

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ / CHEMICAL SCIENCES

Оригинальная статья / Original article

УДК 544.63

DOI: <http://dx.doi.org/10.21285/2227-2925-2018-8-3-18-24>**КИНЕТИКА РАЗДЕЛЕНИЯ СЛОЖНЫХ РАСТВОРОВ ХРОМАТИРОВАНИЯ**© **А.В. Драгунский**Иркутский национальный исследовательский технический университет,
664074, Российская Федерация, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83

Цель – определение порядка и константы скорости реакции, энергии активации, чисел переноса, влияющих на процесс разделения и расход электроэнергии. Знание этих зависимостей крайне необходимо для выбора оптимальных режимов работы устройства для очистки и регенерации отработанных растворов хроматирования, а также для разработки математических моделей и инженерных методов расчета. На основании экспериментальных данных установлена функциональная зависимость между изменениями величины силы тока и значениями чисел переноса. Для измерения оптической плотности использовали колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2-УХЛ 4,2. Контроль и регулирование значений тока и напряжения осуществляли с помощью блок питания Mastech HY3005-2. С увеличением силы тока уменьшается подвижность иона хрома, вследствие газонаполнения раствора, препятствующая прохождению электрического тока. К тому же с увеличением силы тока происходит осаждение хрома на электроде. Найдены и объяснены оптимальные зависимости основных кинетических характеристик от параметров проведения процесса разделения раствора хроматирования. Построены диаграммы для нахождения оптимальных параметров разделения, расхода электроэнергии способных помочь в осуществлении высокоэффективного процесса разделения растворов хроматирования.

Ключевые слова: *раствор хроматирования, кинетика, константа скорости реакции, числа переноса, энергия активации.*

Формат цитирования: Драгунский А.В. Кинетика разделения сложных растворов хроматирования // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2018. Т. 8, N 3. С. 18–24. DOI: 10.21285/2227-2925-2018-8-3-18-24

KINETICS OF THE REGENERATION OF SPENT CHROMIUM-CONTAINING SOLUTIONS© **A.V. Dragunskii**National Research Irkutsk State Technical University,
83, Lermontov str., Irkutsk, 664074, Russian Federation

Research into the kinetics of processes associated with the regeneration of spent chromium-containing solutions primarily aims to determine such basic parameters, as the order and rate constants of the reactions involved, their activation energies and transference numbers. All these parameters determine the efficiency of the regeneration process and its power consumption values. In addition, knowledge of these dependencies is essential for the selection of optimal operating modes of a device for regenerating spent chromium-containing solutions, as well as for the development of mathematical models and engineering calculation methods describing such processes. On the basis of experimental data, a functional relationship between changes in the values of electric current intensity and transference numbers has been established. The optical density of samples was measured using a photoelectric concentration colorimeter KFK-2-UHL 4.2. The voltage and current intensity values were controlled and regulated using a power supply unit Mastech HY3005-2. It is shown that an increase in the intensity of electric current leads to a decrease in the mobility of chromium ions. This occurs because the gas is absorbed by the solution, which prevents the passage of electric current. In addition, an increase in the current intensity results in the deposition of chromium on the electrode. Optimal dependencies between the key kinetic characteristics and parameters of the re-generation process are provided. Diagrams are presented for calculating optimal parameters of the process and corresponding power consumption values, which can be helpful in carrying out the re-generation of spent chromium-containing solutions with a high efficiency.

Keywords: *solution of chromate, kinetics, rate constant of reaction, transport number, activation energy*

For citation: Dragunskii A.V. Kinetics of the regeneration of spent chromium-containing solutions. *Izvestia Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* [Proceedings of Universitets. Applied Chemistry and Biotechnology]. 2018, vol. 8, no. 3, pp. 18–28. (in Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2018-8-3-18-24

ВВЕДЕНИЕ

Хроматирование вызывает образование плотной, прочной плёнки на поверхности металла, что существенно улучшает стойкость к коррозии. Обработку проводят, используя водный раствор хромовой кислоты или хромата, часто содержащий другие добавки, например фосфорную, серную и соляную кислоты [1].

