



**3-Й МІЖНАРОДНИЙ КОНГРЕС
ЗАХИСТ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА.
ЕНЕРГООЩАДНІСТЬ.
ЗБАЛАНСОВАНЕ ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ**



17-19 вересня 2014 року

**С.Б.БОЛЬШАНИНА, Л.І.МАРЧЕНКО (УКРАЇНА, СУМИ)
ДОСЛІДЖЕННЯ МОЖЛИВОСТІ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД
ПРИ ГАЛЬВАНІЧНОМУ ЦИНКУВАННІ**

Сумський державний університет

The chemical reactions involved in the accumulation of zinc ions in alkaline solution of galvanic productions of scourages were examined. The dependence of change of zinc ions, carbonate ions and alkali content in scourage on time of duty cycle of the scrubbing tank was established. This allows for understanding of the mechanism behind the process and estimation of the amount of heavy metals ions, that accumulate in scrubbing tanks.

Процес гальванічного цинкування складається з декількох послідовних стадій, найважливішою з яких є власно електролітичне нанесення цинкового покриття на сталеві вироби та їх промивка. При цьому в промивну воду потрапляє певна кількість електроліту, винесеного з технологічної ванни з поверхню виробу у вигляді тонкої плівки. Непроточний режим роботи промивної ванни сприяє поступовому накопиченню забруднюючих хімічних сполук, що приводить до багатьох негативних наслідків. По-перше, неякісна промивка сприяє адсорбуванню на поверхні деталей сторонніх хімічних сполук, які після сушки міцно зчіплюються з поверхнею, а при подальшій експлуатації виробів можуть частково розчинятися і становитися осередками корозії та порушувати функціональні властивості покриття. По-друге, плівка перешкоджає одержанню задовільних результатів на наступних операціях. І головне: забруднений хімічними речовинами промивний розчин з певною періодичністю скидають в каналізацію, що підвищує собівартість цинкового покриття (з урахуванням безповоротної втрати цинку разом з стічною водою) і є постійним джерелом екологічно небезпечних викидів.

Актуальність проблеми зумовлює гостру необхідність очищення стічних вод. Проте будівництво дорогих очисних споруд практично недосяжне в умовах малопотужних гальванічних ділянок, тому виникає потреба в розробці методів, які підтримують оптимальний баланс між очищенням стічних вод і поверненням цинку у виробничий цикл. Для вирішення цих завдань було встановлено динаміку зміни концентрацій компонентів в стічних водах впродовж технологічного циклу. Склад стічних вод можна класифікувати на окремі групи: компоненти електроліту, винесені на поверхні деталей з технологічної ванни (NaOH і $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$); карбонати, які присутні в технічній воді; продукти, утворені в результаті взаємодії складових компонентів промивного розчину і вуглекислого газу, захопленого з повітря; зважені в промивній воді частинки важкорозчинного осаду $[\text{Zn}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{CO}_3$.

Проведений моніторинг щодо змінення складу технологічних компонентів у промивному розчині дав підстави для виведення формул для розрахунку витрат промивної води. Встановлено, що концентрація компонентів залежить від величини питомого виносу технологічного розчину, загальної продуктивності технологічної лінії, об'єму промивної води, кратності розведення: при продуктивності лінії $0,059 \text{ м}^2/\text{год}$, нормі питомого винесення розчинів поверхню деталей $0,3 \text{ л/м}^2$, середньому терміну роботи технологічної ванни 5-6 год. витрата води на промивання по найбільш лімітованому показнику – іонам цинку – складає близько 100 л.

Вивчення технологічних особливостей гальванічного цинкування в реальних виробничих умовах дали підстави для розрахунку технологічних параметрів для забезпечення якісної промивки. На основі експериментальних досліджень щодо динаміки зміни вмісту речовин в розчині промивної ванни встановлені залежності концентрацій іонів цинку, луку і карбонатів від площі покривної поверхні, розраховані середні значення накопичення іонів в розчині промивної ванни. Встановлена взаємозалежність між накопиченням іонів Zn^{2+} і вмістом іонів CO_3^{2-} і OH^- в промивному розчині: підвищення вмісту луку і карбонату-іонів сприяє зв'язуванню іонів цинку в осад складу $[\text{Zn}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{CO}_3$, який накопичується на дні промивної ванни і після завершення циклу промивання скидається у вигляді суспензії з промивним розчином в стічні води. Доведена можливість оптимізації процесу і запобігання екологічним проблемам шляхом нескладного очищення стічних вод, регенерації цинку до ZnO і повернення його на стадію гальванічного цинкування.

