

9. Tsakiridis P. E., Papadimitriou G. D., Tsvivilis S., Koroneos C. Utilization of steel slag for Portland cement clinker production // J. of Hazardous Mater., 2008, Vol. 152, P. 805–811.

10. Хоботова Э.Б., Грайворонская И.В. Вторичное использование металлургических шлаков в качестве сорбентов при очистке сточных вод // Черные металлы, 2019, N 7, P. 55–61.

11. Khobotova E. B., Hraivoronska I. V., Ihnatenko M. I., Kaliuzhna Iu. S. Adsorption of organic dyes on metallurgical slag of Fe-Ni alloy production // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol., 2020, Vol. 63, N 8, P. 103–108

12. Bláhová L., Navrátilov Z., Mucha M. et al. Influence of the slags treatment on the heavy metals binding // J. Environ. Sci. Technol., 2018, Vol. 15, N 4, P. 697–706.

13. Крамер С.М., Терехова М.В., Артамонова И.В. Адсорбция фосфат-ионов на красном шламе // Изв. вузов. Серия «Хим. и хим. технол.», 2017, Т. 60, Вып. 8, С. 80–83.

14. Kostura B., Dvorsky R., Kukutschová J. et al. Preparation of sorbent with a high active sorption surface based on blast furnace slag for phosphate removal from wastewater // Environ. Protection Engin., 2017, Vol. 43, N 1, P. 161–168.

15. Wang J.-P., Liang H.-H. Adsorption of phenol on acid-treated slag wastes in waste water // J. of Chem. and Pharmaceutical Research., 2014, Vol. 6, N 4, P. 754–761.

## **ПОРІВНЯЛЬНА ОЦІНКА МЕТОДІВ ОЧИСТКИ ВІДПРАЦЬОВАНИХ СУЛЬФАТНИХ МІДНО-ЦИНКОВИХ РОЗЧИНІВ**

*Хоботова Е.Б., проф., д.х.н., Даценко В.В., доц., к.х.н.,  
Харківський національний автомобільно-дорожній університет, Україна  
chemistry@khadi.kharkov.ua*

Однією з найбільш актуальних екологічних проблем промислових підприємств, що мають у своєму технологічному циклі гальванічні процеси, є проблема утворення значних обсягів рідких і твердих відходів. Для таких підприємств, кардинальним вирішенням екологічних проблем є не знешкодження концентрованих відпрацьованих травильних розчинів (ВТР) з отриманням гальванопластів, які є джерелами вторинного забруднення навколишнього середовища, а створення технологій, що включають регенерацію відпрацьованих розчинів і утилізацію їх цінних компонентів.

На даний час вимоги охорони навколишнього природного середовища для промислових гальваностоків жорстко обмежують концентрації забруднювачів у відходах. Для очищення промислових стічних вод використовуються різні методи з метою зниження концентрації важких металів (ВМ) і забезпечення повторного використання водних ресурсів: хімічні, фізико-хімічні, біологічні та

електрохімічні. Ці технології включають мембранну фільтрацію, хімічне осадження, нанотехнологічні обробки, електрохімічні процеси, процеси коагуляції-флокуляції, флотації та вдосконалені процеси окиснення. Такі методи дозволяють очищати промислові стічні води, що містять іони ВМ, і забезпечувати знезараження стічних вод перед скиданням у водойми. Очищення стічних вод може здійснюватися будь-яким з перерахованих вище методів або комплексом методів, в залежності від ступеня забруднення.

Для порівняння очистки концентрованих розчинів обрані найбільш поширені на даний час хімічні методи регенерації – реагенти: кристалізація, цементация і осадження. Ці способи прості у виконанні, не вимагають складного технологічного обладнання, а тому є найбільш перспективними для підприємств з невеликими обсягами виробництва.

