

## **ПРО СТУПІНЬ ВИДАЛЕННЯ КАЛЬЦИНОВАНОЮ СОДОЮ ІОНІВ ЦИНКУ ІЗ ЦИНКОГРАФСЬКИХ ПРОМСТОКІВ**

Відпрацьований розчин емульсійного травлення мікроцинку містить здебільшого велику кількість неорганічних компонентів (до 50...60 г/л іонів цинку та 60...80 г/л азотної кислоти). Іони цинку з концентрованих стоків найчастіше видаляють різними лужними осаджувачами, наприклад кальцинованою або каустичною содою, вапном, аміачною водою та ін. При цьому необхідно добиватися максимального видалення іонів цинку до гранично допустимої концентрації (ГДК). ГДК<sub>в</sub> для іонів цинку становить 1 мг/л.

Відомо, що одним із основних факторів, які впливають на повноту осадження іонів цинку, є рН осадження, оскільки сполуки цинку мають яскраво виражені амфотерні властивості [1]. Однак, проведені дослідження показали, що зміна тільки рН середовища не створює умов для осадження іонів цинку до рівня ГДК. Це, мабуть, пояснюється тим, що повнота осадження іонів важких металів у вигляді малорозчинних сполук залежить і від розчинності одержаної сполуки, природи осаджувача, наявності у розчині сильних електролітів або органічних розчинників і температури [2, 3].

Немаловажне значення при осадженні має також концентрація осаджуваного іона у вихідному розчині. Наприклад, Роденкірхен установив, що вміст цинку 3 мг/л після реагентної обробки досягається тоді, коли початкова концентрація іонів цинку не перевищує 460 мг/л [4]. Вказується також [5—6], що ГДК<sub>в</sub> для іонів цинку та деяких інших іонів при осадженні розчинами вапна, каустичної або кальцинованої соди не досягається. Відомо [7], що не тільки залишкова концентрація, але й рН початку утворення гідроокису цинку прямо залежать від концентрації осаджува-

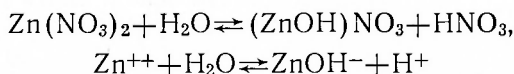
того іона в розчині. Кількісно ця закономірність виражається рівнянням

$$pH = \frac{1}{2} \lg DP_{Zn(OH)_2} - \lg K_{H_2O} - \frac{1}{2} \lg [Zn^{++}],$$

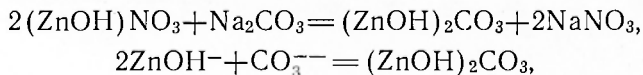
де  $DP_{Zn(OH)_2}$  — добуток розчинності малорозчинної сполуки,  $K_{H_2O}$  — іонний добуток води;  $[Zn^{++}]$  — концентрація солі цинку, моль/л.

Аналогічна закономірність буде і у випадку осадження іонів цинку кальцинованою содою. Відомо, що при осадженні цинку розчинами кальцинованої соди утворюються основні карбонати цинку [2, 3]. Їх склад точно не визначений і залежить від концентрації вихідних розчинів, температури тощо. Існує думка [3], що у більшості випадків одержується основна малорозчинна сіль  $Zn_4(OH)_2(CO_3)_3$ . Утворення основних солей пояснюється великою схильністю карбонатів іонів третьої аналітичної групи до гідролізу з одержанням продуктів гідролізу, розчинність яких менша від розчинності відповідних карбонатів [3].

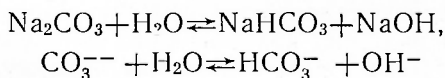
Отже, малорозчинну сіль  $Zn_4(OH)_2(CO_3)_3$  можна розглядати як змішану, що складається з двох молекул карбонату цинку і однієї молекули основної солі  $(ZnOH)_2CO_3$ . Основний карбонат одержується в результаті часткового гідролізу азотнокислого цинку



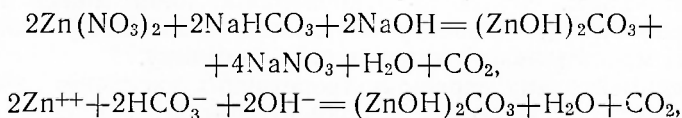
і дальшої взаємодії утвореної азотнокислої солі цинку з кальцинованою содою



