

С. С. Афонский, Е. С. Губская

ПРИМЕНЕНИЕ КАПЕЛЬНОГО МЕТОДА ДЛЯ ЧАСТИЧНОЙ ОЧИСТКИ ОТ ПРИМЕСЕЙ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ХРОМОВОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Предложен метод частичной очистки от примесей концентрированных хромовокислых электролитов путем капельного введения концентрированной щелочи без перемешивания. Показано, что применение данного метода практически не меняет рН раствора, поэтому не требует последующей регенерации.

Известно, что в процессе эксплуатации в гальванических хромосодержащих растворах постепенно накапливаются ионы обрабатываемых металлов — Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и ионы Cr^{3+} , которые до определенных пределов концентраций не влияют на качество обработки и только при их превышении растворы полностью выходят из строя, их приходится сливать и заменять свежеприготовленными [1]. Существующие химические способы очистки и регенерации отработанных хромосодержащих растворов позволяют достичь высокой степени очистки и вернуть растворы в производство. Например, согласно [2, 3], добавлением концентрированного раствора щелочи (NaOH) к отработанному раствору пассивации цинка, последний можно очистить от примесей примерно на 95–98 %, при этом чтобы добиться такой высокой степени очистки необходимо повысить рН раствора до значений гидратообразования примесей, то есть от 1.5 до 5.5–6.0. После отделения путем фильтрации образовавшегося нерастворимого осадка примесей фильтрат обрабатывают хромовым ангидридом до рН 1.2–1.3, после чего раствор возвращают в производство. Следует, однако, отметить, что как повышение величины рН, так и последующее его снижение до рабочих пределов требует, с одной стороны, значительных затрат осадителей, а с другой — хромового ангидрида. Так, при очистке отработанного раствора пассивации цинка, содержащего: CrO_3 — 65.5; Na_2SO_4 — 11.1; HNO_3 — 3.2; Zn^{2+} — 11.8; Cr^{3+} — 4.0 г/дм³ (ρ — 1.1 г/см³; рН 0.45), по известному способу после предварительного нагрева раствора до 40–50 °С для лучшей коагуляции образовавшегося осадка, при непрерывном перемешивании вводят щелочь в виде 50 %-го раствора до рН 5.7, что в пересчете на сухое вещество составляет 3.2 г щелочи на каждый литр отработанного раствора. После отделения осадка фильтрат регенерируют хромовым ангидридом до рабочих значений рН 0.4, на что требуется 16 г/дм³ CrO_3 . Степень очистки при этом достигает 90 и 95 % по ионам Zn^{2+} и Cr^{3+} соответственно (таблица). Между тем, опыт показывает, что для возврата отработанных растворов в производство достаточно снизить концентрацию металлов-примесей на 20–30 %, поэтому высокая степень очистки не требуется.

Цель данной работы — осуществить процесс частичной очистки хромовокислого раствора от примесей, практически не меняя его начальной кислотности. Для этого было предложено использовать капельный метод, который применяется в аналитической химии для качественного определения небольших количеств ионов [4], а также при осаждении крупнодисперсных осадков гидроксидов металлов [5].

Следует отметить, что в отличие от известных способов применения капельного метода, которые предполагают обязательное перемешивание системы и поддержание определенного температурного режима, в нашем случае обязательным условием режима процесса являлось полное отсутствие перемешивания системы. Кроме того, введение осадителя предполагалось в виде концентрированного раствора. Это, с одной стороны, позволяет

Результаты регенерации отработанных растворов (состав, г/дм³: CrO₃ — 65.5, Na₂SO₄ — 11.1, HNO₃ — 3.2, Cr³⁺ — 4.0, Zn²⁺ — 11.8; рН 0.45; ρ 1.1–1.2 г/см³)

Но- мер об- разца	Содержание в очищенном рас- творе, г/дм ³		Концентра- ция щело- чи, г/дм ³	рН после очистки	Процент уда- ления ионов		Возврат в производст- во ионов Cr ⁶⁺ , %	Количество CrO ₃ для снижения рН до 0.45, кг/м ³
	Cr ³⁺	Zn ²⁺			Cr ³⁺	Zn ²⁺		
Регенерация по известному способу								
1	0.2	1.18	500	5.7	95	90	85	16
Регенерация с использованием капельного метода								
2	0.4	2.36	100	1.45	90	80	30	2
3	2.04	7.67	300	0.7	50	35	85–87	1
4	1.98	8.26	500	0.6	50	30	50	1
5	1.02	4.72	700	1.2	75	60	86	1.7
6	2.6	8.03	400	0.65	45	32	—	—

П р и м е ч а н и е. Для образца 1, кроме CrO₃, при обработке кислотой до рН 4 добавлено 0.7 дм³ H₂SO₄ (d = 1.84); для образца 4, кроме CrO₃, добавлено 0.5 дм³ H₂SO₄.

