



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **38803** (13) **U**
(51) МПК (2009)
B01D 61/42
C02F 1/46

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ЕЛЕКТРОДЕІОНІЗАЦІЙНОГО ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ Ni(II) З БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ РОЗБАВЛЕНИХ РОЗЧИНІВ

1

(21) u200805214

(22) 22.04.2008

(24) 26.01.2009

(46) 26.01.2009, Бюл.№ 2, 2009 р.

(72) РОЖДЕСТВЕНСЬКА ЛЮДМИЛА МИХАЙЛІВНА, UA, ДЗЯЗЬКО ЮЛІЯ СЕРГІЙВНА, UA, БЕЛЯКОВ ВОЛОДИМИР МИКОЛАЙОВИЧ, UA

(73) ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ НАН УКРАЇНИ, UA

(57) Спосіб електродеіонізаційного вилучення іонів Ni(II) з багатокомпонентних розбавлених розчинів, який включає селективне поглинання іонів нікелю на фоні іонів жорсткості іонообмінними матеріала-

2

ми та одночасний перенос в камеру концентрування через фазу іоніту та розчину під дією накладеного електричного поля, який **відрізняється** тим, що камера знесолення електродіалізоної комірки заповнена іонообмінним наповнювачем - сумішшю органічного сульфокислотного катіоніту з низьким ступенем зшивки та селективного неорганічного високогідратованого іоніту на основі гідрофосфату цирконію, а процес електродеіонізаційного вилучення ведуть в безперервному режимі при співвідношенні іонітів 1:1-1:3, швидкості подачі розчину 20-100 об'ємів іонообмінного наповнювача на годину, густині струму 20-40 А/м².

Корисна модель відноситься до способу очищення рідких розбавлених відходів від токсичних домішок, і може бути використана для глибокого очищення промивних вод гальванічних виробництв та гідрометалургійних підприємств від іонів нікелю (II) в присутності інших двохвалентних катіонів.

Нікель належить до числа токсичних канцерогенних елементів з кумулятивною дією, вміст якого в стічних водах не має перевищувати 0,5 мг/л. Для вилучення токсичних іонів важких металів зараз використовуються такі методи очищення стічних вод, як реагентне осадження з оксидами, гідроксидами лужних і лужноземельних металів та з сульфідвмісними матеріалами, а також деякі електрохімічні методи, такі як електроліз та електрокоагуляція [1, 2]. Недоліками таких способів є незворотна втрата цінних компонентів, утворення вторинних відходів, а також великі енерговитрати.

Відомий спосіб очищення розбавлених розчинів методом іонного обміну з використанням селективних іонообмінних матеріалів, що мають хелатоутворюючі функціональні групи [3], а також спосіб іонообмінної переробки кислих гальванічних розчинів з сильноокислотними іонообмінними смолами до рівня ГДК (0,5-0,01 мг/л) [4]. Недоліком цих методів є необхідність регенерації іонітів сильними

реагентами, що призводить до накопичення значної кількості токсичних вторинних відходів, об'єм яких значно перевищує вихідні об'єми.

Відомий спосіб електрохімічного очищення розбавлених нікельвмісних розчинів з використанням шару сильноокислотного катіоніту (аналог) між двома електродами в безпосередньому контакті з ними [5]. При накладанні електричного поля катіони розчину рухаються у бік катода й осаджуються на його поверхні. Наявність іонообмінного матеріалу в міжелектродному просторі збільшує концентрацію розчину біля поверхні розділу катод - іоніт, призводить до підвищення електропровідності, забезпечує більш рівномірний розподіл щільності струму та зниження енерговитрат. Спосіб очищення є ефективним за умови використання розведених розчинів з низькою електропровідністю та при нерухливому приелектродному шарі розчину з щільним заповненням поверхні катода іонообмінними частками. Основними недоліками процесу є невисока продуктивність процесу та можливість протікання побічних ефектів (осадоутворення на поверхні іонообмінних гранул внаслідок зменшення переносу іонів в розбавленому розчині).

Найбільш близькими за технічними суттю та досягнутими результатами є спосіб переробки технологічних розчинів промивних вод з використанням прямого електродіалізу (прототип) [6].

(13) **U**(11) **38803**(19) **UA**

Спосіб реалізовано в десятикамерному електродіалізаторі з послідовним чергуванням камер концентрування та знесолення, відділених аніонообмінними та катіонообмінними мембранами. Технологічний розчин, що містить 0,645-1,19г/л важких металів, прокачується в циклі з швидкістю 0,15-0,3л/хв. через камери знесолення та ванну накопичення промивних вод. В процесі електродіалізу при напрузі 4В в камерах концентрування відбувається збільшення вмісту іонів в 50-100 раз, звідки концентрований розчин потрапляє в гальванічну ванну для подальшої переробки електролізом.

Основним недоліком способу є низька ступінь очищення діалізату (10%) в циклічному процесі. Головним напрямком реалізації способу є концентрування іонів в ваннах накопичення для подальшої переробки прямим електролізом. Спосіб не є ефективним для очищення дуже розбавлених розчинів (до 100мг/л) в прямоточному режимі, що пов'язано з високими енерговитратами та дифузійними обмеженнями в розчинах з низьким вмістом компоненту, що вилучається.

