

Проте, показано, що принцип Гаузе можливо порушити. Наприклад, вирівнювання кількості особи однієї популяції до рівня іншої можливо вже тільки за умови зміни співвідношення факторів народжуваності і смертності.

Збалансована конкуренція призводить до поступового вимирання обох популяцій. Отже, якщо цей процес рівномірний, то він буде відбуватися дуже довго, сповільнюючись у часі, доки ресурсна база не буде відповідати чисельності обох популяцій.

Проте, таких сталих умов конкурування у природі не буває і будь-яка флуктуація умов співіснування популяцій миттєво запускає у дію закон Гаузе.

Підтверджено, що можлива ситуація конкуренції з балансуванням, хоч вона ситуативно і обмежена у часі. Режим балансування може бути подовжено у часі за умови моніторингу та керування умовами співіснування популяцій. Таким чином, балансування є аналогом стабільності у висновках Дениса Медоуза щодо глобальних систем.

Ключові слова: принцип Гаузе, популяція, конкуренція, екологічна система, балансування, сталий розвиток.

References

1. Stolyarov, I.A. (1993), *Antologiya ekonomicheskoy klassiki: V. Petti, A. Smit, D. Rikardo*, Moskva, «Ekonov», «Klyuch», 475 p. V.2., pp. 5–136.
2. Gorelov, A.A. (2006), *Kontseptsii sovremennogo yestestvoznaniya*, Moskva, Izdatel'skiy tsentr «Akademiya», 205 p.
3. Volterra, V. (1926), “Variazione e fluttuazioni del numero d'individui in specie animali conviventi”, *Mem. Accad. naz. Lincei*. Ser. 6.
4. Volterra, V. (1931), “Lecçons sur la théorie mathématique de la lutte pour la vie”, P.: *Gauthiers-Villars*.
5. Darwin, C.R. (1859), “On the origin of species by means of natural selection, or the preservation of favoured races in the struggle for life”, London: *John Murray*. <http://darwin-online.org.uk/content/frameset?itemID=F373&viewtype=image&pageseq=1>
6. Kolmogorov, A.N. (1972), “Kachestvennoye izucheniye matematicheskikh modeley dinamiki populyatsiy”, *Poroblemu kibernetiki.*, no 25. Moskva, “Nauka”, pp. 100 – 106.
7. Bazykin, A.D. (1985), *Biofizika vzaimodeystvuyushchikh populyatsiy*, Moskva, “Nauka”, 264 p.
8. MacArthur, Robert H. (1970), “Graphical analysis of ecological systems. In Some mathematical questions in biology”, *Foreword by Murray Gerstenhaber, Providence, RI: American Mathematical Society*, pp. 61–72.
9. Medouz, D.H., Medouz, D.L., Renders, Y. (1994) *Za predelami rosta: predotvratit globalnyu katastrofu, obespechit ustoychivoye budushcheye*, Moskva, “Progress”, 304 p.
10. Medouz, D.H., Medouz, D.L., Renders, Y., Berens, V.V. (1999) *Predely rosta*, Moskva, MGU, 201 p.
11. Donella H Meadows; Jorgen Randers; Dennis L Meadows; William W Behrens. (1972) *The Limits to Growth: A Report for the Club of Rome's Project on the Predicament of Mankind*, 1, Universe Books, 211 p.

УДК 628.543:661.21:665.013

ХУДОЯРОВА О. С., ст. викладач¹; ГОРДІЄНКО О. А., к.т.н., доц.²; СИДОРУК Т. І., к.х.н., ст. викладач²; ТІТОВ Т. С., к.х.н., доц.²; РАНСЬКИЙ А. П., д.х.н., професор²

¹Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського

²Вінницький національний технічний університет

МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ СУМІШЕВИХ СОРБЕНТІВ СУЛЬФІДІОНАМИ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ГАЛЬВАНІЧНИХ ПРОМИВНИХ ВОД ПРОЦЕСУ МІДНЕННЯ

Досліджено комплексне водоочищення промивних вод міднення гальванічних та сульфідно-лужних стічних вод нафтохімічних виробництв з використанням регенованого сумішевого сорбенту (АВ+К). Запропоновано методіку топохімічного очищення гальванічних промивних вод міднення від іонів купруму(II). Встановлено, що первинна сорбція сорбтивів/іонів Cu^{2+} , S^{2-} , HS^- має селективний характер, визначається

морфологією, неоднорідністю та наявністю активних центрів на поверхні досліджених сорбентів і у зв'язку з цим має різну досліджену послідовність адсорбції. Отримані дані вказують на незначну адсорбцію Cu^{2+} на матричній поверхні, що пояснюється як природою адсорбата, так і морфологією адсорбента (АВ+К) після її кислотно-лужного активування. Сорбція/зв'язування іонів Cu^{2+} здійснюється переважно карбоксильними групами. Встановлено, що максимальна сорбція іонів купрум(II) на матричній поверхні, яка має незначну кількість кислотних карбоксильних груп, проходить в сильнокислому середовищі при $\text{pH}=1,5-2,5$. Попереднє модифікування поверхні сорбентів (АВ+К) більш активними сульфід- та гідросульфід-іонами приводить до суттєвого підвищення її селективної адсорбції по відношенню до іонів купруму(II). Встановлено, що на поверхні активованого вугілля проходять топохімічні реакції утворення полісульфідів купруму(II) CuS_x ($x=2,3$) з наступним їх диспропорціюванням до сульфїду купруму(II) та елементної сірки. Можливість проходження топохімічних перетворень встановлена ІЧ-спектральними та рентгенофазовими дослідженнями.

Отримані результати дозволяють рекомендувати модифікацію вуглецевих сорбційних матеріалів сульфурвмісними іонами (S^{2-} , HS^-) для більш повного сорбційного вилучення іонів Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} або їх бінарних сумішей. Передбачається використання сумішевих сорбентів (АВ+К) із сорбованими на їх поверхні сірки та сульфїду купруму(II) як складових компонентів консистентних масил спеціального призначення.

