

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), **Кирилюк С. В., викладач**
(Технічний коледж Національного університету водного господарства та природокористування, м. Рівне)

ОКИСНО-ВІДНОВНІ ПРОЦЕСИ ТА ХІМІЧНЕ ОСАДЖЕННЯ В ТЕХНОЛОГІЯХ РЕГЕНЕРАЦІЇ ФЕРУМ (II, III)-ХЛОРИДНИХ ТА СУЛЬФАТНИХ ВИСОКОКОНЦЕНТРОВАНИХ РОЗЧИНІВ ТРАВЛЕННЯ

Досліджені методи регенерації кислих ферумовмісних розчинів (розчинів травлення сталей) за допомогою лужних реагентів та пероксиду гідрогену як окисника, розглянутий механізм відновлення з погляду теорії концентрованих розчинів. Удосконалена технологія регенерації травильних розчинів.

Ключові слова: висококонцентровані травильні розчини, регенерація, механізм відновлення, технологія переробки, межа повної гідратації йонів.

Ферум (II, III)-хлоридні та сульфатні кислі висококонцентровані розчини від операцій травлення сталей (ВТР) за класифікацією та періодичністю їх скиду, концентрації металу відносяться до групи А (Б), для яких більш доцільна регенерація [1, С. 12].

На практиці ці розчини, як правило, підлягають обробці вапном з метою знешкодження, що потребує високих витрат реагентів (3-4 м³ 10% Са(ОН)₂ на 1 м³ ВТР), при цьому утворюється велика кількість осаду (до 80% від об'єму, що обробляється), який не підлягає в подальшому переробці (утилізації). Тому найбільш оптимальним є регенерація ВТР, тобто відновлення властивостей таких розчинів до травлення, що є **актуальною проблемою**. Регенерація ВТР травлення включає наступні операції:

- окиснення йону металу, що стравлюється;
- вилучення металу, що стравлюється.

Найбільш поширене є окиснення із застосуванням кисню повітря. Припускають, що реакція проходить через проміжне утворення пероксиду гідрогену. В роботі [2, С. 65] наведені схеми процесів. З наведених схем витікає, що наявність кисню та пероксиду гідрогену

сумісно з Ферумом та комплексоутворюючими компонентами в водній системі призводить до проходження окисно-відновних процесів з утворенням активних проміжних часточок. При цьому пероксид гідрогену утворюється повільно та процес гальмується. **На підставі аналізу даних** припустили необхідним провести дослідження методів регенерації із застосуванням пероксиду гідрогену як окисника, так і без нього при різних значеннях рН.

Метою досліджень було визначення окисно-відновних властивостей ВТР залежно від концентрацій йонів металу, що стравлюється, обґрунтування експериментальних даних з погляду теорії концентрованих розчинів, осучаснення технології регенерації ВТР.

Вивчали властивості ВТР сталей методом потенціометричного титрування та хімічного осадження в реакторі періодичної дії при інтенсивному перемішуванні реагуючих речовин. Відомо, що ініціаторами процесів в присутності пероксиду гідрогену є йони лужних та лужноземельних металів [1, С. 87]. Тому для регулювання рН застосовували як гідроксид натрію, так і гідроксид кальцію. Було визначено концентрацію Феруму, рН, окисно-відновний потенціал (Еh) системи (рис. 1, табл. 1).

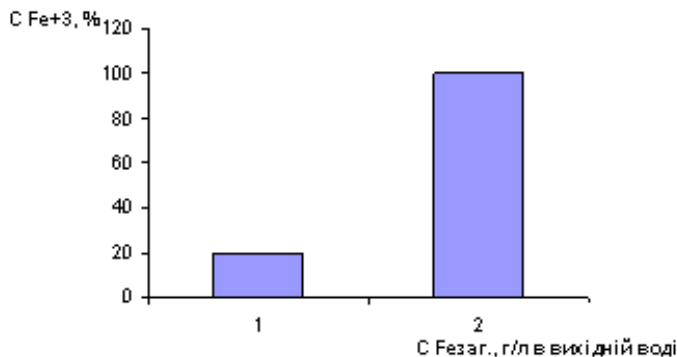


Рис. 1. Властивості розчинів після осадження Феруму:

1 – концентрація Феруму – 12 г/л, рН=2, Еh=680 мВ;

2 – концентрація Феруму – 61 г/л, рН=1, Еh=460 мВ

Експериментальні дослідження порівнювали з розрахунковими, виходячи із значення ДР, рН та Еh (таблиця). **В результаті проведених досліджень**, встановлено, що при концентрації Феруму 17 г/л, (що відповідає області концентрацій до межі повної гідратації йонів МПГ) досягається максимальна ступінь перетворення $\alpha = 1$. А при концентрації 90 г/л, (після МПГ) досягається ступінь перетворення $\alpha = 0,8$, при цьому значення Еh +600 мВ та +460 мВ відповідно, а витрата реагенту окисника на одиницю маси Феруму (II) – однакова.

