

УДК 628.35

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

ПРОЦЕСИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО І ХІМІЧНОГО ВІДНОВЛЕННЯ СПОЛУК Cr^{6+} В КОНЦЕНТРОВАНИХ СТІЧНИХ ВОДАХ ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА

В роботі представлено результати досліджень процесів електрохімічного та хімічного відновлення сполук Cr^{6+} в концентрованих стічних водах та визначено основні параметри та особливості даних процесів.

The article presents the results of processes of electrochemical and chemical renewal chrome-bearing flow waters with high concentration of heavy metals ions and basic parameters and features of these processes.

В умовах сучасного науково-технічного прогресу недостатньо розробити будь-який новий хімічний процес, необхідно знайти оптимальні варіанти його здійснення і умови управління цим хімічним процесом, щоб активно втручатись в його здійснення.

Сьогодні, не сформовано чіткої концепції знешкодження стічних вод промислових підприємств та рідких відходів гальванічних виробництв, які у великих кількостях містять йони важких металів, серед яких найбільш поширеними є йони Хрому, Ніколу і Купруму.

В особливу категорію слід віднести концентровані хромовмісні стічні води, що поступають від основних технологічних операцій з періодичністю один раз або декілька разів на місяць або рік. При цьому підлягають скиду у стічні води до однієї тонни сполук Cr^{6+} . Основний компонент хромовмісних концентрованих стічних вод – хром (VI) оксид, який при розчиненні в воді утворює суміш поліхромових кислот. У розведеному розчині утворюється $H_2[CrO_4]$, при середній концентрації – $H_2[CrO_3(CrO_4)]$, при подальшому збільшенні концентрації – $H_2[CrO_3(CrO_4)_2]$ і $H_2[CrO_3(CrO_4)_3]$ [1]. З теорії хромування видно, що відновлення Хрому протікає тільки в присутності стороннього аніону – SO_4^{2-} , F^- , SiF_6^{2-} та інші [2].

Це пояснюється тим, що аніони SO_4^{2-} , F^- , SiF_6^{2-} утворюють з H_2CrO_4 реакційноздатні комплекси, які мають більшу здатність до відновлення, ніж чисті комплекси H_2CrO_4 . Ці комплекси (наприклад хром-сульфатні), напевно, є сполуками типу гетерополікислот, які мають специфічні властивості, склад і будову багатоядерних комплексів та складають окрему групу. При цьому у всіх випадках максимальний ефект відновлення досягається при визначеному відношенні H_2CrO_4 та побічного аніону, що порушується в концентрованих стічних водах [3] при їх знешкодженні.

Особливостями технологій їх обробки є багатостадійність, що включає окисно-відновні процеси, процеси хімічного осадження та співосадження та інші. У найбільших кількостях на переробку надходять сполуки Cr^{6+} та сульфатна кислота від операцій переробки поверхні. Концентровані стічні води містять також домішки сторонніх металів: *Zn, Cd, Cu, Fe, Ni, Al*, [4].

Як реагенти-відновники найбільше застосування отримали натрієві солі сульфітної кислоти – сульфіт (Na_2SO_3), гідрогенсульфіт ($NaHSO_3$), а також натрій піросульфіт ($Na_2S_2O_5$).

Відома велика кількість способів, де використовуються вказані реагенти в тих чи інших комбінаціях. Як показав аналіз існуючих способів [5], хід реакції відновлення сполук Cr^{6+} залежить від вихідної концентрації, величини рН, температури. Ці параметри впливають на повноту відновлення і необхідну кількість надлишку відновника.

Промислові технології відновлення сполук Cr^{6+} регламентують проведення процесів при рН <3, надлишок реагенту 200-700% по відношенню до стехіометрії та часу реакції не більше 600 с. Значний надлишок відновника призводить до підвищення солевмісту стічних вод. При цьому, оптимальною концентрацією для обробки сполук Cr^{6+} необхідно вважати 50-500 мг/л.

Необхідно також зауважити, що правильно вибраний спосіб відновлення зумовлює повноту наступного перетворення в нерозчинні сполуки.

Передозування відновника не припустиме; перевитрата реагентів навіть на 10% призводить до утворення комплексних солей Cr^{3+} і сульфатної кислоти, які не повністю руйнуються при подальшій нейтралізації стічних вод.

