

УДК 628.387

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

КІНЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ЙОННОГО ОБМІНУ В СИСТЕМІ “ЙОНІТ-РОЗЧИН” ПРИ ОЧИЩЕННІ СТІЧНИХ ВОД ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА

В роботі проведенні кінетичні дослідження процесу йонного обміну в системі “йоніт – стічна вода гальванічного виробництва” з метою його обґрунтування як елементу комбінованої системи.

Ключові слова: йонний обмін, гальванічне виробництво, стічна вода.

За останні п'ять років якісний та кількісний склад стічних вод гальванічного виробництва значно змінився [1-3], а саме: концентрації забруднюючих речовин за окремими компонентами збільшились у 5÷65 разів, а якісний склад характеризується значним вмістом органічних речовин (карбонових кислот, складних ефірів, пероксидних з'єднань, спиртів тощо), ряд з яких мають високу токсичність та погіршують ступінь вилучення металів за рахунок здатності до утворення металоорганоконплексів.

У зв'язку зі збільшенням концентрації стічних вод гальванічного виробництва усі форми координаційних взаємодій посилюються, тому при очищенні концентрованих стічних вод необхідно враховувати хімічну природу окремих компонентів, міжкомпонентного впливу йонів на структуру водної системи та модель гідратованого йону – як елементу цієї системи.

Схема, яка враховує дані взаємодії, включає постадійність обробітку та є комбінованою системою, тобто включає періодично діючі локальні цикли для концентрованих стічних вод та безперервно діючі або напівбезперервно діючі системи для слабкоконцентрованих (розведених) стічних вод.

У комбінованій системі стадія доочищення включає обробку попередньо очищених концентрованих стічних вод (реагентними методами) на йонообмінних фільтрах з метою видалення залишкових концен-

трацій йонів розчинних солей та пом'якшення.

Відомо [2], що йонний обмін є найбільш екологічно небезпечною технологією для глибокого очищення води і обґрунтування його застосування потребує попередніх досліджень, що в даний час є необхідним в зв'язку з різким загостренням екологічної ситуації.

Тому актуальним є дослідження процесу йонного обміну в системі "йоніт – стічна вода гальванічного виробництва" з метою отримання інформації про кінетику даного процесу, оскільки це є необхідною умовою для наступного його моделювання в промислових умовах та визначення оптимальних показників для регулювання даним процесом.

Дослідження кінетики та механізму йонного обміну в схемах очищення водних систем проводили у своїх роботах багато авторів [1-6]. Проте, ці дослідження головним чином стосувались процесів пом'якшення природних вод або вилучення катіонів зі стічних вод гальванічних виробництва з метою їх рекуперації (як головна підсистема) або доочищення (як допоміжна підсистема).

Крім того, слід зауважити, що останнім часом на ринку пропонують йоніти нового покоління, властивості яких помітно відрізняються від традиційних. Для здійснення цілеспрямованого вибору йоніту та подальшої оптимізації процесу необхідно мати у своєму розпорядженні значення кінетичних та рівноважних характеристик матеріалів, які використовуються. Для традиційних добре вивчених йонітів ці величини визначенні, тоді як щодо нових матеріалів така інформація у літературі недостатньо вивчена.

З урахуванням фізико-хімічних особливостей йонного обміну, що обумовленні концентрацією забруднень та їх природою, вважаємо необхідним провести кінетичні дослідження для стічних вод гальванічного виробництва з метою доочищення від йонів Ca^{2+} та залишкових концентрацій йонів розчинних солей (йонний обмін розглядається як побічна підсистема).

Мета дослідження: проведення кінетичних досліджень процесу йонного обміну в системі "йоніт – стічна вода гальванічного виробництва" з метою його обґрунтування як елемента комбінованої системи.

На підставі теоретичних досліджень можна стверджувати, що основним визначальним фактором, який дозволяє прогнозувати властивості складної системи типу "йоніт – розчин", є властивості окремих компонентів, що визначаються електронною структурою їх окремих частинок. Тому надалі здатність окремих йонів брати участь в процесах, які відбуваються в йонообмінних системах, буде характеризуватись величиною йонного потенціалу, який характеризує густину заря-

ду йону.

