

УДК 628

Корчик Н. М., к.т.н., доцент (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне)

ХІМІЧНІ (РЕАКТОРНІ) ПРОЦЕСИ ОЧИЩЕННЯ КИСЛИХ ВІДПРАЦЬОВАНИХ РОЗЧИНІВ ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА ВІД ОПЕРАЦІЙ ПОКРИТЬ

У статті представлено результати досліджень кислих відпрацьованих розчинів від операцій покриття гальванічного виробництва. Встановлено, що в процесі хімічного осадження більш енергетично вигідним є виділення йонів купруму зі стічних вод гальванічного виробництва при концентрації не менше ніж 0,012 моль/л.

Ключові слова: відпрацьовані розчини, операції покриття, хімічне осадження, концентрація, витрата реагентів.

В даний час накопичено великий експериментальний матеріал, в тому числі в області технології, по вивченню властивостей концентрованих водних систем. Однак, виникають важливі проблеми в інтерпретації отриманих результатів, у зв'язку з відсутністю достатніх кількісних узагальнень. Відсутність єдиної теоретичної бази, яка включає елементи фізико-хімічного підходу, не дозволяє зіставити властивості водних систем, в особливості, які представляють інтерес для технологічної практики. Проблема суттєво ускладнюється зі специфікою природи розчинів, в тому числі водних систем, різної концентрації. Експериментатори [1, 2] повинні використовувати спрощені модельні уявлення, які не враховують ряд важливих факторів, в тому числі хімічної природи окремих компонентів системи і можливість їх взаємодії. В той же час кількісний підхід обмежується розглядом розведених водних систем і основних положень електростатики. В області високих концентрацій дослідники базуються на розвитку вчення Д.М. Менделєєва зіставляючи властивості розчинів з використанням елементів термодинамики, електростатики, приближеної квантової механіки у співвідношенні з Періодичним законом [3]. Однак, сучасний рівень розвитку дозволяє встановити тільки ряд напівемпіричних правил, які дозволяють охарактеризувати особливості структури водних розчинів як систем, або в ряді випадків надати їх напівкількісну характеристику. Розвиток в даному напрямку пов'язаний з встановленням однозначних структурних вимірювань з врахуванням взаємодії компонентів. При

цьому розуміють, що кількісний підхід визначається концентрацією, природою компонентів і температурою. Важливо відмітити, що структура водної системи визначає її енергію, швидкості процесів і стан рівноваги.

В зв'язку з цим класифікація кислих відпрацьованих технологічних розчинів (ВТР), які належать до концентрованих водних систем з врахуванням їх якісного і кількісного складу, особливості їх структури для визначення застосування методів їх обробітку з метою регенерації, утилізації і знешкодження є актуальною проблемою.

Відомо, що природа катіонів металу, його геометричний розмір та форма впливають на структуру та властивості водної системи в цілому. В наслідок цього кислі металовмісні ВТР від операцій купрумуння, хромування, нікелювання з врахуванням структури водної системи поділяють на групи:

1) з концентрацією основних компонентів до межі повної гідратації (МПГ) та МПГ з домінуючим ефектом енергетичної та координаційної дегідратації йонів, стан системи є термодинамічний нестійкий; характер зв'язку катіону з водою є ковалентним, катіони (м'які) характеризуються помірним йонним потенціалом; у водному середовищі гідролізуються так, що при нейтралізації лужним реагентом утворюються нерозчинні гідроксосполуки. При цьому витрата реагенту відповідає вмісту кислоти;

2) з концентрацією основних компонентів до МПГ, для яких основним є оксианіон перехідного металу, в тому числі $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, для яких характерним є ефект утворення поліядерних комплексних сполук.

Якщо для першої групи кислих ВТР комплексні схеми обробки включають електрохімічні, хімічні процеси осадження металу з метою регенерації та знешкодження, для другої, в основному, базуються на хімічних процесах для відновлення та вилучення металів (наприклад, хрому) та електрохімічних для розділення компонентів з метою регенерації [4].

Відомо, що для кислих ВТР купрумуння існують найбільш ефективні технології знешкодження з використанням реагентів, які забезпечують умови наступного їх скиду в каналізацію. Таким чином, являють собою певний інтерес дослідження процесів перетворення компонентів ВТР від операцій купрумуння під дією реагентів, в тому числі лужних.

