

УДК 628.331

Корчик Н.М., к.т.н., доцент, Буденкова Н.М., к.х.н., доцент (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне),
Середа Р.Я., ст.1 курсу (Національний медичний університет ім. М.Пирогова, м. Вінниця)

ВИЗНАЧЕННЯ ОСНОВНИХ КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ВІДНОВЛЕННЯ СПОЛУК Cr^{6+} до Cr^{3+} У КОНЦЕНТРОВАНИХ СТИЧНИХ ВОДАХ

Наведені основні кінетичні параметри електрохімічного відновлення сполук Cr^{6+} до Cr^{3+} у концентрованих стічних водах. Створена математична модель, яка дозволяє керувати вказаним процесом.

Some kinetic parameters of electrochemical restoring of chemicals Cr^{6+} to Cr^{3+} in concentrated sewage water are produced. A mathematical model has been constructed. It allows to control the mentioned process.

Ключові слова: математичне моделювання хімічних процесів, електрохімічні методи відновлення, концентровані стічні води.

При математичному моделюванні процесів, які супроводжуються хімічними перетвореннями, найважливіше значення має знання механізму кінетики хімічної реакції. Значною мірою це відноситься до моделювання електрохімічних методів відновлення сполук Cr^{6+} до Cr^{3+} , де кінетика в основному визначається апаратним оформленням всього процесу.

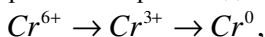
Реакція відновлення сполук Cr^{6+} відноситься до класу неелементарних реакцій, механізм її достатньо вивчений [1-5].

Відомо, що комплексні розчинні сполуки Cr^{6+} є інертними. Це означає, що їх реакційна здатність не дуже висока, особливо у концентрованих розчинах. Тому, на **особливу увагу заслуговують дослідження** кінетики відновлення сполук Cr^{6+} електрохімічним методом для розробки ефективних технологій знешкодження сполук Cr^{6+} у стічних водах будь-якої концентрації [6-9].

З теорії хромовання відомо, що відновлення Хрому протікає тільки в присутності стороннього аніону SO_4^{2-} , F^- , SiF_6^{2-} тощо [10-13].

Це пояснюється тим, що аніони утворюють з H_2CrO_4 реакційно здатні комплекси, які мають більшу здатність до відновлення. Ці комплекси представляють собою з'єднання типу гетерополікислот. При цьому у всіх випадках максимальний ефект відновлення досягається при певному співвідношенні між H_2CrO_4 та стороннього аніону.

Процес відновлення протікає через стадії:



при цьому перша стадія найбільш енергетично вигідна. В результаті розкладання води на аноді, відновлення H^+ на катоді змінюються протолітичні та окисно-відновні властивості водного середовища, що значно прискорює перетворення, що відбувається по всьому об'єму системи, а саме відновлення Cr^{6+} під дією йонів Fe^{2+} .

В основу даної роботи ввійшли дослідження кінетики реакції відновлення сполук Cr^{6+} до Cr^{3+} електролізом з метою отримання інформації, необхідної при розрахунках емпіричних кінетичних формул. При цьому особлива увага приділялася визначенню ступеня перетворення (α) і витраті електроенергії (Д).

На першому етапі роботи були визначені основні параметри електролізу, при яких спостерігаються процеси відновлення сполук Cr^{6+} . В процесі електролізу спостерігається утворення зеленого осаду на графітовому катоді та ошурках. Стічна вода набуває бурого кольору, температура процесу збільшується. З представлених на рис. 1 даних випливає, що процес відновлення більш вигідно проводити при об'ємній густині струму не більше 1А/л для запобігання „ефекту кипіння” в об'ємі, а також зменшення витрати електроенергії.

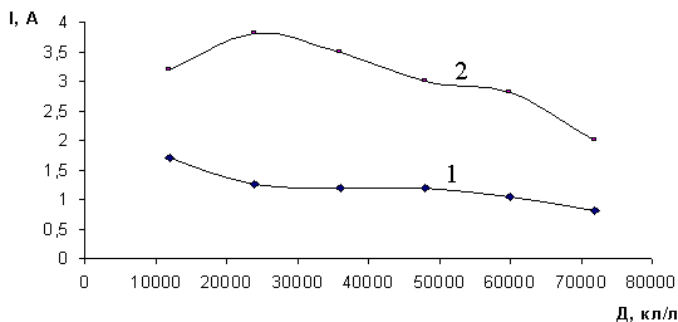


Рис. 1. Вибір оптимальних параметрів електролізу для відновлення Cr^{6+} стічних вод: 1 – об'ємна густина струму $i_v = 0,44$ А/л; 2 – об'ємна густина струму $i_v = 1,8-1,2$ А/л

Характер кривих представлених на рисунку рис. 2 свідчить про складність перетворень, що відбуваються при відновленні сполук Cr^{6+} йонами Fe^{2+} .