Все ванны для хроматирования постепенно истощаются, что проявляется в виде менее интенсивного окрашивания хроматного слоя, более слабого сопротивления истиранию, накоплению вредных примесей растворенных металлов. Истощаются в первую очередь активаторы, преимущественно серная или азотная кислота, добавление свежей кислоты действительно только до определенного времени, после которого ванну необходимо заменять на новую [2–5].

Вследствие растворения материала деталей в растворах хроматирования накапливаются примеси ионов железа, кадмия, цинка, меди и ионы других металлов, а также при восстановлении шестивалентного хрома до трёхвалентного хрома происходит снижение окислительных свойств раствора. Повышение содержания примесных металлов существенно снижает нормальный ход процесса вплоть до выхода из строя рабочих ванн. Отработанные концентрированные растворы хроматирования сливают, разбавляя до допустимой концентрации, хотя в них еще содержится 70-98% хромосодержащего сырья и ценные компоненты в виде металлов. Регенерация и очистка растворов хроматирования позволит повторно использовать отработанные растворы в технологическом процессе, а не утилизировать в виде шламов гидроксидов металла загрязняющих окружающую среду.

Несовершенство технологий и изношенность оборудования способствуют увеличению содержания вредных выбросов. Одним из путей снижения вредных выбросов может быть создание высокоэффективного устройства и экологически безопасной технологии регенера-

ции отработанных травильных растворов хроматирования. Повторное использование очищенного раствора, способствует снижению экологической нагрузки на природу, исключает регулярную утилизацию отработанных правильных растворов, что резко повысит экономическую и экологическую безопасность работы предприятия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для разделения сложных растворов хроматирования нами был применен электролизер проточного типа [6]. Катод и анод выполнены из углероднопористого материала, разделенные между собой непроницаемой полимерной перегородкой. Особенностью работы данного электролизёра является повышение производительности работы электродов за счет удельной поверхности и большой емкости используемого углероднопористого материала, а также в упрощении конструкции электрода и простота его обслуживания. Для разделения использовали растворы хроматирования с содержанием основных компонентов, представленных в табл. 1.

Для определения оптимальных параметров разделения раствора хроматирования зависящих от свойств, состава и внешних условий использовали кинетический метод. Данный метод позволяет установить механизм, направление, закономерности процесса разделения путем изучения зависимости скорости их протекания от различных факторов. Чтобы определить константу скорости и порядок реакции пользовались интегральным графическим методом.

Полученные опытные данные при разделении раствора хроматирования позволяют найти концентрации хрома в различные моменты времени. Значения концентрации наносятся на график, отражающий изменение концентрации хрома в зависимости от времени. Экспериментальные точки действительно легли на прямую (рис.1), что соответствует первому порядку реакции (табл. 2).

Таблица 1

Состав раствора хроматирования

Table 1

The composition of the chromating solution

Состав раствора хроматирования	Концентрация, г/л
Al	3,2
Zn	0,13
Ca	0,016
Cu	0,16
Cr	42,5

Изменение концентрации хрома в зависимости от времени

Table 2

Chromium concentration versus reaction time

Концентрация, г/л	Время, ч
52,671	0
31,521	10
25,217	20
18,913	30
11,032	40
7,524	50

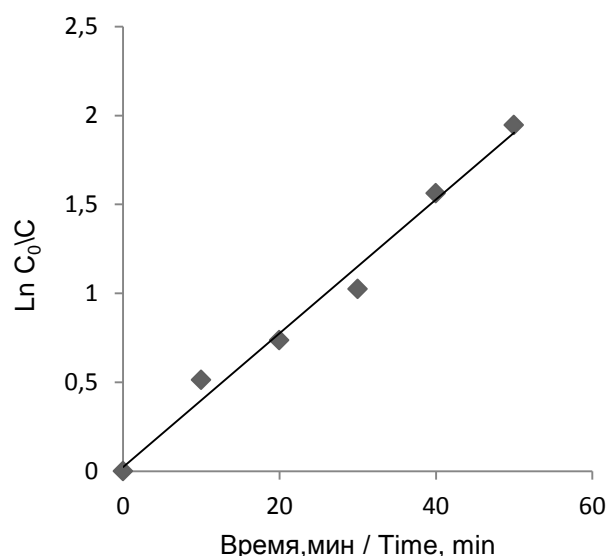


Рис.1. Определение порядка реакции

Fig.1. Determination of the reaction order

Для реакции первого порядка вычисляем константу скорости по уравнению

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C},$$

где C_0 – исходная концентрация хрома г/л, C – концентрация хрома в момент времени t ; $k = 0,051; 0,037; 0,034; 0,039; 0,039$. Среднее значение $k = 0,040 \text{ мин}^{-1}$