избежать общего разбавления системы, а с другой — обеспечить быстрое оседание на дно реактора образовавшихся на поверхности капли частиц труднорастворимых гидроксокомплексов металлов-примесей за счет более высокой плотности как самого осадителя, так и образовавшихся частиц по отношению к плотности обрабатываемого раствора.

Если сравнить поведение осадителя в процессе очистки, происходящее при перемешивании системы и без перемешивания, то можно предположить, что в первом случае вся щелочь расходуется на нейтрализацию кислоты в растворе и образование осадка гидрокомплексов металлов-примесей. В случае без перемешивания образовавшийся осадок гидратированных оксидов совместно с непрореагировавшей каплей осадителя образует капсулу, внутри которой щелочь, а снаружи — нерастворимый осадок. Таким образом, нейтрализация раствора практически не наблюдается. Извлечение осадителя из капсулы возможно при принудительном фильтровании осадка после отделения основной массы частично очищенного раствора путем декантации.

Опыты проводили на том же заводском отработанном растворе пассивации цинка, что и с перемешиванием. В качестве осадителя использовали концентрированные растворы щелочи (NaOH): 100.0, 300.0, 500.0 и 700.0 с плотностью растворов ρ соответственно (г/дм³): 1.1, 1.3, 1.4 и 1.5.

Методика проведения опытов была следующей. Испытуемый раствор заливали в мерный цилиндр емкостью 100 дм³, после чего к раствору по каплям вводили рассчитанное по опыту с перемешиванием количество осадителя. После того, как все количество осадителя было введено, раствор над образовавшимся на дне цилиндра осадком декантировали, определяли величину рН, а осадок отфильтровывали, промывали водой и анализировали. По результатам проведенных анализов определяли степень очистки раствора от примесей (в %) (см. таблицу). Одновременно фиксировали параметры рабочих характеристик частично очищенного и откорректированного раствора в качестве пассиватора цинковых покрытий. Сравнение расхода осадителя и кислоты на его рекуперацию с аналогичными параметрами при использовании ранее известных методов для аналогичных целей показывает значительное сокращение количества кислоты, расходуемой на регенерацию раствора (см. таблицу).

Из представленных на рис. 1 данных по изменению рН отработанного раствора пассивации цинка при обработке его раствором щелочи различной концентрации видно, что минимальное отклонение рН исследуемого

раствора от первоначального значения наблюдается при добавлении раствора щелочи концентрацией 300 и 500 г/дм³. В данном случае раствор меняет кислотность всего на 0.2–0.3 единицы рН, в то время как при добавлении одинакового количества осадителя, но с перемешиванием величина рН раствора достигает 5.3–5.7. На рис. 2 видно, что степень частичной очистки отработанного раствора пассивации цинка от ионов Zn^{2+} и Cr^{3+} , отвечающей минимальному изменению рН раствора осадителями с концентрацией 300–500 г/дм³ щелочи, достигает 35–40 % для Zn^{2+} и около 50 % для ионов Cr^{3+} (см. таблицу).

Следует отметить, что малое изменение рН отработанного раствора способствует нахождению максимального количества ионов $Cr(VI)$ в декантированном растворе и минимальному количеству — в фильтрате после отделения твердой фазы нерастворимых примесей (рис. 3). Таким образом, декантированный раствор без дополнительной корректировки кислотой пригоден для

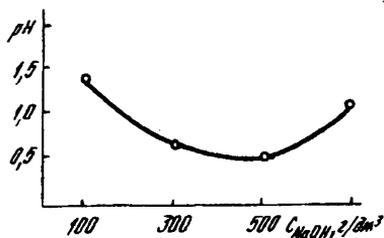


Рис. 1. Изменение величины рН в растворе при капельном введении 3.2 г/дм³ щелочи различной концентрации.

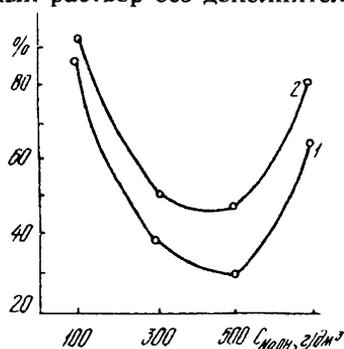


Рис. 2. Удаление ионов Zn^{2+} (1) и Cr^{3+} (2) (%) из раствора пассивации цинка при капельном введении щелочи различной концентрации.

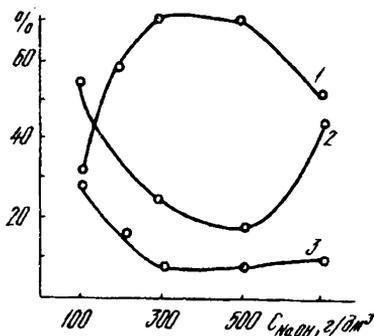


Рис. 3. Остаточное содержание ионов Cr^{6+} (1) и Na^+ (3) в декантированном слое и Cr^{6+} (2) в фильтрате.