Дослідження кислотно-основних та окисно-відновних властивостей ВТР при дії реагенту $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Витрата 20% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, мл/л	pH	Eh без H_2O_2 , мВт	Eh з H_2O_2 , мВт
250	0		
1	2	3	4
500	0,35	500	
600	0,7		
650	2,4		500
700	4,4	-110	720
800	4,6		680
900	4,9		410
1100	5,3	-120	
1300	9	-460	110

В даній роботі вважають, що йонні асоціати суттєво відрізняються від вільних йонів, що потрібно враховувати при визначенні витратних коефіцієнтів для нейтралізації та осадження компонентів з концентрованих водних систем. При цьому не приймається принципова різниця між йонними асоціатами та звичайними комплексами. При збільшенні концентрації металу (Феруму) в процесі експлуатації, все більша кількість води включається в склад гідратних оболонок і, зрештою, утворюється система, у якій вся вода розподілена між йонами, що відповідає структурі складеної з одношарових гідратованих йонів (асоціатів). Таким чином, існує постійний перехід з водної структури до кристалогідратів і при будь-якій концентрації систему слід розглядати як одне ціле. Процеси перетворення, що забезпечують регенерацію ВТР, можна охарактеризувати наступними типами реакцій:

- реакції, що супроводжуються зміною стану комплексоутворювача при окисненні розчину;
- реакції, що супроводжуються зміною у внутрішній сфері комплексоутворювача при вилученні стравленого металу:

Можна вважати, що внутрішньосферний механізм переносу електронів (при окисненні) відбувається через ліганди (після МПГ) чи воду (до МПГ), які робляться загальними для координаційних сфер обох частинок, які регенеруються. При цьому відмічається, що реакція за другим механізмом [5, С. 70] є найбільш енергетично вигідною. Так, наприклад, реакція переносу електронів від йону OH^- до йону

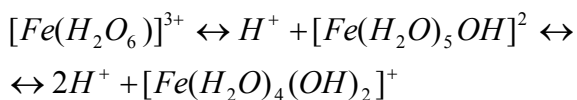
Fe^{3+} в водному розчині, що веде до утворення радикалу $\cdot OH$ і двозарядного йону Fe^{2+} повинна бути енергетично вигідною. Однак, часткова дегідратація йонів Феруму і гідроксиду, обумовлена зниженням зарядів цих часточок, вимагає затрати роботи. Таким чином, гідратований йон легше втрачає електрон, тобто окиснюється ніж йон Fe^{2+} , що підтверджується дослідженнями (рис. 1) в даній роботі. Це відповідає теорії концентрації розчинів [3, С. 144]. Так, при вихідній концентрації феруму 12 г/л, (що відповідає структурі системи до МПГ), практично повністю Fe^{2+} перетворюється до Fe^{3+} . При концентрації Феруму 90 г/л (структура системи відповідає стану після МПГ (тільки 20% Fe^{2+} перетворюється в Fe^{3+}). Тому процеси відновлення травильних розчинів (регенерація) більш вигідно проводити при концентрації металу, що стравлюється, 20-30 г/л, що відповідає діапазону концентрацій до МПГ.

Як показали дослідження (див. табл. 1) без додавання реагенту окисника при $pH > 4$, окисно-відновний потенціал Eh зменшується до -110 мВт. У випадку попереднього введення окисника, окисно-відновний потенціал розчину зменшується до значень +720 – +400 мВт і такий розчин можливо повернути в виробництво. **Таким чином, з метою регенерації розчинів ВТР необхідно здійснювати наступні операції:**

- додавання лужного реагенту до $pH = 4$;
- додавання окисника;
- додавання лужного реагенту до $pH = 5$.

Початкові умови осадження Феруму з ВТР відповідають умовам по концентрації до МПГ, тобто зовнішні сферичні комплекси для гідратованих йонів уявляють собою аквакомплекси: $[Fe(H_2O)_6]^{3+} \cdot SO_4^{2-}$; $[Fe(H_2O)_6]^{3+} \cdot Cl^-$.

Молекули води, що знаходяться безпосередньо близько до йону металу, можуть вступати з ним в хімічну взаємодію. Молекули води в полі йону спроможні відщеплювати протон, в результаті аквакомплекси перетворюються в гідроксокомплекси.



Гідроксокомплекси $Fe^{3+}(Fe(OH)^{2+})$ більш сильні протоліти ($pK = 11$), ніж гідроксокомплекси $Fe^{2+}(Fe(OH)^+)$ ($pK = 7,2$). Тому при додаванні лужного осаджувача витрата реагенту буде менше. У випадку сульфат-йонів відбувається утворення більш упорядкованої, але вискодисперсної фази та більш міцної, чим у випадку хлоридної, що пояснюється різною гідратацією цих йонів. Різний тип гідратації йонів

призводить до різних умов зародження нової фази. При цьому, чим вище ступінь упорядкованості структури водної системи, тим нижче швидкість окиснення.

