

УДК 628.387

Яцков М. В., к.т.н., с.н.с., Корчик Н. М., к.т.н., доцент
(Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне), **Белікова С. В., викладач** (Технічний коледж Національного університету водного господарства та природокористування, м. Рівне)

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСУ ЙОННОГО ОБМІНУ В КОМБІНОВАНИХ СИСТЕМАХ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА

У статті розглянуто фізико-хімічні особливості процесу йонного обміну та представлені результати проведених досліджень і розрахунків щодо очищення стічних вод гальванічного виробництва при різних способах використання процесу йонного обміну як елементу комбінованої системи очищення.

Ключеві слова: йонний обмін, стічна вода гальванічного виробництва, система йон-розчин, комбінована система очищення, головна та побічна підсистема.

Процес йонного обміну знайшов широке практичне застосування у системах очищення стічних вод та водопідготовки, а саме: пом'якшення, знесолення, корекції хімічного складу води, вилучення токсичних та цінних компонентів з природних та промислових стічних вод.

Зважаючи на різноманітність хімічних властивостей домішок стічних вод гальванічного виробництва як органічного, так і неорганічного походження, важливого значення набуває специфічна хімічна взаємодія йонів, що обмінюються з йонітами (утворення комплексних функціональних груп, слабкоіонізованих форм йонітів).

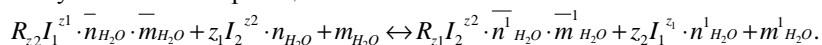
Тому необхідно розглянути фізико-хімічні особливості йонного обміну в комбінованих системах очищення стічних вод гальванічного виробництва, що дозволить різко підвищити ефективність йонного обміну, забезпечити глибоке очищення води та скоротити до стехіометричних витрати регенераційних розчинів.

У зв'язку з тим, що йонний обмін є найбільш екологічно небезпечною технологією для глибокого очищення води, обґрунтування його застосування як елементу комбінованих систем очищення потребує

попередніх досліджень, що в даний час є необхідним через різке загострення екологічної ситуації.

Техніко-економічний розрахунок показує [1], що використання йонітів в технології очищення стічних вод при концентрації електролітів вище за 150-200 мг-екв/л – не раціонально. З урахуванням цього було рекомендовано технологію йонообмінної сорбції для водних розчинів електролітів з концентрацією, що не перевищує 0,1 М.

Рівновага розподілення в таких системах протікає у відповідності з наступною схемою реакції



Дане рівняння відображає одночасне протікання в йонообмінній системі двох взаємозв'язаних процесів – обміну йонів між фазами і переносу розчинника, та може бути записано у вигляді наступних двох рівнянь

$$\frac{1}{z_1} \bar{I}_1^{z_1} + \frac{1}{z_2} I_2^{z_2} \leftrightarrow \frac{1}{z_1} I_1^{z_1} + \frac{1}{z_2} \bar{I}_2^{z_2},$$

$$H_2O \leftrightarrow \bar{H}_2O.$$

Кінцевий результат рівноважного розподілу в таких системах є наслідком донановського розподілу компонентів і хімічної реакції йонного обміну.

Використання закону дії мас для описання йонообмінних процесів не можна вважати достатньо обґрунтованим. Це пов'язано, перш за все, з тим, що не існує ідеальних експериментальних методів визначення коефіцієнта активності компонентів фази йоніту, і відповідно, достовірність закону дії мас експериментально не може бути доведена. Відсутність такої можливості породжує ряд питань при безумовній справедливості рівнянь закону. Вони стосуються, перш за все, методів представлення йонообмінних процесів, вибору компонентів йоніту, розрахунку термодинамічних функцій.