После определения скорости реакции при разных температурах (298 К, 318 К, 328 К) возможно установление энергии активации процесса. Находим энергию активации по уравнению

$$E_a = \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_2}{k_1}$$

Для температур 298 К и 318 К $E_a = 20323,29$ Дж/моль. Для температур 328 К и 318 К $E_a = 15380,88$ Дж/моль. Для температур 328 К и 298 К $E_a = 18779,43$ Дж/моль. Среднее значение энергии активации: $E_{ср} = 18161,20$ Дж/моль.

Определение чисел переноса является необходимым в расчетах, относящихся к кинетике электродных процессов. Прибор (рис. 2) для определения чисел переноса состоит из толстостенного стеклянного корпуса 1, снабженного перегородкой 2, выполненной из непроницаемого материала, разделяющей катодное и анодное пространство, а в качестве электродов 3 использован инертный углероднопористый материал. Испытуемый раствор наливается выше перегородки на 3 мм, тем самым происходит перенос ионов между анодным и катодным пространством. Регулировка значений тока и напряжения осуществляли с помощью блок питания Mastech HY3005-2. После проведения эксперимента, раствор отдельно сливается с анодного и катодного пространства через пробоотборники 4. Полученные растворы применяются для нахождения изменения концентрации ионов в при анодном и при катодном пространствах электролизера после прохождения через него тока.

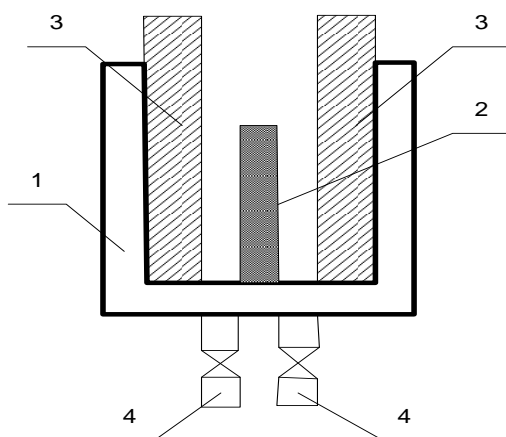


Рис. 2. Прибор для определения чисел переноса: 1 – толстостенный стеклянный корпус; 2 – перегородка; 3 – электроды; 4 – пробоотборники

Fig. 2. Device for determining transfer numbers: 1 – thick-walled glass case; 2 – partition; 3 – electrodes; 4 – samplers

После разделения исходного раствора, концентрированные растворы из анодного и катодного пространства сливают одновременно в пробоотборник во избежание взаимного перемешивания. В полученных растворах определяем концентрацию иона хрома $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ по оптической плотности. Для измерения оптической плотности использовали колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2-УХЛ 4,2. По полученным данным оптической плотности, построен градуировочный график позволяющий определить концентрацию хрома $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в растворе.

При определении чисел переноса использовались изменения концентраций раствора в катодном и анодном пространствах, за счет измерения объема католита и анолита и определение количества затраченного электричества. Доля тока переносимая данным видом ионов через раствор, называется числом пе-

реноса и определяется уравнением:

$$t_k = (C_0 V_0 - C_k V_k) / F \text{ или } t_a = (C_a V_a - C_0 V_0) / F$$

где C_0 , C_k – начальная и конечная концентрация католита, г-экв/л; C_0 , C_a – начальная и конечная концентрация анолита, г-экв/л; V_0 , V_k – объем католита до и после электролиза, л; V_0 , V_a – объем анолита до и после электролиза, л; F – количество прошедшего электричества в Фарадеях.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Определяя число переноса для иона хрома $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в анодном пространстве использовали оптимальную силу тока 0,03 А, при которой происходит максимальное разделение иона хрома (см. рис. 2) Из-за того, что ионы хрома $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ не восстанавливаются на катоде до ионов Cr^{+3} , содержание ионов хрома $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в католите снижается, а в анолите – увеличивается.

