

УДК 628.16.084.4

## ОБҐРУНТУВАННЯ РОЗПОДІЛУ КОНЦЕНТРОВАНИХ СТІЧНИХ ВОД ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА

**М. Яцков, Н. Корчик, С. Кирилюк\***

*Національний університет  
водного господарства та природокористування,  
вул. Соборна, 11, 33028 Рівне, Україна  
e-mail: svitlana\_ksv@ukr.net*

Обґрунтовано розподіл концентрованих стічних вод гальванічного виробництва та окремі категорії. Обґрунтування спирається на основні положення термодинаміки та структурні особливості водної системи. Запропонований розподіл допоможе використовувати окремі категорії як реагенти, що зменшить собівартість очищення та збільшує ефективність утилізації цінних компонентів із стічних вод.

*Ключові слова:* концентровані стічні води, структура розчину, гідратація.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6102.488>

### 1. Вступ

Головним завданням сучасних станцій очищення є забезпечення замкнутого циклу ресурсоспоживання, що мінімізує скиди відходів у навколишнє середовище та витрати підприємства. У процесі розроблення ефективної системи очищення стічних вод гальванічного виробництва, особливо концентрованих, обробка яких передбачає постадійність, збільшення ефективності очищення та зменшення його вартості може бути досягнуто внаслідок розподілу стічних вод гальванічного виробництва на окремі категорії.

На основі теорії концентрованих розчинів, яка викладена у працях авторів О. Л. Самойлова, Н. А. Ізмайлова, Л. І. Антропова, відомо, що зі збільшенням концентрації розчинів посилюються усі форми координаційних взаємодій. Відповідно до цього, під час визначення основних технологічних параметрів процесу очищення варто брати до уваги: структуру розчину, хімічну природу окремих компонентів і взаємозв'язки між ними, охоплюючи частинки, які виникають під час утворення водної системи, основним елементом якої є гідратований іон [1, 2].

Причому для прогнозування ефекту очищення концентрованих стічних вод потрібно використовувати основні положення формальної термодинаміки, а саме: визначення режимних параметрів процесу, за яких заданий ефект очищення супроводжується зменшенням ентропії системи. Крім того, збільшення ефекту очищення може бути досягнуте отриманням більш однорідної вихідної суміші (зменшенням ентропії змішування). Тому для отримання максимально можливої однорідної вихідної суміші актуальним є поділ стічних вод гальванічного виробництва на окремі категорії.

Отже, мета нашої праці полягає в обґрунтуванні поділу концентрованих стічних вод гальванічного виробництва на окремі категорії із забезпеченням стабільного ефекту очищення у зменшенні його собівартості.

Сьогодні, зазвичай, на підприємствах гальванічного виробництва стічні води поділяють на два потоки: кисло-лужні та хромовмісні, які після відновлення  $\text{Cr}^{+6}$  обробляють разом із загальним потоком у централізованій системі, а саме проводять нейтралізацію до значень рН 6,5–8,5. Після такого очищення вміст іонів важких металів в очищеній воді залишається у десятки та сотні разів вищий за вимоги ГДК [3].

У праці [4] автор К. П. Міщенко теоретично обґрунтував рекомендації щодо поділу стічних вод гальванічного виробництва на чотири потоки з подальшою їхньою обробкою до заданих значень рН. Однак у згаданій праці не взято до уваги вихідної концентрації металів у стічних водах і відповідних структурних особливостей водної системи загалом, наявності органічних речовин (зокрема ПАВ), що впливають на кінетичні та термодинамічні закономірності проходження реакцій, а саме на зміщення діапазону доцільних значень рН, витрату реагентів, способи дозування реагентів.

На основі досліджень формування стоку визначено, що іони металів є основними компонентами стічних вод гальванічного виробництва, тому кисло-лужні стічні води розглядаємо як металовмісні.

## 2. Результати досліджень та їх обговорення

З метою обґрунтування поділу стічних вод гальванічного виробництва, на першому етапі досліджень, порівняли концентровані стічні води за вмістом іонів, які мають тенденцію до хімічної гідратації, а також ті, які впорядковують структуру розчину, і ті, які розупорядковують.

Відповідно до здатності гідратації іонів, а також механізму утворення гідратованого іона з точки зору його електронної структури та за положенням у таблиці Менделєєва, розчини поділили на дві групи [5]:

1. Розчини, у яких переважають іони головних підгруп, які мають конфігурацію зовнішнього електронного шару  $s^2p^6$ , до них належать іони I та II груп періодичної системи ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ), відповідні іони переважають у розчинах від операцій підготовки поверхні.

2. Розчини, у яких переважають іони d-групи, які мають конфігурацію зовнішнього електронного шару  $s^2p^6d^{1-10}s^{0-2}$ , до них належать іони побічних підгруп періодичної системи ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ), відповідні іони переважають у розчинах від операцій покриття поверхні.

На другому етапі досліджень проведено аналіз значень теплот гідратації основних іонів металів (див. табл. 1).

