ISSN 2223-1560

ИЗВЕСТИЯ

ЮГО-ЗАПАДНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

№3 (54)
2014

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ИЗВЕСТИЯ

Юго-Западного государственного университета

№ 3 (54)
2014

Курск

Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. 13. №3. С. 341–344.

18. Bo Jakobsen, Tina Hecksher, Tage Christensen, et al. Communication: Identical temperature dependence of the time scales of several linear-response functions of two glass-forming liquids // J. CHEM. PHYS. 2012. 136.

19. Naparia I., Vehkamaki H. The role of dimers in evaporation of small argon clusters // J. CHEM. PHYS. 2004. 121. 2 8. P. 819–822.

20. Hermann A., Schwerdtfeger P. Complete basis set limit second-order Moller-Plesset calculations for the fcc lattices of neon, argon, krypton and xenon // J. Chem. Phys. 2009. 131. P. 244508.

21. Graziano G. Solvation thermodynamics of water in nonpolar organic solvents indicate the occurrence of nontraditional hydrogen bonds // J. Phys. Chem. 2005. 109. P. 981–985.

Получено 21.04.14

G.A. Melnikov, Candidate of Sciences, Associate Professor, Southwest State University (Kursk) (e-mail: melnikovga@mail.ru)

N.M. Ignatenko, Doctor of Sciences, Professor, Southwest State University (Kursk) (e-mail: inmksty@bk.ru)

V.G. Melnikov Post-Graduate Student, Southwest State University (Kursk) (e-mail: melnikovga@mail.ru)

E.N. Cherkasov, Post-Graduate Student, Southwest State University (Kursk) (e-mail: cheen46@yandex.ru)

O.A. Apalkova, Post-Graduate Student, Southwest State University (Kursk) (e-mail: olga.apalkova@list.ru)

LIFETIME CLUSTER FORMATION IN THE LIQUID

In the cluster model of liquids using the distribution function of clusters by number of particles contained in their composition ratio obtained for estimating the lifetime of cluster formations in disordered condensed media. The theoretical calculations of the lifetime showed that for liquefied noble gases and organic liquids (aromatic and linear hydrocarbons) its value is 0.5-7.5 ps. Over the lifetime of the most likely cluster along its boundary is transferred electron migration, time to make up to a hundred revolutions per cluster system, thereby providing stability during the lifetime of the cluster. Lifetime dimer as the minimum cluster in the fluid is determined by a limiting frequency in the infrared spectrum of the substance.

Key words: *cluster model, lifetime, migration electron, dimer, IR- spectrum, noble gases, hydrocarbons.*

УДК 621.35 (075)

С.Б.Большанина, канд.техн.наук, доцент, Сумской государственный университет (Сумы, Украина) (e-mail: svet.bolshanina@gmail.com)

Л.И.Марченко, канд.техн.наук, доцент, Сумской государственный университет (Сумы, Украина) (e-mail: lora@marchenko.net)

Л.М. Миронович, д-р хим.наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Юго-Западный государственный университет» (Курск) (e-mail: myronovych@ua.fm)

И.Г.Воробьева, канд.техн.наук, доцент, Сумской государственный университет (Сумы, Украина) (e-mail: innvor@mail.ru)

ОЦЕНКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ ПРИ СБРОСЕ В СТОЧНЫЕ ВОДЫ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЦИНКОВАНИЯ

Рассматриваются причины накопления ионов цинка в щелочных растворах промывных вод гальванических производств. Установлена зависимость изменения в промывном растворе содержания ионов цинка, карбонат-ионов и щелочи от времени рабочего цикла промывной ванны. Рассмотрен механизм процесса и проведена оценка накапливания ионов тяжелых металлов в промывных ваннах.

Ключевые слова: *промывные воды, гальваническое производство, ионы цинка, цинкование.*

***

Экологические проблемы привлекают к себе широкое внимание в связи с продолжающимся загрязнением окружающей среды ионами тяжелых металлов,

особенно в гальваническом производстве. В настоящее время в гальванике особое внимание уделяют развитию и усовершенствованию технологий нанесения покрытий. В большинстве случаев это связанно с разработкой применения новых составов растворов, добавок, улучшающих технологические показатели и качество покрытий [1,2]. Однако одновременно с этим, появляются новые проблемы, связанные со сложностью обезвреживания и нейтрализации стоков, содержащих стойкие комплексные ионы тяжелых металлов и органические добавки [3-5]. В связи с этим необходимо разрабатывать и внедрять в гальваническое производство средства и методы очистки сточных вод, которые позволяют не только уменьшить экологическую нагрузку на окружающую среду, но и дают возможность вернуть в производство ценные компоненты технологического раствора.