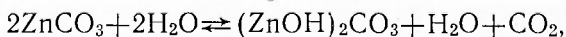
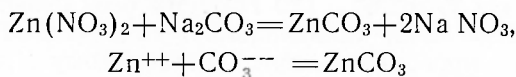
або в результаті гідролізу кальцинованої соди



і взаємодії продуктів часткового гідролізу з іонами цинку



чи як продукт часткового гідролізу карбонату цинку



і

$$2Zn^{++} + 2CO_3^{--} + 2H_2O \rightleftharpoons (ZnOH)_2CO_3 + H_2O + CO_2.$$

Виходячи з добутку розчинності одержаної сполуки, рН початку утворення основного карбонату можна розрахувати за такою формулою

$$\text{pH} = \frac{1}{8} \lg DP_{\text{Zn}_4(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3} - \frac{5}{8} \lg K_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{3}{8} \lg K_{\text{HCO}_3^-} - \frac{1}{2} \lg [\text{Zn}^{++}],$$

де  $DP_{\text{Zn}_4(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3}$  — добуток розчинності основного карбонату цинку;  $[\text{Zn}^{++}]$  — концентрація іонів цинку в розчині його солі, г/л;  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  — іонний добуток води;  $K_{\text{HCO}_3^-}$  — константа другого ступеня дисоціації вугільної кислоти.

З рівняння видно, що рН початку осадження основних карбонатів цинку залежить не тільки від концентрації іонів цинку в розчині, але й від концентрації розчину кальцинованої соди і відповідно ступеня її дисоціації. При збільшенні останнього рН початку утворення падає і зменшується рН мінімальних залишкових концентрацій цинку. На основі цього рівняння можна зробити висновок, що рН

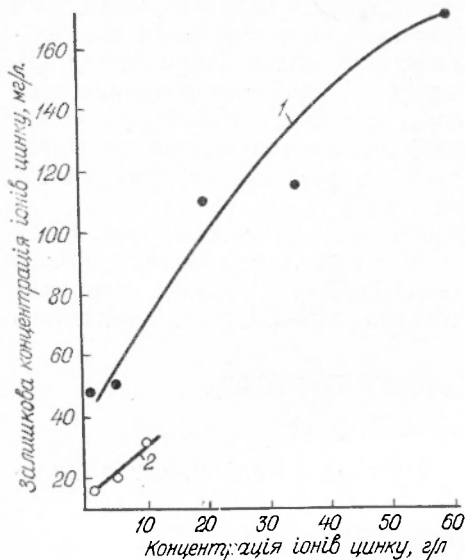


Рис. 1. Вплив початкової концентрації іонів цинку на їх мінімальні залишкові концентрації: 1 — у кислому розчині; 2 — у водному розчині.

початку осадження основних карбонатів цинку зміщений у напрямку зменшення відносно рН початку гідратуутворення цинку при однакових вихідних концентраціях його солі, однак залежність  $\text{pH} = f([\text{Zn}^{++}])$  має, як і в першому випадку, логарифмічний характер.

Таким чином, початкова концентрація іонів цинку повинна значно впливати на повноту осадження (залишкову концентрацію) і рН максимального видалення їх з розчину.

Експериментальну перевірку теоретичних висновків здійснювали на модельних розчинах з концентрацією іонів цинку 0,3... 10 г/л для водних розчинів і 1... 60 г/л для кислих (концентрація азотної кислоти 56... 120 г/л). Як осаджувач застосовували 2... 10%-ні розчини кальцинованої соди (ГОСТ 83—63).

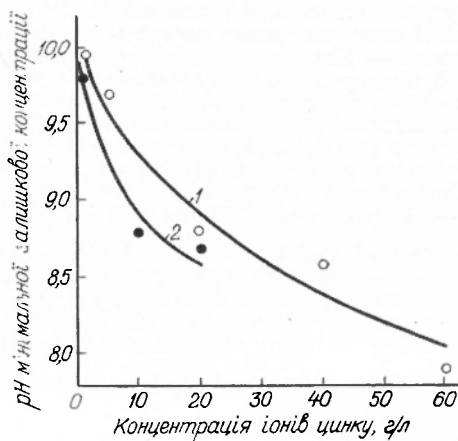
Осадження проводили при інтенсивному перемішуванні розчину, температурі 18... 20° С і різних значеннях рН. Концентрацію іонів цинку у фільтраті визначали методом комплексонометричного титрування 0,01 н розчином трилону Б.