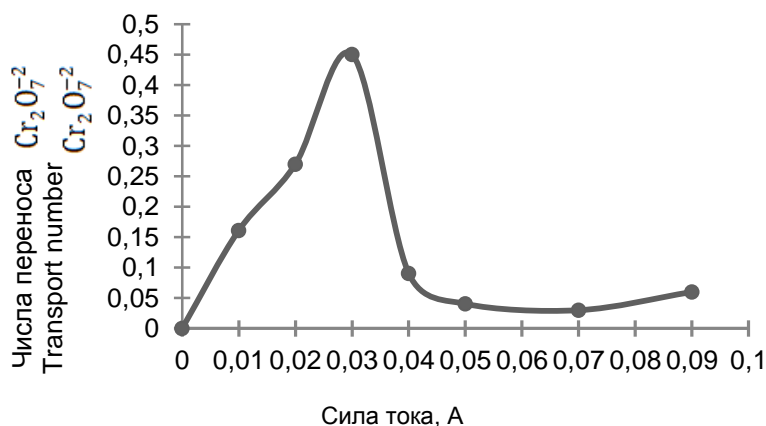


Рис. 3. Влияние значения силы тока на числа переноса иона хрома $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Fig. 3. Influence of the current strength on the chromium ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ transfer numbers

На рис. 3 видно, что с увеличением силы тока растет химическая поляризация за счет газонаполнения раствора, препятствующая прохождению электрического тока, а также с увеличением силы тока происходит осаждение хрома на электроде, что подтверждено многочисленными теоритическими и экспериментальными данными [7–11]. Из полученных данных видно, что оптимальное разделение происходит при

0,03 А, при этом не образуется осадка на электроде и происходит выделения газа.

Расход электроэнергии непосредственно связан с числом переноса, затрачиваемым на перенос ионов хрома $Cr_2O_7^{2-}$. Из данных рис. 4 следует, что наиболее высокое значение чисел переноса 0,45 и оптимальное значение удельного расхода электроэнергии 0,00016 Втч/г иона хрома.

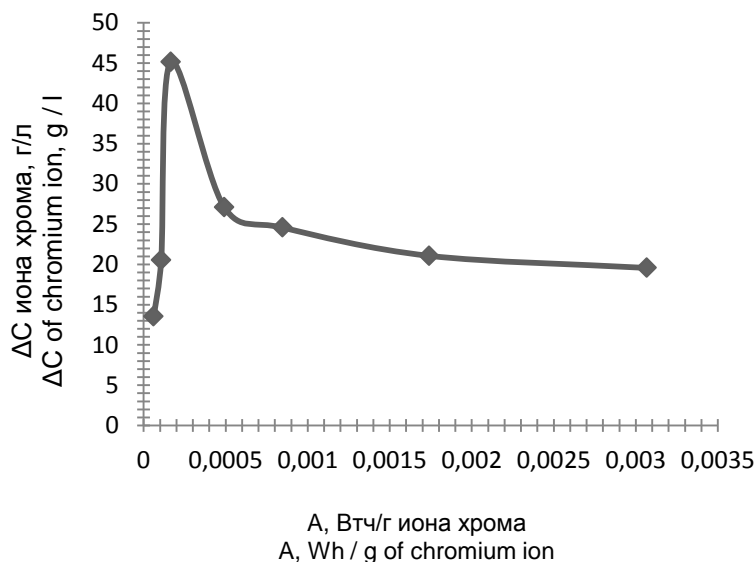


Рис. 4. Зависимость расхода электроэнергии (А, Втч/г) на перенос 1г иона хрома $Cr_2O_7^{2-}$ от разности (ΔC иона хрома, г/л) исходной концентрации до и после разделения

Fig. 4. Dependence of electric power consumption (A, Wh/g) on the transfer of 1g of the chromium ion $Cr_2O_7^{2-}$, on the difference (ΔC of the chromium ion, g/L) of initial concentrations and after separation

