ 50 % по сравнению с обычным электродиализом, и остаточная кон-

центрация цинка в диализате снижается до 2 – 3 мг/дм³, что в 4 – 6 раз выше, чем без волокна. Процесс может быть реализован при плотности тока, близкой к предельной, причем транспорт H⁺ в этом случае не превышает 11,3 %.

Резюме. Досліджено процес очистки промивної води ванни цинкування методом електродіалізу з заповненням діалізатної камери катіонообмінним волокном Фібан-К. Показано, що залежність електроміграційного переносу іонів цинку від щільності електричного струму має максимум в діапазоні 8 – 12 мА/см². В цьому діапазоні в присутності іонообмінного волокна електроміграційний потік іонів цинку підвищується на ~ 20 %, транспорт іонів водню складає 11,3 % від загального потоку катіонів, залишкова концентрація цинку не перевищує 2 – 4 мг/дм³, без завантаження складає 10 – 15 мг/дм³.

R.E. Klishchenko, R.D. Chebotareva, V.V. Goncharuk

EXTRACTION OF ZINC FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING IN ELECTRIC FIELD POLARIZED THE ION-EXCHANGE FIBER

Summary

The process of sewages from zinc-plating bath desalination by use electro dialysis with desalination chamber filled with cation exchanging fiber Fiban-K is studied. It is demonstrated that dependence of the electromigration flow of Zn²⁺ on current density has a maximum in a range 8 – 12 mA/sm². At this range of current density with presense of an cation exchanging fiber the electromigration flow of Zn²⁺ rises approximately on 20%, the transport of H⁺ makes 11,3 % from a total electric current. The final concentration of Zn²⁺ in the case of use cation exchanging fiber in desalination chamber does not exceed 2 – 4 ppm, while without filler this magnitude makes 15 ppm.

Список использованной литературы

- [1] *Гальванические покрытия в машиностроении: Справочник: В 2-х т. / Под ред. М.А. Шлугера, Л.Д. Тока. – М.: Машиностроение, 1985. – Т. 2. – 248 с.*
- [2] *Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство / Под ред. В. Н. Кудрявцева. – М.: Изд-во "Глобус", 1998. – 302 с.*
- [3] *Тугушев Р.Е.// Гальванотехника и обработка поверхности. – 1996. – № 1. – С. 37 – 39.*

- [4] *Leinz R.W., Hoover D.B., Meier A.L.* // J. Geochem. Exploration. – 2008. – 74. – P. 421 – 434.
- [5] *Колесников В.А.* Методы регенерации металлов из промывных растворов гальванических производств. – М.: Metallurgia, 1989. – 253 с.
- [6] *Вассерман И.М.* Химическое осаждение из растворов. – Л.: Химия, 1990. – 361 с.
- [7] *Яковлев С.В., Кочергин А.Я., Ласков Ю.М. и др.* Очистка производственных сточных вод. – М.: Стройиздат, 1979. – 320 с.
- [8] *Долина Л.Ф.* Современная техника и технология для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов. – Днепропетровск: Изд-во "Континент", 2008. – 254 с.
- [9] *Заболоцкий В.И., Никоненко В. В.* Перенос ионов в мембранах. – М.: Наука, 1996. – 392 с.
- [10] *Солдатов В.С., Покровская А.И., Марцинкевич Р.В.* // Журн. прикл. химии. – 1984. – 57, № 9. – С. 2030 – 2036.
- [11] *Егиазаров Ю.Г., Потапова Л.Л., Радкевич В.З. и др.* // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – № 9. – С. 417.
- [12] *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 448 с.