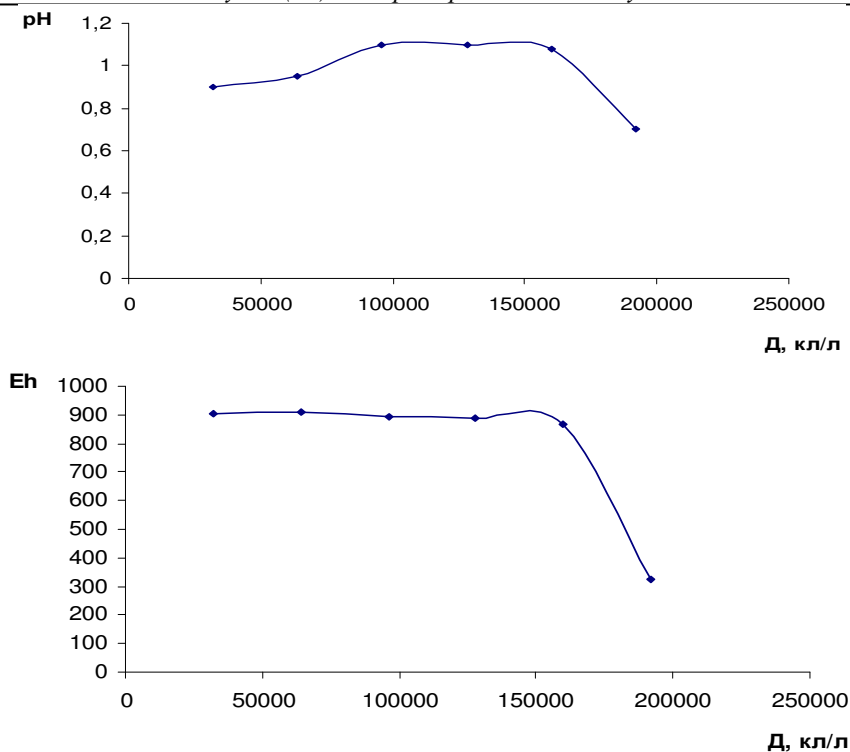


Рис. 2. Зміни характеру водного середовища при електролізі стічних вод для відновлення Cr^{6+} , при $\text{Cr}_0^{6+} = 3$ моль

По мірі зменшення концентрацій Cr^{6+} порушується його оптимальне співвідношення з аніонами, а саме при $\alpha = 0,4$, процес починає гальмуватися. Збільшення ефективності відбувається за рахунок додаткового завантаження активованого вугілля (α більше 0,8).

Відновлення Cr^{6+} відбувається при концентрації Феруму 0,1-0,4 моль/моль Cr^{+6} .

Витрата енергії визначається початковою концентрацією Cr^{+6} так при $C_0 = 3,2$ моль/л, $D = 4,8$ кВт/моль, при $C_0 = 1,4$ моль/л – 15 кВт/моль, $C_0 = 0,04$ моль/л – 700 кВт/моль (рис. 3).

Таким чином, потрібно зазначити, що процес електрохімічного відновлення Cr^{6+} можливо застосовувати лише у концентрованих розчинах при $C_0 \geq 1$ моль/л.

Зміна ступенів окиснення з Cr^{+6} до Cr^{+3} та $\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3}$ забезпечує їх взаємодію з йонами OH^- в широкому інтервалі pH та Eh та утворення осаду $\text{Cr}(\text{OH})_3$ та $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Далі вилучення Хрому відбувається за сорбційним механізмом.