В данной работе поставлена задача: уменьшения сброса ионов цинка из промывных ванн после цинкования в щелочных электролитах путем возврата их в технологический процесс, что подчеркивает актуальность представленного исследования. Целью работы явилось установление химизма накопления ионов тяжелых металлов в промывных водах.

Технология гальванического нанесения цинковых покрытий в щелочных электролитах включает несколько стадий, центральной из которых является цинкование и последующая промывка.

Детали, прошедшие предварительную обработку (очистку, обезжиривание, травление), помещают в электролизер – технологическую ванну, в которой поддерживается сильнощелочная среда (pH > 14) за счет электролита. Электролит готовят, растворяя в щелочи порошок оксида цинка:

$$ZnO + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow Na_2[Zn(OH)_4]$$

Образующееся комплексное соединение, являясь сильным электролитом, практически полностью диссоциирует:

$$Na_2[Zn(OH)_4] \xrightarrow[электролитическая]{Диссоциация}$$

$$\xrightarrow[электролитическая]{Диссоциация} 2Na^+ + [Zn(OH)_4]^{2-}$$

В электролизере под воздействием постоянного электрического тока комплексные ионы утрачивают свою стойкость и подвергаются вторичной диссоциации, насыщая электролит ионами цинка:

$$[Zn(OH)_4]^{2-} \xrightarrow[под\ действием\ эл.тока]{Диссоциация}$$

$$\xrightarrow[под\ действием\ эл.тока]{Диссоциация} Zn^{2+} + 4OH^-$$

Стационарно закрепленная в технологической ванне цинковая пластина выполняет функцию растворимого анода:

$$Анод_{(растворимый)}: \quad Zn^0 - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+}$$

Катионы Zn^{2+} (как те, что освобождаются при растворении цинкового анода, так и те, что образуются в результате вторичной диссоциации комплекса $[Zn(OH)_4]^{2-}$), перемещаются к катодно подключенной детали, восстанавливаются и осаждаются на ее поверхности в виде равномерного сплошного слоя:

$$Катод_{(деталь)}: \quad Zn^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Zn^0$$

Для предотвращения загрязнения технологических растворов и обеспечения чистоты поверхности готовых изделий применяется межоперационная и окончательная промывки деталей объемным (погружным) способом. После гальванического цинкования деталь из электролизера переносят в заполненную водой ванну (рис. 1).

Вместе с деталью в промывную ванну попадает некоторое количество электролита, оставшегося на ее поверхности в виде тонкой плёнки. По мере промывания каждой очередной детали в промывной воде накапливаются соединения, захваченные из технологического раствора и загрязняющие промывную воду. Это приводит к многочисленным негативным последствиям.

