

На правах рукописи



Дав

Давыдов Антон Николаевич

**ИОНООБМЕННОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ
Са (II) ИЗ НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

02.00.04 – Физическая химия (технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

21 ОКТ 2010

Нижний Новгород – 2010

Работа выполнена в Нижегородском государственном техническом университете им. Р.Е. Алексеева на кафедре "Биотехнология, физическая и аналитическая химия"

Научный руководитель - доктор технических наук, профессор
Плохов Сергей Владимирович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, доцент
Рогожин Вячеслав Вячеславович

кандидат технических наук
Гуныко Андрей Леонидович

Ведущая организация - Нижегородский филиал института
машиноведения им. А.А. Благонравова РАН

Защита состоится " 3 " ноября 2010 г. в 12⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.165.06 при Нижегородском государственном техническом университете им. Р.Е. Алексеева по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, д. 24.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева.

Автореферат размещен на сайте НГТУ им. Р.Е. Алексеева www.nntu.sci-nnov.ru.

Автореферат разослан " 30 " сентября 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного совета _____ *Соколова* Соколова Т.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Гальванические покрытия кадмием являются самым надежным средством защиты от коррозии изделий, эксплуатируемых в морской среде и в условиях влажного климата. Однако процессы нанесения этих покрытий из сернокислых, борфтористоводородных и хлористоаммонийных электролитов приводят к формированию большого количества экологически опасных отходов в виде промывочных растворов, наиболее токсичным и ценным ингредиентом которых являются ионы Cd (II). Очистные сооружения не справляются с переработкой отходов, поэтому для снижения их токсического воздействия предприятия вынуждены применять проточные системы промывок после кадмирования, что снижает технико-экономические показатели производства в результате огромного потребления воды, ресурсы которой тоже ограничены. Проблема извлечения и повторного использования кадмия из промывочных растворов различного состава с сокращением водопотребления до конца не решена и является актуальной прикладной задачей. Наиболее перспективным для очистки растворов гальванических производств от ионов электроосаждаемых металлов считается способ, основанный на совместном применении электролиза (развивается в России) и ионного обмена (распространен за рубежом). Серьезным препятствием для реализации такого способа очистки является отсутствие надежных сведений о физико-химических закономерностях ионообменного и электрохимического извлечения Cd (II) из промывочных растворов различного состава. Поэтому развитие теоретических основ ионообменного и электрохимического методов извлечения кадмия (II) из сернокислых, борфтористоводородных и хлористоаммонийных растворов представляет важную научную задачу, решаемую в данной работе.

Цель работы – установление макрокинетических закономерностей ионообменного и электрохимического извлечения Cd (II) из сернокислых, борфтористоводородных и хлористоаммонийных растворов с созданием на их основе эффективных технологий очистки промывных вод от ионов кадмия, предусматривающих сокращение водопотребления и повторное использование металла.

Научная новизна работы состоит в следующем:

- Впервые установлено, что физико-химические закономерности ионообменного извлечения кадмия (II) из сернокислых, борфтористоводородных и хлористоаммонийных растворов близки по характеру.

- Дано объяснение зависимостей показателей ионного обмена от гидродинамического режима движения растворов и концентрации в них Cd (II) с применением теоретических моделей внешней и внутренней диффузии. Впервые показано, что эти модели являются модификациями экспериментального уравнения Шилова Н.А., описывающего сорбцию в динамическом режиме.

- Выявлены кинетические особенности электрохимического извлечения кадмия (II) из низкоконцентрированных растворов различного состава, предложены оптимальные режимы электроосаждения.

- На основе установленных закономерностей предложены эффективные технологические схемы очистки промывных вод гальванической металлизации от ионов Cd (II) с сокращением водопотребления и возможностью повторного использования металла. Дана предварительная экономическая оценка использования результатов работы в производстве.

Практическая значимость работы состоит в том, что внедрение ее результатов позволит снизить экологическую опасность гальванического производства за счет устранения попадания в водоемы токсичных ионов кадмия (II), а также улучшить технико-экономические показатели производства за счет резкого сокращения водопотребления, повторного использования металла и снижения обязательных платежей, связанных с затратами на захоронение шлама и за сброс катионов металла в водоемы.

Разработанные технологии извлечения Cd (II) из промывных вод гальванической металлизации прошли успешную апробацию в ФГУП «Нижегородский завод им. М.В. Фрунзе» и рекомендованы для применения в качестве локальной очистки. Полученные данные могут быть использованы в расчетах при проектировании оборудования по очистке растворов различных гальванических и химических производств.