З метою вибору оптимального методу регенерації розчинів травлення сталевих поверхонь, у роботі проведено ряд досліджень, які ґрунтувались на основі методів: хімічного окиснення; термічного із застосуванням каталізатору; електрохімічного; обробкою лужним реагентом.

Відповідно до результатів проведених досліджень для регенерації травильних розчинів сталевих поверхонь була запропонована технологічна схема, яка включає наступні операції:

- відпрацьовані технологічні розчини обробляються 40%-им розчином вапняного молока до досягнення значення рН 4,2 та розчином пероксиду гідрогену;
- відділення декантату від осаду;
- доукріплення отриманого декантату кислотою.

Запропонована концепція очищення травильних розчинів сталевих поверхонь відображається в наступній технологічній схемі (рис. 2).

Запропонована у роботі технологія очищення рідких відходів циклу травлення сталевих поверхонь апробовано та впроваджено на підприємстві ТОВ «Завод метизних виробів» м. Макіївка.

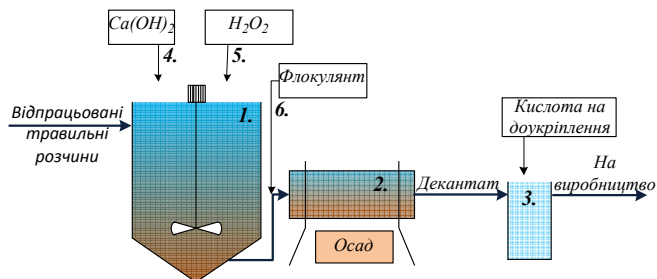


Рис. 2. Схема регенерації травильних розчинів.

Позначення: 1 – хімічний реактор; 2 – фільтрпрес;

3 – ємність для доукріплення; 4, 5, 6 – реагентне господарство

1. Аксенов В. И. Замкнутые системы водного хозяйства металлургических предприятий / В. И. Аксенов. – М. : Металлургия, 1991. – С. 362. 2. Дукуан Г. Г. Редокс превращения железа в природной воде / Дукуан Г. Г., Дукуан Л. С. // Журнал физической химии. – № 3. – 1989. – С. 280. 3. Корчик Н. М. Дослідження регенерації кислих ферумомістких розчинів / Корчик Н. М., Буденкова Н. М. // Вісник НУВГП, випуск 4(44). – Рівне : НУВГП, 2008. – С. 141–

146. **4.** Корчик Н. М. Хімічні (реакторні) процеси очищення кислих відпрацьованих розчинів гальванічного виробництва від операцій покриттів / Корчик Н. М. // Вісник НУВГП. – Вип. 3 (63). – Рівне : НУВГП, 2013. – С. 93–100.
- 5.** Корчик Н. М. Методы обработки технологических растворов и электролитов производств гальванических покрытий и печатных плат / Корчик Н. М., Рогов В. М., Степанюк Т. Ф. // Тези доповідей міжгалузевих науково-технічних конференцій, нарад, семінарів „Пути и средства повышения экологической безопасности гальванических производств”. – М., 1991. – 71 с.

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

Korchyk N. M., Candidate of Engineering, Associate Professor, Budenkova N. M., Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor (National University of Water and Environmental Engineering, Rivne), **Kyryliuk S. V., Lecturer** (Technical College of the National University of Water Resources and Environmental, Rivne)

REDOX PROCESSES AND CHEMICAL DEPOSITION TECHNOLOGIES IN FERRUM(II, III)-CHLORIDE AND SULFATE REGENERATION ETCHING SOLUTIONS OF HIGH CONCENTRATION

The method of regeneration of acid ferrum contained solutions (solutions for steel staining) with the help of alkali reagents and peroxide of hydrogen as an oxide has been investigated. The paper deals with potentiometric titration and chemical sedimentation defining the main restoring properties of high concentration etching solutions which relevant to ion metal concentration. The mechanism of renovation according to the theory of concentrated solutions has been described. As the result of studies, it is clear that ion associates are greatly different from free ions. It should be viewed defining expenditure coefficients in concentrated water systems (neutralization and sedimentation). The recommended water purification technology of rare waster in etching cycle of steel surfaces is approved implemented in the metal products factory.

Keywords: highly concentrated solution of digestion, regeneration, mechanism of renovation, technology of processing, limit total hydration of ions

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

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ И ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ В ТЕХНОЛОГИЯХ РЕГЕНЕРАЦИИ ФЕРРУМ(II, III)-ХЛОРИДНЫХ И СУЛЬФАТНЫХ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Исследованы методы регенерации кислых феррумсодержащих растворов (растворов травления сталей) с помощью щелочных реагентов и пероксида водорода как окислителя, рассмотрен механизм восстановления с точки зрения теории концентрированных растворов. Усовершенствована технология регенерации травильных растворов.

***Ключевые слова:* высококонцентрированные травильные растворы, регенерация, механизм восстановления, технология переработки, граница полной гидратации ионов.**