З аналізу поданих у табл. 1 даних бачимо, що іони (крім Алюмінію), які в переважній кількості наявні у розчинах після операцій підготовки поверхні, мають низькі значення теплоти гідратації ( $\Delta H_{\text{гидр.}} = 100\text{--}480$  ккал/моль), тобто відповідні іони є низькогідратованими. У розчинах після операцій металопокриття переважаюча кількість іонів має високе значення теплоти гідратації ( $\Delta H_{\text{гидр.}} = 500\text{--}1105$  ккал/моль), тобто вона є високогідратованою [5, 6].

На третьому етапі досліджень проаналізовано тип структури гідратованого іона для різного складу стічних вод гальванічного виробництва (табл. 2).

Таблиця 1

Іонні радіуси, іонні потенціали окремих катіонів стічних вод та теплота гідратації гальванічного виробництва [5]

Table 1

Ionic radiuses, ionic potentials of separate cations of effluents and heat of hydration of galvanic production [5]

№	Іон	Іонний радіус, Å	Іонний потенціал, e/Å	Теплота гідратації, ккал/моль	Технологічні операції
Жорсткі (типові) з іонною з конфігурацією $s^2p^6$					
1	Na <sup>+</sup>	0,95	1,05	-100	підготовка поверхні
2	Ca <sup>2+</sup>	0,99	2,02	-382	підготовка поверхні
3	Mg <sup>2+</sup>	0,66	3,03	-464	підготовка поверхні
4	Al <sup>3+</sup>	0,52	5,77	-1122	металопокриття
М'які (нетипові) з іонною з конфігурацією $s^2p^6d^{1-10}s^{0-2}$					
6	Cd <sup>2+</sup>	0,96	2,08	-437	металопокриття
7	Pb <sup>2+</sup>	0,84	2,38	-359	металопокриття
8	Fe <sup>2+</sup>	0,76	2,63	-468	металопокриття, підготовка поверхні
9	Zn <sup>2+</sup>	0,72	2,77	-492	металопокриття
10	Cu <sup>2+</sup>	0,72	2,77	-507	металопокриття
11	Fe <sup>3+</sup>	0,64	4,7	-1072	підготовка поверхні, металопокриття
12	Cr <sup>3+</sup>	0,62	4,82	-1105	металопокриття

Таблиця 2

Тип структури гідратованого іона для різного складу стічних вод гальванічного виробництва

Table 2

Type of aquated ion structure for anything of composition of flow waters of galvanic production

№	Технологічні операції	Тип розчину	Компонент розчину	Характер зв'язку із молекулами води	Модель гідратованого іона
1	Металопокриття	Кислий нікельвмісний	Ni	ковалентний	$[NiOH^+]$
2	Металопокриття	Кислий купрумвмісний	Cu	ковалентний	$[CuOH^+]$
3	Металопокриття	Станумвмісний	Sn, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ковалентний водневий	$[SnOH^+]^{+2}$
4	Підготовки поверхні	Солоно-кислі, ферумвмісні	Fe, Cl	ковалентний	$[FeOH]^{+2}$
5	Підготовки поверхні	Нітратно-кислі, купрумвмісні	Cu, NO <sub>3</sub>	водневий	$[Cu(H_2O)_n]$
6	Підготовки поверхні	Відпрацьовані луги	Na, Ca, OH	іон-диполь	$[NaH_2O)_n]$
7	Підготовки поверхні	Відпрацьовані розчини хлоридної кислоти	H, Cl	водневий	$[H_5O_2^+]$ . ..Cl

З аналізу результатів даних, поданих у табл. 2, визначено, що для розчинів від операцій металопокриття характерна структура гідратованого іона, який має ковалентний зв'язок, а для операцій підготовки поверхні – водневий.

Через відсутність кількісної теорії для концентрованих розчинів (з концентрацією електролітів понад  $m > 0,02$  моль/дм<sup>3</sup>) характер реакції варто розглядати з точки зору основ формальної термодинаміки. З причин термодинамічного характеру реакції осадження іонів металів у формі гідроксидів відбувається екзотермічно й вирізняється зменшенням ентропії. Тому на наступному етапі досліджень у праці розглянуто термодинамічні характеристики іонних реакцій осадження для кислолужних стічних вод, з аналізу яких визначено, що:

– осадженню сприяє ентропійний фактор, збільшення якого за абсолютною величиною пов'язане зі зростанням іонного потенціалу, для катіонів із помірним іонним потенціалом у водному середовищі, які під час нейтралізації кислоти утворюють унаслідок гідролізу нерозчинні гідроксиди. Такий процес типовий для іонів металів, наявних у металовмісних кислих стічних водах після операції покриття;

– результатом перетворення іона в нерозчинну форму (осад) може бути посилення неупорядкованості розчину, яке зумовлює сумарне підвищення термодинамічної стійкості системи, незважаючи на те, що утворення осаду призводить до зменшення останньої. Останнє більш характерне для іонів металовмісних кислих стічних вод після підготовки поверхні;

– за наявності комплексоутворювача, зокрема органічного походження (зі збільшенням концентрації та вмістом ПАР), потрібно брати до уваги процеси комплексоутворення, а саме ті, що зумовлюють утворення багатоядерних структур. У такому разі стічні води не можна обробляти спільно з іншими. Така ситуація типова для металовмісних лужних стічних вод від операцій покриття та підготовки поверхні.