Ключові слова: регенеровані сумішеві сорбенти, гальванічні промивні води, модифікація, сульфідно-лужні розчини, очищення стічних вод, топохімічні перетворення

DOI: 10.20535/2617-9741.2.2020.208054

© Худоярова О. С., Гордієнко О. А., Сидорук Т. І., Тітов Т. С., Ранський А. П., 2020.

Постановка проблеми. Необхідність ефективної утилізації відходів гальванічних виробництв беззаперечна, адже вони є головним джерелом потрапляння в навколишнє середовище важких металів та нераціонального використання води, як технічного ресурсу. Так, для одержання лише 1 м^2 гальванічного покриття у відходи потрапляє $0,2-2,0$ г металу. Середньостатистичні дані вказують на те, що за цільовим призначенням в гальванотехніці використовується лише 30-80% металів, 5-20% кислот і 2-3% технічної води. При цьому промивні води локальних гальванічних виробництв (нікелювання, хромування, цинкування, міднення), як правило, окремо не регенеруються, а подаються на очисні споруди для нейтралізації, збільшуючи при цьому величезну кількість гальваншламів. Тому важливим є дослідження та впровадження у гальванохімічні виробництва локальних систем очищення промивних вод з метою раціонального використання очищеної води у замкнених виробничих циклах та повторного використання видалених/регенерованих металів.

Аналіз попередніх досліджень. Новітні технології очищення промислових вод гальванічних виробництв вирішують наступні найбільш важливі задачі:

- впровадження локальних систем очищення і регенерації промивних вод та повторне їх використання в замкнених циклах діючих або суміжних виробництв;
- використання виділених/регенерованих із промивних вод цінних компонентів (кольорових і важких металів, комплексотворювачів, органічних сполук, кислот та інших складових) на діючих гальванохімічних або суміжних виробництвах;
- впровадження фізико-хімічних методів обробки шлаконакопичувачів (флотація, екстракція) для видалення дисперсної фази важких і кольорових металів, що забезпечують зниження кількості і об'єму осаду порівняно із початковою масою у відстійних системах.

Для вирішення цих задач, як правило, використовують комплексні технології. Перша стадія – реагентні та флотаційні методи; друга стадія – доочищення з використанням сорбційних, іонообмінних або мембранних методів. Однак, ефективне використання конкретного методу очищення промивних вод від важких та кольорових металів визначається з врахуванням природи, концентрації, хімічної форми знаходження (іонна, координувана) металу в розчині, рН стоків та ряду інших важливих факторів. Так, процес адсорбційного очищення промивних вод від іонів купруму(II) з використанням природних та синтетичних сорбентів

знайшов широке використання. Високу ефективність показали гідрофобні волокнисті матеріали на основі термопластичних полімерів, полімери, що містять активні координуючі групи, природні бентонітові глини, модифіковані та активовані вуглеводневі волокна та цілий ряд інших сорбентів.

В ряді робіт досліджена реагентна переробка електролітів хімічного міднення без додаткового утворення гальванопластів [1], однак при цьому додатково використовують дорогі хімічні реактиви, які збільшують кількість забрудненої води.

Крім того, вкрай недостатньо досліджено можливе комбіноване/сумісне очищення промислових стічних вод різних хімічних виробництв.

Метою статті є дослідження комплексного водоочищення промивних вод міднення гальванічних та сульфідно-лужних стічних вод нафтохімічних виробництв з використанням регенованого сумішевого сорбенту, що складається із активованого вугілля і кізельгуру.

Методика роботи. В якості вихідних сорбентів використовували попередньо регеновану суміш сорбентів Виробничої фірми (ВФ) «Панда» (м. Вінниця) [2], що складалась з активованого вугілля (АВ) марки Деколар А та кізельгуру (К) марок Бекогур 200 та Бекогур 3500 в масовому співвідношенні 4:6, постадійно нанесених при їх використанні на опорний картон марки INDURA фільтр-пресу.

Дослідження сорбції сульфідно-лужних промислових стічних вод проводили на модельних розчинах сульфиду та гідросульфиду натрію, що за концентраціями були наближені до стічних вод Кременчуцького НПЗ (ПАТ «Укртатнафта»). Модельний розчин мав концентрацію сульфід- та гідросульфід-іонів 1,40 моль/л та 0,21 моль/л. Приготування розчинів та визначення концентрації сульфід- і гідросульфід-іонів проводили згідно роботи [3].

Як вихідні промивні води процесу електрохімічного міднення були використані такі, що відповідали використаним складам кислотних електролітів, що наведені в табл. 1.

Таблиця 1 – Склади кислотних електролітів процесу міднення, умови проведення процесу та екологічна небезпека електролітів

Складові електроліту, режим процесу	Номер і склад електроліту, г/л							
	1	2*	3	4	5	6	7	8
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-	180-200	180-200	180-200	190-230	-	200-250	-
$\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	200-225	-	-	-	-	-	-	-
$\text{Cu}(\text{SiF}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-	-	250-300	-	-
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-	-	-	-	500-600
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-	-	-	-	0,4
H_2SO_4	-	60-80	50-60	60-80	50-60	-	35-70	-
HBF_4	5-20	-	-	-	-	-	-	-
H_3BO_3	20-35	-	-	-	-	-	-	-
H_2SiF_6	-	-	-	-	-	10-15	-	-
Іони Cl^- , мг/л	-	-	40-70	40-60	40-60	-	30-70	-
ЕКОМЕТ-М2, мг/л	-	10-12	-	-	-	-	-	-
ЕКОМЕТ-24, мг/л	-	8-10	-	-	-	-	-	-
Limeda 1-2А, мг/л	-	-	4-6	-	-	-	-	-
ЦКН-72, мг/л	-	-	-	4-8	-	-	-	-
ЦКН-73, мг/л	-	-	-	0,5-2,0	-	-	-	-
RV, мг/л	-	-	-	-	3-6	-	-	-
БС-1, ЛТІ, мг/л	-	-	-	-	-	-	3-5	-
pH	1,3-1,7	-	-	-	-	-	-	1-2
Температура, °C	15-30	18-25	18-25	20-35	20-28	15-45	18-30	18-25
Густина струму, А/дм ²	2-6	1-2	1-2	1-8	0,1-10,0	5-7	1-7	5-20

Екологічна небезпека електроліту	41,4·10 ⁶	50,9·10 ⁶	50,9·10 ⁶	53,5·10 ⁶	58,5·10 ⁶	60,8·10 ⁶	63,6·10 ⁶	158·10 ⁶
----------------------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	---------------------

Примітки: * – на сталі Ст.3

Сумарна концентрація сульфід- і гідросульфід-іонів у водному фільтраті після обробки/модифікування поверхні сумішевих сорбентів (АВ+К) визначалась методом йодометричного титрування [4] та відповідала даним, що наведені у табл. 2.

