

ОСОБЛИВОСТІ РЕГЕНЕРАЦІЇ ПРОМИСЛОВИХ СТОЧНИХ ВОД

*Муха А.М., студент гр.ДХ-21-22
Науковий керівник: к.х.н., доц. каф. ХХТ Даценко В.В
Харківський національний автомобільно-дорожній університет*

Однією з найбільш актуальних екологічних проблем промислових підприємств, що мають у своєму технологічному циклі гальванічні процеси, є проблема утворення значних обсягів рідких та твердих відходів [1]. Для таких підприємств, кардинальним вирішенням екологічних проблем є не знешкодження концентрованих відпрацьованих розчинів з отриманням гальваношламів, які часто є джерелами вторинного забруднення навколишнього середовища, а створення технологій, що включають регенерацію відпрацьованих розчинів та утилізацію їх цінних компонентів [2].

Вибір методів регенерації відпрацьованих травильних розчинів в гальванопромисловості визначається головним чином ступенем їх забрудненості та вмістом важких металів (ВМ), що впливають швидкість розчинення металу. Попадання неочищених або недостатньо очищених стічних вод та інших видів відходів, що містять ВМ, у водні об'єкти завдає економічної та природоохоронної шкоди не тільки через втрати металів, що використовуються у виробництві, а й внаслідок величезного негативного впливу на навколишнє природне середовище [2, 3].

Тому, регенерація є найбільш значним методом технології обробки відпрацьованих травильних розчинів, так як забезпечує значне збільшення терміну служби електроліту та суттєво скорочує кількість хімікатів, що витрачаються на коригування та приготування свіжого робочого розчину, а також на знешкодження залпових скидів [4, 5].

Для порівняльної характеристики ефективності методів регенерації концентрованих розчинів вибрано найбільш поширені хімічні методи регенерації

– реагентні: кристалізація, цементация та осадження. Ці способи прості у виконанні, не вимагають складного технологічного обладнання, а тому є найперспективнішими для підприємств з невеликими обсягами виробництва.

Спосіб кристалізації. Спосіб заснований на висолуванні сполук міді сульфатною кислотою та натрій сульфатом з одночасним охолодженням розчину. Метод кристалізації визначається основними стадіями: поділ іонів міді та цинку в регенерованому розчині кристалізацією шляхом висолування та охолодження; поділ осаду та елюату; електрохімічне виділення цинку та залишкової кількості іонів міді з елюату; повернення в технологічний процес електрохімічного травлення латунів елюату, що містить сульфат-іони; використання на виробництві в якості мідного купоросу осаду, що містить іони міді з невеликою домішкою іонів цинку.

Поділ іонів міді та цинку спостерігається при спільному додаванні сульфатної кислоти та сульфату натрій. Посилення висолування сульфату міді досягається шляхом охолодження розчину, що регенерується, до температури +5,0 °С протягом 5 діб. При співвідношенні осаджувачів $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4 = 1:3$ концентрації іонів металів становлять, г/л: в елюаті – $C_{\text{Cu}^{2+}} = 15,7$ і $C_{\text{Zn}^{2+}} = 64,8$; в осаді – $C_{\text{Cu}^{2+}} = 10,1$ і $C_{\text{Zn}^{2+}} = 12,1$.

Дослідження процесу поділу іонів міді та цинку методом кристалізації показало, що оптимізація співвідношень осаджувачів Na_2SO_4 та H_2SO_4 може забезпечити поділ іонів міді та цинку між рідкою та твердою фазами. Однак, зазначено, що найповніший поділ іонів міді та цинку досягається при висоленні тільки сульфатною кислотою H_2SO_4 . Загальна концентрація введених сульфат-іонів у розчин, що висолується, не перевищує 288 г/л.

