

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАЗРУШЕНИЯ ЦИАНИДОВ В ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОДАХ НЕРАВНОВЕСНОЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМОЙ

**Пивоваров А.А., Чмиленко Ф.А., Каташинский А.С., Деркач Т.М.,
Куксенко А.Н.**

Промышленные стоки предприятий, занимающихся извлечением благородных металлов, а также имеющих гальванические производства содержат значительные количества цианид-ионов. Для разрушения токсичных цианистых соединений используют различные методы: хлорирование, озонирование, аэробно-биологический метод очистки с применением бактерий, биохимическую очистку обработкой микрогрибами, окисление в вихревом слое ферромагнитных частиц, методы, основанные на обработке альдегидами, высокотемпературном сжигании и радиоллизе, ионнообменные смолы. Для очистки растворов с высоким содержанием цианистых соединений используют электрохимическое окисление [1,2].

В данной работе приведены результаты исследования процесса разрушения цианидов в промышленных сточных водах и технологических растворах под действием неравновесной низкотемпературной плазмы, генерируемой в специфических условиях, когда один из электродов находится над поверхностью раствора, а другой заглублен в жидкость. Плазмохимическую обработку указанных сред проводили при помощи лабораторной установки, состоящей из термостатированного реактора из молибденового стекла, с подвижными металлическими катодом и анодом [3]. Вакуум на уровне 1×10^4 Па обеспечивался стендовыми системами вакуумирования и контролировался вакууметром. Параметры процесса: сила тока - 0,11 А, напряжение - 400-800 В. Время, необходимое для полного разложения цианид-ионов варьировалось от 1 до 30 минут и зависимости как от исходной концентрации цианидов, так и от сложности состава раствора. Содержание цианид-ионов контролировали аргентометрически и спектрофотометрически с барбитуровой кислотой, пиридином в технологических растворах в промышленных стоках [4]. В последнем случае возможно определение цианид-ионов при их содержании на уровне ПДК.

Кинетика процесса разрушения цианидов изучалась на модельных растворах, содержащих как большие концентрации KCN (до 1,74%), так и малые (до 0,01% - имитирующие промышленные стоки). Характерные кинетические кривые зависимости содержания KCN от времени

обработки плазмой для этих растворов представлена на рис.1(а,б). Показано, что для уменьшения концентрации KCN до уровня ПДК и ниже достаточно обработать сточную воду в течение 5-8 мин. Для растворов с большей концентрацией цианидов (от 0,274 до 0,920 %) время полного разрушения KCN составляет 30 мин. Степень разрушения цианид-ионов в процессе обработки плазмой для модельных растворов описывается кинетическим уравнением первого порядка

$$K_1 = 2,303Lg(a/(a-x))$$

где K_1 - константа скорости, a - концентрация вещества в начальный момент времени $t=0$, x - уменьшение концентрации вещества по истечении времени t . Этот вывод сделан на основании расчета констант скорости для различных t для каждой кривой. Линейность зависимости LgC от t подтверждает первый порядок реакции.

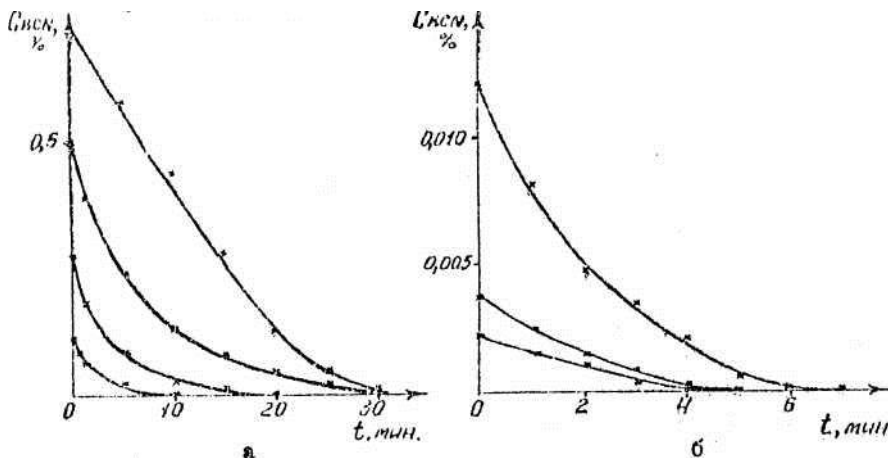


Рис 1. Изменение содержания KCN от времени обработки плазмой для модельных растворов: а - с концентрацией от 0,274 до 0,92%, б - с концентрацией до 0,01%

На рис. 2. представлены АНАЛОГИЧНЫЕ зависимости для технологических растворов, содержащих комплексные цианиды различных металлов, а именно Au, Ag, Zn, Cu . Из рисунка видно, что в этом случае время плазмохимической обработки зависит от состава растворов, чем он сложнее, тем большее время требуется для полного разложения цианид-иона.

