

## ФІЗИКА ТА ХІМІЯ

**УДК 628.34, 628.337**

**Яцков М. В., к.т.н., с.н.с., Корчик Н. М., к.т.н., доцент,  
Пророк О. А., аспірант** (Національний університет водного  
господарства та природокористування, м. Рівне)

### **ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВИСОКОКОНЦЕНТРОВАНИХ СУСПЕНЗІЙ ГАЛЬВАНІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ У ФОРМІ РЕАГЕНТНИХ ШЛАМІВ**

**В даних дослідженнях розглянуто осад, який утворюється при очи-**  
**стці лужних купрум-травильних розчинів від купруму.**

**Дослідивши процес осадження розчинів від операцій травлення,  
які належать до концентрованих розчинів, виявили, що для покра-**  
**щення ефекту осадження і отримання легкофільтрованого осаду,  
доцільно проводити співосадження купрумвмісних стоків разом із  
ферумвмісними стоками.**

**Ключові слова:** купрум, ферум, отримання сполук заданого складу  
із розчинів, природні води, концентровані стічні води (КСВ), фільт-  
рація, осади, гальванічні стічні води, гальванічне виробництво (ГВ),  
навколишнє природне середовище (НПС).

#### *Вступ*

В даний час достатньо обґрунтовано доцільність очищення сті-  
чних вод ГВ реагентним методом за окремими потоками, що дозво-  
ляє збільшити ефект очищення, а також зменшити витрату реагентів  
за рахунок їх співзнешкодження. В роботах [1, С. 10; 2, С. 22-24] вка-  
зується на необхідність поділу потоків ГВ за концентраціями:

- стічні води від операцій промивок, які поступають на очисні  
споруди безперервно або напівбезперервно, відносяться до категорії  
контрольованих невикористовуваних відходів, об'єм яких складає до  
90% від загального об'єму рідких відходів ГВ;

- технологічні розчини від операцій підготовки поверхні, які по-  
ступають на очисні споруди без або після попередньої обробки, які  
відносяться до категорії контрольованих невикористовуваних відхо-  
дів до 10% загального об'єму;

- технологічні відходи від операцій покриття відносяться до ка-  
тегорії неконтрольованих невикористовуваних відходів або частково  
використовуваних відходів до 3%.

В особливу категорію слід віднести шлами, що являють собою

осади нерозчинних гідроксосполук металів після реагентної обробки. Об'єм шламів складає 3-5% від об'єму стічних вод, об'єм шламів після переробки стічних вод металопокриття складає 50-80% [3, С. 116].

Шлами з точки зору структури систем відносяться до висококонцентрованих водних систем. На практиці, як правило, вони підлягають захороненню [4, С. 28]. Також слід врахувати, що при захороненні деякі сполуки даних важких металів під дією зовнішніх фізичних і хімічних факторів переходять у розчинні форми і проникають у ґрунти та дренажні води. При чому, присутнім в них сполукам важких металів ( $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ti^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ) властива значна токсична, канцерогенна та мутагенна дія на людину [5, С. 253; 6, С. 128-130]. Тому пошук нових способів їх утилізації і використання є актуальною задачею.

Певний практичний інтерес представляє можливість добування осадів, які підлягають обробці з метою подальшого транспортування на виробництва певного типу продукції [7, С. 86-87].

У теоретичну передумову процесів переробки (утилізації) шламів ГВ було покладено:

- ці шлами являють собою багатокомпонентні висококонцентровані водні системи;

- термодинамічний аналіз висококонцентрованих металовмісних систем з врахуванням параметрів, що характеризують окисно-відновну та кислотно-основну рівновагу, дозволить створити технології переробки, які відрізняються високими екологічними характеристиками;

- складання і аналіз узагальнених балансів матеріальних потоків дозволить скласти повну картину за проблемою контролю щодо забруднення і можливі наслідки заходів охорони довкілля (НПС).

#### *Об'єкт і методи дослідження*

Об'єктом дослідження є технологічні висококонцентровані розчини та осади (шлами) ГВ і ВДП після їх реагентної обробки, що вміщують такі метали: ферум, купрум, нікель, цинк, хром, станум, алюміній.

#### *Методи дослідження*

Визначення концентрацій висококонцентрованих розчинів і суспензій проводилися за загальними методиками вимірювання, наведеними в табл. 1 [8, С. 255-292].