Так, для ВТР від операцій купрумуння, які можна віднести до розведених та помірно концентрованих, вид взаємодії між компонентами водних систем, в основному, є електростатичним. В області концентрацій від «зони Дебая» для ВТР від операцій покрить до насичення

явища, які супроводжуються утворенням водних систем, можуть бути охарактеризовані кількісно тільки за допомогою формальних положень термодинаміки, висновки яких не розкривають механізму і специфіки перетворення. При цьому експериментальний матеріал аналізується на основі уявлень про гідратацію йонів та їх дію на структуру води та систему в цілому.

Для водних систем, що відповідають складу ВТР, є характерним утворення асоціатів з гідратованих йонів: йонні пари, трійники та зміна її структури. Залежно від типів йонів, характеру гідратації (позитивна гідратація, негативна гідратація), загальний знак зміни ентропії, пов'язаний з структурними змінами водної системи, залежить від впливу переважаючих ефектів (стабілізація або руйнування).

Таким чином, результатом перетворення йону в нерозчинну форму (осад) може бути посилення неупорядкованості води, яке обумовлює сумарне підвищення термодинамічної стійкості системи, не дивлячись на те, що утворення осаду веде до її зменшення.

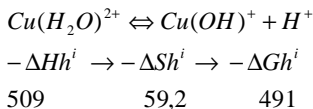
Так, для водних систем ВТР матового, блискучого купрумуння (сумарна кількість молей $\leq 1,8$) слід визначити, що поряд з ефектом поляризуючої дії поля катіона на молекули води, існує додаткова взаємодія між йонами Купруму та водою. При цьому [5] дипольний момент молекул гідратної води росте не тільки за рахунок електростатичної, але також внаслідок ковалентної взаємодії між йонами металу та водою. Загальні зміни в структурі водної системи можливо охарактеризувати наступним чином:

- катіон втрачає частину заряду;
- ОН група молекули води має підвищену донорську здатність;
- гідролізний протон фіксується у водних зв'язках аніонів (оксоаніонів) або здійснюють тунельний перехід через водневі зв'язки з утворенням йонів типу H_5O_2^+ .

При цьому вказується [5], що при наявності йонів перехідних металів водневий зв'язок гідратної води з аніонами є сильнішим, в порівнянні з активними металами, що є характерним для ВТР.

В цілому, структуру водної системи можна охарактеризувати особливостями, що відповідають подальшій гідратації (МПП), тобто межею подальшої гідратації. При цьому структура води в області ближньої і дальшої гідратації не змінюється [3].

Гідратований йон Купруму має тетрагональну структуру та характеризується наступними термодинамічними параметрами



ВТР купрумівання вміщує 100% йонів з позитивним типом гідратації, які належать до 1-го типу електролітів за характером ізотерми $\Delta Hm = f(m)$ (екзотермічність гідратації безперервно зменшується в міру збільшення концентрації) [3].

Таким чином, гідратація призводить до зміни природи часточок, що реагують і утворенню певного середовища, в якому протікають хімічні процеси перетворення і фізичні – структуроутворення осаду та його відділення.

Слід вважати, що визначальним в процесах структуроутворення лужної системи ($C_{\text{Cu}+2} = 1-10\text{г/л}$) є:

- посилення координаційних ефектів (впорядкування структури);
- утворення ковалентного зв'язку визначаючого (при вилучені) катіона з молекулами гідратної води.

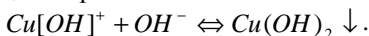
Подальше додавання до ВТР лужного реагенту (10-20% розчину NaOH) повинно призводити до зникнення структури води в області подальшої гідратації. При цьому сумарне число молів може збільшитись від 1,8 до 4 моль/л.