На защиту выносятся:

- установленные физико-химические закономерности и условия эффективного проведения ионообменного извлечения Cd (II) из серноокислых, борфтористоводородных и хлористоаммонийных растворов;

- экспериментальные зависимости показателей ионного обмена от гидродинамического режима движения растворов и концентрации в них кадмия (II), их объяснение на основе теоретических моделей и доказательство корреляции этих моделей с экспериментальным сорбционным уравнением Н.А. Шилова;

- выявленные макрокинетические, технологические закономерности и

режимы электрохимического извлечения Cd (II) из сернокислых, борфтористоводородных и хлористоаммонийных растворов;

- технологические схемы очистки промывочных растворов от ионов металла, формирующихся при нанесении кадмиевых покрытий в электролитах различного состава;

- результаты предварительной оценки экономической эффективности использования результатов работы в производстве.

Достоверность результатов работы подтверждена взаимосогласованностью и воспроизводимостью результатов, полученных различными современными, независимыми и теоретически обоснованными методами исследований.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на VII Международной конференции "Покрытия и обработка поверхности" (Москва, 2010), на XV Международной научно-практической конференции "Экология и жизнь" (Пенза, 2008), на Международной научной конференции "Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии" (Иваново, 2008 г.), на IV Всероссийской научно-практической конференции с международным участием "Экологические проблемы промышленных городов" (Саратов, 2009), на VII и VIII научно-практических конференциях "Будущее технической науки" (Н.Новгород, 2008-2009 г.г.), на XIV Нижегородской сессии молодых ученых (Н.Новгород, 2009).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 научных работ, включающих 2 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК.

Личный вклад автора в проведение исследований состоит в формировании совместно с руководителем основных положений о физико-химических закономерностях ионообменного и электрохимического извлечения Cd (II) из растворов различного состава.

Объяснение зависимостей параметров ионного обмена от гидродинамического режима движения растворов и концентрации в них ионов кадмия (II) с помощью теоретических моделей и доказательство корреляции этих моделей с экспериментальным сорбционным уравнением Шилова Н.А. проведено автором совместно с научным руководителем.

Экспериментальные результаты по определению природы лимитирующих стадий ионообменного и электрохимического извлечения Cd (II) из растворов различного состава, а также по поиску эффективных условий и определению параметров очистки промывных вод получены диссертантом самостоятельно.

Структура и объём диссертации. Работа состоит из введения, пяти глав и выводов. Диссертация изложена на 126 страницах машинописного текста, содержит 35 рисунков, 11 таблиц и два приложения. Список литературы включает 141 наименование.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность работы, сформулирована её цель, научная новизна и практическая значимость результатов, а также указаны положения, выносимые на защиту.

Глава 1. Литературный обзор

Приведены сведения о составах электролитов кадмирования и промывочных растворов после металлизации. Проведен анализ существующих методов очистки гальванических стоков, способов и технологий извлечения кадмия (II) из водных растворов гальванической металлизации. Представлены известные данные о закономерностях ионообменного и электрохимического извлечения Cd (II) из водных растворов. Сделан вывод о перспективности совместного использования ионного обмена и электролиза для локальной очистки промывных вод, а также о необходимости установления надежных физико-химических закономерностей проведения этих стадий при извлечении кадмия (II) из сернокислых, борфтористоводородных и хлористоаммонийных растворов.

Глава 2. Методики экспериментов

Включает описание методов приготовления рабочих растворов, условий проведения комплексонометрического и атомно-абсорбционного анализа Cd (II) в рабочих растворах и элюатах. Представлена информация о динамическом и статическом методах исследования кинетики и оптимизации режимов ионообменного извлечения Cd (II). Описаны методы (потенциостатический, температурно-кинетический, хронопотенциометрический и вращающегося дискового электрода), применяемые для установления закономерностей электрохимического извлечения ионов металла из промывных вод и элюатов.

Электрохимические измерения проводили в стеклянной трехэлектродной электрохимической ячейке, оборудованной устройством для сбора выделяющихся газов, на потенциостатах П-5848, ПИ-50-1.1 и Elinec Potentiostat P-30S. Для регистрации токов применяли самопишущий потенциометр КСП-4, а для регистрации потенциала осциллограф С 9-8. Регистрируемые токи контролировали миллиамперметром М-2038 класса точности 0,5. В исследованиях по влиянию скорости вращения дискового электрода использовали дисковый электрод марки «Модуль ЕМ-04 Вольта»,

выполненный из стеклоуглерода. Все значения электродных потенциалов представляли в водородной шкале. Работы по ионному обмену проводили в стеклянной колонне специальной конструкции с внутренним диаметром 18 мм и при отношении высоты слоя катионита к внутреннему диаметру колонны 9:1. В качестве ионита использовали катионит марки КУ-2-8 в H^+ -форме. Относительная погрешность экспериментальных результатов составляла $\pm 5\%$.