В той же час, якщо проводити обробку стічних вод з вмістом сполук Cr^{6+} 30 г/л реагентом-відновником, то до 1 м³ стоків необхідно додати по стехіометрії 0,86 м³ 20%-ного розчину $NaHSO_3$; а з врахуванням мінімального надлишку – 1,74 м³.

Високі концентрації реагентів призводять до створення ефекту кипіння, що є небезпечним для реалізації даної технології в промислових умовах.

Дослідним шляхом була встановлена інтенсивність надходження реагенту для забезпечення температурного режиму, що не перевищує 400°C.

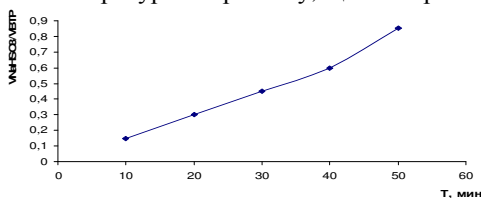


Рис. 1. Інтенсивність надходження реагенту $NaHSO_3$ для забезпечення оптимального температурного режиму

Таким чином, обробка ВТР (відпрацьованих технологічних розчинів) мо-

же бути забезпечена в процесах поетапно та потребує спеціального обладнання для проведення гомогенних та гетерогенних хімічних перетворень – відновлення сполук Cr^{6+} реагентами.

Як раніше згадувалось, в концентрованих розчинах при визначених співвідношеннях сполук Cr^{6+} та сполук SO_4^{2-} утворюється комплекси, подібні до гетерополікислот, які мають високу здатність до відновлення, що пояснюється їх структурою (структура Кеггіна), а також тим, що вони набувають властивостей бути реакційноздатними щодо різноманітних відновників (які можуть бути в складі концентрованих стічних вод) [6].

Для структур Кеггіна характерна кубічна просторова сітка. Дванадцять атомів металу розташовані в середині ребер куба, утворюючи сферу. Внаслідок сильного електричного відштовхування атоми металу в комплексі зміщені від центра октаедрів, дають викривлення структур із характерними вкороченими зв'язками, що зумовлює взаємодію відразу декількох октаедрів. Можливо тому, в інтервалі концентрацій сполук Cr^{6+} від 31 до 11 г/л витрата реагенту відновника складає найменше – 34% від стехіометричних розрахунків. Відмінними властивостями гетерополісполук є те, що вони містять крупний комплексний аніон, що сформований з оксоаніонів.

Відомо, що стан гетерополісполук в розчині залежить від рН, наприклад, в сильно кислому середовищі, вони підлягають гідролізу з утворенням оксокатіонів, які мають тенденцію до комплексоутворення. В присутності оцтової кислоти на структуру системи в цілому впливає ефект асоціації.

Слід припустити, що комплексоутворення (асоціація) гальмує процес відновлення, що супроводжується збільшенням витрати реагентів в інтервалі концентрацій від 11 г/л до 0,01 г на 200-800% від стехіометрії відповідно.

Більш практично вигідними є методи очищення, при яких стічні води обробляють твердими відновниками, оскільки при цьому знижується витрата реагентів. Реакція протікає на поверхні поділу фаз, тому швидкість її значно нижча, ніж в розчинах, що виключає необхідність регулювання температури. До таких способів відноситься, наприклад, обробка концентрованих стічних вод відходами металевого заліза. Як реагенти-відновники можна використовувати відходи металевого заліза (у вигляді стружки, скрапу і т.д.). Застосування цього методу, а також його режими визначаються концентрацією сполук Cr^{6+} в розчині.

Таким чином, реагентна обробка хромовмісних розчинів обмежена у зв'язку з процесами комплексоутворення, що є основною перешкодою для наступного вилучення сполук Cr^{3+} в нерозчинній формі.

Характерними властивостями хімічного процесу, є те, що зіткнення можуть відбуватись в будь-яких точках реакційного об'єму за будь-яких взаємних положень часток, що реагують (електронні переходи можуть здійснюватись в будь-яких напрямках, та шлях електрона виявиться при цьому малим) у просторі. У результаті хаотичності, неупорядкованості зіткнення, енергетичні ефекти для концентрованих хромовмісних ВТР виражаються ефектом ки-

піння [7, 8].