Додавання лужного реагенту супроводжується хімічними взаємодіями з компонентами водної системи, які можна описати як:

- гомогенні реакції переносу протона



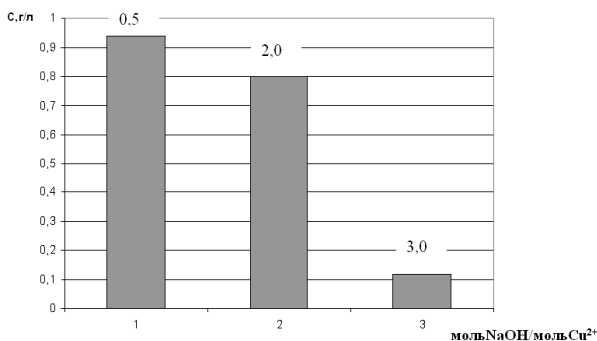
- гетерогенні реакції з переносом важких елементів



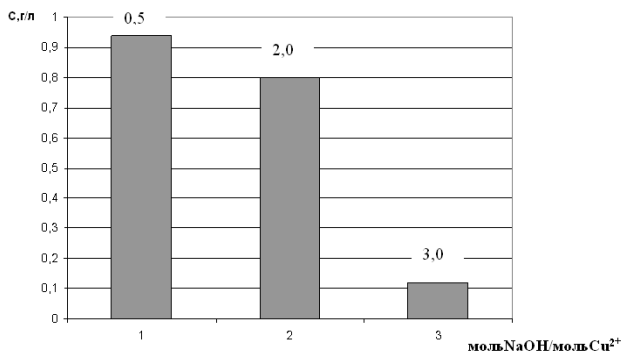
Таким чином, слід передбачати, що в результаті структурних змін для даного типу ВТР з підвищенням концентрації купруму знижується загальна витрата лужного реагенту, який, в основному, витрачається на нейтралізацію кислоти, а не на осадження йону купруму.

На основі проведених досліджень кислотно-основої рівноваги ВТР купрумівання та аналізу кривих титрування встановлена залежність витрати реагенту 10-20% розчину NaOH залежно від концентрації Cu^{2+} в процесі обробки.

З даних, що наведені в табл. 1, витікає, що витрата лужного реагенту змінюється від 15-20% до 130-150% в порівнянні зі стехіометричним розрахунками, що відповідає початковим концентраціям купруму від 8,5 до 0,02г/л відповідно.



а).



б).

Рисунок. Залежність витрати реагенту NaOH необхідної для осаду Cu^{+2} в формі гідроксиду:

а) початкова концентрація $\text{Cu}^{+2} = 10\text{г/л}$,

б) початкова концентрація $\text{Cu}^{+2} = 1\text{г/л}$

Таблиця 1

Витрати лужного реагенту (10-20% NaOH)
для вилучення йонів купруму з ВТР

Концентрація йонів Купруму, г/л	8,5-1,0	0,7-0,5	0,07-0,02
Витрата реагенту, % від стехіометрії	15-20	100	130-150

Слід відмітити, що в процесі обробки загальна концентрація йонів збільшується на 58% і відповідає діапазону близькому до МПГ. При цьому слід вважати, наявність ефекту координаційної дегідратації. Вміст йонів-руйнівників структури води збільшується та в кінці обробки складає 77% від загальної кількості молів речовин, які складають

водну систему. Таким чином, фактично результатом подібного переходу є посилення невпорядкованості розчинника, яка обумовлює сумарне підвищення ентропії системи, не дивлячись на те, що утворення осаду веде до її зменшення.

Для пояснення можливостей здійснення реакції для вилучення йонів з ВТР, проведено термодинамічний аналіз цього процесу на підставі експериментальних визначених констант рівноваги (добутків розчинності) при 2-ох температурах. До добутку розчинності прикладаємо термодинамічні залежності, що і до звичайних констант рівноваги.

Нехай при температурі T_1 і T_2 добуток розчинності відповідно дорівнює PP_1 і PP_2 .

Тоді складаємо і вирішуємо систему двох рівнянь

$$\begin{cases} \Delta G_{раств,1}^0 = -RT_1 \ln PP_1 = \Delta H_{раств}^0 - T_1 \Delta S_{раств}^0, \\ \Delta G_{раств,2}^0 = -RT_2 \ln PP_2 = -T_2 \Delta H_{раств}^0 - T_2 \Delta S_{раств}^0. \end{cases}$$

Отримані розрахунки наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Результати досліджень термодинамічних характеристик реакції вилучення йонів металів з ВТР