Регенерація сульфатних мідно-цинкових розчинів методом кристалізації. Спосіб засновано на кристалізації сполук міді сульфатною кислотою і натрій сульфатом з одночасним охолодженням розчину. Кристалізація сульфату міді посилюється за рахунок охолодження регенеруючого розчину протягом 5 днів до досягнення температури  $+5,0\text{ }^{\circ}\text{C}$  при певному співвідношенні осаджувачів  $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{SO}_4$ . Основні етапи процесу регенерації сульфатного мідно-цинкового розчину методом кристалізації: відділення іонів міді і цинку в регенованому розчині кристалізацією шляхом кристалізації  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і охолодженням до  $+5,0^{\circ}\text{C}$ . Загальна концентрація іонів  $\text{SO}_4^{2-}$  складає 288 г/л; розподіл осаду і елюату: розчин декантують через 10–15 хв; проведення електрохімічного видалення залишкових кількостей цинку і міді на катоді; повернення елюата, що містить іони  $\text{SO}_4^{2-}$ , в виробничий процес: обробка аноліта іонами  $\text{SO}_4^{2-}$  в вакуумному випарнику до значень, необхідних технологічним регламентом, з подальшим поверненням його в виробничий процес; використання осаду, що містить іони міді з невеликою домішкою іонів цинку, у вигляді сульфату міді для виробничого процесу.

Регенерація сульфатних мідно-цинкових розчинів методом витіснення (цементация). Контактне витіснення міді цинковим порошком проводилося в модельних розчинах при постійній температурі і перемішуванні. Для хімічного відновлення металів з розчинів в порошкоподібному стані рекомендується використовувати дуже сильні відновники. Тому, в якості реагента-цементатора обрано порошок цинку ( $E^0 = -0,763\text{ В}$ ). Крім того, іони  $\text{Zn}^{2+}$  присутні у вихідному розчині, що спрощує процес регенерації. Основні етапи процесу регенерації сульфатного мідно-цинкового розчину методом витіснення (цементация): поділ іонів міді і цинку в регенованому розчині шляхом витіснення міді порошком металевого цинку: реагент-цементатор – цинковий порошок з діаметром частинок 0,063–0,2 мм і співвідношенням  $\text{Cu}^{2+} : \text{Zn}^0 = 1 : 1,36$ . На проведення цього процесу потрібно 15 хвилин при температурі 298 К; розподіл осаду і елюата: розчину дають відстоятися 10–15 хвилин, потім декантують; проведення електрохімічного осадження іонів  $\text{Zn}^{2+}$  з елюата для повернення його в процес цементация; повернення елюата, що містить іони  $\text{SO}_4^{2-}$ , у виробничий процес: розчин аноліта, що містить іони  $\text{SO}_4^{2-}$ ,

обробляється у вакуумному випарнику для отримання значень, необхідних технологічними регламентами для повернення його у виробничий процес.

Регенерація сульфатних мідно-цинкових розчинів методом осадження. Обраний реагентний метод засновано на реакції взаємодії пероксиду водню та іонів заліза. Розчинна сіль  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  обрана в якості каталізатора для ефективного проведення процесу окиснення пероксидом водню. Додавання цієї солі в процес осадження у кількості від 0,06 до 0,08 на одиницю вмісту іонів  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Zn}^{2+}$  в розчині дозволяє отримувати екологічно чисті продукти при мінімальних витратах реагентів. Основні етапи процесу регенерації сульфатного мідно-цинкового розчину методом осадження: додавання каталізатора: реагент-каталізатор – водорозчинна сіль  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в кількості 0,06-0,08 на одиницю вмісту іонів  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Zn}^{2+}$  у розчині (процес здійснюється шляхом перемішування суміші при температурі 60-70 °C); осадження іонів ВМ: додавання 20–25% розчину  $\text{NaOH}$  до досягнення рН 9–10,5; розподіл осаду у елюату: розчин 10–15 хв нагрівають при 60-70 °C, відстоюють і декантують; повернення елюату, що містить іони  $\text{Na}^+$ , до виробничого процесу: елюат доводять кристалічним  $\text{NaOH}$  до концентрації 20–25% з подальшим поверненням у виробничий цикл.

Оцінка методів регенерації сульфатних мідно-цинкових розчинів. Розглянуті в роботі реагентні способи регенерації концентрованих сульфатних мідно-цинкових розчинів дозволяють проводити очистку ВТР від ВМ, здійснювати регенерацію і передбачають повернення реагентів до технологічного процесу гальванічного виробництва. У табл. наведено дані порівняльного аналізу ефективності регенерації концентрованих відпрацьованих розчинів методами кристалізації, цементації і осадження.