Глава 3. Закономерности ионообменного извлечения кадмия из промывных вод гальванического кадмирования

Ионообменной обработке подвергали сернокислые, борфтористоводородные и хлористоаммонийные растворы составов, г/л: 1) Cd (II) 0,5-1,85, H_2SO_4 1,5-5,4; 2) Cd (II) 0,25-1,75, HBF_4 0,15-1,05 и 3) Cd (II) 0,25-1,4, NH_4Cl 2,8-15,68; соответственно. Для установления кинетических особенностей ионообменного извлечения Cd (II) получали выходные кривые насыщения катионита при различных скоростях пропускания раствора (U) и разных концентрациях (C) в них ионов металла. О природе лимитирующей стадии ионообменного извлечения Cd (II) судили по характеру динамических кривых сорбции, представленных в виде графических зависимостей $-\ln(1-F)=f(t)$ (рисунок 1); где $F=Q/Q_\infty$ и t – степень и время насыщения ионита, а Q и Q_∞ обозначают текущую и предельную обменные емкости (г/кг).

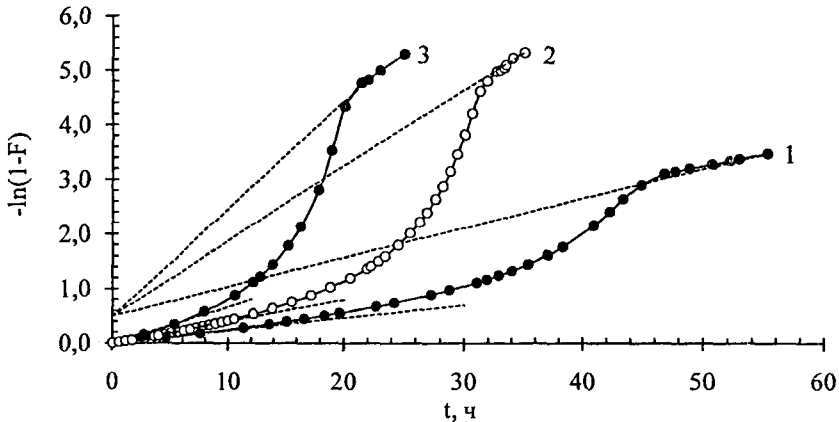


Рисунок 1 Зависимость величины $-\ln(1-F)$ от времени сорбции ионов кадмия из сернокислого (1), борфтористоводородного (2), хлористоаммонийного (3) растворов. Исходная концентрация Cd (II), г/л: 1, 2 – 1,0; 3 – 0,5. Скорость пропускания раствора, $m^3/(m^2 \cdot ч)$: 1 – 0,25; 2 – 2,0; 3 – 0,75.

Наличие на этих зависимостях двух прямолинейных участков с разными углами наклона указывает на смену лимитирующей стадии процесса. При низких значениях F лимитирующей стадией является диффузия ионов металла в растворе, а при высоких степенях насыщения ионный обмен контролируется диффузией ионов $Cd(II)$ в зерне ионита. Следовательно, ионный обмен в целом происходит в условиях смешанно-диффузионной кинетики. Кроме того, вычисленные значения эффективных коэффициентов диффузии ($10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$) дополнительно подтверждают смену лимитирующей стадии процесса.

Применение стандартной марки ионита (КУ-2-8 в H^+ -форме) с заданными свойствами позволяет в условиях смешанно-диффузионной кинетики ионного обмена повышать скорость процесса только путем воздействия на стадию внешней диффузии, эффективность которой в основном зависит от скорости пропускания раствора и исходной концентрации в нем ионов $Cd(II)$.

В качестве основных параметров ионного обмена рассматривали емкость до проскока (ЕП) и обменную емкость (ОЕ). Эти величины являются массами ионов $Cd(II)$, поглощенными 1 кг набухшего ионита в данных гидродинамических условиях до полного насыщения ионита и до появления ионов металла на выходе из ионообменника. Зависимости ЕП и ОЕ от U и C имеют экстремальный характер (рисунок 2). Максимумы этих зависимостей можно считать оптимальными режимами ионного обмена: содержание $Cd(II)$ 1,0 г/л в сернокислых и борфторидных растворах и 0,5 г/л в хлористоаммонийных; скорость пропускания $0,75 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ для сернокислого и хлористоаммонийного растворов и $1,0 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ для борфтористоводородного.