Таблиця 1

Методики вимірювання концентрацій речовин

№	Параметр	Методика вимірювання
1	2	3
1	Вміст Амонію $\text{NH}_4^+$	КНД 211.1.4.030-95
2	Сухий залишок	КНД 211.1.4.042-95
3	Визначення вмісту завислих речовин	КНД 211.1.4.039-95
4	Водневий показник рН	МВВ №081/12-0317-06
5	Окисно-відновний потенціал Eh	МВВ №081/12-0317-06
6	Температура	МВВ №081/12-03311-06
7	Вміст хлоридів $\text{Cl}^-$	КНД 211.1.4.037-95
8	Вміст купруму $\text{Cu}^{2+}$	КНД 211.1.4.035-95
9	Вміст феруму $\text{Fe}^{2+}$	МВВ № 081/12-0175-05

*Основна частина*

В даних дослідженнях розглядався осад, який утворюється при очистці лужних купрум-травильних розчинів від купруму за способом АС СССР № 1740376, який включає як стадію підкислення купрум-травильного розчину. На основі проведеного аналітичного контролю за основними компонентами складено матеріальний баланс цього процесу.

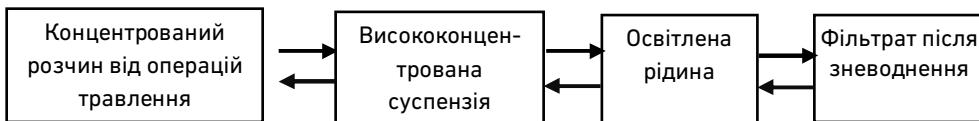


Рис. 1. Рівноважні властивості в системі осад-фільтрат

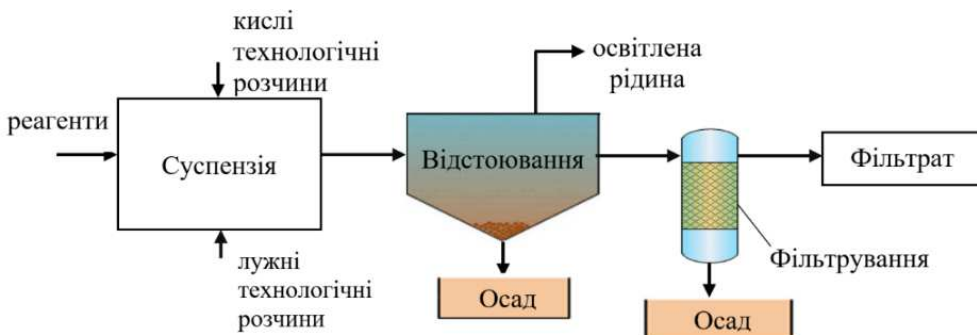


Рис. 2. Загальна схема обробки

Таблиця 2

Хімічний склад концентрованих купрум-ферумвмісних технологічних розчинів та продуктів їх обробки

Вид суспензії	Речовина	C, г/дм <sup>3</sup>	C <sub>0</sub> , моль/дм <sup>3</sup>	U <sub>H2O</sub> /U <sub>ел</sub>
Вихідний розчин	FeCl <sub>3</sub> +	108	0,65	12,05
	FeCl <sub>2</sub>	171,45	1,35	
	CuCl <sub>2</sub>	134,5	1,457	
	H <sub>2</sub> O	750	41,65	
Фільтрат	CuCl <sub>2</sub>	0,1883	0,0014	27
	NaCl	87,75	1,5	
	NaOH	18	0,45	
	H <sub>2</sub> O	952,2	52,9	
Освітлена рідина	FeCl <sub>2</sub>	0,00381	0,00003	34
	CuCl <sub>2</sub>	0,0538	0,0004	
	NaCl	65,52	1,12	
	NaOH	14	0,35	
	H <sub>2</sub> O	960,45	53,35	
«Хвіст»	FeCl <sub>2</sub>	0,00381	0,00003	24,218
	CuCl <sub>2</sub>	0,1076	0,0008	
	NaCl	74,15	1,2675	
	NaOH	36,26	0,9065	
	H <sub>2</sub> O	948	52,65	

На підставі проведених досліджень якісного і кількісного складу розчинів складено матеріальний баланс за компонентами в системі, згідно якого, розчин від операцій травлення належить до концентрованих, отримані осади (суспензії) – до висококонцентрованих, розчин над осадом і фільтрат – до низькоконцентрованих.