Встановлено склад та структуру отриманого в результаті кристалізації осаду. Основними компонентами у вихідному зразку є $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ і $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вміст фаз за результатами уточнення за методом Рітвельда, %: $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – 61, $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 39. У перерахунку на вміст міді та цинку в кристалогідратах

$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ і $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Cu}$ – 18,24 %, Zn – 14,16 %. Елементний склад зразка осаду згідно з електронно-зондовим мікроаналізом становить, %: Cu – 32,8; Zn – 5,4; O – 40,9; S – 20,9. Розбіжність результатів рентгенофазового та електронно-зондового аналізів складу зразка осаду можна пояснювати тим, що сполуки $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ спочатку осідає в аморфному стані. У часі можлива його кристалізація. Сполука $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ відразу осідає в кристалічному стані.

Для забезпечення маловідходності процесу з елюату, отриманого після відділення осаду, за допомогою електролізу видаляють залишкові кількості міді і катодно осаджують цинк. Утворений в результаті електролізу електроліт, що містить сульфат, може бути знову використаний в технологічному циклі.

Спосіб витіснення (цементация). Контактне витіснення міді цинковим пилом проводили у модельних розчинах при постійній температурі та перемішуванні.

Спосіб регенерації сульфатного мідно-цинкового розчину способом цементации визначається основними стадіями: поділ іонів міді та цинку в регенованому розчині витісненням міді за допомогою порошку металевого цинку; поділ осаду та елюату; електрохімічне виділення цинку з елюату та повернення його в процес цементации; повернення в технологічний процес електрохімічного травлення латунів елюату, що містить сульфат-іони.

Як зазначено в [5], для підвищення ефективності процесу, необхідна розвинена катодна поверхня, що сприяє видаленню бульбашок газів, що заважають зіткненню цинку з розчином, що містить мідь, а цементуючий метал – цинк повинен знаходитися в незначному надлишку. Утворення малорозчинних сполук на поверхні цинку, а також протікання паралельних процесів катодних ведуть до додаткових витрат активного металу. Зменшення впливу цих факторів досягається використанням цинку з добре розвинутою поверхнею при незначному надлишку в порівнянні зі стехіометричною кількістю. Це підтвердили результати дослідження оптимального співвідношення кількостей

цинку, що додається, на стадії цементації. Підвищення ефективності процесу досягається протягом 15 хв. при використанні як цементатор цинкового пилу з діаметром частинок 0,063–0,2 мм та співвідношенні $\text{Cu}^{2+} : \text{Zn}^0 = 1 : 1,36$.

Більш повне вилучення міді з розчину, що регенерується, відбувається при температурі 298 К. Доцільність підтримання температури 298 К при проведенні процесу доводить незначну зміну величини ΔG при температурах вище рекомендованої.

Рентгенофазовим аналізом та електронно-зондовим мікроаналізом вивчено склад та структуру отриманого в результаті цементації осаду. Основними компонентами у зразку є Cu , куприт Cu_2O і $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5$. Елементний склад зразка осаду згідно з електронно-зондовим мікроаналізом становить, %: $\text{Cu} - 97,27$; $\text{Zn} - 2,44$; $\text{S} - 0,29$, що практично повністю збігається з результатами рентгенофазового аналізу.

Для забезпечення маловідходності процесу, що утворився після цементації елюат, що містить іони цинку, направляють електролізер для проведення процесу електрохімічного осадження цинку. У катодному просторі електролізера відбувається доочищення розчину від катіонів цинку, а в анодному просторі – утворення сульфатної кислоти. На цій стадії з розчину виводиться більше 95% цинку, і залишковий вміст в елюаті становить 0,1 г/л.

Спосіб осадження. Вибраний реагентний спосіб ґрунтується на реакції Фентона – реакції взаємодії пероксиду водню з іонами заліза. Спосіб осадження ВМ із сульфатного мідно-цинкового розчину визначається основними стадіями: нагрівання регенерованого розчину до необхідної температури; додавання водорозчинної солі двовалентного заліза; осадження іонів ВМ лугом; обробка осаду, отриманого після осадження ВМ, розчином пероксиду водню; поділ осаду та елюату; повернення фільтрату як лужного реагенту в технологічний процес.