### 3. Висновок

Отже, з урахуванням структурних змін у водній системі, що пов'язані з гідратацією, хімічним осадженням та процесами комплексоутворення, обґрунтовано класифікацію концентрованих стічних вод гальванічного виробництва:

- хромовмісні стічні води;
- концентровані металовмісні лужні від підготовки поверхні;
- концентровані металовмісні кислі від підготовки поверхні;
- концентровані металовмісні лужні від покриття;
- концентровані металовмісні кислі від покриття.

Обґрунтований у праці поділ дає змогу обрати доцільні методи очищення, структуру системи та використовувати окремі категорії як реагенти [7, 8]. Отже, поділ концентрованих стічних вод на окремі категорії дає можливість та збільшує ефективність утилізації цінних компонентів зі стічних вод.

1. *Antropov L.* Theoretical electrochemistry. Moscow: Higher school, 1984. 519 p. (in Russian).
2. *Korchik N., Nestor A., Belikova S.* Accumulation and forming of flow at cleared wast water of galvanic production // International scientific-technical magazine. Measuring and Computing Devices in Technological Processes. Khmel'nitsky, 2012. Vol. 1(39). P. 152–156 (in Ukrainian).
3. *Vinogradov S.* Ecologically safe galvanic production. Moscow: Globe, 2002. 352 p. (in Russian).
4. *Mischenko K., Poltoratskiy G.* Chemical reactive processes of loud speaker and structure of water and non-aqueous solutions of electrolytes. Saint Petersburg: Chemistry, 1976. 327 p. (in Russian).
5. *Sleybo Y., Persons T.* General chemistry. Moscow: Mir, 1979. 552 p. (in Russian).
6. *Myrynova V.* Thermodynamics optimization of chemical processes // Khmicheskaya Tekhnologiya. 1991. No. 1. P. 54–56 (in Russian).
7. *Korchik N., Budenkova N., Kyryliuk S.* Waste water of galvanic in technology of cleaning of effluents of woodworking industry // Coll. Abstr. XXXV Int. Conf. Innovative potential of world science – XXI of century: collection of scientific works. Zaporizhzhia, 2015. P. 21–22 (in Ukrainian).
8. *Kyryliuk S.* Waste water of galvanic production – as reagents in the technology of treatment of liquid metal-containing waste // Coll. Abstr. VI Int. Conf. of students, graduate students and young scientists is from chemistry and chemical technology. Kyiv, 2016. P. 174 (in Ukrainian).

## JUSTIFICATION OF DISTRIBUTION OF THE CONCENTRATED WASTE WATER OF GALVANIC PRODUCTION

V. Yatskov, N. Korchik, S. Kyryliuk\*

*National university of water and environmental engineering,  
Soborna Str., 11, 33028 Rivne, Ukraine  
e-mail: Svitlana\_ksv@ukr.net*

The article is about problem treatment the concentrated wastewater of galvanic production. It was conducted the analysis of qualitative and quantitative composition of sewage of galvanic production in the last 30 years, and according to the results of which it is evident that wastewater of galvanic production from washing operations should be considered as concentrated solutions where the total concentration of electrolytes is  $\geq 0.02$  mol/dm<sup>3</sup>. It is shown that in the conditions of quantitative and qualitative changes the existing purification systems do not always justify technological, economic and practical expediency of their use. Therefore, a new technological approach is proposed in order to improve existing purification systems by using a combined system based on:

- classification of concentrated waste water (which allows to determine the appropriate purification methods depending on the structure of the water system, the basis of which is hydrated ion);
- the use of separate streams of sewage as chemical reagents (in order to reduce the cost of cleaning);

– phased implementation dispensing of reagents and the phase of cleaning (which will provide the maximum effect of concentrated waste water purification).

In article present classification of concentrated waste water of the galvanic production is theoretically grounded on the basis of: the technological operation (coating or surface preparation); by the acid-basic equilibrium (pH) associated with the oxidation-reducing potential (Eh); by the chemical nature of the basic ion-metal, type of hydration, which determines the structure of the hydrated ion and the system as a whole (ordered and disordered): chromium-containing; metal-containing alkali after preparation of a surface; metal-containing sours after surface preparation; metal-based alkali after coating; metal-containing sours after coating. Based on properties of inter-component interaction, the proposed distribution makes it possible to reduce the cost of reagents and to operate with separate streams as reagents.

*Keywords:* concentrated waste water, galvanic production, hydration, purification systems.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2019  
Прийнята до друку 14.01.2020