На підставі даних факторів розрізняють три типи взаємодій в системах йонного обміну, а саме взаємодії катіонів з розчинником води, що призводить до її гідратації, а в деяких випадках до гідролізу:

1-ший тип взаємодії додавання лужного реагенту не впливає на катіони з низьким йонним потенціалом. Така поведінка характерна для катіонів Ca^{2+} ;

2-гий тип взаємодії – при додаванні лужного реагенту, кислоти, що утворюються в результаті гідролізу, утворюють нерозчинні гідроксиди. Другий тип характерний м'яким та жорстким катіонам з помірним йонним потенціалом, що не перевищує $\approx 3,00$ (наприклад Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mg^{2+});

3-тій тип взаємодії – характерний катіонам, які при додаванні лужного реагенту гідролізуються утворюючи амфотерні гідроксиди або оксиди. Така поведінка властива жорстким катіонам з йонним потенціалом вище ≈ 5 Наприклад Al^{3+} , Cr^{3+} .

Відомо, що продукти вищевказаних типів взаємодій сорбуються катіонами за різними механізмами. Тому без врахування вищевказаних взаємодій не можливе обґрунтування йонного обміну в системах очисних споруд гальванічного виробництва. Тому надалі були проведенні дослідження кінетики сорбції йонів Ca^{2+} 1-ший тип взаємодії, Zn^{2+} – 2-гий тип взаємодії, Cr^{3+} – 3-тій тип взаємодії, на швидкість сорбції з врахуванням кислотно-основної та окисно-відновної рівноваги в системі “йоніт – стічна вода гальванічного виробництва”.

В результаті проведеного аналізу літературних джерел та результатів експериментальних даних кінетики, механізму вилучення компонентів стічних вод гальванічного виробництва різної природи на йонообмінних смолах з врахуванням рівноваги в системі “йоніт – розчин” та її зовнішніх та внутрішніх характеристик, можна вважати, що:

- застосування йонного обміну для знесолення, тобто вилучення добре розчинних солей, наприклад Ca^{2+} після вапнування, є більш енергетично вигідним процесом ніж вилучення йонів важких металів, що знаходяться в вихідних стічних водах;

- 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 широким спектр органічних речовин, що є причиною обмеження застосування йонообмінної технології для їх очищення;

- на ефективність йонного обміну впливають хімічні реагенти, які

застосовуються для корекції характеру середовища, вилучення окремих компонентів, в тому числі органічного походження (гідроген пероксиду, кальцій гідроксид, натрій гідроксид тощо).

Для знаходження оптимальних умов йонообмінних процесів очищення стічних вод гальванічного виробництва проводили дослідження в динамічній системі за методикою, що наведена у роботі Перлова А.В. [7].

Для регулювання кислотноосновних та окисно-відновних властивостей були застосовані реагенти: гідроген пероксид, кальцій гідроксид, натрій гідроксид.

В якості робочого розчину використовувалась стічна вода цеху гальвановиробництва одного з підприємств України, в якій визначались параметри: рН, Eh, вмісту $\text{Cr}_{\text{заг}}$, Cr^{6+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} .

У таблиці 1 представленні експериментальні дані, що отримані в результаті дослідження швидкості руху розчину, швидкості процесу сорбції йонів йонітом С100Е при температурах 20 °С та 50 °С та швидкості $\omega = 0,4-1,33$ м/год.

В результаті першого етапу лабораторних досліджень було встановлено, що у досліджуваному діапазоні зміни швидкості руху розчину, кінетичні параметри близькі між собою. Мала залежність швидкості обміну від швидкості руху розчину та збільшення сорбції при підвищенні температури є характерним для кінетичної області гетерогенного процесу.

Далі у роботі для обґрунтування йонообмінних процесів очищення стічних вод гальванічного виробництва як елемента комбінованої системи була проведена серія досліджень з метою визначення енергії активації хімічної стадії процесу.

Для оцінки енергії активації використовували перетворене рівняння Арреніуса [1]:

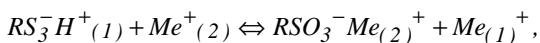
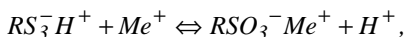
$$E_x = \frac{R \cdot \ln(X_2 / X_1)}{(1/T_1) - (1/T_2)}$$

В якості X підставляли величину A або B (константи, значення яких визначали за методом найменших квадратів), індекси 1 та 2 відповідають більш низькій та підвищеній температурі. Результати обрахунків представлені у таблиці.

При обговоренні отриманих результатів враховували як внутрішні (характер електростатичної взаємодії йонів та протийонів, специфічність хімічної взаємодії), так і зовнішні параметри (рН та Eh).

