КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ПОЛУЧЕНИЯ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ РАСТВОРОМ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

СУКСИН Н. Е., ПЕТРОВ В. Г.

Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН,
426067, г.Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

АННОТАЦИЯ. Проведены исследования кинетики разложения гальванических отходов получения цинковых покрытий растворами серной кислоты. Для вскрытия был применен гидрометаллургический процесс с переходом твердого отхода в раствор. Определены кинетические характеристики исследуемого процесса. Отмечено, что исследуемый процесс относится к реакциям второго порядка. Определены наблюдаемые константы скорости процесса и энергия активации, рассчитан предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса. Установлено, что растворы серной кислоты могут эффективно использоваться для разложения подобного вида отходов, с последующим выделением ценных компонентов из раствора и их утилизацией.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: отходы гальванического производства, растворы серной кислоты, разложение, кинетические характеристики.

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение объектов окружающей среды индустриально развитых регионов соединениями тяжелых металлов являются актуальной проблемой для РФ [1]. Одной из главных причин загрязнения являются отходы гальвано-химических производств, в частности отходы производств нанесения цинковых покрытий [2, 3]. Такие отходы образуются на предприятиях при нейтрализации промывных вод гальванических производств, а также при нейтрализации отработанных электролитов. Образующиеся осадки сушатся и вывозятся на полигоны твердых бытовых отходов, где могут попадать в окружающую среду [4]. При этом теряется значительное количество ценных компонентов, которые можно было бы вернуть в хозяйственный оборот [5].

Целью представленной работы является определение кинетических характеристик реакции разложения твердого гальваношлама, образующегося в процессе нанесения цинковых покрытий, растворами серной кислоты для разработки технологии обезвреживания и утилизации таких отходов [6].

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Для исследования процессов утилизации были предоставлены твердые отходы гальванического производства нанесения цинковых покрытий, полученные при нейтрализации гидроксидом натрия смешанных кислотнo-щелочных стоков с последующей сушкой образовавшихся осадков [7]. Состав отходов приведен в табл. 1.

Таблица 1

Состав твердых отходов гальванического производства по нанесению цинковых покрытий

Компонент	Содержание, % масс
Цинк, в пересчете на гидроксид цинка	46.0
Железо, в пересчете на гидроксид железа (II)	34.0
Хром, в пересчете на гидроксид хрома (III)	9.4

Отходы были отнесены к III классу опасности. Исследование проводили в специальной лабораторной установке с термостатированием реакционной смеси. Перемешивание реакционной смеси осуществляли сжатым воздухом с использованием миникомпрессора. Для разложения отхода использовали растворы серной кислоты, приготовленной путем разбавления дистиллированной водой концентрированной 98 % кислоты, квалификации х.ч. Определение кинетических характеристик осуществляли при расчете степени превращения серной кислоты в зависимости от времени. Содержание кислоты в растворе определяли следующим образом: отбирали аликвоту из реакционной смеси через определенные промежутки времени; отобранную аликвоту разбавляли в 20 раз, и оттитровывали 0.1 н раствором NaOH в присутствии индикатора фенолфталеина [8]. Соотношение фаз в реакционной смеси составляло Т : Ж = 1 : 5 по массе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Реакции вскрытия раствором серной кислоты гальваношлама можно записать следующим образом:

При взаимодействии с серной кислотой образуются растворимые сульфаты цинка, железа(II), хрома(III) (см. реакции 1 – 3). На рис. 1, в табл. 2 приведены значения содержания кислоты в растворе в зависимости от времени для разных значений температуры.

Рис. 1. Кинетические кривые разложения гальваношлама раствором серной кислоты при различных температурах

Таблица 2
Зависимость содержания серной кислоты от времени при различных температурах

$\tau, \text{с}$	$C(\text{H}_2\text{SO}_4), \text{М}$ $t = 25^\circ \text{C}$	$C(\text{H}_2\text{SO}_4), \text{М}$ $t = 50^\circ \text{C}$	$C(\text{H}_2\text{SO}_4), \text{М}$ $t = 60^\circ \text{C}$	$C(\text{H}_2\text{SO}_4), \text{М}$ $t = 70^\circ \text{C}$
0	1.050	1.050	1.050	1.050
300	0.979	0.945	0.930	0.920
600	0.959	0.895	0.880	0.859
1200	0.925	0.885	0.870	0.850
1800	0.895	0.864	0.849	0.839
3600	0.879	0.855	0.839	0.819

В общем виде кинетическое уравнение можно записать так [6]:

$$kC^n = -\frac{dC}{d\tau}, \quad (4)$$

где k – наблюдаемая константа скорости процесса, C – концентрация серной кислоты, n – порядок реакции, τ – время взаимодействия.