В основу даної корисної моделі покладено завдання підвищення продуктивності електрохімічного очищення при реалізації селективного вилучення іонів металу з розбавлених (до 100мг/л) багатокомпонентних розчинів в безперервному прямоточному режимі. Це завдання вирішується шляхом використання іонообмінного наповнювача з оптимізованими поглинальними властивостями в камері знесолення і встановленням умов його оптимального застосування в процесі очищення ні-

кельвмісного розчину низької концентрації (до 1моль/м³). Особливість способу полягає в тому, що при попусканні в безперервному режимі через камеру знесолення розбавленого розчину, іони Ni (II) селективно поглинаються іонообмінними частками неорганічного іоніту на основі гідрофосфату цирконію в присутності інших двозарядних іонів металів (наприклад, іонів жорсткості) і не виходять за межі іонообмінного фронту, а при одночасному накладанні електричного струму поглинуті іони мігрують до камери концентрування. Цим забезпечується зростання електропровідності в комірі, підвищення ступеня вилучення та швидкості переносу іонів до камери концентрування, а також продуктивності очищення з одночасним зменшенням енерговитрат.

Запропонований спосіб очищення методом електроіонізації (ЕДІ) відрізняється тим, що використано іонообмінний наповнювач камери знесолення, в якості якого запропоновано суміш селективного високогідратованого неорганічного іоніту на основі гідрофосфату цирконію та сильноокислотного сульфокатіоніту з низьким вмістом зшиваючого агента. Застосування селективного неорганічного іоніту в ЕДІ апаратах потребує контролю кислотності середовища, що забезпечується наявністю в іонообмінній суміші сильноокислотного катіоніту, завдяки якому підтримується кислотний баланс та висока швидкість переносу іонів в камері знесолення, зменшується осадоутворення продуктів гідролізу. Характеристики іонітів наведені в Таблиці 1.

Таблиця 1

Фізико-хімічні характеристики іонообмінних матеріалів (ІОМ)

Іонообмінний матеріал	pK	Розмір гранул, мм	Вологість, %	Функціональні групи	Повна обмінна ємність, моль/м ³	Коефіцієнт дифузії іонів Ni (II), D _i * 10 ⁻¹¹ , м ² /с
Сильно-кислотний сульфокатіоніт	1,2	0,3	75	-SO ₃ H	600	2,42
Гідрофосфат цирконію	2,5 4,6	0,6	85	-H ₂ PO ₄ ⁻ -HPO ₄ ²⁻	1150	4,17

В ході процесу на поверхні іонообмінної мембрани з боку анодної камери та на аноді відбувається електроліз води, при якому генеруються протони, здатні вступати в реакцію іонного обміну з поглинутими іонами Ni (II). Це призводить до регенерації іоніту та дає можливість проводити процес безперервно.

Запропонований спосіб очищення розведених розчинів має такі переваги щодо прототипу: сумісне застосування іонообмінних матеріалів різної природи дозволяє в прямоточному режимі селективно видалити з багатокомпонентних розбавлених розчинів іони Ni (II) (концентрація 0,2-1моль/м³), підвищує електропровідність та перенос іонів до камери концентрування, зменшує дифузійні обмеження завдяки поглинанню іонів іонообмінними часточками, реалізація очищення в прямоточного режиму дає можливість зменшити об'єми вторинних токсичних розчинів, підвищує

продуктивність, при якій вихід за струмом є максимально наближеним до теоретично можливого.

Приклади, що ілюструють корисну модель

Спосіб реалізовано в електроіонізаційному апараті висотою 160мм (Фіг.), який складається з трьох камер (1, 2, 3), відокремлених одна від одної гомогенними катіонообмінними мембранами Nafion-117 (4). Ефективна площа мембран складає 24см². В центральному відділенні (1 - камера знесолування) розміщено суміш іонообмінників з товщиною шару 1см. За допомогою перистальтичних насосів (5) в катодній камері циркулює розчин 1М HCl (6), а в анодній - 2М H₂SO₄ (7).

Для процесу ЕДІ очищення використано модельний розчин, що містив: Ni (II) - 0,2-0,5моль/м³, Ca (II) - 1,1моль/м³, Mg (II) - 0,5моль/м³. Швидкість прокачування розчину - 0,01-0,1л/хв. Приклади реалізації способу приведені в Таблиці 2. Використовування ІОМ в камері знесолення підвищує

ступінь очищення розчину, а збільшення фракції селективного неорганічного іоніту значно збільшує селективність видалення іонів Ni (II) в порівнянні з

іонами Ca (II) (зростання значення C_{Ca}/C_{Ni} в діалізаті по відношенню до вихідного розчину).