Це можна пояснити структурними змінами в системі „йоніт – розчин”, оскільки відомо [2], що очищення стічних вод починається з катіонного обміну катіоннообмінника з сульфогрупою. Сульфогрупа в даному випадку є йоогенною групою і має найбільшу спорідненість до багатозарядних йонів, які є основними домішками стічних вод гальванічних виробництв. Як вказується в роботі [3], це є наслідком таких процесів:

- сильної електростатичної взаємодії багатозарядних протийонів з фіксованими йонами;
- зміцнення водневих зв'язків між молекулами гідратної води;
- зміцнення зв'язків з протийонами та фіксованими йонами.

Повна регенерація катіоніту потребує 2,5 кратного надлишку кислоти, а для десорбції двохзарядних йонів з катіоніту потрібно забезпечити ще більший надлишок кислот. В результаті в стічних водах катіоннообмінних фільтрів після регенерації містяться, поряд з солями купруму, нікелю, кальцію тощо, значний надлишок кислот. Це обмежує застосування елюатів (регенераційних розчинів) для їх утилізації.

Процес аніонного обміну проводять послідовно спочатку на низькоосновних, а далі на високоосновних аніонообмінниках. Необхідність використання низькоосновних аніонообмінників пов'язана з їх легкою регенераційною здатністю (витрати луку на регенерацію у 1,2-1,5 кратні від стехіометричних), але низькоосновні аніонообмінники практично не сорбують слабкі кислоти. Важливо, що високоосновні аніонообмінники функціонують практично в будь-якому інтервалі рН. В той же час високоосновні аніонообмінники значно важче регенерувати (затрати реагентів у 5-10 кратні порівняно з стехіометричними).

Крім того, вказується [4], що знесолена вода йонним обміном не може бути добута без попереднього очищення від органічних речовин. В зазначених дослідженнях був проведений якісний аналіз органічних речовин (таблиця), що присутні в стічних водах гальванічного виробництва.

Для стічних вод гальванічного виробництва представляється важливим врахувати те, що органічні речовини утворюють комплексні сполуки з металом, що виділяється, і переводять його гідратовані йони в комплексні йони. В результаті комплексоутворення невизначена частина йонів металів буде присутня у формі складного йону $MeAxz-n$, що значно ускладнює процес очищення стічних вод гальванічного виробництва йонним обміном.

Провівши аналіз якості стічних вод гальванічного виробництва на основі технічних завдань ряду об'єктів впродовж 1984-2010 років (рис. 1), виявили, що в даний час спостерігається збільшення рівня мінералізації стічних вод, в той час, коли їх об'єм значно скорочується. Тому актуально розглядати комбіновані системи періодичної або напівперіодичної дії, в яких здійснюється комплексне очищення з блоком глибокого доочищення, з метою повторного використання промислових вод в технологічних схемах виробництва.

В промислових умовах проведенні дослідження систем очищення стічних вод гальванічного виробництва, а саме: блоку глибокого очищення (йонного обміну), коли він виступає як головна підсистема (рис. 2) і як допоміжна підсистема (рис. 3).

Таблиця

Органічні сполуки, які входять до складу стічних вод
гальванічного виробництва

№ з/п	Органічні речовини	Похідні органічних речовин			
		Назва	Токсичність	Розчинність	Область використання
	Спирти	- 1,4 бутандіолу	+	+	ніколювання
		- гліцерин	-	+	цинкування
		- метанол	+	+	хроматування
		- трис (бета-циан етокси) пропан	+	+	ніколювання
		- етіленгліколь	-	+	кадмування
		- моноетаноламін	-	+	купрумвання
		- триетаноламін	-	+	підготовка до покриття
2.	Карбонові кислоти	- лимонна	-	+	купрумвання
		- сульфосаліцилова	-	+	ніколювання
		- фталімід	-	+	ніколювання
		- кальцій мураши-нокислий	-	+	купрумвання
		- саліцилова	-	+	купрумвання
		- ацетатна	-	+	заклучне оброблення
3.	Складні ефіри	- амоній ацетат	+	+	ніколювання
		- барій ацетат	-	+	хроматування
		- натрій ацетат	+	+	луження
4.	Пероксидні сполуки	- пара –амінобензолсульфамід	-	+	ніколювання
		- сахарин	-	+	ніколювання
		- ацетонітрил	+	+	хроматування