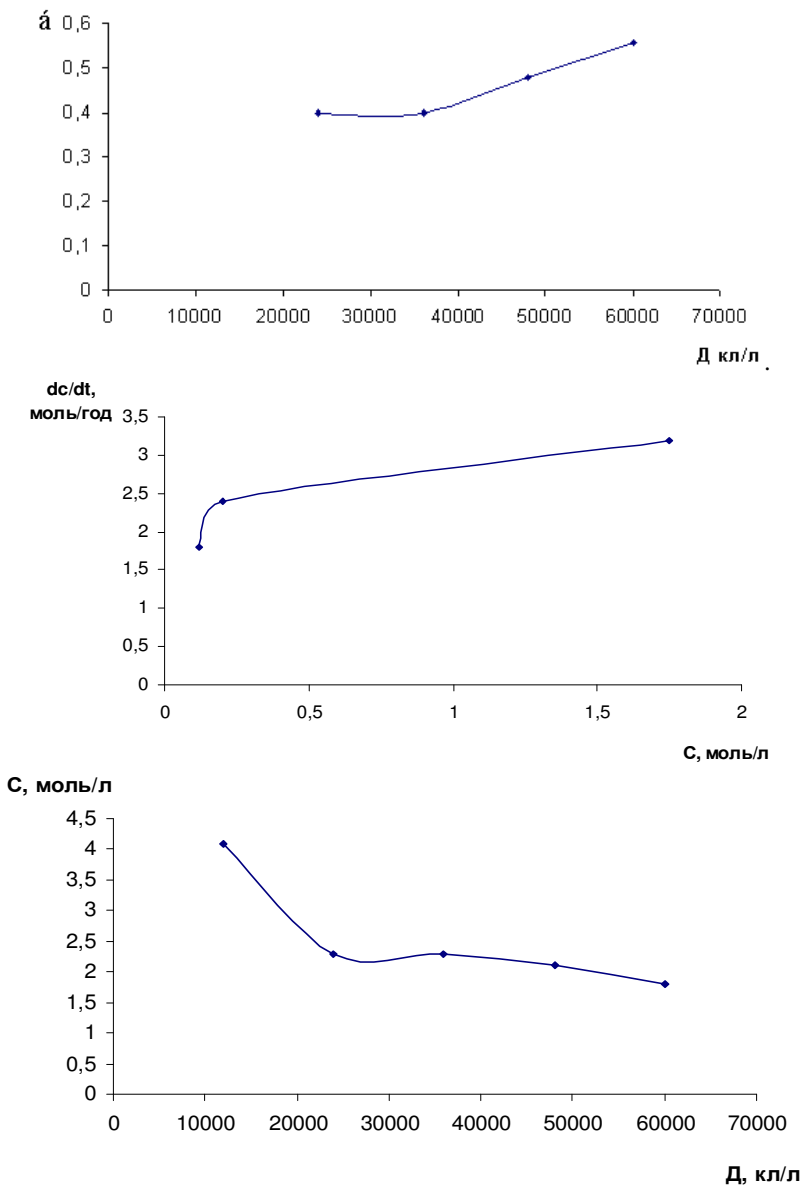


Рис. 3. Ефективність процесів електролізу для відновлення Cr^{6+} стічних вод при $\text{Cr}_0^{6+} = 3$ моль

Механізм взаємодії Cr^{6+} з ферум (II, III) гідроксидами зв'язаний з формою існування даних компонентів в розчині при різних рН. Відомо, що при рН 6-7 Cr^{3+} знаходиться в розчині у вигляді хром (III) гідроксиду – $\text{Cr}(\text{OH})_3$ чи гідроксокомплексів $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_n]^{3-n}$, Ферум – у вигляді Fe^{2+} , Fe^{3+} гідроксидів, йону $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, а також гідроксокомплексів $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_n]^{3-n}$.

Взаємодія цих з'єднань за сорбційним механізмом може бути пояснена на основі гідроксокомплексної теорії [7]. При цьому взаємодія Fe^{3+} та Cr^{3+} , що утворюють гідроксиди, можна розглядати як процес „співполімеризації” з утворенням єдиної гідроксидної матриці та наступній оксоляції.

Утворення таких структур може відбуватись при значеннях рН більш низьких, чим розраховані за добутком розчинності в зв'язку з усунюванням гідроксидних груп. Наступна взаємодія матриці, що утворилась, з Cr^{6+} може відбуватися за рахунок йонного обміну на кінцевих аквагрупах.

Але ж, враховуючи підкислення фільтрату, що спостерігається в процесі дослідів, необхідно припустити більш складний механізм сорбції, наприклад, заміщення йонів водню в зв'язуючих гідроксидних групах.

В цьому випадку відбувається об'ємна заміна йонів H^+ в матриці, що підтверджується лінійним характером ізотерм сорбції Cr^{6+} на гідроксидних колекторах. Слід припустити більш низькі сорбційні властивості $\text{Cr}(\text{OH})_3$ в порівнянні з $\text{Fe}(\text{OH})_3$, що підтверджується експериментальними даними.