Для ефективності проведення процесу окислення пероксидом водню як каталізатор обрана розчинна сіль $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Додавання цієї солі в процес

осадження в кількості 0,06–0,08 на одиницю вмісту іонів Cu^{2+} та Zn^{2+} у розчині дозволяє одержати екологічно безпечні продукти за мінімальної витрати реагенту.

Значення рН одна із визначальних параметрів при оптимізації процесів у системі $\text{H}_2\text{O}_2\text{--Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})$ [15, 20]. З цією метою було проведено оцінку ефективності вилучення іонів ТМ при осадженні ТМ розчином NaOH . Отримані експериментальні дані показали, що при досягненні $\text{pH} = 9$ залишкова концентрація іонів металів в елюаті після осадження становить, мг/л: $C_{\text{Cu}^{2+}} = 0,04$; $C_{\text{Zn}^{2+}} = 0,07$; $C_{\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})} = 0,17$. При $\text{pH} = 10,5$ склад елюату змінюється, мг/л: $C_{\text{Cu}^{2+}} = 0,15$; $C_{\text{Zn}^{2+}} = 0,12$; $C_{\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})} = 0,05$. Як видно, збільшення рН розчину веде до підвищення концентрації іонів Cu^{2+} і Zn^{2+} , однак, вміст $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})$ зменшується. Тобто при спільному осадженні металів при однаковому значенні рН вдається підвищити індивідуальне осадження одного або декількох металів, однак досягти їх повного спільного осадження неможливо. Це зумовлено індивідуальними властивостями іонів самих металів та здатністю їх сполук розчинятися у лужному середовищі. Тому процес осадження ВМ рекомендується проводити розчином гідроксиду натрій до встановлення $\text{pH} = 9\text{--}10,5$.

Отриманий після осадження осад вивчили методом рентгенофазового аналізу. Встановлено, що його склад представлений в основному сполуками міді та цинку у вигляді $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (57,5 %) і ZnO (42,5 %). Наявність в осаді ZnO , а не $\text{Zn}(\text{OH})_2$, свідчить що саме частки ZnO є кінцевим продуктом реакції взаємодії між $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ і NaOH , а $\text{Zn}(\text{OH})_2$ – це проміжна сполука, яка при нагріванні та певному молярному співвідношенні реагентів розкладається. У досліджуваному осаді відсутні частки $\text{Fe}^{+2}(\text{Fe}^{+3})$, так як знаходяться у вигляді гідроксиду у зваженому стані в елюаті.

Проведений рентгенофазовий аналіз зразка осаду після обробки H_2O_2 представлений переважно модифікаціями оксидів цинку (ZnO 49,5 %), міді (CuO 48,7 %) і заліза (Fe_2O_3 1,8 %). Поява частинок Fe_2O_3 в осаді після обробки його

розчином H_2O_2 , підтверджує той факт, що ферум гідроксид до обробки пероксидом водню у вигляді колоїдних частинок знаходився в елюаті.

Після осадження ВМ проводять регенерацію лугу з одночасним створенням замкнутого технологічного циклу розчину натрій гідроксиду. Отриманий після відділення осаду елюат містить 48–50 г/л іонів Na^+ , що недостатньо для його повернення до рециклу. Тому його коригують кристалічною $NaOH$ до значень, необхідних технологічним регламентом, і повертають у технологічний процес.

Розглянуті реагентні способи регенерації сульфатних концентрованих мідно-цинкових розчинів дозволяють проводити очищення промислових сточних вод від іонів ВМ, здійснювати регенерацію і передбачають повернення реагентів в технологічний процес гальванічного виробництва (табл. 1).