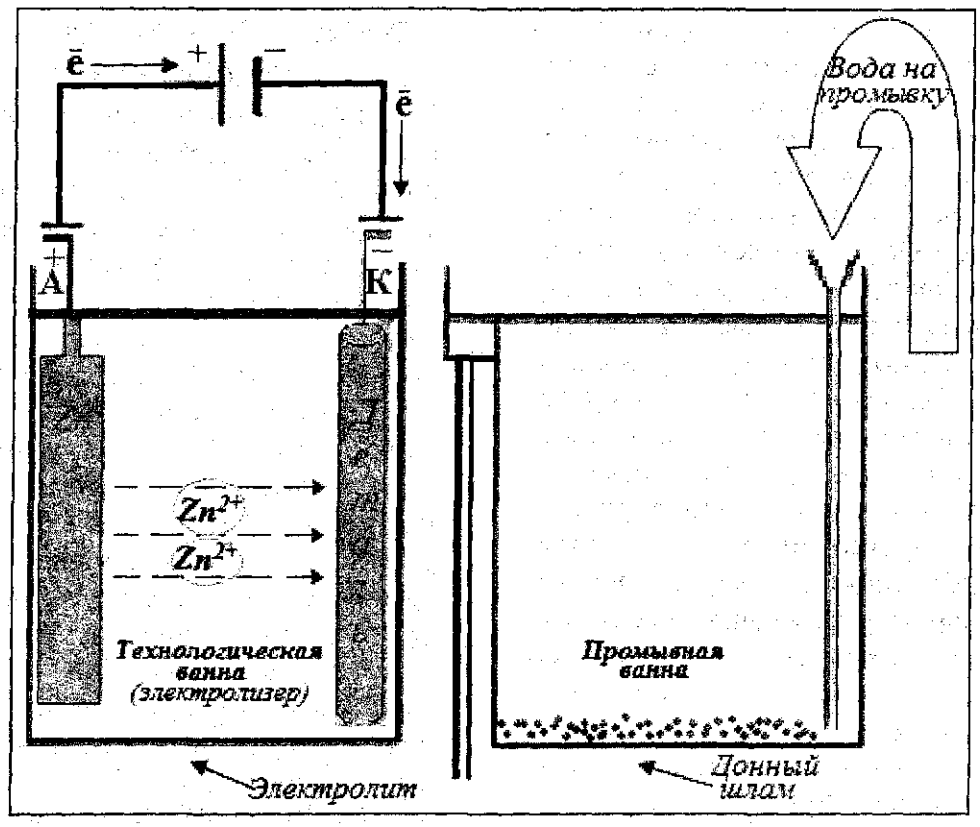

Рис. 1. Технологический узел цинкования и промывки

Во-первых, в результате некачественной промывки на поверхности адсорбируются химические соединения, которые при последующей сушке деталей приводят к образованию тонкого налёта сухих веществ. При эксплуатации изделий этот налет растворяется в конденсирующейся на поверхности деталей влаге и образует раствор, способствующий коррозии и нарушению функциональных свойств покрытия.

Во-вторых, щелочная пленка на поверхности деталей препятствует пассивации, которая проводится в следующей по ходу технологического процесса ванне осветления, где поддерживается сильнокислая среда.

В-третьих, загрязненная химическими веществами вода, которую с определенной периодичностью сбрасывают в канализацию, с одной стороны, является источником экологически опасных отходов, а с другой – способствует безвозвратной потери части цинка, увеличивая себестоимость процесса цинкования в целом.

Все это подводит к проблеме очистки сточных вод – в первую очередь от ионов цинка. Поскольку строительство дорогостоящих очистных сооружений не всегда возможно, возникает острая потребность в разработке методов, одновременно объединяющих две задачи: очистка сточных вод и возвращение цинка в производственный цикл. Для решения этих задач необходимо установить динамику изменения концентраций компонентов в сточных водах на протяжении технологического цикла, начиная от заполнения промывной ванны водой и завершая сбросом сточных вод.

В составе сточных вод имеется три группы химических соединений и отдельных ионов:

1) компоненты электролита, вынесенные на поверхности деталей из технологической ванны (главным образом это $NaOH$ и $Na_2[Zn(OH)_4]$);

2) вещества, изначально присутствующие в используемой технической воде (гидрокарбонаты кальция, магния);

3) продукты, которые образуются в результате взаимодействия составных компонентов промывного раствора с гидрокарбонатами, присутствующими в воде, и с углекислым газом из воздуха.

Как следует из расчетов, подтвержденных в ходе эксперимента в условиях реального производства, вынос электролита на поверхности деталей из технологической ванны составляет в среднем 0,2 л/м^2 [6,7]. Для оценки потерь компонентов технологического раствора, попадающего в промывную ванну, проводился анализ концентраций соединений в течение всего промывного процесса. Полученные результаты доказывают неоднозначный характер изменения содержания ионов цинка, карбонатов и щелочи в зависимости от площади поверхности промываемых деталей, которая коррелируется с общим временем работы гальванического участка (рис. 2).

Анализ результатов эксперимента показывает, что вначале содержание ионов цинка Zn^{2+} плавно возрастает (кривая 2 рис.2) за счет внесенного с поверхностью деталей технологического раствора. Одновременно промывная вода насыщается карбонатами вследствие поглощения CO_2 из воздуха и гидрокарбонатных ионов (HCO_3^-), изначально присутствующих в технической воде:

$$2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + 2H_2O$$

$$NaOH + NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3$$

По мере промывки каждой следующей детали постепенно концентрации ионов Zn^{2+} и HCO_3^{2-} достигают критической величины, превышающей произведение растворимости карбоната цинка. В этот момент в промывном растворе устанавливается pH =8, отвечающее осаждению ионов цинка в виде $ZnCO_3$.