Таблиця 2 – Результати обробки/модифікування модельних сульфідно-лужних розчинів адсорбцією на сумішевих сорбентах (АВ+К) [3]

№ п/п	Маса сорбента (АВ+К), г	Вихідна концентрація в розчині до модифікування			Модифікована поверхня				
		[S ²⁻] моль/л	[HS ⁻] моль/л	[Sзаг] моль/л	Залишкова концентрація в розчині моль/л			Ступінь вилучення Е, %	Адсорбція Г, моль/г
					[S ²⁻]	[HS ⁻]	[Sзаг]		
1	1	1,40	0,21	1,61	0,79	0,16	0,95	41,0	0,0660
2	5	1,40	0,21	1,61	0,53	0,14	0,67	58,4	0,0188
3	10	1,40	0,21	1,61	0,24	0,10	0,34	78,9	0,0127
4	15	1,40	0,21	1,61	0,17	0,09	0,26	83,9	0,0090
5	20	1,40	0,21	1,61	0,12	0,05	0,17	89,1	0,0072
6	25	1,40	0,21	1,61	0,06	0,03	0,09	94,4	0,0061
7	30	1,40	0,21	1,61	0,05	0,02	0,07	95,7	0,0051

Примітки: умови проведення процесу - V_{S²⁻, HS⁻} = 100 мл, τ = 45-60 хв, t = 25 °С, рН = 13,2-12,7.

Концентрацію іонів купруму(II) у водному фільтраті після модифікування поверхні сумішевих сорбентів (АВ+К) визначали методом комплексонометричного титрування за формулою:

$$m(\text{Cu}^{2+}) = \frac{C(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot V(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot M(\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}) \cdot 1000 \cdot V_{\text{к}}}{V_{\text{а}}}, \quad (1)$$

де C(^{1/2}Na₂H₂Y) – концентрація розчину ЕДТА, моль/л;

V(^{1/2}Na₂H₂Y) – об'єм розчину ЕДТА, моль/л;

M(^{1/2}Cu) – маса еквівалента розчину Cu²⁺, г/ моль;

V_к – об'єм колби, мл;

V_а – об'єм аліквоти, мл.

Отримані дані комплексонометричного титрування визначення концентрації Cu²⁺ наведено в табл. 3, 4.

Величину адсорбції купрум(II)-іонів в мг/г на поверхні сорбентів (АВ+К) розраховували за формулою:

$$\Gamma = \frac{C_0 - C_p}{m} \cdot V, \quad (2)$$

де C₀ – вихідна концентрація Cu²⁺ у розчині, мг/л;

C_p – концентрація Cu²⁺ після досягнення адсорбційної рівноваги, мг/л;

m – маса сорбенту, г;

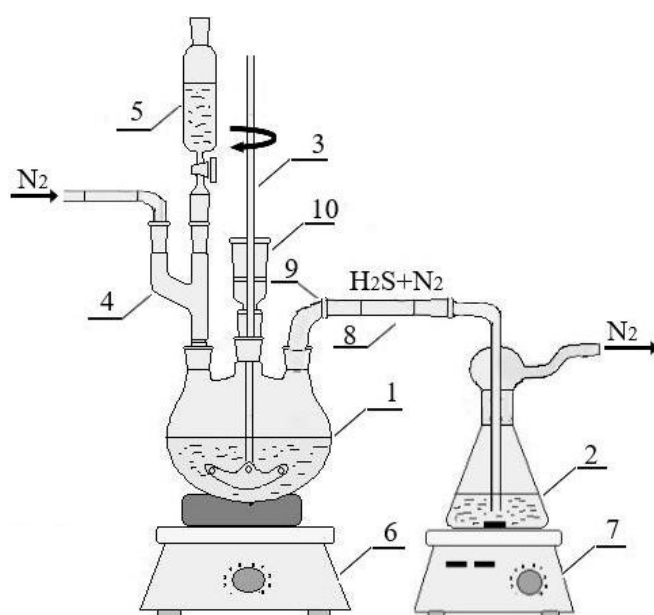
V – об'єм розчину, в якому проводять адсорбцію, л.

Отримані дані по адсорбції іонів купруму(II) на поверхні сорбентів (АВ+К) наведено в табл. 3, 4.

Дослідження поверхні сорбентів (АВ+К) після їх модифікації сульфід-, купрум(II)-іонами та отримання сульфиду купруму(II) на поверхні сорбентів (АВ+К) проводили з використанням дифрактометра Дрон-2 в монохроматизованому Со-К_α випромінюванні (λ = 1,7902 Å). Ідентифікацію сполук (фаз) проводили шляхом порівняння міжплощинних відстаней (d, Å) і відносних інтенсивностей (I_{ом} – I/I₀) експериментальної кривої з даними електронної картотеки PCPDFWIN [5]. Отримані результати наведені, відповідно, на рис. 3 та рис. 4.

Модифіковану поверхню сорбентів (AB+K) досліджували з використанням методу дифузного відбиття на ІЧ-Фур'є спектрометрі Nicolet iN 10FX фірми Thermo Fisher Scientific в інтервалі $4000-525\text{ см}^{-1}$ з максимальною розподільчою здатністю 4 см^{-1} . Методика дослідження: наважки досліджуваних речовин масами по $0,0010\text{ г}$ поміщали кожну на поверхню приставки SmartiTX – Diamond. Реєстрація спектрів проводилась в режимі повного порушеного внутрішнього відбивання. Розшифрування виконувалось за бібліотеками ІЧ-спектрів з програмного пакета «Omnispectra 1.5.126».