Таблиця – Порівняльний аналіз ефективності регенерації концентрованих відпрацьованих розчинів реагентними методами

Спосіб регенерації	Залишковий вміст іонів ВМ в елюаті після регенерації, г / л		Ступінь вилучення, %	
	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$
кристалізація	13,35	38,70	97,2	49,7
цементація	$0,40 \cdot 10^{-2}$	2,47	99,9	95,4
осадження	$0,10 \cdot 10^{-3}$	$0,10 \cdot 10^{-3}$	99,9	99,9

Дані, наведені в табл., показують, що метод кристалізації простий в застосуванні, однак він не забезпечує необхідний рівень видалення іонів ВМ з регенованого розчину. Високі залишкові концентрації ВМ в елюаті після регенерації методом кристалізації призводять до необхідності введення додаткових стадій в процес регенерації для вилучення іонів металів. Це вимагає підвищеної витрати енергоресурсів і додаткових економічних витрат

На відміну від методу кристалізації, метод контактного витіснення міді цинком з сульфатних мідно-цинкових розчинів має певні переваги. Зокрема високі швидкості хімічних перетворень на стадіях технологічного процесу,

повноту осадження іонів міді з відпрацьованих електролітів, замкнутий «цикл травлення-регенерація». Це маловідходний і економічний процес, тому що не вимагає додаткових хімічних реагентів для реалізації стадій. Однак метод цементації ефективний тільки для вилучення іонів  $\text{Cu}^{2+}$ . Їх залишкові концентрації в елюаті після регенерації даним методом складають  $C_{\text{Cu}^{2+}} = 0,4 \cdot 10^{-4}$  г/л, що відповідає основним вимогам, що пред'являються до ГДК для скидання в рибогосподарські водойми ( $\text{ГДК}_в(\text{Cu}, \text{Zn}) = 10^{-3}$  г/л). Однак, для проведення процесу потрібно значно більша доза реагенту-цементатора, проти стехіометричних, а для вилучення іонів  $\text{Zn}^{2+}$  необхідно введення додаткових способів очищення. Все це веде до високих енергетичних і експлуатаційних витрат при реалізації даного способу.

Найбільш ефективним способом регенерації концентрованих ВТР є осадження. Концентровані сульфатні мідно-цинкові розчини після очищення цим способом знешкоджуються на 99 %. Введення в процес додаткових недорогих реагентів ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) має ряд переваг: очищення розчинів, що містять ВМ, до норм ГДК для вод господарсько-питного призначення; мимовільне розкладання залишкової кількості  $\text{H}_2\text{O}_2$  у розчині; стабільність солевмісту оброблюваного розчину; протікання реакції без утворення токсичних проміжних сполук. Таким чином, спосіб очищення відпрацьованих сульфатних мідно-цинкових розчинів від ВМ в процесі хімічного осадження має переваги: високі швидкості хімічних перетворень на стадіях технологічного процесу, повне осадження іонів ВМ з відпрацьованих електролітів, економія енергоресурсів за рахунок скорочення часу технологічного циклу.

## ОЦІНКА ТЕХНОГЕННОГО НАВАНТАЖЕННЯ НА НАВКОЛИШНЄ СЕРЕДОВИЩЕ ХАРКІВСЬКОЇ ТЕЦ-5

*Цикало К.І., здобувач першого рівня вищої освіти,  
Лежнева О.І., доц., к.т.н.,*

*Харківський національний автомобільно-дорожній університет, Україна  
konstantin55110@gmail.com*

Харківська ТЕЦ-5 призначена для забезпечення електроенергією та теплом побутових, промислових і бюджетних споживачів міста Харкова. Вплив паливно-енергетичного комплексу на навколишнє середовище носить негативний характер. Основними проблемами при спалюванні палива є забруднення навколишнього середовища оксидами азоту, сірки, які є токсичними і навіть у незначних концентраціях шкідливо впливають на людину, тваринний і рослинний світ. В процесі згоряння палива утворюються шкідливі речовини, які виводяться в атмосферу з димом і потрапляють у ґрунт з золою. Поряд з цим шкідливий вплив виявляється в шлейфах пилу і диму, що скорочують ультрафіолетову радіацію і видимість та в потраплянні солей та