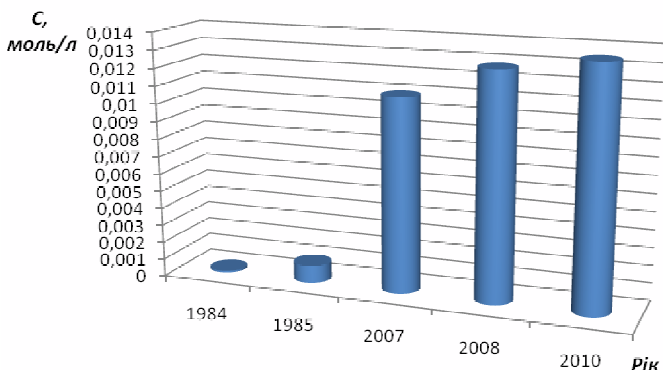


Рис. 1. Зміна концентрації забруднюючих речовин стічних вод гальванічного виробництва впродовж 1984-2010 років

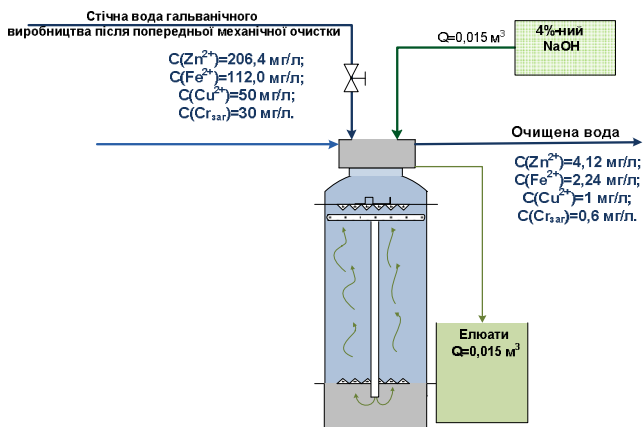


Рис. 2. Схема очищення стічних вод гальванічного виробництва з використанням блоку їх глибокого очищення (іонообмінні фільтри) без попереднього очищення. Блок іонного обміну виступає як головна підсистема очищення

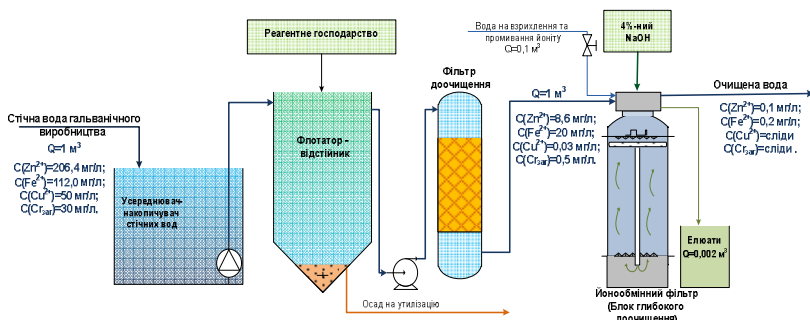


Рис. 3. Схема очищення стічних вод гальванічного виробництва з використанням блоку глибокого очищення (іонообмінні фільтри) з попереднім фізико-хімічним очищенням. Блок йонного обміну виступає як побічна підсистема очищення

Одночасно, були проведенні стехіометричні розрахунки утворення елюатів при регенерації іонообмінних фільтрів, для основних катіонів, які містяться в стічних водах гальванічного виробництва (рис. 4).