Экстремальный характер зависимостей ОЕ и ЕП от U и от C ранее наблюдали при ионообменном извлечении ионов $Cu(II)$, $Zn(II)$ и других металлов из растворов различных составов. Было предложено объяснять зависимости ОЕ и ЕП от U и от C на основе модельных представлений с применением основных уравнений внешне- и внутридиффузионной кинетики.

Ионообменный процесс, проходящий со смешанно-диффузионной кинетикой, описывается внутридиффузионной моделью:

$$Q = Q_{\infty} - Q_{\infty} \frac{6}{\pi^2} \exp \left[- \frac{D_r \cdot t \cdot \pi^2 (0,2 - X \cdot U \cdot \delta)^2}{\delta^2} \right], \quad (1)$$

где Q – значения ОЕ или ЕП; t – время контакта фаз; D_r – коэффициент диффузии ионов металла в объеме ионита; δ – толщина диффузионного слоя;

$$X = \frac{6 \cdot \pi \cdot \mu}{m \cdot g}; \quad \mu - \text{динамическая вязкость раствора; } m - \text{масса зерна ионита; } g -$$

ускорение свободного падения.

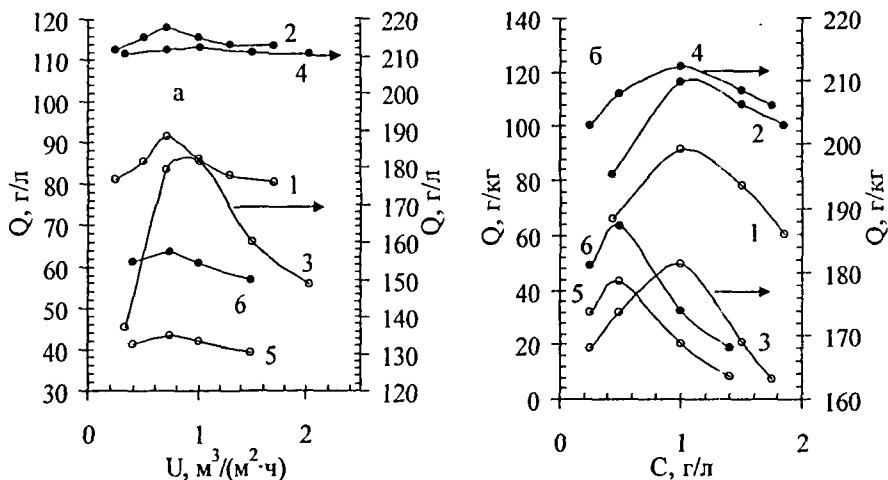


Рисунок 2 Зависимости ЕП (1, 3, 5) и ОЕ (2, 4, 6) от скорости пропускания растворов (а) и концентрации ионов кадмия (б) для сернокислого (1, 2), борфтористоводородного (3, 4) и хлористоаммонийного (5, 6) электролитов. Исходная концентрация ионов кадмия в растворе (а), г/л: 1, 2 - 1,0; 3 - 0,5. Скорость пропускания раствора (б), $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$: 1, 3 - 0,75; 2 - 1,0.

Выражение (1) является функциональной зависимостью ОЕ и ЕП от скорости пропускания раствора.

Зависимости ОЕ и ЕП от исходной концентрации ионов извлекаемого металла в растворе имеют вид:

$$Q = Q_{\infty} - Q_{\infty} \frac{6}{\pi^2} \exp \left[- \frac{D_r \cdot t \cdot \pi^2 (0,2 + X \cdot U \cdot D_n \cdot C)^2}{D_n^2 \cdot C^2} \right], \quad (2)$$

где D_n - коэффициент диффузии металла в растворе; $p = -D_n \frac{C}{\delta}$ - максимальный поток ионов металла к поверхности зерна ионита в условиях линейной стационарной диффузии.

Внешнедиффузионной моделью, отражающей зависимости ОЕ и ЕП от скорости пропускания раствора, является выражение:

$$Q = Q_{\infty} - Q_{\infty} \exp [A \cdot U \cdot (0,2 - X \cdot \delta \cdot U)], \quad (3)$$

а для зависимостей ОЕ и ЕП от исходной концентрации извлекаемого металла в растворе:

$$Q = Q_{\infty} - Q_{\infty} \exp[B \cdot C(0,2 \cdot p + X \cdot U \cdot D_n \cdot C)], \quad (4)$$

где $A = \frac{3 \cdot b^2 \cdot t}{D_n \cdot K_p}$; b – числовой коэффициент; $B = \frac{3 \cdot b^2 \cdot t \cdot U}{D_n \cdot C_n \cdot p}$; K_p – коэффициент

распределения ионов металла между ионитом и раствором; C_n – концентрация ионов металла в катионите.