Можна вважати, що вилучення йонів Кальцію відбувається за рахунок йонного обміну між сильноіонізованим катіонітом та сильним електролітом без побічних реакцій, що характеризується найменшим

значенням енергії активації ($E_x = -1014,1$).



Це пояснюється тим, що йон Кальцію належить до катіонів, для яких гідроліз відбувається за першим типом. Гідроліз першого типу характеризується тим, що при додаванні лужний реагент (основа OH) не чинить впливу на катіони з низьким йонним потенціалом. Така поведінка характерна для жорстких катіонів, які хоча і гідролізуються, але самі представляють собою сильні основи, і тому їх здатність гідролізуватися не залежить від присутності в розчині надлишку лужного реагенту (основи OH).

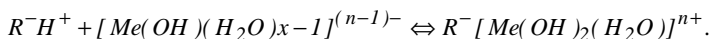
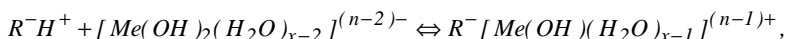
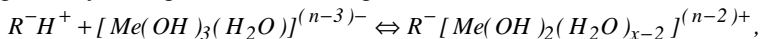
Таблиця

Значення енергії активації E_x

Досліджувані розчини	Температура, °C	Швидкість U, л/с	Коефіцієнт для рівняння Ленгмюра	Енергія активації за рівнянням Арреніуса
Цинковмісний розчин	20	1,33	$4,33 \cdot 10^3$	-128,7
	50		$2,7 \cdot 10^3$	
Цинковмісний розчин з дозуванням гідроген пероксиду H_2O_2	20	0,45	$2,7 \cdot 10^3$	10,06
	50		$2,8 \cdot 10^3$	
Цинковмісний розчин	20	0,45	$3,3 \cdot 10^3$	-90,42
	50		$2,9 \cdot 10^3$	
Цинковмісний розчин з дозуванням гідроген пероксиду H_2O_2	20	1,33	$3,4 \cdot 10^3$	37,95
	50		$3,9 \cdot 10^3$	
Кальцієвмісний розчин	20	0,45	$3,4 \cdot 10^1$	-5,76
	50		$3,751 \cdot 10^1$	
Кальцієвмісний розчин з дозуванням гідроген пероксиду H_2O_2	20	0,45	$6,46 \cdot 10^{15}$	-107
	50		$6,4 \cdot 10^{15}$	
Кальцієвмісний розчин	20	1,33	$6,5 \cdot 10^1$	-1014,1
	50		$3,34 \cdot 10^2$	
Кальцієвмісний розчин з дозуванням гідроген пероксиду H_2O_2	20	1,33	$1,66 \cdot 10^2$	-0,44
	50		$-1,19 \cdot 10^{-1}$	

Для йонів Цинку залежно від значення pH та E_h гідроліз може від-

буватися за другим або третім типом. При рН менше 9, Eh більше – 200 мВ гідроліз відбувається за другим типом. Катіони з помірним йонним потенціалом у водному середовищі гідролізується так, що при нейтралізації лужним реагентом утворюються нерозчинні гідроксиди, та можливі хімічні взаємодії з фіксованими йонами, а саме утворення асоціатів, ковалентних зв'язків, комплексів (тобто характерна специфічність хімічної взаємодії). На сильнокислотних катіонітах у формі Н-формі сорбція відбувається по механізму катіонного обміну, що супроводжується розкладанням гідроксокомплексів:



Таким чином, специфічність хімічної взаємодії при вилученні йонів Цинку йонним обміном зумовлює збільшення енергії активації (до $E_x=10,46$).

При рН більше 9, Eh менше – 200 мВ гідроліз відбувається за третім типом. Катіони, які утворюють гідратовані гідроксиди або оксиди, як це відбувається в реакціях 2-го типу, в результаті добавлення надлишку лужного реагенту відщеплюються додаткові протони. Гідроксиди та оксиди, в результаті добавлення надлишку лужного реагенту, основа розчиняється та переходить в аніонну форму.

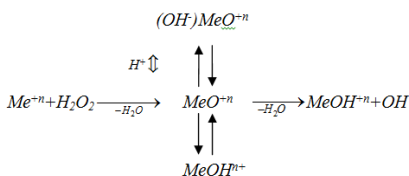
Так, дослідження показали, що при рН=9, Eh = -200, -300 мВ, вилучення катіонів Цинку на катіоніті не відбувається.