Загальний ефект очищення при сукупності усіх перерахованих процесів: окиснення-відновлення, підкиснення-підлужнення, комплексоутворення, утворення нерозчинних сполук, сорбції і т.п., при оптимальних параметрах обробки складає 90%. На основі експериментальних даних **створена математична модель** відновлення сполук Cr^{6+} до Cr^{3+} .

Побудований графік $L = f(D)$ (залежності ступеня осадження від витрат струму). Результати експериментальних та кінетичних досліджень електрохімічного відновлення Cr^{6+} до Cr^{3+} наведені на рис. 4.

Створена емпірична кінетична формула на основі наближеного полінома (інтерполяційна формула Лагранжа). В більшості випадків гладку функцію $L(D)$ при обмежених межах зміни D можна з заданою точністю представити у вигляді полінома достатньо великого степеня n :

$$L(D) = a_n D^n + a_{n-1} D^{n-1} + \dots + a_1 D + a_0 [14].$$

Для даного випадку поліном запишеться у вигляді так званої інтерполяційної формули Лагранжа:

$$\begin{aligned} &+ \frac{(D-0)(D-20)(D-30)(D-50)}{(40-0)(40-20)(40-30)(40-50)} \cdot 0,78 + \\ &+ \frac{(D-0)(D-20)(D-30)(D-40)}{(50-0)(50-20)(50-30)(50-40)} \cdot 0,8. \end{aligned}$$

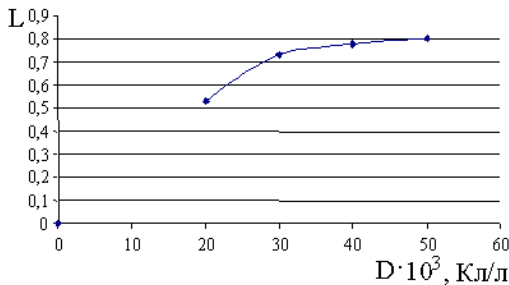


Рис. 4. Результати експериментальних та кінетичних досліджень електрохімічного відновлення Cr^{6+} до Cr^{3+}

Перший член полінома дорівнюватиме 0, оскільки відбувається множення на 0, а для знаходження решти членів проведемо спрощення у три етапи.

Спочатку чисельник приведемо до добутку двох квадратних тричленів, а в знаменнику обрахуємо добуток отриманих чисел:

$$\begin{aligned}
 L(D) = 0 + & \frac{(D^2 - 30D + 0)(D^2 - 90D + 2000)}{-120000} \cdot 0,53 + \\
 & + \frac{(D^2 - 20D + 0)(D^2 - 90D + 2000)}{60000} \cdot 0,73 + \\
 & + \frac{(D^2 - 20D + 0)(D^2 - 80D + 1500)}{-80000} \cdot 0,78 + \\
 & + \frac{(D^2 - 20D + 0)(D^2 - 70D + 1200)}{300000} \cdot 0,8
 \end{aligned}$$

Другим етапом буде обрахунок добутку квадратних тричленів в чисельнику кожного члена полінома, а знаменники поділимо на додаткові множники (0,53; 0,73; 0,78; 0,8) відповідно:

$$\begin{aligned}
 L(D) = 0 + & \frac{D^4 - 120D^3 + 4700D^2 - 60000D + 0}{-2264150,943} + \\
 & + \frac{D^4 - 110D^3 + 3800D^2 - 40000D + 0}{82191,78082} + \\
 & + \frac{D^4 - 100D^3 + 3100D^2 - 30000D + 0}{-102564,1025} + \frac{D^4 - 90D^3 + 2600D^2 - 24000D + 0}{375000}
 \end{aligned}$$

На третьому етапі чисельник кожного члена полінома ділимо на відповідні знаменники і сумуємо відповідні додатки:

$$L(D) = -0,000000441 D^4 + 0,000053 D^3 | -0,002075833 D^2 + 0,0265 D - 0 + (0,000012166 D^4 - 0,001338333 D^3 + 0,04623333 D^2 - 0,486666666 D + 0) + (-0,00000975 D^4 + 0,000975 D^3 - 0,03022 D^2 + 0,2925 D - 0) + (0,000002666 D^4 - 0,00024 D^3 + 0,006933333 D^2 - 0,064 D + 0) = 0,000004641 D^4 - 0,000550333 D^3 + 0,020865833 D^2 - 0,2316666666 D$$

Отже, емпірична формула для графіка на рис. 4: $L(D) = 0,000004641 D^4 - 0,000550333 D^3 + 0,020865833 D^2 - 0,2316666666 D$.