Сумісне виділення купрум(II)-, сульфід- та гідросульфід-іонів із промислових стічних вод в топохімічному (метод А, Б) та гідрохімічному режимах проводили з використанням універсальної лабораторної установки, яка складалась із трьохгорлої колби-реактора 1, обладнаного механічною мішалкою з електроприводом 3, крапельною воронкою для додавання гальванічних або сульфурвмісних промивних вод 5, дворогого форштоса 4, трубок для введення та відведення інертного газу N_2 8 та електронагрівального елемента 6. Друга частина універсальної установки складається із склянки Дрекселя 2 і високошвидкісної магнітної мішалки VЕLP AREC (VELP Scientifica, Італія) 7, яка може бути використана, при необхідності, для поглинання сірководню водним розчином сульфату купруму(II) із заданою концентрацією або розчином гідроксиду натрію. Сумісне топохімічне вилучення досліджених іонів із промислових стічних вод проводилось в реакторі 1, а гідрохімічне в реакторі 2, які наведені на рис. 1.



1 - реактор топохімічного утворення CuS на твердій матриці (AB+K); 2 - склянка Дрекселя для уловлювання побічного сірководню $0,1\text{ н}$ розчином хлориду купруму(II); 3 - механічна мішалка з електроприводом; 4 - дворогий форштос; 5 - крапельна воронка; 6 - електронагрівальний елемент; 7 - магнітна мішалка; 8 - з'єднувальна трубка; 9 - перехідник; 10 - муфта/гідрозатвор.

Рис. 1 – Лабораторна установка дослідження топохімічної взаємодії модифікованих сульфід- і гідросульфід-іонами сумішевих сорбентів (AB+K) із Cu^{2+}

Загальна методика топохімічного очищення гальванічних промивних вод процесу міднення від купрум(II)-іонів (метод А).

Перша стадія – адсорбційне очищення гальванічних промивних вод міднення від купрум(II) на сумішевих сорбентах (AB+K). В реактор поміщали 1 г регенованого сумішевого сорбенту (AB+K) і через крапельну воронку додавали окремими порціями ($\sim 30\text{ мл}$) розчин гальванічних промивних вод процесу міднення із попередньо розрахованою концентрацією іонів купруму(II). Реакційну масу перемішують швидкісною мішалкою 3 протягом 5-15 хвилин, після чого беруть пробу і проводять якісний аналіз реакційної маси на наявність в ній незв'язаних іонів купруму(II) [18]. Після цього додають чергову порцію промивних вод з аналогічною послідовністю проведення технологічних операцій. Повне сорбування іонів купруму(II)

поверхнею (АВ+К) вважали завершеним за відсутності позитивного результату на наявність в розчині іонів купрум(II). Осад сорбенту (АВ+К)+Cu²⁺ відфільтровували на фільтрі Шотта та висушували. Отримані при цьому результати наведено в табл. 3.

Друга стадія – топохімічне отримання сульфідів купрум(II) на сорбційній поверхні (АВ+К)+Cu²⁺. В реактор поміщають 10 г модифікованого купрум(II)-іонами сумішевого сорбенту (АВ+К) з попередньо розрахованою масою сорбованих іонів Cu²⁺ 0,0939 г (табл. 3), а потім із крапельної воронки додають першу порцію (30 мл) модельного сульфідно-лужного розчину. Реакційну масу перемішують швидкісною мішалкою протягом 5-15 хвилин, після чого беруть пробу і проводять якісний аналіз реакційної маси на наявність в ній незв'язаних сульфід- і гідросульфід-іонів. Після цього додають чергову порцію промивних вод з аналогічною послідовністю проведення технологічних операцій. Повне зв'язування сульфід- і гідросульфід-іонів із сорбованими на сорбційній підложці іонами Cu²⁺ вважають завершеним за наявності позитивного результату на наявність в реакційній масі сульфід- і гідросульфід-іонів. Реакційну масу витримують протягом 24 годин, відфільтровують, ретельно промивають водою і висушують. Вихід 0,138 г (98 %). Вихід сульфідів купрум(II) приведено, виходячи із ступеня вилучення купрум(II)-іонів на першій стадії у 31,3 %.

Загальна методика топохімічного очищення гальванічних промивних вод міднення від купрум(II)-іонів (метод Б).

Перша стадія – модифікування поверхні сумішевих сорбентів (АВ+К) сульфідно-лужними розчинами. Проведення процесу та отримані дані відповідали тим, що приведені в табл. 2 [3].

Друга стадія – топохімічне отримання купрум(II) сульфідів на сорбційній поверхні (АВ+К)+(S²⁻, HS⁻). В реактор поміщають 10 г модифікованого сульфід- та гідросульфід-іонами сумішевого сорбенту (АВ+К) з попередньо розрахованою масою сорбованої загальної сірки 1,64 г (C_{S²⁻} = 1,40 моль/л, C_{HS⁻} = 0,21 моль/л), а потім із крапельної воронки додають першу порцію (30 мл) промивних вод процесу електрохімічного міднення. Реакційну масу перемішують швидкісною мішалкою протягом 5-15 хвилин, після чого беруть пробу і проводять якісний аналіз реакційної маси на наявність в ній незв'язаних іонів купрум(II). Після цього додають чергову порцію промивних вод з аналогічною послідовністю проведення технологічних операцій. Повне зв'язування купрум(II)-іонів промивних гальванічних вод із сорбованими на сорбційній підложці сульфідними іонами вважають завершеним при наявності позитивного результату на наявність в реакційній масі іонів купрум(II). При проведенні реакції виділяється незначна кількість сірководню, яку за допомогою інертного газу N₂ віддувають в реактор/склянку Дрекселя, заповненого гальванічними промивними водами процесу міднення або 0,1н водним розчином сульфату купрум(II). Реакційну масу витримують протягом 24 годин. Чорний осад сульфідів купрум(II), що утворився, відфільтровують, ретельно промивають водою, висушують. Вихід 4,83 г (98 %). Вихід сульфідів купрум(II) приведено, виходячи із ступеня вилучення сульфід-іонів на першій стадії у 95,7 %.