Ранее доказано, что функции (1)-(4) имеют максимумы и определены их значения. Кроме того, достоинством приведенных моделей является то, что в их математические выражения входят физико-химические факторы: время контакта фаз, толщина диффузионного слоя и градиент концентрации в нем ионов металла (присутствует в выражении для потока диффузии), через конкурирующее влияние которых можно объяснить наблюдаемые экстремальные зависимости ОЕ и ЕП от U и C . Однако данные модели получены путем преобразования выражений описывающих ионный обмен в статических условиях. Поэтому применение этих моделей правомочно только в том случае, если они коррелируют с экспериментально полученными уравнениями для динамических условий ведения процесса.

Нами впервые показано, что модели (1)-(4) являются модификациями эмпирического уравнения Н.А. Шилова, описывающего процесс сорбции в динамических условиях, которое представляется в виде:

$$\tau = \tau_0 + k(H - H_0), \quad (5)$$

где τ – время процесса; τ_0 – время формирования насыщенного слоя ионита высотой H_0 ; H – полная высота слоя ионита; k – коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом поглотительного действия и являющийся величиной, обратной скорости перемещения фронта постоянных концентраций раствора.

Методом зонного рассмотрения катионита в рамках внутридиффузионной модели, когда слой ионита высотой H работает только до проскока, в выражении (1) следует принять, что Q_{∞} равно ЕП, тогда

$$Q_{\infty} = Q + Q_{\infty} \frac{6}{\pi^2} \exp\left[-\frac{D_r \cdot t \cdot \pi^2 (0,2 - X \cdot U \cdot \delta)^2}{\delta^2}\right] \quad (6)$$

Величина Q в уравнении (6) является массой ионов металла, поглощенной ионитом в слое высотой H_0 до насыщения. Второе слагаемое представляет массу ионов металла, поглощенную в слое ионита (рабочей зоне) высотой $H - H_0$, в котором концентрация ионов металла изменяется от насыщения (на высоте H_0) до нуля (на высоте H). Причем поглощение в рабочей зоне происходит за время

$$t = \tau_{np} - \tau_0, \quad (7)$$

где τ_{np} – время поглощения до проскока на высоте H , ч; τ_0 – время насыщения слоя ионита высотой H_0 , ч.

Исходя из этого, выражение (7) можно представить в виде:

$$\frac{C \cdot S \cdot U \cdot \tau_{np}}{m_k} = \frac{C \cdot S \cdot U \cdot \tau_0}{m_k} + \frac{C \cdot S \cdot U \cdot (\tau_{np} - \tau_0)}{m_k}, \quad (8)$$

где S – площадь поперечного сечения слоя ионита, m^2 ; U – скорость движения раствора, $m^3/(m^2 \cdot ч)$; m_k – масса ионита, кг.

Согласно экспериментальным данным время поглощения в рабочей зоне пропорционально H , то есть

$$\tau_{np} - \tau_0 = k(H - H_0) \quad (9)$$

Применяя (9) в выражении (8) и проводя сокращения, получаем

$$\tau_{np} = \tau_0 + k(H - H_0) \quad (10)$$

Аналогичные рассуждения можно применить и для зависимости ОЕ от U . В этом случае принимаем, что Q_∞ равно ОЕ, Q равно ЕП, а $t = \tau_\infty - \tau_{np}$ тогда выражение (6) запишется

$$OE = EP + PЗ, \quad (11)$$

где $PЗ$ – масса ионов металла, поглощенная в рабочей зоне за время t , в течение которого концентрация ионов металла в растворе на высоте H изменилась от 0 до C .

Согласно (11) уравнение (8) представляется в виде

$$\frac{C \cdot S \cdot U \cdot \tau_\infty}{m_k} = \frac{C \cdot S \cdot U \cdot \tau_{np}}{m_k} + \frac{C \cdot S \cdot U \cdot (\tau_\infty - \tau_{np})}{m_k}, \quad (12)$$

а время насыщения рабочей зоны

$$\tau_\infty - \tau_{np} = k(H - H'_0), \quad (13)$$

где H'_0 – высота насыщенного слоя, $H'_0 > H_0$.

Используя выражение (13) в уравнении (12) и проводя преобразования, получаем

$$\tau_\infty = \tau_{np} + k(H - H'_0) \quad (14)$$

Как видно из полученных результатов (10) и (14), внутридиффузионная модель (1) является теоретической формой представления уравнения Н.А. Шилова (5).

Такой же анализ с аналогичным результатом можно провести для уравнений основанных на внутридиффузионной модели для зависимостей ОЕ и ЕП от концентрации, а также для внешнедиффузионных моделей (3) и (4).