Образование осадка $ZnCO_3$ приводит к уменьшению концентрации ионов Zn^{2+}, а pH промывного раствора (pH = 10,5) и концентрации NaOH и ионов CO_3^{2-}, при этом увеличиваются благодаря внесению новых порций технологического раствора с деталями, поступающими на промывку. При наличии карбонатов это способствует насыщению раствора относительно карбонатов гидроксоцинка и образованию труднорастворимого осадка $[Zn_2(OH)_2(H_2O)]CO_3$ (*или* $ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2 \cdot H_2O$) (кривая 3 рис. 2).

Продолжение промывки деталей, с поверхностью которых в промывную ванну вносятся остатки технологического раствора, концентрация ионов Zn^{2+} снова увеличивается (кривая 2 рис.2) и одновременно снижаются концентрации щелочи и карбонат-ионов (кривая 3 рис. 2), вследствие насыщения промывного раствора и образования небольшого количества осадка Na_2CO_3.

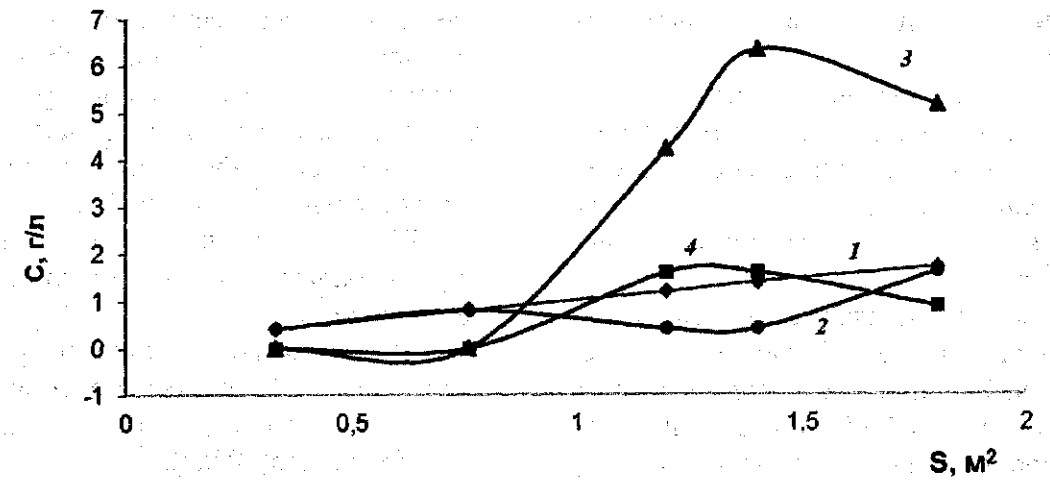

Рис. 2. Изменение концентраций компонентов в ванне промывки (С, г/л) в зависимости от сумарной площади покрываемых деталей: 1 – теоретический расчет концентрации ионов Zn^{2+} в ванне промывания; 2 – реальная концентрация ионов Zn^{2+} в ванне промывания ($C_п$ Zn); 3 – концентрация карбонат – ионов ($C_{карбонат}$); 4 – концентрация щелочи (C_{NaOH})

Таким образом, при непроточном режиме работы промывной ванны в растворе накапливаются ионы цинка и попутные компоненты (щелочь и карбонаты), а на дне – осадок, количество которого зависит от продолжительности производственного цикла и общей площади деталей. В среднем она составляет 0,9 г/м^2 [7].

Главной целью промывки является снижение концентрации ранее вынесенных на поверхности деталей компонентов электролита в слое жидкости до такой концентрации, которая не вредила бы работе последующей технологической ванны и не снижала бы качество готовых деталей. Очевидно, что при промывке концентрация раствора на поверхности обрабатываемых деталей должна быть максимально снижена. Основным критерием качества промывки являются величины предельных концентраций ($C_п$) отмываемых веществ (компонентов предыдущего технологического раствора в промывной воде, а значит и на поверхности детали), которые для щелочных электролитов имеют следующие значения: $C_п$(NaOH) = 0,80 г/л, $C_п(Zn^{2+})$ = 0,01 г/л.

Концентрации отмываемых веществ в непроточных ваннах промывки определяют периодичность замены в них воды, поэтому для оценки технологических потерь в результате сброса в сточные воды остатков электролита из ванн цинкования произведен расчет концентраций веществ в промывных и сточных водах.