Таблиця 1 - Порівняльна характеристика ефективності регенерації концентрованих відпрацьованих розчинів реагентними методами

Спосіб регенерації	Залишковий вміст іонів ВМ в елюаті після регенерації, г/л		Ступінь вилучення, %		ГДК _в , г/л	
	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
кристалізація	6,9	38,7	73,6	27,4	10^{-3}	10^{-3}
цементация	$0,2 \cdot 10^{-2} - 0,4 \cdot 10^{-4}$	1,47	97	95		
осадження	$0,04 \cdot 10^{-3} - 0,15 \cdot 10^{-3}$	$0,07 \cdot 10^{-3} - 0,12 \cdot 10^{-3}$	99	99		

З наведених даних видно (табл. 1), що спосіб кристалізації простий у здійсненні, проте не забезпечує необхідного ступеня очищення регенованого розчину від іонів ВМ. Високі залишкові концентрації ВМ в елюаті після регенерації способом кристалізації створюють необхідність введення в процес регенерації додаткових стадій для вилучення, що вимагає збільшення енергоресурсів і додаткових економічних вкладень. Крім того, опади, що отримуються при знешкодженні електролітів цим способом, мають відносно

великі обсяги і, відповідно, вимагають великих економічних витрат на їх переробку.

Спосіб контактного витіснення міді цинком із сульфатних мідно-цинкових розчинів у порівнянні з методом кристалізації має переваги: високі швидкості хімічних перетворень на стадіях технологічного процесу, повноту осадження іонів міді(II) з відпрацьованих електролітів, замкнутість циклу «травлення – регенерація»; є маловідходним та економічним, так як не вимагає додаткової витрати хімічних реагентів реалізації стадій. Але водночас спосіб цементації ефективний для вилучення тільки іонів Cu^{2+} . Їхні залишкові концентрації в елюаті після регенерації цим способом становлять $C_{\text{Cu}^{2+}} = 0,4 \cdot 10^{-4}$ г/л, що відповідає основним вимогам ГДК скидання у водоймище рибогосподарського призначення ($\text{ГДК}_{\text{в}}(\text{Cu}, \text{Zn}) = 1$ мг/л). Однак, для проведення процесу потрібна значно більша доза реагенту-цементатора, проти стехіометричних, а для вилучення іонів Zn^{2+} необхідно запровадження додаткових способів очищення. Все це веде до високих енергетичних та експлуатаційних витрат при реалізації даного способу.

Найбільш ефективним способом регенерації концентрованих промислових сточних вод є осадження. Концентровані сульфатні мідно-цинкові розчини після очищення цим способом знешкоджуються на 99%. Технологія переробки одержаного аморфного осаду у вигляді гідроксосолей ВМ включає їх переведення в кристалічний осад у вигляді оксидів (49,5 % ZnO , 48,7 % CuO і 1,8 % Fe_2O_3). Згодом цей осад може бути використаний в отриманні цілого ряду товарних продуктів (розкислювальної добавки для металургійних підприємств, пігментних паст та ін.).

Перелік посилань:

1. Minelgaite, A.; Liobikiene, G. Waste problem in European Union and its influence on waste management behaviours. *Science of The Total Environment*, 2019, 667, 86–93. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2019.02.313](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.313)

2. Datsenko, V.; Khimenko, N.; Egorova, L.; Svishchova, Ya.; Dubyna, O.; Budvytska, O.; Lyubymova, N.; Pasternak, V.; Pusik, L. Construction of the algorithm for assessing the environmental safety of galvanic sludges. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2019, 6, 10(102), 42–48. DOI: 10.15587/1729-4061.2019.188251.
3. Larin, V.; Datsenko, V.; Egorova, L.; Hraivoronska, I.; Herasymchuk, T. Physical and chemical properties of copper-zinc galvanic sludge in the process of thermal treatment. *French-Ukrainian J. of Chem*, 2020, 8(1), 66–75.
4. Datsenko V., Larin V. Evaluating the methods used for the regeneration process of copper-zinc solutions. *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological chemistry*. – 2021. – Vol. 16, №1. – P. 88-98. DOI: [dx.doi.org/10.19261/cjm.2021.793](https://doi.org/10.19261/cjm.2021.793)
5. Ларін, В.І., Даценко, В.В.; Єгорова, Л.М. Розробка та оптимізація стадій технологічного процесу очищення відпрацьованих травильних розчинів від іонів міді та цинку. *Voprosy khimii i khemicheskha tekhnologii*, 2020, 4, 88–95. DOI: 10.32434/0321-4095-2020-131-4-88-95