Регенерацию насыщенного в оптимальных условиях катионита осуществляли раствором H_2SO_4 . Оптимальную концентрацию серной кислоты и скорость ее пропускания определяли экспериментально статическим и динамическим методами, соответственно. Наилучшие условия ведения процесса представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры и режимы регенерации катионита.

Показатель системы очистки	Обрабатываемый раствор		
	Сернокислый	Борфтористо-водородный	Хлористо-аммонийный
концентрация раствора H_2SO_4 (элюента), г/л;	100	100	100
скорость пропускания регенерирующего раствора, $m^3/(m^2 \cdot ч)$;	0,35	0,5	1,0
степень регенерации катионита, %;	97	92	93
количество циклов регенерации для одного объема элюента;	1	2	3
концентрация Cd (II) в элюатах, г/л.	8,5	20,5	4,9

Приведенные режимы обеспечивают минимальный расход химикатов и воды на регенерацию.

Глава 4. Закономерности электровосстановления ионов металла из элюатов и промывных вод кадмирования

Кинетические особенности электровосстановления Cd (II) из растворов состава, г/л: 1) Cd (II) 1,0-6,0, H_2SO_4 3,0-17,0; 2) Cd (II) 1,0-19,0, HBF_4 0,6-11,6 и 3) Cd (II) 1,0-7,0, NH_4Cl 11,5-80,2; определяли с использованием потенциостатического, хронопотенциометрического, температурно-кинетического методов и с помощью вращающегося дискового электрода.

На парциальных кривых разряда ионов Cd (II) наблюдалась площадка предельной плотности тока, которая повышается с увеличением концентрации ионов Cd (II) в электролите, что характерно для процессов идущих с диффузионными затруднениями.

Температурно-кинетическими измерениями и расчетами установлено, что эффективная энергия активации ($E_{эф}$) электровосстановления ионов кадмия не зависит от поляризации в области предельной плотности тока ($j_{лр}$) и составляет 17 ± 3 , 13 ± 3 , 15 ± 2 кДж/моль для электроосаждения кадмия из сернокислых, борфторидных и хлористоаммонийных растворов, соответственно (рисунок 3). Такие значения $E_{эф}$ наблюдаются для реакций, протекающих с диффузионным контролем.

Дополнительным подтверждением диффузионной природы поляризации и предельной плотности тока электроосаждения кадмия являлись сведения, полученные в ходе хронопотенциометрических измерений. Независимость произведения $j_k \tau^{1/2}$ от j_k во всем интервале концентраций ионов кадмия в растворе указывает на диффузионную природу поляризации для электровосстановления металла. Кроме того, коэффициент диффузии, рассчитанный из уравнения Санда, составлял около $4,0 \cdot 10^{-6}$ см²/с, что близко к табличному значению коэффициента диффузии ионов Cd²⁺ в водных растворах ($3,5 \cdot 10^{-6}$ см²/с).

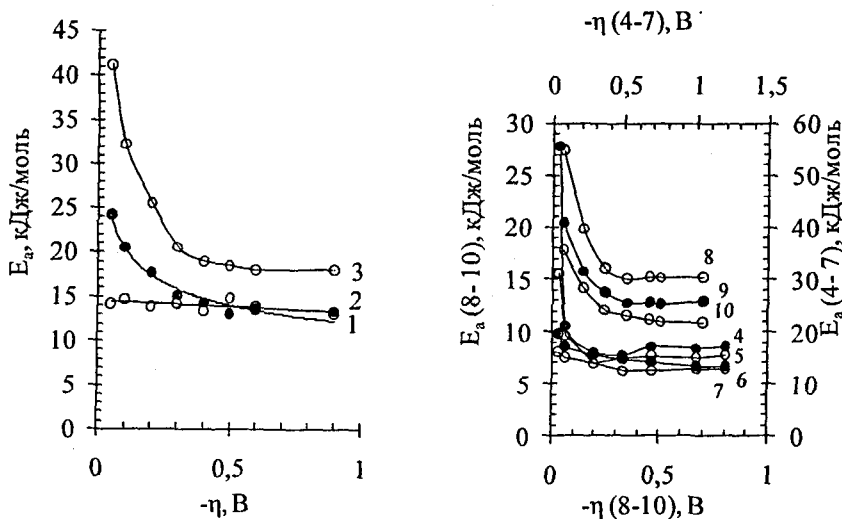


Рисунок 3 Зависимость эффективной энергии активации от поляризации для электровосстановления Cd (II) в сернокислых (1-3), борфторидных (4-7) и хлористоаммонийных (8-10) промывных водах. Концентрация ионов кадмия в растворах, г/л: 1, 7, 10 – 1,0; 2 – 3,0; 3 – 6,0; 4 – 19,0; 5 – 10,0; 6 – 5,0; 8 – 7,0; 9 – 4,0.