Методика гідрохімічного очищення гальванічних промивних вод процесу міднення від іонів купрум(II) та модельних розчинів сульфідів та гідросульфідів натрію використана та, що наведена в роботі [6]. Вихід кінцевого CuS при цьому склав 99,0 %.

Виклад основного матеріалу. Раніше нами була досліджена сумісна переробка високотоксичних відпрацьованих сульфідно-лужних розчинів та промивних вод процесу електрохімічного міднення за схемою [6]:



де An⁻ = Cl⁻, NO₃⁻, 1/2SO₄²⁻.

Гідрохімічне вилучення сульфату купрум(II) проходило при кімнатній температурі з виходом 98 % мас. В продовження цих робіт нами була досліджена топохімічна реакція взаємодії промивних вод процесу електрохімічного міднення та модельних сульфідно-лужних розчинів (схема 4) на твердій поверхні, яка представляла собою суміш регенерованих раніше сорбентів (АВ+К):



Промивні води процесу електрохімічного міднення були задіяні після використання кислотних електролітів ($pH = 1,5-2,5$), склад яких наведено в табл. 1, тоді як модельні розчини сульфиду та гідросульфиду натрію мали лужне середовище ($pH=12,6-13,2$) (табл. 2) [3]. При цьому необхідно відмітити, що промивні води процесу електрохімічного міднення, які мають у своєму складі аніони відповідних кислот (H_2SO_4, HBF_4, H_2SiF_6) забезпечують кислотність середовища ($pH=1,5-2,5$), а також визначають їх екологічну небезпеку у такій послідовності: $NO_3^- > SO_4^{2-} > SiF_6^{2-} > BF_4^-$.

Первинне адсорбційне очищення гальванічних промивних вод процесу міднення від іонів купруму(II) показало низьку ефективність їх вилучення ($E=31,3\%$) з водних розчинів з використанням сумішевих сорбентів (AB+K). В зв'язку з цим, для збільшення ефективності сорбційного очищення гальваностоків від іонів купруму(II), поверхню сумішевих сорбентів (AB+K) попередньо модифікували, наносючи на їх поверхню сульфід- та гідросульфід-іони ($E=83,2\%$). Ступінь вилучення іонів купрум(II) та величина їх адсорбції на матричній поверхні досліджених сорбентів за методами А і Б наведена в табл. 3, 4.

Таблиця 3 – Адсорбція купрум(II)-іонів за методом А

Концентрація Cu^{2+} , мг/л		Е, %	Г, мг/г
Початкова	Залишкова		
1,5	1,44	4,2	0,06
10	9,40	5,7	0,057
30	26,90	10,4	0,312
50	44,20	11,6	0,58
150	115,05	23,3	3,50
300	209,8	31,3	9,39

Примітки: умови проведення процесу - $V_{Cu^{2+}} = 100$ мл, $m(AB+K) = 1$ г, $\tau = 24$ год, $t = 25$ °С

Таблиця 4 – Адсорбція купрум(II)-іонів за методом Б

Концентрація Cu^{2+} , мг/л		Е, %	Г, мг/г
Початкова	Залишкова		
150	115,05	23,3	3,50
150	97,2	35,2	2,64
150	88,8	40,8	2,04
150	52,3	65,1	1,954
150	42,0	72,0	1,08
150	29,1	80,6	0,806
150	25,2	83,2	0,624

Примітки: умови проведення процесу - $V_{Cu^{2+}} = 100$ мл, $m(AB+K) = 1$ г, $\tau = 24$ год, $t = 25$ °С

Безумовно, така значна різниця по величині адсорбції (ступінь вилучення S , % та значення Γ , моль/г) визначається різною хімічною природою адсорбтивів Cu^{2+} та S^{2-} , HS^- , тобто послідовністю первинної сорбції/модифікації поверхні сорбентів (AB+K) за методом А або за методом Б. Тобто, можна стверджувати, що первинна сорбція сорбтивів/іонів Cu^{2+} , S^{2-} , HS^- має селективний характер, визначається морфологією, неоднорідністю та наявністю активних центрів на поверхні досліджених сорбентів і у зв'язку з цим має різну досліджену нами послідовність адсорбції.

Однак, не дивлячись на це, адсорбція сорбтивів за методом А або за методом Б починається з утворення сорбційного комплексу між сорбатом (Cu^{2+} , S^{2-} , HS^-) і первинним активованим центром сорбента (AB+K), як це представлено на рис. 2.

Так, попереднє активування сорбентів (AB+K) 1,5 % розчином NaOH в турбулентному режимі забезпечило 100 % регенерацію їх сорбційної ємності, що, очевидно, пов'язано як із переведенням сорбованих на поверхні меланоїдинів та інших органічних домішок у водорозчинну форму, так і зі зміною електрондонорних властивостей вуглецевої матриці. На другій стадії (топохімічна реакція, рис. 2) сорбовані на матричній поверхні катіони Cu^{2+} взаємодіють із сульфід- та гідросульфід-іонами з утворенням на поверхні сорбенту координованого купрум(II)-центру $CuO_2S_2(H_2O)_2$.

Отримані при цьому дані вказують на незначну адсорбцію Cu^{2+} на матричній поверхні, що пояснюється як природою адсорбата, так і морфологією адсорбента (AB+K) після її кислотно-лужного активування [2]. Очевидно, що досліджені нами сумішеві мікропористі сорбенти (AB+K) виявляють катіонообмінні властивості [7]. Нами встановлено, що максимальна сорбція купрум(II)-іонів на матричній поверхні, яка має незначну кількість кислотних карбоксильних груп, проходить в сильнокислому середовищі при $\text{pH} = 1,5-2,5$. Подібні результати по найбільш повній адсорбції іонів Cu^{2+} на активованому вугіллі (марки БАУ-А, АУВ; $\text{pH} = 3,0$) були отримані і в роботі [7].