Тип ВТР	Результати досліджень									
	Термодинамічні характеристики, Дж/моль			Вміст йонів, %		Сл, моль/л	Ск, моль/л	Т, С ⁰	рН	ДР
	ΔS	ΔG	ΔH	Позитивної гідратації	Негативної гідратації					
Купрумування (1)	-430	64564	-66063	94	6	0,16	0,09	306	4	$9,4 \cdot 10^{-12}$
		57681		94	6	0,16	0,07	290	3,76	$7,5 \cdot 10^{-12}$
Купрумування (2)	+72	51732	+73546	44	56	0,09	$3 \cdot 10^{-5}$	303	10,6	$3 \cdot 10^{-6}$
		52520				0,07	10^{-4}	292	9,6	10^{-5}

Позитивний знак зміни ентропії вказує, що ступінь хаотичності збільшується, що відповідає збільшенню йонів, що руйнує структуру води на 50%. При цьому зміна на 200% ентропії відповідає позитивному значенню і зміна (на 20%) енергії Гіббса – негативному.

Таким чином, ґрунтуючись на результатах дослідження можливо стверджувати, що більш енергетично вигідним є вилучення йонів купруму при концентрації не менше ніж 0,012 моль/л. Оптимальний діапазон концентрації йонів купруму для їх вилучення відповідає меншим витратам реагенту, що можливо пояснити з точки зору структури системи, а саме, як посилення координаційних ефектів, які можливо розглядати, як зародки нової фази. Таким чином, фактично, утворення осаду є результатом зниження енергії Гіббса в системі, що зумовлена як зміною характеру та міцності хімічних зв'язків, так і збільшенням неупорядкованості при злитті двох водних розчинів (водних систем), які вміщують гідратовані йони.

1. Корчик Н. М. Математическое моделирование системы очистки сточных вод в химическом реакторе периодического действия / Н. М. Корчик, С. В. Белікова, О. В. Швець // Математические методы в технике и технологиях ММТТ-25 : XXV-ая междунар. науч.-техн. конф, 2012г. : тезисы докл. том 4. – Саратов 2012. – С. 191-192. **2.** Яцков М. В. Математичне моделювання процесу очищення хромовісних стічних вод гальванічного виробництва / М. В. Яцков, Н. М. Корчик, С. В. Белікова // Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і сталий розвиток : II-га міжнар. науково-практ. конф. 2010 р. – Київ, 2010. – С. 39-40. **3.** Мищенко К. П. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов / К. П. Мищенко, Г. М. Полторацкий // Химия. – 1976. – 328 с. **4.** Зубченко В. Л. Гибкие автоматизированные гальванические линии : справочник / В. Л. Зубченко, В. И. Захаров, В. М. Рогов. – М. : Машиностроение, 1989. – 672 с. **5.** Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие / Г. Цундель. – М. : Мир, 1972. – 410 с.

Рецензент: к.х.н., с.н.с. Яцков М. В. (НУВГП)

Korchyk N. M., Candidate of Engineering, Associate Professor
(National University of Water Management and Nature Resources Use,
Rivne)

THE CHEMICAL (REACTOR) PROCESS OF CLEANING SPENT SOLUTIONS OF GALVANIC PRODUCTION FROM THE COATING OPERATIONS

The article presents the results of studies of acidic waste solutions from operations of coatings galvanic production. It is found that in the process of chemical precipitation it is more energetically favorable to remove copper ions from wastewater galvanic production at a concentration of at least 0.012 mol/l.

Keywords: spent solutions, coating operation, chemical precipitation, concentration, reagent consumption.

Корчик Н. М., к.т.н., доцент (Национальный университет водного хозяйства и природопользования, г. Ровно)

ХИМИЧЕСКИЕ (РЕАКТОРНЫЕ) ПРОЦЕССЫ ОЧИСТКИ КИСЛЫХ ОТРАБОТАННЫХ РАСТВОРОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ОТ ОПЕРАЦИЙ ПОКРЫТИЙ

В статье представлены результаты исследований кислых отработанных растворов от операций покрытий гальванического производства. Установлено, что в процессе химического осаждения более энергетически выгодным является извлечение ионов меди из сточных вод гальванического производства при концентрации не менее 0,012 моль/л.

Ключевые слова: отработанные растворы, операции покрытий, химическое осаждение, концентрация, расход реагентов.