К такому же выводу о природе лимитирующей стадии и предельной плотности тока приводят результаты, полученные с помощью вращающегося дискового катода. Зависимости $j_{\text{пр}}$ от $\omega^{1/2}$ во всем диапазоне исследуемых концентраций имели прямолинейный характер с экстраполяцией в начало координат. Что характерно для реакции с лимитирующей стадией диффузии. Только для концентраций Cd (II) больше 3,0 г/л для сернокислого и выше 5,0 г/л для борфторидного раствора при очень высоких скоростях вращения происходит смена лимитирующей стадии. В этих условиях независимость $j_{\text{пр}}$ от $\omega^{1/2}$ является следствием химического контроля реакции, вызванного, по-видимому, замедленной стадией переноса заряда. Таким образом, набором независимых электрохимических методов для электроосаждения металла из растворов аналогичных по составу промывным водам гальванического кадмирования, установлена диффузионная природа поляризации, вызванная затруднением подвода восстанавливающихся ионов: аквакомплексов $[\text{Cd}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ и $[\text{Cd}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ для сернокислого и борфторидного растворов и аквааммиачных комплексов $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{2+}$, где $n+m=6$ для хлористоаммонийного раствора.

В условиях диффузионного контроля эффективность электролиза повышают факторы, ускоряющие массообмен на границе раздела электрод/раствор: плотность тока, перемешивание или циркуляция электролита и концентрация в нем ионов электроосаждаемого металла. Определяемыми технологическими параметрами электрохимического извлечения Cd (II) были: выход по току, степень выработки, качество покрытия и удельный расход электроэнергии.

С учетом выявленных кинетических особенностей электроосаждения экспериментально определен оптимальный режим извлечения кадмия в виде металла из сернокислых, борфтористоводородных и хлористоаммонийных растворов: плотность тока 0,3 А/дм² с выходом по току 44-94%; 51-100%; 20-100%, соответственно, максимально возможная скорость протока или перемешивания раствора, остаточная концентрация Cd (II) не более 1,0 г/л для сернокислого и борфтористоводородного и не более 0,5 г/л для хлористоаммонийного электролита, температура раствора 20±5 °С с применением графитовых анодов и медных катодов при соотношении площадей 1:1 – 2:1. Удельные затраты электроэнергии составляют 1,0-2,1 кВт·ч/кг металла при межэлектродном расстоянии 2,5 см и напряжении на электролизере около 2,6±0,5 В.

Глава 5. Разработка комбинированной технологической схемы и экономическая оценка утилизации Cd (II) из промывных вод кадмирования

На основе установленных кинетических и технологических закономерностей были разработаны технологии утилизации Cd (II) в виде металла из промывных вод гальванического кадмирования, включающие методы: фильтрации, сорбции, ионного обмена и электролиза.

Для промывных вод после гальванического кадмирования предложено два варианта схемы очистки: 1) ионообменное извлечение Cd (II) с последующим электролизом элюатов, если концентрация ионов металла не превышает 1,0 – 2,0 г/л; 2) электролиз промывочных растворов с дальнейшей ионообменной доочисткой от катионов металла на зернистом ионите, например КУ-2-8 в кислой форме (H⁺-форме).

Для хлористоаммонийных промывных вод использование второй схемы менее предпочтительно, поскольку требует дополнительных мероприятий по улавливанию и переработки газообразного хлора, который выделяется на анодах в процессе электролиза.

Разработанные технологические схемы конструктивно могут быть реализованы в виде стационарных или передвижных локальных установок. Результаты работы прошли успешную промышленную апробацию.

Результаты предварительной оценки экономической эффективности показывают, что использование рекомендуемой нами схемы очистки позволяет не только повторно использовать металл, но и существенно сократить затраты на расход воды (до 90 %) и избежать обязательных платежей, связанных с затратами на захоронение шлама и за сброс Cd (II) в водоемы в размере 53700 руб/год.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что ионообменное извлечение Cd (II) из сернокислых, борфтористоводородных и хлористоаммонийных растворов катионитом КУ-2-8 в H⁺-форме проходит с инверсией лимитирующей стадии. При низких степенях насыщения ионита процесс контролируется диффузией катионов Cd (II) в водном растворе, а при высоких значениях насыщения лимитирующей становится стадия диффузии этих ионов в объеме катионита.