З врахуванням можливого каталітичного впливу поверхні активованого вугілля на проходження топохімічних перетворень, зміна валентно-координаційного вузла $\text{CuO}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ буде проходити з утворенням інтермедиату $[\text{CuS}_2]$, диспропорціювання якого приводить до утворення кінцевого сульфїду купрум(II) з виходом 31,3 % та елементної сірки (рис. 2, метод А).

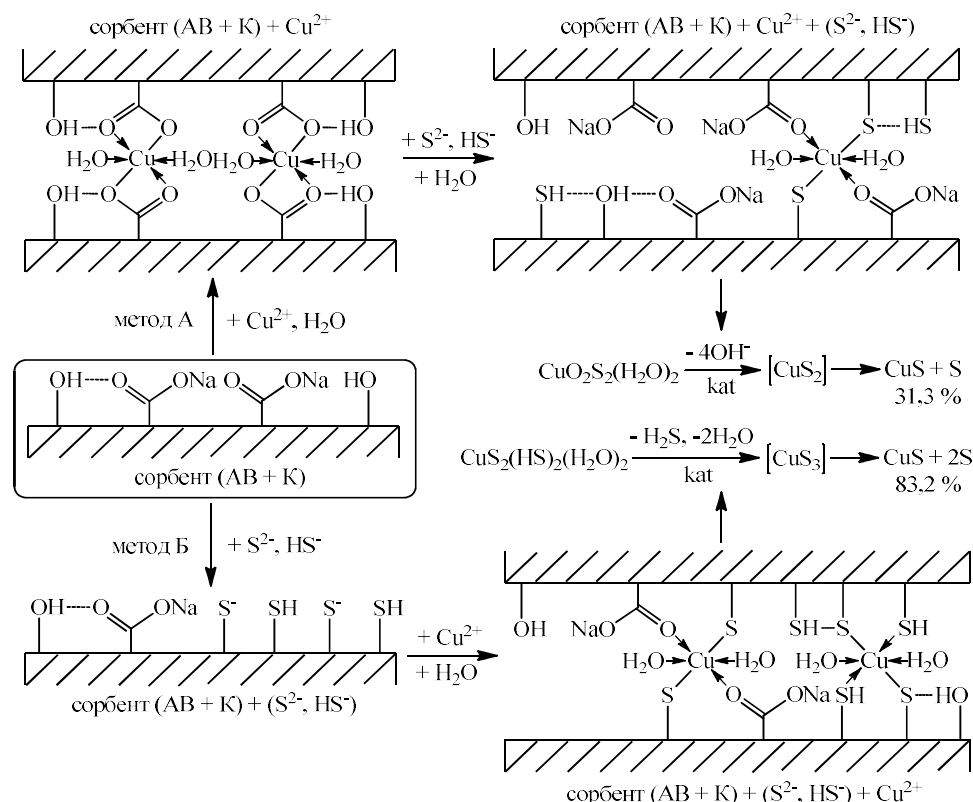


Рис. 2 – Адсорбція іонів Cu^{2+} , S^{2-} , HS^- на поверхні сумішевих сорбентів (AB+K) при їх сумісному очищенні промислових стічних вод

Попереднє модифікування поверхні сорбентів (AB+K) більш активними сульфід- та гідросульфід-іонами приводить до суттєвого підвищення її селективної адсорбції по відношенню до іонів купрум(II). При цьому, останній має сульфід-гідросульфідне валентно-координаційне оточення $\text{CuS}_2(\text{HS})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, топохімічне перетворення якого приводить до утворення трисульфїду купрум(II), а його диспропорціювання – до сульфїду купрум(II) та елементної сірки (рис. 2, метод Б).

Можливість проходження топохімічних перетворень (рис. 2, метод А і Б) встановлена ІЧ-спектральними та рентгенофазовими дослідженнями, які підтверджуються даними інших подібних робіт [3].

Так, не дивлячись на неоднозначність в інтерпретації ІЧ-Фур'є спектрів дифузного відбиття вуглецевої матриці [8], нами в табл. 5 наведено характеристичні валентні коливання, перш за все, органічних функціональних груп: $-\text{OH}$, $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$, $-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$ та валентних коливань хімічних зв'язків $\text{Si}-\text{O}$, $\text{C}-\text{S}$, $\text{Cu}-\text{S}$. У спектрах всіх досліджених зразків ми спостерігали асоційовані, розмиті валентні коливання групи OH в інтервалі $3410-3110 \text{ cm}^{-1}$.

Таблиця 5 – Характеристичні коливання функціональних груп ІЧ-Фур'є спектрів дифузного відбиття

Об'єкт дослідження	Коливання функціональних груп в ІЧ-Фур'є спектрах, cm^{-1}					
	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{COOH})$	$\nu(-\text{C}(=\text{O})\text{O})$	$\nu(\text{Si}-\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{S})$	$\nu(\text{Cu}-\text{S})$
Регенована суміш (АВ+К)	3410, 3196	-	1510	1045	-	-
Регенована суміш (АВ+К)+ Na_2S	3390	-	1550	1045	744	-
Регенована суміш (АВ+К)+ $\text{Na}_2\text{S}+\text{CuSO}_4$	3110	-	1550	1045	770	590

В спектрах були відсутні сильні валентні коливання карбоксильної групи $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ в інтервалі $1725-1700 \text{ cm}^{-1}$, а натомість спостерігали коливання середньої інтенсивності карбоксилат-аніону $-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$ в інтервалі $1550-1510 \text{ cm}^{-1}$, що логічно відповідає активованій поверхні сумішевих сорбентів (АВ+К) після її обробки розчином лугу. Крім того, в ІЧ-спектрах спостерігали наявність дуже сильного і незмінного поглинання в 1045 cm^{-1} , що відповідає коливанням зв'язку $\text{Si}-\text{O}$ та вказує на інертність сорбенту марки Бекогур при топомічних перетвореннях. Між тим, в багатьох роботах відмічається, що активоване вугілля (в нашому випадку марки Деколар А) виконує роль не лише сорбента, а й активного каталізатора топомічних реакцій на твердій поверхні [3]. Два останні зразки (табл. 5) в ІЧ-спектрах мають слабо інтенсивні валентні коливання зв'язків $\nu(\text{C}-\text{S})$ та $\nu(\text{Cu}-\text{S})$, відповідно, $770-744 \text{ cm}^{-1}$ та 590 cm^{-1} , що добре корелюється із даними інших досліджень. Крім того, рентгенофазовими дослідженнями сумішевих сорбентів (АВ+К) була встановлена наявність на їх поверхні цілого ряду піків, характерних для Na_2S різної модифікації (рис.3) [3], а також сульфїду купруму(II) та елементарної сірки (рис.4).