Для установления порядка реакции для серной кислоты, были проведены эксперименты при определенной температуре, с различной начальной концентрацией серной кислоты. В табл. 3 приведены данные, полученные в ходе эксперимента [9 – 13].

Таблица 3

Результаты кинетических исследований для определения порядка реакций по серной кислоте, $t = 50^\circ\text{C}$

τ , с	$C(\text{H}_2\text{SO}_4)$, М	α	$1-\alpha$
1-й эксперимент			
0	1.050	0.0	1.0
300	0.945	0.103	0.902
600	0.894	0.152	0.850
1200	0.884	0.160	0.843
1800	0.865	0.181	0.819
3600	0.855	0.192	0.808
2-й эксперимент			
0	0.498	0.0	1.0
300	0.417	0.163	0.841
600	0.412	0.167	0.832
1200	0.397	0.202	0.804
1800	0.392	0.213	0.778
3600	0.382	0.232	0.756

По данным табл. 3. были построены кривые в координатах $1-\alpha$ (где α – это степень превращения серной кислоты в долях) от времени (рис. 2). Порядок реакции определяли по формуле для одной и той же степени превращения:

$$n = 1 + \frac{\ln\left(\frac{\tau_1}{\tau_2}\right)}{\ln\left(\frac{C_2}{C_1}\right)}, \quad (5)$$

где n – порядок реакции по серной кислоте, C_1 , C_2 – начальные концентрации серной кислоты, τ_1 , τ_2 – время, за которое будет достигнута одна и та же степень превращения α .

В соответствии с уравнением (5) было определено, что процесс разложения отхода серной кислотой относится к реакциям второго порядка (см. табл. 4).

В этом случае уравнение (4) запишется в следующем виде:

$$kC^2 = -\frac{dC}{d\tau}. \quad (6)$$

Интегрируя, получаем линейную форму уравнения (6):

$$\frac{1}{C} = k \cdot \tau + \frac{1}{C_0}. \quad (7)$$

Таким образом константу скорости реакции можно определить по тангенсу угла наклона зависимости (7) $1/C = f(\tau)$.

В результате обработки данных кривых были получены данные, приведенные в табл. 5.

Рис. 2. Зависимость степени превращения серной кислоты от времени

Таблица 4

Порядок реакции для процесса разложения твердого отхода по серной кислоте

α	n
0.050	1.9
0.100	2.1
0.125	2.3

Таблица 5

Наблюдаемые константы скорости взаимодействия серной кислоты с гальваношламом

T, K	k , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
298	$0.514 \cdot 10^{-4}$
323	$0.743 \cdot 10^{-4}$
333	$0.833 \cdot 10^{-4}$
343	$0.955 \cdot 10^{-4}$

Температурная зависимость константы скорости определяется уравнением Аррениуса. Для определения энергии активации и предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса была построена методом наименьших квадратов линейная зависимость $\ln k = f(1/T)$ (рис. 3).

Тангенс угла наклона данной зависимости определяет величину равную $\frac{E}{RT^2}$, где E – энергия активации процесса. Экстраполируя зависимость на ось ординат, получаем значение $\ln k_0$, где k_0 – предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса.

На основании сделанных расчетов кинетические характеристики реакции разложения твердого отхода серной кислотой составляют:

$$E = 33.59 \text{ кДж/моль}$$

$$k_0 = 3.01 \text{ л·моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

Рис. 3. Зависимость $\ln k$ от $1/T$ для реакции разложения гальваношлама серной кислотой

ВЫВОДЫ

Проведены исследования кинетических характеристик реакции вскрытия растворами серной кислоты твердого гальванического шлама, образующегося в качестве отхода производства по нанесению цинковых покрытий. Определены порядок реакции, наблюдаемые константы скорости процесса по серной кислоте, температурные зависимости констант скорости, энергия активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса. Установлено, что растворы серной кислоты могут эффективно использоваться для разложения подобного вида отходов с последующим выделением ценных компонентов из раствора и их утилизацией.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров В. Г., Суксин Н. Е. Утилизация твердых отходов гальванического производства по нанесению цинковых покрытий // Теоретическая и прикладная экология. 2020. № 4. С. 67-72.
2. Суксин Н. Е., Петров В. Г. Исследование методов утилизации отходов гальванического производства нанесения цинковых покрытий // Материалы II Всерос. НПК "Утилизация отходов производства и потребления: инновационные подходы и технологии". Киров: ВятГУ, 2020. С. 206-209.
3. Суксин Н. Е., Петров В. Г. Получение компонента строительных материалов на основе гипсового связующего при утилизации отходов гальванического производства // Материалы XVI Всероссийского НПК с международным участием "Экология родного края: проблемы и пути их решения". Киров: ВятГУ, 2021. Т. 1. С. 325-328.
4. Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство. М.: Глобус, 1998. 302 с.
5. Петров В. Г., Семакин В. П., Трубачев А. В. Использование кислотных реагентов при утилизации осадков сточных вод. Ижевск: Изд-во ИПМ УрО РАН, 2005. 186 с.
6. Эммануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1984. 463 с.
7. Паспорт отходов I-IV классов опасности. Ижевск: ООО "Галс", 2020. 3 с.
8. Фритц Д., Шенк Г. Количественный анализ. М.: Мир. 1978. 560 с.