2. Показано, что экстремальный (с наличием максимума) характер зависимостей обменной емкости и емкости до проскока от скорости пропускания водных растворов и концентрации в них ионов кадмия вызван конкурирующим влиянием времени контакта фаз, толщины диффузионного

слоя и градиента концентрации в нем катионов металла, входящих в уравнения внешне- и внутридиффузионной моделей ионного обмена. Впервые доказано, что теоретические модели, описывающие ионообменный процесс в статических условиях, являются модификациями экспериментально полученного сорбционного уравнения Шилова Н.А., описывающего ионный обмен в динамическом режиме.

3. Выявлено, что лимитирующей стадией электрохимического извлечения кадмия является диффузия гидратированных ионов металла в сернокислых и борфтористоводородных растворах и комплексных катионов $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{2+}$ в хлористоаммонийных электролитах.

4. Экспериментально определены условия и показатели проведения ионообменного (с регенерацией катионита) и электрохимического извлечения Cd (II) из водных растворов различного состава.

5. Сформированы на основе полученных результатов технологические принципы очистки кадмийсодержащих промывочных растворов. Показана эффективность проведения ионного обмена с последующим электролизом элюатов при медленном накоплении в промывочных растворах ионов металла, а при быстром накоплении Cd (II) применения электролиза с ионообменной доочисткой и электрохимической обработкой элюатов.

6. Проведена экономическая оценка результатов работы, которая показала, что промышленная реализация разработанных технологий позволит сократить водопотребление на 90%, снизить платежи за природопользование и повторно использовать кадмий. Ожидаемый экономический эффект может достигать 437700 руб/год.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Давыдов, А.Н. Ионообменное и электрохимическое извлечение Cd (II) из промывных вод после гальванической металлизации. /Давыдов А.Н., Плохов С.В.// Известия вузов. Химия и хим. технология. – 2010. – Т. 53. Вып. 2. –с. 129-130.

2. Давыдов, А.Н. Редуцирование Cd (II) из промывных вод хлористоаммонийного кадмирования методами ионного обмена и электролиза. /Давыдов А.Н., Плохов С.В.// Известия вузов. Химия и хим. технология. – 2010. – Т. 53. Вып. 7. –с. 105-106.

3. Давыдов, А.Н. Кинетические закономерности электровосстановления Cd (II) из промывочных растворов гальванического сернокислого кадмирования. /Плохов В.А., Давыдов А.Н., Плохов С.В.// Тез. докл. VII

Междунар. молодеж. научно-техн. конф. Будущее технической науки. – Н.Новгород, 2008. – с. 403-404.

4. Давыдов, А.Н. Электроосаждение и утилизация металла из промывных вод сернокислого кадмирования. /Давыдов А.Н., Плохов С.В.// Тезисы докладов. I Международная научная конференция. Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии. – Плес, 2008. – с. 173.

5. Давыдов, А.Н. Ионный обмен и электролиз при очистке промывных вод гальванического сернокислого кадмирования. /Давыдов А.Н., Плохов С.В.// Сборник статей XV Международной научно-практической конференции. Экология и жизнь. – Пенза, 2008. – с. 191-192.

6. Давыдов, А.Н. Электрохимическое извлечение Cd (II) из промывных вод сернокислого кадмирования. /Давыдов А.Н., Плохов С.В.// IV Всероссийская научно-практическая конференции с международным участием «Экологические проблемы промышленных городов». – Саратов, 2009. – с. 247-248.

7. Давыдов, А.Н. Комбинированная схема очистки и утилизации металла из промывных вод сернокислого кадмирования. /Давыдов А.Н., Плохов С.В., Топорищева О.Б.// Тез. докл. VIII Междунар. молодеж. научно-техн. конф. Будущее технической науки. – Н.Новгород, 2009. - с. 304-305.

8. Давыдов, А.Н. Параметры ионного обмена и электрохимической утилизации металла из промывных вод после гальванического сернокислого кадмирования. /Давыдов А.Н., Плохов С.В.// XIV Нижегородская сессия молодых ученых. Естественнонаучные дисциплины. – Н.Новгород, 2009. – с. 79-80.

9. Давыдов, А.Н. Параметры и закономерности электрохимического извлечения ионов металла из промывных вод после гальванического сернокислого кадмирования. /Давыдов А.Н., Плохов С.В., Топорищева О.Б.// VII Международная конференция «Покрyтия и обработка поверхности». Тезисы докладов. – Москва, 2010. – с. 26-27.

Подписано в печать 21.09.10. Формат 60 x 84 ¹/₁₆. Бумага офсетная.

Печать офсетная. Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ 571.

Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева.
Типография НГТУ. 603950, Нижний Новгород, ул. Минина, 24.