Предполагается, что первичным актом контактного действия плазмы являются реакции образования ионов, возбужденных молекул растворителя и вторичных

электронов. В результате такого действия в растворе протекают окислительно-восстановительные процессы за счет генерации перекисных и надперекисных соединений водорода, активных радикалов, приводящие к разрушению цианистых соединений.

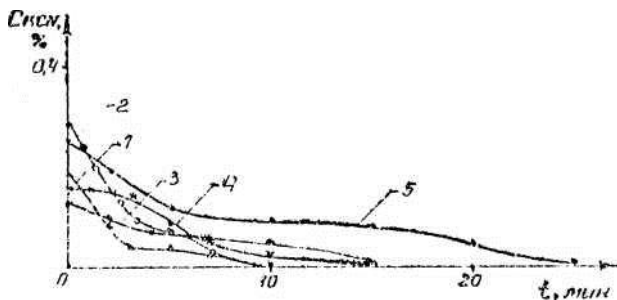


Рис.2.Изменение содержания KCN от времени обработки плазмой для технологических растворов, содержащих: комплексы Au -кривая 1, Ag- кривая 2, Cu - кривая 3, Zn -кривая 4, Au, Ag, Cu, Zn - кривая 5.

Определение механизма химических превращений цианосодержащих растворов под действием неравновесной плазмы представляет собой единую, многофункциональную задачу, решение которой может привести к вероятному пониманию протекающих процессов. В качестве примера приведены данные исследований методом квантовой химии [5] электронных механизмов влияния искусственно генерируемых плазмой активных частиц, радикалов, гидратированных электронов на поведение сложных цианидных комплексов цинка в водных растворах. Проведены квантово-механические расчеты электронного строения для комплексов $Zn(CN)_4^{2-}$. Расчеты выполнены при фиксированных значениях длин химических связей C-N и валентных углов $\angle CZnC$, $R(C-N)=1,157\text{ \AA}$, $\angle CZnC=109,47^\circ$. Длина химической связи Zn-C исследуемых комплексов оптимизировалась по минимальному значению полной энергии соответствующих структур.

Для исследования совместного воздействия протонов и гидроксильных групп OH^- на состояние $Zn(CN)_4^{2-}$ в водных растворах, выполнен квантово-химический расчет электронного строения структуры $Zn(CN)_4^{2-} \cdot 4H^+ \cdot 2OH^-$ с полной оптимизацией всех геометрических параметров.

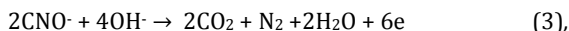
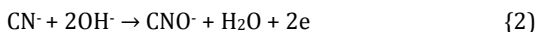
Анализ результатов расчета показал, что в выбранном модельном комплексе происходит глубокая перестройка связей между взаимодействующими центрами.

Наиболее существенные изменения происходят в первой координационной сфере центрального атома. Так, например, атомы C_1 и C_2 в процессе оптимизации длин связей

Zn-C₁ и Zn-C₂ удаляются от Zn на расстояния R(Zn-C₁)=2,44 А и R(Zn-C₂)=2,76 А, что свидетельствует об их значительном ослаблении. Атомы C₃ и C₄ удаляются от цинка столь значительные расстояния (4,69 и 3,24 А соответственно), что их можно рассматривать как химически несвязанные с цинком. Параллельно с процессом ослабления и разрыва связей Zn-C происходит процесс сближения атома Zn групп OH⁻ с последующим образованием связи Zn-OH⁻.

Под влиянием сил притяжения происходит сближение атомов углерода и протонов с последующим образованием химической связи C-H (R_{ср}(C-H))= 1,1 А. Длина связи C-H в процессе оптимизации практически остается неизменной.

На основании приведенных данных о перестройке связей между взаимодействующими центрами структуры Zn(CN)₄²⁻*4H⁺*2OH⁻ можно высказать предположение, что в процессе взаимодействия комплекса Zn(CN)₄²⁻ с частицами H⁺ и OH⁻ наблюдается тенденция к разрушению первой координационной сферы атома цинка с последующим образованием комплекса Zn(OH)₂ и четырех молекул HCN. Последующее разложение HCN в водном растворе под действием плазмы протекает по схеме:



обеспечивая таким образом полное разложение токсичного цианида до норм ПДК и ниже.

Литература

1. Моретуков М.А., Орлов А.М. Металлургия благородных металлов. М.: Металлургия, 1991. 416с.
2. Кофман В.Я. Обезвреживание цианистых стоков на золотоизвлекательных фабриках Канады//Цветные металлы.- 1986, №1,— с.91-94.
3. Оценка профиля распределения электрического потенциала в межэлектродном промежутке разряда пониженного давления. /Пивоваров А.А., Приданцев З.Ф., Миликаев Ю.Н. и др.// В сб. научн. трудов "Плазмотехнология-93".- Запорожье, 1993.-с.235-240.
4. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 447 с,
5. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. - М.: Мир, 1965, с.122.