**БОЛЬШАНИНА С.Б., ІВЧЕНКО В.Д., МІЛЯЄВА Д. В. (УКРАЇНА, СУМИ)
ОСОБЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ МЕТОДІВ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧНОГО
ТИТРУВАННЯ ПРИ ВИВЧЕННІ АДСОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГЛИНИ-
СТИХ СОРБЕНТІВ.**

Сумський державний університет

We studied the applicability of the complexometric titration to obtain the reliable data on zinc ion adsorption on clay minerals. The method can be used for zinc-ion adsorption evaluation but the results of the reference solution titration with acetate buffer (to reproduce acidity of zinc-ion solutions) should be taken into consideration. The adsorption capacity of the clay minerals increases after their processing with the hydrochloride acid.

Метою дослідження стало вивчення особливостей застосування комплексометричного титрування для одержання достовірних показників процесів адсорбції іонів цинку з розчинів глинистими адсорбентами. Як сорбент використовували породу з родовища поблизу с. Кровне Сумської області, яка відноситься до строкатих глин і має наступний хімічний склад (табл. 1). Рентгенофазовий аналіз глини показав високий вміст монтморилоніту (35-45%), α -кварцу, незначної кількості каолініту (2-5%) та гідрослюди.

Таблиця 1. Хімічний склад зразка глини

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	H ₂ O	з.п.п
Вміст в просушеній при 100 °С глині, %	62,9	1,00	16,8	10,2	0,98	0,82	0,28	0,26	0,01	0,22	6,37

Модельний розчин цинк сульфату містив 0,11 моль-екв/дм³ іонів Zn²⁺. Процес адсорбції досліджували в умовах ідеального перемішування при сталій температурі (20°С). Масове співвідношення: m (глина) : m (розчин ZnSO₄) = 1 : 10, час контакту 10 хвилин. Одержаний фільтрат аналізували на вміст іонів цинку методом комплексометричного титрування з ЕДТА в присутності індикатора еріохрому чорного та аміачного буферу (рН = 10).

Показник адсорбції (мг/г) розраховували за формулою (1):

$$A = \frac{(C_0 - C) \cdot V \cdot m_{\text{еквZn}^{2+}} \cdot 1000}{m_{\text{адсорбента}}} \quad (1)$$

де C_0 – вихідна концентрація адсорбату в моль-екв/дм³, C – рівноважна концентрація адсорбату в моль-екв/дм³, V – об'єм розчину адсорбату в дм³; $m_{\text{еквZn}^{2+}}$ – маса еквівалентна Zn; m – маса адсорбенту в г, A – показник адсорбції, мг/г.

За цією ж методикою встановлювали концентрації катіонів металів, що вимиваються з поверхні адсорбенту, але замість модельного розчину ZnSO₄ використовували дистильовану воду або буферний ацетатний розчин з рН = 5,2 (що відповідає рН модельного розчину ZnSO₄ в основному досліді).

Досліди проводили як з природним зразком глини, так із глиною, що пройшла активацію 20%-ним розчином хлоридної кислоти (m (глина): m (HCl) = 1 : 1,5), шляхом перемішування протягом години при t = 20 °С, з наступною фільтрацією та промивкою водою до нейтрального середовища промивних вод.

Результати дослідження показали факт вимивання катіонів металів з поверхні глинистого сорбенту у фільтрат, і їх комплексоутворення з ЕДТА. Встановлено можливість використання титриметричного аналізу для одержання достовірних результатів при вивченні процесів адсорбції іонів цинку глинистими адсорбентами – строкатими глинами. Показано, що слід враховувати вимивання з поверхні глини обмінних катіонів металів. Для порівняння слід використовувати не дистильовану воду, а буферний розчин, що відповідає кислотності модельного розчину з цинк-катіонами. Глинисті сорбенти, що використовували в дослідженні, покращують свої адсорбційні характеристики при кислотній активації.