9. Pradhan R., Lourderaj U. Can reactions follow non-traditions second-order saddle pathways avoiding transition states? // *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, vol. 21, no. 24, pp. 12837-12842.
10. Murzin D. Y., Simakova I. L., Wana J. Selectivity analysis for networks comprising consecutive reactions of second and first order // *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2019, vol. 17, no. 5, pp. 20180161.
11. Дув С. И. Расчет стационарных состояний для параллельной реакции второго порядка в реакторе идеального смешения с рециклом // *Вестник Казанского технологического университета*. 2011, № 18. С. 180-184.
12. Мандра А. Г., Дилигенская А. Н. Математическое моделирование процесса идеального смешения с учетом необратимой химической реакции обмена второго порядка // *Сборник научных статей 3 Междунар. молод. НК "Поколение будущего: взгляд молодых ученых"*. Курск: Юго-Западный гос. ун-т, 2014. Т. 1. С. 275-277.
13. Головачева А. Б., Аристова Ю. В. Моделирование химического реактора с диффузионной структурой потока для реакции II порядка и градиентными граничными условиями // *Вестник технологического университета*. 2018. Т. 21. №. 11. С. 143-145.

Kinetic Characteristics of Decomposition of Galvanic Waste Obtaining Zinc Coatings with Sulfuric Acid Solution

Suksin N. E., Petrov V. G.

Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of Science, Izhevsk, Russia

SUMMARY. Investigations of the kinetics of decomposition of solid galvanic wastes of obtaining zinc coatings with solutions of sulfuric acid have been carried out. The aim of the presented work is to determine the kinetic characteristics of the decomposition reaction of galvanic sludge, to determine the optimal temperature and time for stirring the process. To achieve this goal, kinetic studies were carried out. To study the recycling processes, we were provided with wastes from the galvanic production of zinc coating, obtained by neutralizing mixed acid-alkaline effluents with sodium hydroxide with subsequent drying of the resulting precipitation. The waste was classified as hazard class III. All experiments were carried out on a laboratory setup, which allows maintaining the specified temperature conditions and mixing time. Sulfuric acid solutions were used to decompose the waste. The study was carried out in a special laboratory setup with a thermostatted reaction mixture. The reaction mixture was stirred with compressed air using a minicompressor. Determination of the kinetic characteristics was carried out when calculating the degree of conversion of sulfuric acid as a function of time. The acid content in the solution was determined as follows: an aliquot was taken from the reaction mixture at regular intervals. To determine the concentration of sulfuric acid, the selected aliquot was diluted 20 times and titrated with 0.1 N NaOH solution in the presence of phenolphthalein indicator. The phase ratio in the reaction mixture was S:L = 1:5 by weight. The kinetic characteristics of the process under study have been determined. It was found that the process under study belongs to the second order reactions. The observed rate constants of the process and the activation energy were determined, the pre-exponential factor in the Arrhenius equation was calculated, which are, respectively, $E = 33.59$ kJ/mol, $k_0 = 3.01$ l·mol⁻¹·s⁻¹. The results of the work showed that sulfuric acid solutions can be effectively used for the decomposition of this type of waste, followed by the separation of valuable components from the solution and their disposal.

KEYWORDS: waste of the galvanic production, sulfuric acid solutions, decomposition, kinetic characteristics.

