

## МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ ВІДПРАЦЬОВАНИХ КОНЦЕНТРОВАНИХ РОЗЧИНІВ ВІД ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

Харківський національний автомобільно-дорожній університет

### *Анотація*

У роботі вивчені процеси регенерації сульфатного мідно-цинкового розчину методом кристалізації, цементації, осадження. Представлено порівняльний аналіз результатів досліджень процесів регенерації запропонованими способами і визначена їх ефективність по вилученню іонів ВМ. Показано, що запропоновані реагентні способи регенерації включають технології зниження токсичності відходів, які дозволяють проводити ефективну очистку промислових стоків від іонів ВМ і відповідають технологічним стандартам очищення концентрованих розчинів.

**Ключові слова:** відходи, важкі метали, реагентні методи, регенерація, ефективність очищення.

### *Abstract*

This research paper delves into the regeneration processes of the sulfate copper-zinc solutions using the methods of crystallization, cementation and deposition. The comparative analysis of the research data obtained for regeneration processes using the suggested methods has been given and their heavy metal ion removal efficiency has been defined. It was shown that the suggested reagent methods of the regeneration include those used by the technologies intended for the reduction in the waste toxicity that enable an efficient removal of the heavy metal ions contained by the industrial waste and meet the technological standards of the treatment of concentrated solutions.

**Keywords:** waste, heavy metals, reagent methods, regeneration and the treatment efficiency.

### **Вступ**

Однією з найбільш актуальних екологічних проблем промислових підприємств, що мають у своєму технологічному циклі гальванічні процеси, є проблема значних обсягів рідких відходів [1]. Для таких підприємств, кардинальним вирішенням екологічних проблем є не знешкодження концентрованих відпрацьованих розчинів з отриманням гальваношламів [2], що є джерелом вторинного забруднення навколишнього середовища, а створення технологій, які включають очистку відпрацьованих розчинів і утилізацію їх цінних компонентів [3].

Метою роботи є оцінка ефективності процесів очищення концентрованого сульфатного мідно-цинкового розчину від іонів важких металів (ВМ) реагентними способами – кристалізацією, цементацією, осадженням.

### **Результати дослідження**

Для регенерації концентрованих розчинів обрані найбільш поширені на даний час хімічні методи регенерації – реагенти: кристалізація, цементація і осадження. Ці способи прості у виконанні, не вимагають складного технологічного обладнання, а тому є найбільш перспективними для підприємств з невеликими обсягами виробництва [3].

Спосіб *очистки сульфатних мідно-цинкових розчинів від іонів ВМ методом кристалізації* засновано на кристалізації сполук міді сульфатною кислотою і натрій сульфатом з одночасним охолодженням розчину [3]. Кристалізація сульфату міді посилюється за рахунок охолодження регенеруючого розчину протягом 5 днів до досягнення температури  $+5,0^{\circ}\text{C}$  при певному співвідношенні осаджувачів  $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{SO}_4$ . Дослідження процесу розподілу іонів міді і цинку методом кристалізації показало, що співвідношення  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4$  можна оптимізувати шляхом розподілу іонів міді і цинку на рідку і тверду фази відповідно. Однак відзначено, що найбільш повне розділення іонів міді і цинку досягається при кристалізації тільки сульфатною кислотою  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Рушійними факторами кристалізації є одночасне зменшення температури і введення  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , що призводить до зниження розчинності солей. Механізм процесу полягає в зниженні розчинності солі за рахунок введення іонів  $\text{SO}_4^{2-}$  і сповільненні гідролізу солей з підвищенням кислотності. В підсумку  $\text{CuSO}_4$  переважно осідає.

Визначено та оптимізовано етапи процесу очистки сульфатного мідно-цинкового розчину від іонів ВМ 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.

Спосіб очистки сульфатних мідно-цинкових розчинів методом витіснення (цементації) засновано на контактному витісненні міді цинковим порошком при постійній температурі і перемішуванні [3]. Експериментально встановлено, що ефективність процесу можна підвищити протягом 15 хвилин, якщо використовувати цинковий порошок з діаметром частинок 0,063–0,2 мм і співвідношенням  $\text{Cu}^{2+} : \text{Zn}^0 = 1 : 1,36$ . Розрахункові дані дослідження температурного режиму процесу показали, що більш повне вилучення міді з регенованого розчину відбувається за температурою 298 К.