Таблиця 3

Хімічний склад концентрованих купрум-аміачних технологічних розчинів та продуктів їх обробки

Вид суспензії	Речовина	C, г/дм <sup>3</sup>	U, моль	U <sub>H2O</sub> /U <sub>ел</sub>
1	2	3	4	5
Вихідний розчин (Кислий)	CuCl <sub>2</sub>	64,5	1,134	9,88
	NH <sub>3</sub> (NH <sub>4</sub> OH)	75,8	2,166	
	HCl	63,2	1,732	
	H <sub>2</sub> O	895	49,72	
Вихідний розчин (Лужний)	NH <sub>4</sub> Cl	32,55	0,62	58
	CuNH <sub>4</sub> (OH) <sub>3</sub>	39,75	0,3	
	NH <sub>4</sub> OH	1,4	0,04	
	H <sub>2</sub> O	1018	56,6	

продовження табл. 3

1	2	3	4	5
Усереднений (змішування кислого і лужного)	CuCl <sub>2</sub>	90,1	0,67	24,3
	NH <sub>4</sub> Cl	40,42	0,77	
	NH <sub>4</sub> OH	25,9	0,74	
	H <sub>2</sub> O	953,3	53	
Освітлена рі- дина	CuCl <sub>2</sub>	47,6	0,3543	27,23
	NH <sub>4</sub> Cl	68,8	1,2914	
	NH <sub>4</sub> OH	10,8	0,3086	
	H <sub>2</sub> O	957,6	53,2	
Фільтрат	CuCl <sub>2</sub>	29	0,2158	31,9
	NH <sub>4</sub> Cl	74	1,3834	
	HCl	1,6425	0,045	
	H <sub>2</sub> O	943,56	52,42	

На підставі матеріального балансу, який наведено на рис. 3, розчин від операцій травлення належить до концентрованих, отримані осади (суспензії) – до висококонцентрованих, розчин над осадом і фільтрат – до низькоконцентрованих (табл. 2 і 3).

Таблиця 4

Хімічний склад отриманих висококонцентрованих суспензій  
(осадів) після обробки реагентом-осаджувачем

Вид суспензії (осаду/шламу)	Речовина	C, моль/дм <sup>3</sup>	U <sub>H2O</sub> /U <sub>ел</sub>	Тип гідратації
Ферум- Купрум-	FeCl <sub>3</sub>	2,6	4,65	Після границі повної гідратації, наявна тільки хімічно зв'язана вода
	CuCl <sub>2</sub>	1,9		
	NaCl	0,7		
	NaOH	0,3		
	H <sub>2</sub> O	25,5		
Купрум	CuCl <sub>2</sub>	0,7	19,35	До границі повної гідратації, наявна як хімічно зв'язана, так і сольватуюча вода
	NH <sub>4</sub> Cl	0,725		
	NH <sub>4</sub> OH	0,7625		
	H <sub>2</sub> O	42,2		

1) При дослідженні мідно-аміачних осадів, отриманих шляхом обробки купрумвмісних технологічних суспензій, при потужності вакуум-фільтра 3 кг/м<sup>3</sup>год, товщина осаду 2 мм, вологість 89,7%, густина 1,09 кг/дм<sup>3</sup>, питомий опір 45-65 \* 10<sup>11</sup> м/кг. Таким чином, осад, що при знешкодженні мідно-аміачних електролітів, за своїми властивостями належить до класу важкофільтрованих.

2) При дослідженні мідно-ферумних осадів, отриманих співосадженням купрум і ферумвмісних технологічних суспензій, параметри

осаду: вологість 92%, густина  $1,17 \text{ кг/дм}^3$ , питомий опір осаду  $15-16 \cdot 10^{11} \text{ м/кг}$ , осад легко фільтрується і відділяє зайву воду (освітлена рідина) при відстоюванні, тобто відноситься до легкофільтрованих.

Структуру осаду можна розглядати як видозмінену структуру води, в якій є зони існування елементів водної і кристалогідратної форм. При цьому, високою здатністю до гідратації в системі осад-розчин пояснюються труднощі при його зневодненні.

Суспензії можна схематично уподобити системі, складених лише з безпосередньо гідратованих структурних одиниць, які співдотикаються гідратними оболонками.

З залізом  $v_{\text{H}_2\text{O}}/v_z < 10$ , що відповідає границі після повної гідратації, при якому сполуки представлені у формі кристалогідратів, де лишається лише хімічно зв'язана вода, така система легко дегідратується до низьководних кристалогідратів, при цьому легше піддається фільтруванню і зневодненню.