Концентрация компонентов технологических растворов в промывной воде зависит от величины удельного выноса раствора (q, л/м^2), производительности линии (F, м^2/ч), расхода промывной воды (Q, л/ч), кратности разбавления (K), а также от схемы промывки.

На данном гальваническом участке промывка осуществляется только в ваннах проточной промывки, Тогда в этом случае концентрация отмываемых веществ ($C_{пр.в.}$, г/л) в промывной воде определяется отношением скорости поступления в промывную ванну веществ из технологической ванны (m, г/ч) к расходу промывной воды (Q, л/ч,):

$$C_{пр.в.} = \frac{m}{Q}. \quad (1)$$

В приведенной формуле не учитывается потеря отмываемых веществ, которые в виде жидкой пленки остаются на поверхности деталей после промывки. Но в связи с тем, что на последней ступени промывки концентрация отмываемых веществ очень мала, этой величиной можно пренебречь.

Скорость поступления веществ из технологической ванны (m, г/ч) в промывную ванну пропорциональна удельной потере раствора из предыдущей технологической ванны:

$$m = q \cdot F \cdot C_o. \quad (2)$$

Усреднённые нормы удельного выноса растворов поверхностью деталей составляют: q = 0,3 л/м^2.

Расход воды на промывку (кратность разбавления (К)) определяется соотношением концентраций в технологической и промывной ваннах по формуле

$$K = \frac{C_0}{C_п}, \quad (3)$$

где C_o – концентрация отмываемого компонента в технологической ванне, г/л; $C_п$ – предельная концентрация отмываемого компонента в последней ступени промывки, г/л.

Конечная формула для расчёта расхода воды для схемы промывки: технологическая ванна – промывочная ванна имеет вид

$$Q = q \cdot F \cdot K. \quad (4)$$

На основании выведенных формул произведены расчеты расхода воды для промывных операций после гальванического цинкования в щелочном электролите при производительности линии F=0,059 м^2/ч и норме удельного выноса растворов поверхностью деталей q = 0,3 л/м^2. Из расчетов следует, что при среднем времени работы технологической ванны 5-6 ч. расход воды на промывку Q по наиболее лимитируемому показателю – ионам цинка – составляет около 100 л.

Полученные результаты представлены в таблице.

Расход воды (Q) для промывки деталей после гальванического цинкования в щелочном электролите

Компоненты раствора	C_o, г/л	$C_п$, г/л	K	Q, л/ч
ZnO	10	0,01	1000	17,81
NaOH	110	0,8	137,5	2,45

На основании экспериментальных данных можно сделать выводы:

1. Изучены технологические особенности линий гальванического цинкования в реальных производственных условиях. Рассчитаны отдельные параметры для обеспечения качественной промывки, а именно: величина удельных потерь электролита, кратность разбавления, расход воды.

2. Проведены экспериментальные исследования о динамике изменения концентраций веществ в растворе промывной ванны. Установлены зависимости концентраций ионов цинка, щелочи и карбонатов от площади покрываемых деталей. Рассчитаны средние значения накопления ионов в растворе промывной ванны.

3. Показана связь между накоплением ионов Zn^{2+} и содержанием ионов CO_3^{2-} и OH^- в растворе промывной ванны. Повышение содержания щелочи и карбонат-ионов способствует переходу цинка из раствора в осадок состава $[Zn_2(OH)_2(H_2O)]CO_3$, который накапливается на дне промывной ванны и после завершения цикла промывки сбрасывается в виде взвеси с промывным раствором в сточные воды.

Доказана возможность оптимизации процесса и предотвращения экологических проблем путем несложной очистки сточных вод, регенерации осадка до ZnO и возвращения его на стадию гальванического цинкования.

Список литературы

1. Виноградов С.С. Промывные операции в гальваническом производстве под ред. проф. В.Н. Кудрявцева М.: Глобус, 2007. 144 с.

2. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство / под ред. проф. В.Н. Кудрявцева. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Глобус, 2002. 352 с.

3. Гинберг А.М. Повышение антикоррозионных свойств металлических покрытий. М.: Металлургия, 1984. 168 с.

4. ГОСТ 9.314-90. Вода для гальванического производства и схемы промывок. Общие требования. М., 1990.

5. Большанина С.Б., Кириченко О.М. Исследование влияния соединений тяжелых металлов в составе электролита "GROVISION" на качество цинкового покрытия // Современные технологии в промышленном производстве: матер. науч.-техн. конф. преподавателей, сотрудников, аспирантов и студентов факультета технических систем и энергоэффективных технологий. Сумы, 23-26 апреля 2013 г. Сумы: изд-во СумГУ, 2013. Ч 1. С. 107.