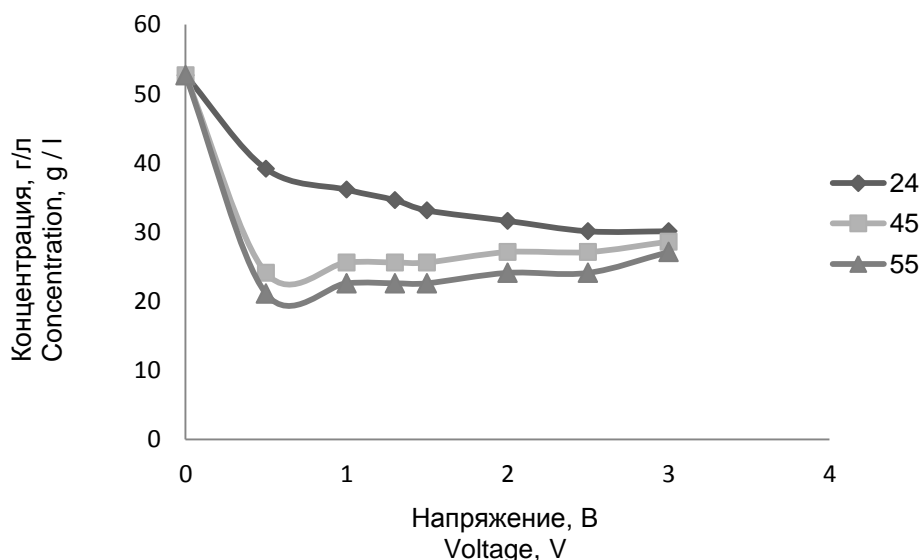


Рис. 5. Разделение раствора хроматирования при температуре: 24 – 297 К; 45 – 318 К; 55 – 328 К

Fig. 5. Separation of the chromating solution at temperatures: 24 – 297 K; 45 – 318 K; 55 – 328 K

Проведены исследование по определению температурного влияния на процесс разделения раствора хроматирования. Были проведены опыты с температурой раствора 297, 318, 328 К (рис. 5).

На рис. 5 видно, что при температуре 328 К разделение раствора хроматирования происходит при напряжении более низком, чем при температуре 297 К. Следовательно, если исходный раствор находится при температуры 328 К, то для его разделения потребуется меньше затратить энергии, а свыше 328 К происходит повышенное испарение раствора хроматирования, что ведет за собой потерю раствора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При изучение кинетики разделения раствора хроматирования были выявлены следующие закономерности, влияющие на процесс разделения:

1. Протекание электрического тока через электролиты, а также разделение раствора хроматирования происходит только при достижении определённой величины напряжения. Оптимальные значения напряжения и тока 1,5 В, 0,03 А.

2. Определены числа переноса иона хрома $Cr_2O_7^{2-}$ в растворе хроматирования. На основании полученных данных построены диаграммы для нахождения оптимальных параметров разделения и расхода электроэнергии, способных помочь в осуществлении процесса разделения.

3. Найдены и объяснены зависимости основных кинетических характеристик от параметров проведения процесса разделения раствора хроматирования.

4. Знание кинетики необходимо при разработке химической аппаратуры, для интенсификации и автоматизации промышленных процессов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Маттссон Э. М. Электрохимическая коррозия. М.: Металлургия, 1991. 158 с.
2. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство / Под ред. проф. В.Н. Кудрявцева. М.: Глобус, 1998. 302 с.
3. Пат. N 2547756 РФ от 13.11.2013, МПК C 02 F 1/28, B 01 J 20/20. Способ очистки сточных вод от ионов хрома (VI) / О.В. Климова, В.И. Дударев, Е.Г. Филатова; заявл. 13.11.2013; опубл. 10.04.2015, Бюл. N 10.
4. Пат. N 2519412, РФ, МПК C02F 1/463, C02F 101/20. Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / Е.Г. Филатова, А.А. Соболева, В.И. Дударев, Е.А. Анциферов. N 2012158159/05; заявл. 28.12.2012; опубл. 10.06.2014; Бюл. N 16.
5. Филатова Е.Г., Дударев В.И., Соболева А.А., Климова О.В. Оптимизация электрокоагуляционной технологии удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод // Вода: химия и экология. 2014. N 2. С. 36–40.
6. Пат. № 2612248, РФ. Способ очистки и регенерации кислотных растворов хроматиро-

вания и устройство для его осуществления / А.В. Драгунский, В.И. Дударев 03.03.2017. по заявке № 2015148696

7. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия, 2001. 624 с.

8. Дударев В. И., Филатова Е.Г., Дударева Г.Н., Климова О.В., Минаева Л.А., Рандин О.И. Сорбционное концентрирование тяжелых металлов и определение никеля в производственных растворах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. N 1. С. 16–23.