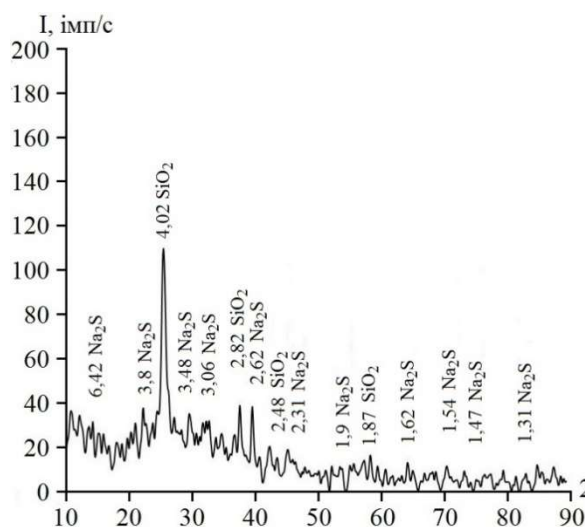


Рис. 3 – Рентгєнівська дифрактограма сполуки Na_2S на поверхні сумішевих сорбентів (АВ+К)

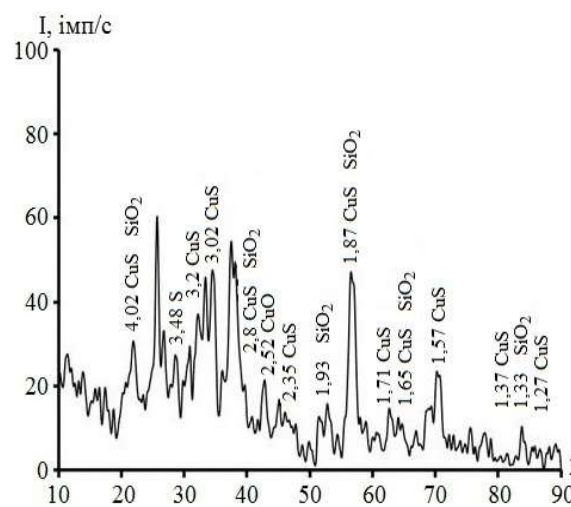


Рис. 4 – Рентгєнівська дифрактограма сполуки CuS на поверхні сумішевих сорбентів (АВ+К)

Висновки. Досліджено очищення гальванічних промивних вод процесу міднення від катіонів купруму(II) з використанням сумішевих сорбентів (АВ+К) залежно від порядку модифікування сорбційної поверхні та рН вихідного середовища: метод А, модифікування купруму(II), рН = 1,5-2,5; метод Б, сульфїдно-гідросульфїдне модифікування купруму(II), рН = 12,6-13,2, а також від концентрації вихідного сульфїдно-лужного розчину. Отримані дані вказують на те, що у випадку вилучення катіонів купруму(II) за методом А їх сорбція/зв'язування здійснюється переважно карбоксильними групами, тоді як у випадку методу Б за рахунок сульфїдно-гідросульфїдних сорбованих фрагментів. Встановлено, що модифікація

поверхні сумішевих сорбентів (AB+K) сульфурвмісними іонами (S^{2-} , HS^-) дозволила збільшити ступінь вилучення катіонів купруму(II) із промивних гальванічних вод процесу міднення на 51,9 %. Встановлено, що на поверхні активованого вугілля проходять топохімічні реакції утворення полісульфідів купруму(II) CuS_x ($x = 2, 3$) з наступним їх диспропорціюванням до сульфїду купруму(II) та елементної сірки.

Перспективність подальших досліджень. Отримані результати дозволяють рекомендувати модифікацію вуглецевих сорбційних матеріалів сульфурвмісними іонами (S^{2-} , HS^-) для більш повного сорбційного вилучення іонів Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} або їх бінарних сумішей. Крім того, передбачається використання сумішевих сорбентів (AB+K) із сорбованими на їх поверхні сірки та сульфїду купруму(II) як складових компонентів консистентних мастил спеціального призначення.

Список використаної літератури

1. Гомеля М. Д., Глушко О. В., Рижук О. М. Оцінка ефективності електрохімічної переробки регенераційних розчинів, що містять іони важких металів // Вісник НТУУ «Київський політехнічний інститут імені І.Сікорського». Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження, 2019. № 1. С. 51–55.
2. Ранский А. П., Худоярова О. С., Гордиенко О. А., Титов Т. С., Крикливый Р. Д. Регенерация смеси сорбентов после очистки оборотных вод производства безалкогольных напитков // Хімія і технологія води, 2019. Т. 41, № 5. С. 537–544.
3. Худоярова О. С., Гордієнко О. А., Тітов Т. С., Ранський А. П., Крикливий Р. Д. Знесірчення промислових сульфідно-лужних розчинів сумішевыми сорбентами // Вісник ВПІ, 2020. № 1. С. 13–22.
4. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод // М.: Химия, 1984. 448 с.
5. JCPDS-PDF database. International Centre for Diffraction Data, PCPDFWIN v.2.02, 1999.
6. Спосіб переробки високотоксичних речовин та вилучення іонів міді(II) з промивних вод електрохімічного міднення: патент 66946 Україна, № u201108120; заявл.29.06.2011; опубл.25.01.2012. Бюл. №2.
7. Гимаева А. Р. Валинурова Э. Р., Игдавлетова Д. К., Кудашева Ф. Х.. Сорбция ионов тяжелых металлов из воды активированными углеродными сорбентами // Сорбционные и хроматографические процессы, 2011. Т. 11. № 3. С. 350–356.
8. Балалаев А. К. Неоднозначности в интерпретации ИК-Фурье спектров диффузного отражения углей в минимально нарушенном состоянии // Збірник наукових праць «Геотехнічна механіка», 2012. № 98. С. 77–84.