Визначено та оптимізовано етапи процесу очистки сульфатного мідно-цинкового розчину від іонів ВМ методом витіснення (цементації): 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 цементації; 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

Спосіб очистки сульфатних мідно-цинкових розчинів від іонів ВМ методом осадження засновано на реакції взаємодії пероксиду водню та іонів заліза [3]. 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  $\text{Zn}^{2+}$  у розчині дозволяє отримати екологічно чисті продукти при мінімальних витратах реагентів.

Визначено та оптимізовано основні етапи процесу очистки сульфатного мідно-цинкового розчину від іонів ВМ 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. Цей процес здійснюється шляхом перемішування суміші при температурі 60–70 °С; 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 °С, відстоюють і декантують; повернення елюата, що містить іони  $\text{Na}^+$ , до виробничого процесу: елюат доводять кристалічним  $\text{NaOH}$  до концентрації 20–25% з подальшим поверненням у виробничий цикл.

Розглянуті в роботі реагентні способи очистки концентрованих сульфатних мідно-цинкових розчинів дозволяють проводити очистку відпрацьованих концентрованих розчинів від іонів ВМ, здійснювати регенерацію і передбачають повернення реагентів до технологічного процесу гальванічного виробництва. У таблиці 1 наведено дані порівняльного аналізу ефективності очистки концентрованих відпрацьованих розчинів від іонів ВМ методами кристалізації, цементації і осадження.

**Таблиця 1.** Ефективності очистки концентрованих відпрацьованих розчинів від іонів ВМ реагентними методами

Спосіб очистки	Залишковий вміст іонів ВМ в елюаті після очистки, 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

За отриманими даними (табл. 1), визначено, 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 очистки 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 електроліти, 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 очищення 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 ( $\text{ГДК}_v(\text{Cu, Zn}) = 10^{-3}$  г/л [1]). 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 очистки відпрацьованих концентрованих розчинів є осадження. Концентровані сульфатні мідно-цинкові розчини після очищення цим способом знешкоджуються на 99,9 %. Технологія переробки отриманого аморфного осаду у вигляді гідроксосолей ВМ включає їх перетворення у кристалічний осад у вигляді оксидів (49,5 %  $\text{ZnO}$ , 48,7 %  $\text{CuO}$  і 1,8 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Згодом цей осад може бути використаний в отриманні цілого ряду товарних продуктів (концентратів і добавок для металургійних підприємств, пігментних паст та ін.).

Слід також зазначити, що 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.

## Висновки

Розглянуто процеси очистки сульфатного мідно-цинкового розчину від іонів ВМ реагентними методами – кристалізації, цементації і осадження. Розглянуті в роботі реагентні методи очистки – кристалізації, цементації і осадження сульфатного мідно-цинкового розчину від іонів ВМ дозволяють вилучати іони металів з відпрацьованих травильних розчинів, забезпечують регенерацію і повернення реагентів у технологічний процес гальванічного виробництва. Визначено ефективність наведених методів очистки від іонів ВМ. Встановлено, що ступінь вилучення іонів  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Zn}^{2+}$  складає, відповідно: методом кристалізації – 97,2% і 49,7%; метод контактний витіснення – 99,9% і 95,4%; методом хімічного осадження – 99,9% і 99,9%.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. 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). pp. 66–75. (ISSN: 2312-3222).
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). pp. 42–48. DOI: <http://dx.doi.org/10.15587/1729-4061.2019.188251>.
3. 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. 16(1). pp. 88–98. DOI: <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2021.793>

**Даценко Віта Василівна** — канд. хім. наук, доцент кафедри технології дорожньо-будівельних матеріалів і хімії, Харківський національний автомобільно-дорожній університет, Харків, e-mail: [dacenkovita14@gmail.com](mailto:dacenkovita14@gmail.com).

*Хоботова Еліна Борисівна* — док. хім. наук, професор кафедри технології дорожньо-будівельних матеріалів і хімії, Харківський національний автомобільно-дорожній університет, Харків,  
e-mail: elinahobotova@gmail.com