Відомо, що використання йонного обміну обмежується вмістом органічних домішок. В даний час широке розповсюдження отримав гідроген пероксид як реагент для очищення стічних вод гальванічного виробництва. Реакційна здатність гідроген пероксиду та радикалів OH, O[•], HO₂ та їх механізм дії на органічні речовини детально розглядаються в роботах Висоцької Н.А., Сечової А.Я. [3]. Таким чином, додавання гідроген пероксиду до стічної води зумовлює зміни окисно-відновної рівноваги у водній системі (Red-стан), а саме:

- у кислому середовищі проявляються властивості окисника (рН=2, Eh ≤ 500 мВ);

- у лужному середовищі проявляють властивості відновника (рН=12, Eh ≤ -200 мВ).

Але з іншого боку утворюються комплекси, що у випадку систем H₂O₂Метал⁺ⁿ(Me⁺ⁿ), утворюються найбільш реакційно здатні радикали OH[•] за схемою:



Таким чином, збільшення енергії активації від – 90,42 без дозування H_2O_2 до 37,95 при дозуванні H_2O_2 , за наведеними даними експериментальних досліджень, пояснюється утворенням комплексу типу $MeOH^{n+}$, що негативно впливає та ефективність йонного обміну.

Таким чином було обґрунтовано на підставі експериментальних досліджень, що застосування йонного обміну для знесолення, тобто вилучення добре розчинних солей, наприклад Ca^{2+} після вапнування, є більш енергетично вигідним процесом ніж вилучення йонів важких металів, що знаходяться в вихідних стічних водах.

Гідроген пероксид може бути додатковим фактором, який збільшує роль специфічних (хімічних) взаємодій, що обмежує його застосування для доочищення стічних вод йонним обміном. Тому з метою знешкодження органічних сполук гідроген пероксид можна застосовувати в локальних циклах.

1. Аширов А. В. Йонообмінна очистка стічних вод, розчинів та газів / А. В. Аширов. – Л. : Хімія, 1983. – 295 с.
2. Шапошник В. А. Екологічні аспекти глибокого очищення води / Шапошник В. А., Мазо А. А., Фрелих П. // Російська академія наук. Успехи хімії. – 1991. – Т. 60, № 11. – С. 2469–2483
3. ионообменный метод очистки промышленных стоков гальванических цехов / Измайлова Д. П. и др. // Водоснабжение и санитарная техника. – 1980. – № 4. – С. 7–9.
4. Боршт А. В. Исследование некоторых кинетических закономерностей ионного обмена как основы инженерного метода расчета процесса / А. В. Боршт, Н. Н. Смирнов, П. Г. Романков // Ионный обмен и иониты. Сборник статей. – Л. : Наука. – 1970. – С. 336.
5. Кокотов Ю. А. Равновесие и кинетика ионного обмена / Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. – Л. : Наука. – 1970. – С. 366.
6. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в рас творах / Крестов Г. А. – Л. : Химия. – 1973. – С. 200.
7. Высоцкий С. П. Мембранная и ионитная технологии водоподготовки в энергетике / С. П. Высоцкий. – Киев : Техника. – 1989. – С. 176.
8. Перлова А. В. Хімія і технологія води / А. В. Перлова // Кінетика помякшення природних вод катіонітом 1989. – Т. 11. – С. 48.

Рецензент: д.т.н., професор Маланчук З. Р. (НУВГП)

**Yatskov M. V., Candidate of Engineering, Senior Research Fellow,
Head of Chemistry and Physics Department, Korchyk N. M.,**

Candidate of Engineering, Associate Professor (National University of Water Management and Nature Resources Use, Rivne), **Kyryliuk S. V., Lecturer** (Technical College of the National University of Water Management and Nature Resources Use, Rivne)

**KINETIC STUDIES OF ION EXCHANGE SYSTEM
"IONIT-SOLUTION" TO SEWAGE TREATMENT GALVANIC
PRODUCTION**

In this paper we conduct kinetic study of the process of ion exchange in "ionit-electroplating wastewater production to its study as part of the combined system.

Keywords: ion exchange, galvanic production, waste water.

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

КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИОННОГО ОБМЕНА В СИСТЕМЕ "ИОНИТ-РАСТВОР" ПРИ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

В работе проведены кинетические исследования процесса ионного обмена в системе "ионит – сточная вода гальванического производства" с целью его обоснования как элемента комбинированной системы.

Ключевые слова: ионный обмен, гальваническое производство, сточная вода.