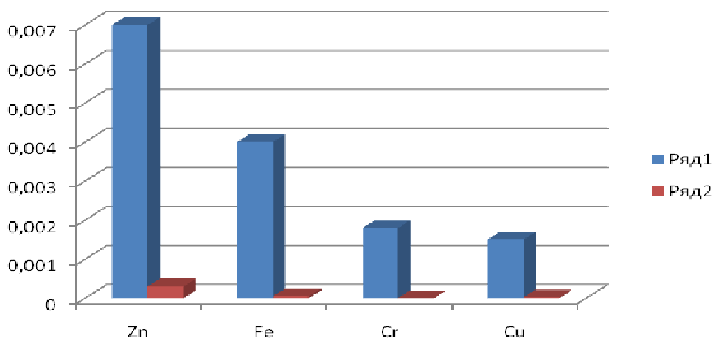


Рис. 4. Порівняльна гістограма утворення елюатів:

Ряд 1 – очищення стічних вод гальванічного виробництва ;
Ряд 2 – при очищенні стічних вод гальванічного виробництва на блоці йонного обміну з попереднім очищенням (фізико-хімічним методом)

З досліджень слідує, що при використанні процесу йонного обміну як головної підсистеми час фільтроциклу менший у 10 разів, а кількість утворених в результаті регенерації елюатів більший у 7 разів, в порівнянні з системою, де йонний обмін виступає як побічна підсистема.

Таким чином:

- йонообмінні технології очищення стічних вод гальванічного виробництва від йонів металів потребують надлишку реагентів в порівнянні зі стехіометричними розрахунками, що призводить до утворення великого об'єму елюатів (кислот, лугів);

- стічні води гальванічного виробництва вміщують широкий спектр органічних речовин, що є причиною обмеження застосування йонообмінної технології для їх очищення;

- застосування йонного обміну як побічної підсистеми в комбінованих системах очищення стічних вод гальванічного виробництва дозволяє значно зменшити об'єм елюатів.

1. Нестер А. А. Стічні води підприємств та їх очищення / А. А. Нестер, Н. М. Корчик, Б. А. Баран. – Хмельницький : ХНУ, 2008.
2. Аширов А. В. Йонообмінна очистка стічних вод, розчинів та газів / А. В. Аширов. – Л. : Хімія, 1983. – 295 с.
3. Шапошник В. А. Екологічні аспекти глибокого очищення води / В. А. Шапошник, А. А. Мазо, П. Фрелих // Російська академія наук. Успехи хімії. – 1991. – Т. 60, № 11. – С. 2469-2483.
4. Запольський А. К. Комплексна переробка стічних вод гальванічного виробництва / А. К. Запольський, В. В. Образцов. – К. : Техніка, 1989. – 199 с.

Рецензент: к.х.н., доцент Буденкова Н. М. (НУВГП)

Yatskov M. V., Candidate of Engineering, Senior Research Fellow, Korchyk N. M., Candidate of Engineering, Associate Professor (National University of Water Management and Nature Resources Use, Rivne), **Belikova S. V., Lecturer** (Technical College of the National University of Water Management and Nature Resources Use, Rivne)

PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE PROCESS OF ION EXCHANGE IN THE COMBINED WASTEWATER TREATMENT SYSTEMS OF GALVANIC PRODUCTION

The article considers the physical and chemical characteristics of the process of ion exchange and the results of the studies and calculations concerning wastewater galvanic production at different ways of using the process of ion exchange as part of combination treatment systems. Keywords: ion exchange, wastewater of galvanic production, system ion-solution, combined wastewater treatment systems, the main and

side subsystem.

Яцков М. В., к.т.н., с.н.с., Корчик Н. М., к.т.н., доцент
(Национальный университет водного хозяйства и природопользования, г. Ровно), **Беликова С. В., преподаватель** (Технический колледж Национального университета водного хозяйства и природопользования, г. Ровно)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ИОННОГО ОБМЕНА В КОМБИНИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

В статье рассмотрены физико-химические особенности процесса ионного обмена и представлены результаты проведенных исследований, а также расчетов очистки сточных вод гальванического производства при различных способах использования процесса ионного обмена как элемента в комбинированной системе очистки. Ключевые слова: ионный обмен, сточная вода гальванического производства, система ион-раствор, комбинированная система очистки, главная и побочная подсистема.