Виявилось, що навіть при початковій концентрації іонів цинку в розчині 0,3 г/л ГДК їх у фільтраті не досягається (рис. 1). При збільшенні концентрації цинку у вихідному розчині від 0,3 до 10 г/л спостерігається підвищення залишкової концентрації іонів цинку у фільтраті приблизно у два рази.

При осадженні іонів цинку з розчинів азотної кислоти концентрація їх у фільтраті значно збільшується. Наприклад, вміст 56 г/л азотної кислоти збільшує залишкову концентрацію іонів

Рис. 2. Вплив початкової концентрації іонів цинку на рН мінімальної залишкової концентрації:

1 — у кислому розчині;  
2 — у водному розчині.



цинку приблизно в два-три рази. Це пояснюється зменшенням коефіцієнтів активності іонів цинку та іонів-осаджувачів внаслідок збільшення іонної сили розчину. Зменшення коефіцієнтів активності в свою чергу приводить до підвищення розчинності малорозчинної сполуки, тобто до збільшення концентрації іонів цинку у фільтраті, оскільки

$$[Me] \cdot [A] = \frac{DP_{MeA}}{f_{Me} \cdot f_A},$$

де  $[Me]$  і  $[A]$  — концентрації катіона і аніона в розчині, г·іон/л;  $DP_{MeA}$  — добуток розчинності малорозчинної сполуки;  $f_{Me}$ ,  $f_A$  — коефіцієнти активності катіона й аніона.

Вплив концентрації іонів цинку у вихідному розчині на рН максимального осадження цих іонів показано на рис. 2. Збільшення концентрації іонів цинку в розчині від 0,3 до 20 г/л викликало зменшення рН максимального видалення від 9,8 до 8,7 рН. Таким чином, якщо при концентрації 0,3 г/л іонів цинку в розчині максимальна кількість цинку зв'язана іонами осаджувача при рН=9,8, то при концентрації 20 г/л максимум осадження спостерігається при рН=8,7.

Введення азотної кислоти в розчин азотнокислого цинку викликає збільшення рН мінімальних залишкових концентрацій на 0,2—0,5 одиниці рН, що пояснюється підвищенням концентрації

іонів-осаджувачів, зокрема іону гідроксилу, внаслідок підвищення розчинності одержуваної малорозчинної сполуки.

Таким чином, вивчення процесу осадження іонів цинку з водних і кислих розчинів його солі показало, що ГДК іонів цинку у фільтраті не досягається при застосуванні кальцинованої соди як осаджувача.

Список літератури: 1. *Алексеев В. Н.* Качественный анализ. — М.: Л., 1953. 2. *Клячко Ю. А., Шапиро С. А.* Курс химического качественного анализа. — М.: Госхимиздат, 1960. 3. *Пепеляев И. Г., Бердников В. И.* Остаточные концентрации некоторых ионов металлов при их совместном осаждении щелочными реагентами. — Изв. высш. учебн. заведений. Строительство и архитектура, 1973, № 11. 4. *Старченко Ю. В., Горожанкин И. А., Яковлева И. А., Войтович М. И.* Очистка цинкографских отработанных травящих растворов. — Полиграфия, 1973, № 9. 5. *Шаталов А. Я., Маршаков И. К.* Практикум по физической химии. — М.: Высшая школа, 1968. 6. *Jennewein Heinz.* Klärung neutralisierter Abwässer in metallverarbeitenden Betrieben. — Bänder—Bleche—Rohre, 1973, 14, N 3. 7. *Rodenkirchen M.* Neutralisation von Spülwasser bei der sauren Glanzverzinkung. — Galvanotechnik, 1973, 64, N 9.

Problem of Isolation extend of zinc ions at reagent cleaning of nitrite zinc-containing solutions with the use of calcinated soda as alkaline reagent is studied. The dependence of pH of maximum zinc ions excretion on the initial concentration of the latter is theoretically and experimentally shown. The influence of introducing the nitric acid the residual concentration of zinc ions is investigated.

Стаття надійшла в редколегію 20 березня 1980 року