9. Дударев В.И., Филатова Е.Г., Климова О.В. Изучение процессов сорбции ионов хрома (VI) на углеродном сорбенте // Водоочистка. 2013. N10. С. 6–14.

10. Филатова Е.Г., Дударев В.И. Оптимизация электрокоагуляционной очистки сточных вод гальванических производств. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2013. 140 с.

11. Климова О.В. Математическое моделирование сорбции хрома(VI) на углеродном сорбенте. // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2014. N 6. С. 81–87.

REFERENCES

1. Mattsson E.M. Elektrokhimicheskaya korroziya [Electrochemical corrosion]. Moscow: Metallurgiya Publ., 1991, 158 p.
2. Vinogradov S. Ekologicheski bezopasnoe gal'vanicheskoe proizvodstvo [Environmentally safe galvanic production]. Moscow: Production and publishing company «Globus» Publ., 1998, 302 p.
3. Klimova O.V., Dudarev V.I., Filatova E.G. Sposob ochistki stochnykh vod ot ionov khroma [Method of treatment of wastewater from ions of chromium (VI)]. Patent RF, no. 2547756, 2015.
4. Filatova E.G., Soboleva A.A., Antsiferov E.A., Dudarev V.I. Sposob ochistki stochnykh vod ot ionov tjazhelyh metallov [Method of purifying sew-

age waters from ions of heavy metals]. Patent RF, no. 2519412, 2014.

5. Filatova E.G., Dudarev V.I., Soboleva A.A., Klimova O.V. Optimization of the electrocoagulation technique for removal of heavy metal ions. Voda: khimiya i ekologiya [Water: Chemistry and Ecology]. 2014, no. 2, pp. 36–40. (in Russian)

6. Dragunskii A.V., Dudarev V.I. Sposob ochistki i regeneratsii kislotnykh rastvorov khromatirovaniya i ustroistvo dlya ego osushchestvleniya [Method of purification and regeneration of acid solutions of RF, chromate and device for its implementation]. Patent no. 2612248, 2017.

7. Damaskin B.B., Petrii O.A., Tsyrlina G.A.

Elektrokhimiya [Electrochemistry]. Moscow: Khimiya Publ., 2001, 624 p.

8. Dudarev V.I., Filatova E.G., Dudareva G.N., Klimova O.V., Minaeva I.A., Randin O.I. Sorptive concentration of heavy metals and nickel determination in industrial solutions. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Factory laboratory. Diagnostics of materials]. 2015, no. 1, pp. 16–23. (in Russian)

9. Dudarev V.I., Filatova E.G., Klimova O.V. Study of sorption processes of chromium (VI) ions on carbon sorbent. *Vodoochistka* [Water treatment].

2013, no. 10, pp. 6–14. (in Russian)

10. Filatova E.G., Dudarev V.I. Optimizatsiya elektrokoagulyatsionnoi ochildki stochnykh vod gal'vanicheskikh proizvodstv [Electrocoagulating wastewater treatment optimization of galvanic productions]. Irkutsk: Irkutsk State Technical University Publ., 2013, 140 p.

11. Klimova O.V. Mathematic modelling the sorption of chromium (VI) on the carbon sorbent. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya khimiya i tekhnologiya* [Proceedings of Universities. Applied chemistry and biotechnology]. -2014, No. 6. -P. 81-87

Критерии авторства

Драгунский А.В. выполнил экспериментальную работу, на основании полученных результатов провел обобщение и написал рукопись. Драгунский А.В. имеет на статью авторские права и несет ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ ***Принадлежность к организации***

Драгунский А. Викторович
Иркутский национальный исследовательский технический университет
Ассистент кафедры общеинженерной подготовки
vol-sok@yandex.ru

Поступила 11.09.2017

Contribution

Dragunskii A.V. carried out the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. Dragunskii A.V. has author's rights and bear responsibility for plagiarism.

Conflict of interests

The author declares no conflict of interests regarding the publication of this article.

AUTHORS' INDEX ***Affiliations***

Aleksandr V. Dragunskii
National Research Irkutsk State Technical University
Assistant, Department of General Engineering Training
vol-sok@yandex.ru

Received 11.09.2017