6. Большанина С.Б., Кириченко О.М. Технологические потери вследствие сброса в сточные воды остатков электролита // Современные технологи в промышленном производстве: тез. докл. III Всеукраинской межвузовской научно-технической конференции (Сумы, 22-25 апреля 2014 г.). Сумы: изд-во СумГУ, 2014. Ч 2. С. 112.

7. Марченко Л.И. Коцура Н.М., Хаба А.П. Исследование накопления ионов в промывных водах гальванических участков Современные технологи в промышленном производстве: тез. докл. III Всеукраинской межвузовской научно-технической конференции (Сумы, 22-25 апреля 2014 г.). Сумы: изд-во СумГУ, 2014. Ч 2. С. 113.

Получено 12.03.14

S.B. Bolshanina, Candidate of Sciences, Associate Professor, Sumy State University (Sumy, Ukraine) (e-mail: svet.bolshanina@gmail.com)

L.I. Marchenko, Candidate of Sciences, Associate Professor, Sumy State University (Sumy, Ukraine) (e-mail: lora@marchenko.net)

L.M. Mironovich, Doctor of Sciences, Professor, Southwest State University (Kursk) (e-mail: myronovych@ua.fm)

I.G. Vorobiova, Candidate of Sciences, Associate Professor, Sumy State University (Sumy, Ukraine) (e-mail: innvor@mail.ru)

ESTIMATION OF TECHNOLOGICAL LOSSES UNDER DISCHARGE OF ZINC PLATING TECHNOGENIC WASTES INTO WASTE WATER

The chemical reactions of accumulation of zinc ions in alkaline solutions of galvanic productions of scourages are examined. We have set dependence of change of zinc ions, carbonate ions and alkali content in scourage on time of duty cycle of scrubbing tank. It allows to understand the mechanism of process and estimate the amount of heavy metals ions, that accumulate in scrubbing tanks.

Key words: *scourages, galvanic productions, zinc ions, zinc plating.*

УДК 664.1.038

С.А. Чугунов, канд.хим.наук, доцент, ФГБОУ ВПО «Юго-Западный государственный университет» (Курск) (e-mail: s_chugunov@mail.ru)

А.Г. Беляев, канд.биол.наук, ФГБОУ ВПО «Юго-Западный государственный университет» (Курск) (e-mail: 7631pektin@mail.ru)

Е.И. Грядобитова, студент, ФГБОУ ВПО «Юго-Западный государственный университет» (Курск) (e-mail: gryadobitova@yandex.ru)

Е.Ю. Зуборева, студент, ФГБОУ ВПО «Юго-Западный государственный университет» (Курск) (e-mail: elena.zuboreva@bk.ru)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИОСНОВАНИЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ САХАРА-СЫРЦА

Предложена новая схема очистки сахара-сырца на основе применения полиоснования поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида (ПДМДААХ). Изучена зависимость эффекта очистки от расхода реагентов, времени контакта и температуры. Разрабатываемая технология очистки сахара-сырца позволит уменьшить расход кислоты и щелочи, то есть сделать производство сахара более экологичным.

Ключевые слова: *сахар-сырец, полиоснования, поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорид, очистка сахарсодержащих растворов, экологичность производства.*

***

Традиционно сахарные заводы России перерабатывают сахарную свеклу для производства сахара. Но в межсезонный период они могут перерабатывать и сахарный сырец, приспособив при этом технологию и оборудование под имеющиеся реагенты, применяемые при переработке свеклы. Это ведет к значительному снижению расхода известкового камня (8-12% к массе сырца) и кокса для обжига последнего (1-1,5% к массе свеклы) и, как следствие, уменьшению количества образующегося фильтрационного осадка, направляемого на поля фильтрации [1].

В настоящее время известна технология переработки сахара-сырца с применением английского метода «Талофлок» [2]. Этот комбинированный способ очистки и обесцвечивания клеровки осуществляется с использованием поверхностно-активных веществ, фосфорной кислоты и известкового камня. Так же установлена возможность проведения процесса обесцвечивания концентрированных сахарных растворов с применением высокомолекулярных флокулянтов отечественного и импортного производства [3, 4], однако таких работ недостаточно. При этом с целью обеспечения безопасности производства важно вести