#### *Висновки*

Так, всі гальванічні шлами належать до важкороздільних суспензій і після отримання осадів, для їх легшого розділення, їх кондиціонування шляхом додавання коагулянту, зокрема солей феруму. В даному випадку, в представленій технології пропонуємо отримувати осади уже з вмістом феруму, що дозволяє виключити операцію кондиціонування. Як приклад, проведення співосадження купрумвмісних стоків разом із ферумвмісними стоками гальванічних виробництв і виробництв друкованих плат.

Для внесення феруму перед обробкою купрумвмісних суспензій можна використовувати ферумовмісні технологічні розчини від операцій підготовки поверхні. Це дозволить зменшити витрату дорогих реагентів, значно збільшивши ефективність очистки та об'єднати потоки, а також такі осади будуть готові до транспортування.

Даний спосіб пропонуємо використовувати для отримання купрум-ферумних, цинк-ферумних, хром-ферумних осадів, які будуть легко зневоднюватися.

**1.** Корчик Н. М. Очистка и регенерация сточных вод гальванического производства [Текст] / Н. М. Корчик, С. В. Белікова // Екологія плюс. Науково-виробничий журнал. – 2012. – № 6 (33) – С. 10–13. **2.** Нестер А. А. Стічні води підприємств та їх очищення [Текст] / А. А. Нестер, Н. М. Корчик, Б. А. Баран. – Хмельницьк : ХНУ, 2008. – 171 с. **3.** Plyatsuk L. and Melnik A. (2008). Analysis of electroplating wastewater treatment in Ukraine, Transactions of Sumy State University, no. 2, pp. 116–120. **4.** Запольський А. К. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод: підруч / А. К. Запольський. – К. : Вища школа, 2005. – 671 с. **5.** Бесков В. С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии : учебник для вузов. (рос.) / Бесков В. С., Сафронов В.

С. – Москва : Химия, 1999. – С. 472. **6.** Семенов А. А. Очерки по химии природных соединений / А. А. Семенов. – 2000. – 664 с. **7.** Химическая энциклопедия : в 5 т. / гл. ред. Кнунянц И. Л. [до 1992 г.], Зефирова Н. С. [с 1995 г.]. – М. : Сов. энцикл. **8.** Федущак Н. К. Аналітична хімія [Текст] / Н. К. Федущак, Ю. Д. Бідниченко, С. Ю. Крамаренко // Вінниця : Нова книга, 2012. – С. 477.

Рецензент: к.т.н., доцент Гаращенко В. І. (НУВГП)

---

**Yatskov M. V., Candidate of Engineering (Ph.D.), Senior Research Fellow, Korchyk N. M., Candidate of Engineering (Ph.D.), Associate Professor, Prorok O. A., Post-graduate Student** (National University of Water and Environmental Engineering, Rivne)

#### **RESEARCH OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES FOR HIGH-CONCENTRATED SUSPENSIONS FROM GALVANIC MANUFACTURES IN THE REAGENT SLIMS FORM**

**In research, the precipitate is considered which is formed during the purification of alkaline pot-etching solutions from cuprum.**

**Having investigated the process of precipitation of solutions from digestive operations, which belong to concentrated solutions, and discovered that to improve the deposition effect and obtain an easily filtered precipitate, it is advisable to carry out the co-production of potassium containing wastewater together with ferrum-containing waste water.**

**Keywords:** cuprum, iron, obtaining compounds of the given composition from solutions, natural waters, concentrated sewage (CSR), filtration, sediments, galvanic waste water, galvanic production (GV), natural environment (NE).

---

**Яцков М. В., к.т.н., с.н.с., Корчик Н. М., к.т.н., доцент, Пророк О. А., аспирант** (Национальный университет водного хозяйства и природопользования, г. Ровно)

#### **ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СУСПЕНЗИЙ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ В ФОРМЕ РЕАГЕНТНОГО ШЛАМА**

**В данных исследованиях рассмотрены осадки, которые образуются при очистке щелочных медно-травильных растворов от меди.**

**Исследовав процесс осаждения растворов от операций травления, относящихся к концентрированным растворам, обнаружили, что для улучшения эффекта осаждения и получения легкофильтруемого осадка, целесообразно проводить со осаждения медьсодержащих стоков вместе с железосодержащими стоками.**

***Ключевые слова:* медь, железо, получение соединений заданного состава из растворов, природные воды, концентрированные сточные воды (КСВ), фильтрация, осадки, гальванические сточные воды, гальваническое производство (ГВ), окружающая природная среда (ОПС).**

---