Зробимо перевірку, вибравши кілька контрольних точок на графіку (рис. 4) і підставивши в отриману формулу. Одержані результати подані в таблиці:

Таблиця

Результати теоретичних та кінетичних досліджень електрохімічного відновлення Cr^{6+} до Cr^{3+}

$D \cdot 10^{-3}$	0	20	30	40	50
L	0	0,05289588	0,72944399	0,77831414	0,7958742

Нанесемо дані точки на попередній графік, представлений на рис. 4, і отримаємо наступну залежність $L = f(D)$ (рис. 5):

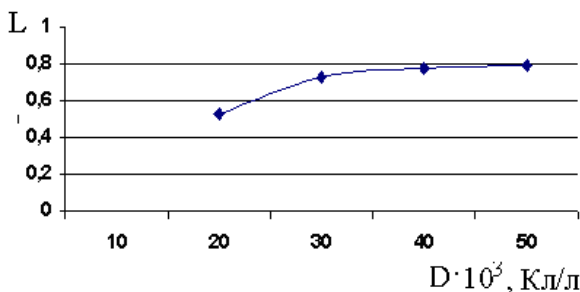


Рис. 5. Результати теоретичних та кінетичних досліджень електрохімічного відновлення Cr^{6+} до Cr^{3+}

Теоретична крива співпадає з практичними даними.

З представлених на рис. 4, 5 даних, можна зробити висновок, що керування хімічним процесом можливо здійснювати за створеною математичною моделлю як у статичі (стаціонарний стан), так і в динаміці (нестационарний стан) об'єкту регулювання. Дане дослідження дозволяє керувати станом сис-

теми за створеною математичною моделлю, яка враховує механізм та умови проведення процесу.

1. Яворницький В.Т., Перекупко Т.В., Знак З.О., Савчук Л.В. Загальна хімічна технологія. – Львів: Львівська політехніка, 1992. – 547 с.
2. Корчик Н.М., Яцков М.В., Белікова С.В. Формування регулюючого впливу на комбіновані системи очищення стічних вод // Тези доповідей першої науково-практичної конференції „Комп’ютерне моделювання в хімії та технології” – Черкаси, 2008. – С. 37-42.
3. Корчик Н.М., Нестер А.А. Спосіб регенерації хлоридних травильних розчинів // Деклар. патентний винахід /11/30791 №51/, С. 23 1/36 від 1.06.2000 №177 1-Ш.
4. Закейм А.Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов. – М.: Химия, 1982. – 321 с.
5. Яковлев С.В., Краснобородько И.Г., Рогов В.М. Технология электрохимической очистки воды. – Л.: СИ, 1987. – 241 с.
6. Запольский А.К., Образцов В.В. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства. – К.: Техника, 1989. – 199 с.
7. Луцкая Н.К., Басова И.С. Электрохимическая регенерация отработанных растворов гальванопроизводств. – М.: Химия, 1988. – 235 с.
8. Рогов В.М., Швецова Т.Л., Филипчук В.Л. Электрохимическая очистка хромсодержащих сточных вод // Химия и технология воды. – 1985. – Т.7, №1. – С. 43-45.
9. Рогов В.М., Филипчук В.Л. Применение электрохимического изменения величины рН та Е_h в технологии очистки // Химия и технология воды. – 1983. – №1. – С. 39-45.
10. Смирнов Д.Н., Манусова Н.Б. Автоматическое регулирование процесса нейтрализации сточных вод травильных отделений металлургических заводов. – М.: Металлургия, 1971. – 279 с.
11. Удаление металлов из сточных вод / под. Ред. Дж. К. Кушни. М.: Металлургия, 1987. – 348 с.
12. Запольский А.К., Образцов В.В. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства. – К.: Техника, 1989. – 199 с.
13. Прикладная электрохимия / под ред. проф. Томилова А.П. – Москва: Химия, 1984. – 293 с.
14. Кафаров В.В., Перов В.Л., Мешалкин В.П. Принципы математического моделирования химико-технологических систем. – М.: Химия, 1977. – 438 с.

Рецензент: к.т.н., доцент Яцков М.В. (НУВГП)