Надійшла до редакції 04.06.2020

Khudoyarova O. S., Gordienko O. A., Sydoruk T. I., Titov T. S., Ranskiy A. P.

SURFACE MODIFICATION OF MIXED SORBENTS WITH SULFIDE IONS FOR PURIFICATION OF GALVANIC WASH WATER OF COPPER PLATING PROCESS

Galvanic wastes are the main source of heavy metals entering the environment and irrational use of water as a technical resource. In order to rationally use purified water in closed production cycles and reuse removed/regenerated metals, it is important to study and implement local systems of rinsing water in electrochemical production. The complex water purification of copper plating of galvanic and sulphide-alkaline wastewater of petrochemical productions with the use of regenerated mixed sorbent (AC + K) depending on the order of modification of the sorption surface and pH of the initial medium has been investigated: method A, modification of copper (II), pH = 1.5-2.5; method B, sulfide-hydrosulfide modification of copper (II), pH = 12.6-13.2, as well as the concentration of the original sulfide-alkaline solution. A method of topochemical purification of galvanic copper flushing waters from copper (II) ions is proposed. It was found that the primary sorption of sorbents/ions Cu^{2+} , S^{2-} , HS^- has a selective character, is determined by morphology, heterogeneity and the presence of active centers on the surface of the studied sorbents and therefore has a different investigated adsorption sequence. The obtained data indicate a slight adsorption of Cu^{2+} on the matrix surface, which is explained by both the nature of the adsorbate and the morphology of the adsorbent (AC + K) after its acid-base activation. It is obvious that the mixed microporous sorbents (AC + K) studied by us show cation exchange properties. Mainly carboxyl groups carry out sorption/binding of Cu^{2+} ions. It was found that the maximum sorption of copper (II) ions on the matrix surface, which has a small

number of acidic carboxyl groups, takes place in a strongly acidic medium at $pH = 1.5-2.5$. Preliminary modification of the surface of sorbents ($AC + K$) with more active sulfide and hydrosulfide ions leads to a significant increase in its selective adsorption relative to copper (II) ions. Modification of the surface of mixed sorbents ($AC + K$) with sulfur-containing ions (S^{2-} , HS^-) allowed increasing the degree of extraction of copper (II) cations from the washing galvanic waters of the copper-plating process by 51.9%. Adsorption of sorbents by method A or method B begins with the formation of a sorption complex between the sorbate (Cu^{2+} , S^{2-} , HS^-) and the primary activated center of the sorbent ($AC + K$). Taking into account the possible catalytic influence of the surface of activated carbon on the passage of topochemical transformations, the change of the valence-coordination node $CuO_2S_2(H_2O)_2$ will take place with the formation of the intermediate $[CuS_2]$. It was found that topochemical reactions of formation of copper (II) CuS_x polysulfides ($x=2,3$) take place on the surface of activated carbon, followed by their disproportionation to copper (II) sulfide and elemental sulfur. IR spectral and X-ray phase studies have established the possibility of undergoing topochemical transformations.

The obtained results allow to recommend modification of carbon sorption materials with sulfur-containing ions (S^{2-} , HS^-) for more complete sorption extraction of Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} ions or their binary mixtures. It has been envisaged to use mixed sorbents ($AC + K$) with sulfur and copper (II) sulfide sorbed on their surface as components of special purpose greases.

Keywords: regenerated mixed sorbents, galvanic wash water, modification, sulfide alkaline solutions, wastewater purification, topochemical reactions

References

1. Homelia, M. D. Hlushko, O. V. and Ryzhuk, O. M. (2019), "Evaluation of efficiency of electrochemical treatment of regeneration solutions containing ions of heavy metals", *Visnyk NTUU «Kyivs'kyj politekhnichnyj instytut imeni I.Sikors'koho»*. *Khimichna inzheneriia, ekolohiia ta resursozberezhennia*, no. 1, pp. 51–55.
2. Ranskiy, A. P. Khudoyarova, O. S. Gordienko, O. A. Titov, T. S. and Kryklyvyi, R. D. (2019), "Regeneration of Sorbents Mixture After the Purification of Recycled Water in Production of Soft Drinks", *Khimiia i tekhnolohiia vody*, vol. 41, no. 5, pp. 537–544.
3. Khudoyarova, O. S. Gordienko, O. A. Titov, T. S. Ranskiy, A. P. and Kryklyvyi, R. D. (2020), "Desulfurization of Industrial Sulfide Alkaline Solutions by Mixed Sorbents", *Visnyk VPI*, no. 1, pp. 13–22.
4. Lur'e, Ju. Ju. (1984), *Analiticheskaja himija promyshlennykh stochnykh vod* [Analytical chemistry of industrial wastewater], Himija, Moscow, Russia.
5. JCPDS-PDF database. International Centre for Diffraction Data, PCPDFWIN v.2.02, 1999.
6. Ranskiy A. P., Titov T. S., Gordienko O. A., Zvuzdetska N. S., Polonets O. V. Sposib pererobky vysokotoksychnykh rehovyn ta vyluchennia ioniv midi(II) z promyvnykh vod elektrokhimichnoho midninnia. Patent Ukraine, B09B 3/00, C02F 1/62. # 66946 MPK (2012.01), (2006.01), 25.01.2012.
7. Gimaeva, A. R. Valinurova, Je. R. Igdavletova, D. K. and Kudasheva, F. H. (2011), "Sorption of heavy metals ions from water by the activated carbon adsorbents", *Sorbcionnye i hromatograficheskie processy*, vol. 11, no. 3, pp. 350–356.
8. Balalaev, A. K. (2012), "Differences in interpreting the FTIR diffuse reflections of minimally broken coals", *Zbirnik naukovih prac' "Geotekhnichna mehanika"*, no. 98, pp. 77–84.