Для запобігання вищевказаних ефектів для відновлення сполук Cr^{6+} застосовують електроліз, що може забезпечити відновлення сполук Cr^{6+} безпосередньо з комплексних сполук з наступним їх руйнуванням під дією продуктів електродних реакцій. При цьому забезпечуються електронні переходи, які не є неупорядкованими та відбуваються в визначеному напрямку, що забезпечує регулювання як енергетичного (теплого), так кінетичного режиму. Слід також відмітити, що при цьому є можливість організації процесу відновлення безпосередньо на гальванічній ділянці. У результаті виконаних операцій, формування стоків за об'ємом та складом починається ще в процесі нанесення покриття, і малі концентрації забруднень в об'ємі стоків, що надходять на водоочисне обладнання, дозволяє забезпечити їх подальший скид в загально-міську каналізацію.

На підставі основних положень теоретичної електрохімії [9] можливо стверджувати, що перша стадія знешкодження Cr^{6+} -вмісних ВТР визначається як електрохімічне відновлення аніона. Реакція електрохімічного окиснення та відновлення включає в себе широке коло процесів: від найпростішої йонної перезарядки до складних перетворень в об'ємі розчину під дією продуктів реакції. Як основний технологічний параметр слід розглядати щільність струму на електродах, що визначає конкуренцію процесів на електродах та об'ємну щільність струму, від якої залежить тепловий ефект процесів. Як відмічалось раніше, відновлення сполук Cr^{6+} протікає тільки в присутності стороннього аніону SO_4^{2-} , F , SiF_6^{2-} і т.п. При цьому зазначається, що оптимальне співвідношення $H_2SO_4/Cr^{6+} = 5-8$ [10]. Так само кожному інтервалу густин струму відповідає оптимальна температура.

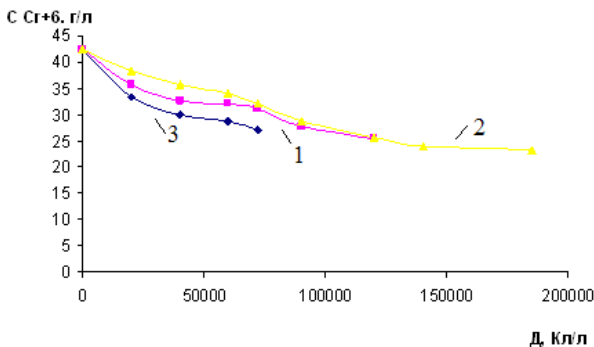


Рис. 2. Зміна концентрацій сполук Cr^{6+} при електролізі ВТР при різних густинах струму на катоді: 1– матеріал катоду та аноду графіт; $i_k = 300 \text{ А/м}^2$; 2– матеріал катоду нержавіюча сталь; аноду – свинець; $i_k = 500 \text{ А/м}^2$; 3– матеріал катоду нержавіюча сталь; аноду – свинець; $i_k = 300 \text{ А/м}^2$

Виходячи із даних, представлених на рис. 2, в якості матеріалів електродів слід використовувати графіт; оптимальна густина струму – 300 А/м². При витраті електричного струму 20-50 *103 Кл/л ступінь (ефект) відновлення складає не більше 40%. Для інтенсифікації процесу пропонують використати діафрагменний електроліз, а катодну камеру заповнюють порошками заліза, алюмінію, титану [3]. Інтенсифікацію процесу пояснюють також тим, що одночасно інгібується анодний процес окиснення сполук Cr³⁺ до сполук Cr⁶⁺.

Проведені дослідження встановили, що максимальний ефект відновлення сполук Cr⁶⁺ досягається при застосуванні залізних ошукрок в суміші з графітом і складає 80%. Сутність цих методів зводиться до отримання сполук Fe²⁺ за рахунок розчинення заліза кислотою або під дією внутрішнього електролізу. Не виключена також участь газоподібного водню, який виділяється при розчиненні заліза. Проведеними дослідженнями встановлено, якщо Ферум вносити у формі реагенту, то ефективність процесу зменшиться.

В роботах А.Т. Ваграмяна [7] було показано, що при потенціалах, які відповідають окремим відріzkам поляризаційної кривої 2 (рис. 3), протікають наступні електрохімічні реакції. На відріzkі ab – неповна реакція Cr⁶⁺ → Cr³⁺ за рівнянням: Cr₂O₇²⁻ + 14H⁺ + 6e → 2Cr³⁺ + 7H₂O, (а).