возврата в производство. Количество ионов натрия, обнаруженных в декантированном и частично очищенном от примесей тяжелых металлов обработанном растворе, составляет в оптимальных условиях около 10 %. Следует также отметить, что при промывке образовавшегося осадка после фильтрации капсулы разрушаются, и непрореагировавшая щелочь из осадка переходит в раствор, который можно повторно использовать для последующей частичной очистки отработанных растворов.

Таким образом, разработанный капельный метод частичной очистки концентрированных хромовокислых растворов от ионов тяжелых металлов в значительной мере снижает расход реагентов на их регенерацию и позволяет вернуть отработанные растворы в производство.

РЕЗЮМЕ. Пропонується метод часткової очистки концентрованих хромовокислих електролітів шляхом капельного введення концентрованої лугу без перемішування. Показано, що застосування цього методу практично не міняє рН розчину, тому не потребує наступної регенерації.

SUMMARY. A science-based method for the partial removal of impurities from concentrated chromate electrolytes by adding dropwise a concentrated alkali without stirring is proposed. It has been shown that the application of this method does not practically affect solution pH and does not require, therefore, subsequent regeneration.

1. *Афонский С. С., Губская Е. С., Чмель Л. Л., Кублановский В. С. // Журн. прикл. химии. -1987. № 9. -С. 2116—2119.*
2. *Афонский С. С., Новицкая Н. Г., Губская Е. С. // Сб. "Кинетика и электродные процессы в водных растворах". -К.: Наук. думка, -1983. -С. 118—120.*
3. *А. с. СССР № 865812. С 01 g 37/00 / С. С. Афонский, Г. Н. Новицкая, Е. С. Губская и др. -Опубл. 23.09.81; Бюл. № 35.*
4. *Алексеев В. Н. Курс качественного химического полумикроанализа. -М.: Химия, 1973.*
5. *Чалый В. П. Гидроокиси металлов. -К.: Наук. думка, 1972.*

Институт общей и неорганической химии НАН Украины
им. В. И. Вернадского, Киев

Поступила 16.05.97

УДК 541.18:661.18

М. М. Солтис, З. М. Яремко, В. Д. Гаврилів, М. М. Яцишин

РЕДИСПЕРГУВАННЯ ПОРОШКУ ДІОКСИДУ ТИТАНУ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ПОЛІМЕТАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ ТА ДОДЕЦИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОНАТУ НАТРІЮ

Досліджено адсорбцію поліметакрилової кислоти з молекулярною масою $70 \cdot 10^3$ та додецилбензолсульфонату натрію на високодисперсному порошку діоксиду титану в залежності від вмісту адсорбента в системі. На основі цих даних розраховано число первинних частинок діоксиду титану в агрегатах в умовах проведення адсорбційних дослідів. Показано, що розміри агрегатів із частинок діоксиду титану залежать від вмісту твердої фази в системі і розчини додецилбензолсульфонату натрію є більш ефективними диспергаторами і стабілізаторами, ніж розчини поліметакрилової кислоти.

Високодисперсні порошки, зокрема діоксиду титану, знаходять все ширше застосування в різних галузях промисловості. Основна проблема, яка виникає при їх практичному використанні, полягає в тому, щоб добитися повного редиспергування порошоків у рідких середовищах до первинних частинок і забезпечити їх подальшу стабільність.

В роботі [1] показано, що рівноважний ступінь редиспергування порошоків у рідинах залежить від об'ємної долі твердої фази і енергії взаємодії між частинками. Тому при редиспергуванні порошоків широко використовуються низько- та високомолекулярні поверхнево-активні речовини, які внаслідок адсорбції на границі розділу фаз суттєво змінюють енергію взаємодії між частинками. Однак їх можливості ще не вивчені повністю.

У даній роботі приведені результати редиспергування порошку діоксиду титану у водних розчинах поліметакрилової кислоти та додецилбензолсульфонату натрію. В дослідженнях використано діоксид титану рутильної модифікації (фірма Дюпон, США) з середнім розміром первинних частинок 0,21 мкм. Зразки поліметакрилової кислоти з молекулярною масою $70 \cdot 10^3$ (ПМАК-70) синтезували методом радикальної полімеризації. Додецилбензолсульфонат натрію використовували у вигляді промислової ПАР ATLAS-G3300, яка містить 90 % основної речовини.

Адсорбційні досліді проводили шляхом змішування певної наважки порошку діоксиду титану з водним розчином ПМАК-70 чи ATLAS-G3300 заданої концентрації. Для встановлення рівноваги одержані суспензії перемішували на механічній мішалці протягом 24 год. Рівноважний розчин відділяли від твердої фази центрифугуванням. Початкову та рівноважну концентрації ПМАК-70 визначали шляхом титрування розчином гідроксиду калію відповідної концентрації. Концентрації ATLAS-G3300 визначали з