Таблиця 2

Показники ЕДІ очищення розбавлених багатокомпонентних розчинів

Сульфокатіоніт : неорг. катіоніт	i, А/м ²	E, В	Концентрація, мг/л			Ступінь очищення, %	C_{Ca}/C_{Ni}	
			Вихідна	Концентрат	Діалізат		Вихідне	Діалізат
Без ІОМ	33	12	12	120	11,4	5	5	5,3
1:0	36	5	58	1120	56	12	1	1,2
0:1	20	8	40	250	12,0	65	1,5	3,2
1:1	33	6	15	702	2,3	82	4,4	5,9
1:2	33	9	15	640	4,5	70	4,5	7,8

Позначення в Таблиці: i - густина струму, C_{Ca}/C_{Ni} - співвідношення концентрацій іонів Ca(II) та Ni(II) в розчині.

Встановлені оптимальні умови прямооточного вилучення токсичних іонів Ni(II) з розбавлених багатокомпонентних розчинів, при яких концентрація

цих іонів в діалізаті не перевищує значень гранично допустимих концентрацій. Основні показники процесу наведені в Таблиці 3.

Таблиця 3

ЕДІ вилучення іонів Ni (II) з багатокомпонентних розчинів в оптимізованих умовах

E, В	i, А/м ²	N _{Ni} , моль/м ² с	Концентрація іонів Ni(II), мг/л		ВТ _{реальн} /ВТ _{ма}	W, Вт ч / л	Ступінь вилучення, %
			концентрат	діалізат			
5	25	$4,89 \cdot 10^{-6}$	35	0,55	0,83	0,50	95
6	36	$6,04 \cdot 10^{-6}$	65	0,30	0,80	0,88	98
7	47	$1,01 \cdot 10^{-5}$	110	0,11	0,83	1,33	99
8	58	$1,02 \cdot 10^{-5}$	150	0,12	0,98	1,87	99

Позначення в Таблиці: N_{Ni} - потік іонів Ni(II) в католіт, ВТ_{реальн}/ВТ_{ма} - відношення реального виходу за струмом до максимально можливого, W - енерговитрати.

Застосування змішаного шару іонітів збільшує в 3 рази потік іонів нікелю (II) в катодну камеру, а також підвищує ступінь вилучення іонів з розчину в порівнянні з електродіалізом. Запропонований спосіб може знайти застосування для вилучення зі розчинів промивних вод іонів нікелю (II) як індивідуально, так і в якості складового модуля систем переробки стоків. Спосіб відрізняється простотою та дозволяє здійснити очищення розведених розчинів до рівня ГДК в безперервному, прямооточно-мурежимі.

Джерела інформації:

1. Лебедев К. Б., Антонов В. Н., Озеров А. И. Очистка и контроль сточных вод предприятий цветной металлургии. - М: Металлургия, 1983, с.191.

2. Пат. 7267777 США МКИ C02F 1/62 C02F 101/20 Method for the removal of contaminant metal. Pavel Koren, Igal Raz, Robert Asimov, Rami Noach,

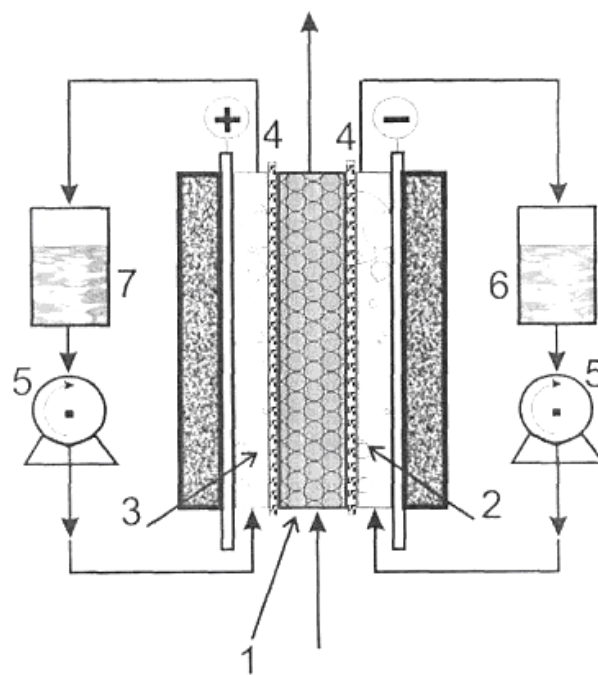
Irena Trounkovsky (Veracon Metal Ltd). - Заявл. 11.06.2003; Опубл. 11.09.2007. - 10с.

3. Гребенюк В. Д. Мазо А. А. Обессоливание воды ионитами. М Химия, 1980, 481с.

4. Пат. 4652352 США МКИ C01G 53/00 (20060101); C25C 001/00 Process and apparatus for recovering metals from dilute solutions. Saieva; Carl J. (Ozone Park, NY). - Заявл. 04.11.1985; Опубл. 24.03.1887. - 11с.

5. Пат. 4882018 США, МПК C25C 1/00 Electrolytic demetallization of dilute solution using ion exchange resins. Richard P. Tison (USA), General Motors Corporation. - №4882018; Заявл. 5.04.1988; Опубл. 21.11.1989. - 8с.

6. Пат. 3766049 США, МКИ B01d 013/02 Recovery of metal from rinse solutions Smith; Jack D. (Boston, MA). - Заявл. 26.08.1971; Опубл. 16.10.1973. - 5с.



Фіг.