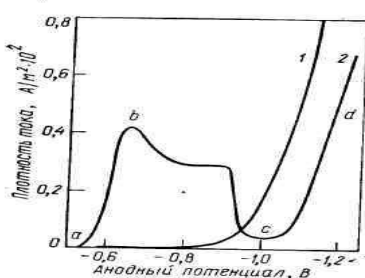


Рис. 3. Залежність щільності струму від потенціалу при електролізі хромової кислоти (250 г/л CrO₃) без добавок (1) і з добавкою 2,5 г/л H₂SO₄ (2) на хромовому катоді при 18°C (потенціостатичний метод вимірювання)

На відріzkі bc з реакцією (а), швидкість якої постійно знижується, відбувається виділення водню: 2H₃O + 2e → H₂ + 2H₂O

Роль аніонів полягає в тому, що вони адсорбуються на поверхні катоду та перешкоджають утворенню на ній твердої оксидної плівки, тим самим полегшуючи адсорбцію і відновлення йонів Cr⁶⁺.

Таким чином, більш вигідним у енергетичному плані є реакція відновлення сполук Cr⁶⁺ до сполук Cr³⁺ та відновлення водню.

На підставі вище представленого матеріалу можна вважати, що при помірній густині струму акт електровідновлення протікає так, що кінетику процесу визначає стадія приєднання активованих йонів водню та структура комплексу кеггінівського типу (поверхня якого сильно протонізована).

Уявлення про поверхневу протонізацію як про стадію, що визначає, за ві-

домих умов, протікання реакції електровідновлення, вірогідність здійснення цієї стадії для різних катодів, а також загальні рівняння, що описують її швидкість, були викладені в роботах автора Л.Н. Антропова [7]. Надалі ці положення були істотно доповнені іншими дослідниками, особливо С.Р. Майрановським [1].

При зменшенні концентрації сполук Cr^{6+} порушується його оптимальне співвідношення з аніонами, що можливо супроводжується руйнуванням структури комплексу. Можна припустити, що процеси відновлення далі будуть відбуватися так, що кінетика процесу визначатиме стадію приєднання адсорбованих атомів Гідрогену.

Першою стадією в цьому випадку є розряд йонів гідроксонію з отриманням адсорбованих атомів Гідрогену: $H_3O^+ + e = H_{адс} + H_2O$. Другою стадією є їх взаємодія з відновлюваною речовиною: $H_{адс} + Ox = OxH$. При цьому, остання стадія визначає швидкість всього процесу.

Таким чином, теоретичним та дослідним шляхом вивчені процеси електрохімічного та хімічного відновлення сполук Cr^{6+} в концентрованих стічних водах. Встановлено, що реагентна обробка хромовмісних розчинів обмежена у зв'язку з процесами комплексоутворення, що є основною перешкодою для наступного вилучення сполук Cr^{3+} в нерозчинній формі. Для запобігання вищевказаних ефектів для відновлення сполук Cr^{6+} застосовують електроліз, що може забезпечити відновлення сполук Cr^{6+} безпосередньо з комплексних сполук з наступним їх руйнуванням під дією продуктів електродних реакцій. При цьому забезпечуються електронні переходи, які не є невпорядкованими та відбуваються у визначеному напрямку, що забезпечує регулювання як енергетичного (теплого), так кінетичного режиму.

1. Прикладная электрохимия / под. ред. А.П. Топилова. – М.: Химия, 1984. – 450 с.
2. Гальванические покрытия в машиностроении / под ред. М.А. Шлугера. – М.: Машиностроение, 1985. – 246 с.
3. Запольский А.К., Образцов В.В. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства. – К.: Техника, 1989. – 198 с.
4. Справочник гибкие автоматизированные гальванические линии / под. ред. В.Л. Зубченко. – М.: Машиностроение, 1989. – 671 с.
5. Нестер А.А., Корчик Н.М., Баран Б.А. Стічні води підприємств та їх очищення. – Хмельницький, 2008. – 171 с.
6. Макашев Ю.А., Замяткина В.М. Соединения в квадратных скобках. – Л.: Химия, 1984. – С. 3-33.
7. Антропов Л.Н. Теоретична електрохімія. – М.: Вища школа, 1969. – 509 с.
8. Козин Л.Ф. Кинетика и механизм электродных процессов многовалентных металлов // Сборник научных трудов. – К.: Наукова думка, 1984. – С. 3-33.
9. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Основы теоретической электрохимии. – М.: Высшая школа, 1978. – 336 с.
10. Барабанова Н.М. Усовершенствованные методики микроисследования катодного процесса при электроосаждении Хрома // Тези докладов. – Казань, 1987. – С. 151-152.

Рецензент: к.т.н., ст.н.сп., завідувач кафедри хімії Яцков М.В. (НУВГП)