REFERENCES

1. Petrov V. G., Suksin N. E. Utilizatsiya tverdykh otkhodov gal'vanicheskogo proizvodstva po naneseniyu tsinkovykh pokrytiy [Disposal of solid waste from galvanic production for the application of zinc coatings]. *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya* [Theoretical and Applied Ecology], 2020, no. 4, pp. 67-72. (In Russian). <https://doi.org/10.25750/1995-4301-2020-4-106-110>

2. Suksin N. E., Petrov V. G. Issledovaniye metodov utilizatsii otkhodov gal'vanicheskogo proizvodstva naneseniya tsinkovykh pokrytiy [Investigation of methods of utilization of wastes from galvanic production of zinc coating]. *Materialy II Vseros. NPK "Utilizatsiya otkhodov proizvodstva i potrebleniya: innovatsionnyye podkhody i tekhnologii"* [Materials of the II All-Russian Scientific and Practical Conf. "Utilization of Production and Consumption Waste: Innovative Approaches and Technologies"]. Kirov: VyatGU Publ., 2020, pp. 206-209. (In Russian).
3. Suksin N. E., Petrov V. G. Polucheniye komponenta stroitel'nykh materialov na osnove gipsovogo svyazuyushchego pri utilizatsii otkhodov gal'vanicheskogo proizvodstva [Obtaining a component of building materials based on a gypsum binder when disposing of electroplating waste]. *Materialy XVI Vseros. NPK s mezhdunarodnym uchastiyem "Ekologiya rodnogo kraya: problemy i puti ikh resheniya"*. [Materials of the XVI All-Russian Scientific-Practical Conf. with Int. participation "Ecology of the Native Land: Problems and Ways to Solve Them"]. Kirov: VyatGU Publ., 2021, vol. 1, pp. 325-328. (In Russian).
4. Vinogradov S. S. *Ekologicheski bezopasnoye gal'vanicheskoye proizvodstvo* [Environmentally friendly electroplating]. Moscow: Globus Publ., 1998. 302 p.
5. Petrov V. G., Semakin V. P., Trubachev A. V. *Ispol'zovaniye kislotnykh reagentov pri utilizatsii osadkov stochnykh vod* [The use of acid reagents in the disposal of sewage sludge]. Izhevsk: IPM UrO RAN Publ., 2005. 186 p.
6. Emmanuelle N. M., Knorre D. G. *Kurs khimicheskoy kinetiki* [Chemical Kinetics Course]. Moscow: Vysshaya shkola Publ., 1984. 463 p.
7. *Pasport otkhodov I-IV klassov opasnosti* [Passport of waste of I-IV hazard classes]. Izhevsk: OOO "Gals", 2020. 3 p.
8. Fritz D., Shenk G. *Kolichestvennyy analiz* [Quantitative analysis]. Moscow: Mir Publ., 1978. 560 p.
9. Pradhan R., Lourderaj U. Can reactions follow non-traditional second-order saddle pathways avoiding transition states? *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, vol. 21, no. 24, pp. 12837-12842. <https://doi.org/10.1039/c9cp02431j>
10. Murzin D. Y., Simakova I. L., Warna J. Selectivity analysis for networks comprising consecutive reactions of second and first order. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2019, vol. 17, no. 5, pp. 20180161. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2018-0161>
11. Duev S. I. Raschet statsionarnykh sostoyaniy dlya parallel'noy reaktsii vtorogo poryadka v reaktore idel'nogo smesheniya s retsiklom [Calculation of steady states for a parallel second order reaction in an ideal mixing reactor with a recycle]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Kazan Technological University Bulletin], 2011, no. 18, pp. 180-184. (In Russian).
12. Mandra A. G., Diligenskaya A. N. Matematicheskoye modelirovaniye protsessa ideal'nogo smesheniya s uchetom neobratimoy khimicheskoy reaktsii obmena vtorogo poryadka [Mathematical modeling of the ideal mixing process taking into account the irreversible chemical exchange reaction of the second order]. *Sbornik nauchnykh statey 3 Mezhdunarodnoy molodezhnoy nauchnoy konferentsii "Pokoleniye budushchego: vzglyad molodykh uchenykh"* [Collection of Scientific Articles of the 3 International Youth Scientific Conference "Generation of the Future: the View of Young Scientists"]. Kursk. Yugo-Zapadnyy gos. un-t, 2014, vol. 1, pp. 275-277.
13. Golovacheva A. B., Aristova U. V. Modelirovaniye khimicheskogo reaktora s diffuzionnoy strukturoy potoka dlya reaktsii II poryadka i gradiyentnymi granichnymi usloviyami [Modeling of a chemical reactor with diffusive structure of the stream for the ii order reaction and gradient boundary conditions]. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Technological University Bulletin], 2018, vol. 21, no. 11, pp. 143-145.

Сукин Никита Евгеньевич, аспирант УдмФИЦ УрО РАН,
тел. (3412) 21-89-55, e-mail: nutrelun@mail.ru

Петров Вадим Генрихович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, УдмФИЦ УрО
РАН, тел. (3412) 21-89-55, e-mail: petrov@udman.ru