

КАПИТЕЛ 7 / CHAPTER 7<sup>7</sup>**RESEARCH ON THE POSSIBILITY OF EXTRACTING HEAVY METALS FROM WASTEWATER USING CARBONATE-CONTAINING WASTE FROM CHEMICAL WATER-TREATMENT**

DOI: 10.30890/2709-2313.2023-16-03-021

**Вступ**

На даному етапі розвитку виробництва більшість промислових підприємств України використовують технологічні процеси (наприклад, гальванотехнології), що призводять до утворення токсичних стічних вод), які містять іони важких металів, наприклад, хрому, міді, цинку, нікелю та ін. За шкідливим впливом на живі організми важкі метали в окремих випадках випереджають радіацію. Добре відомі загальнотоксичні, ембріотропні та мутагенні ефекти важких металів. Крім того, багато з них мають кумулятивну дію. Звідси очевидна актуальність і зрозуміла велика кількість робіт, пов'язаних із пошуком ефективних методів очистки стічних вод від важких металів.

Крім цього, деякі з важких металів, присутніх у стічних водах, відносяться до числа рідкісних і дорогих, і їх виділення представляє самостійний інтерес для подальшої переробки та вторинного використання. Однак виділення цих металів із стічних вод представляє досить складне завдання, оскільки їх концентрація, як правило, дуже мала, а склад стічних вод зазвичай складний і непостійний.

У великому арсеналі відомих способів очистки стічних вод від важких металів особливе місце займають способи, що отримали в останні роки великий розвиток і засновані на виділенні важких металів із застосуванням твердофазних відходів промислового виробництва. Одним із перспективних у цьому відношенні відходів є карбонатомісний відхід, що утворюється при водопідготовці на теплоелектростанціях.

Пошук шляхів застосування карбонатомісного відходу – великотоннажного техногенного відходу – є також досить актуальною екологічною задачею. Щорічно кількість даного виду відходів відповідних підприємств великого міста обчислюється десятками тонн. Основна маса цього відходу накопичується в вигляді шламу, займаючи все нові й нові

---

<sup>7</sup>Authors: Zolotarova Olena Viacheslavivna



майданчики під шламонакопичувачі. На вивезення та захоронення шламу потрібні додаткові витрати, тому оптимальним рішенням проблеми була б розробка способів його використання. В Донецькій області велика кількість карбонатомісного відходу накопичується на Слов'янській ТЕС, який і був узятий в якості об'єкта дослідження [1].

Метою даної роботи є дослідження та розробка технології очистки стічних вод від важких металів, а саме міді (II), цинку (II), нікелю (II), заліза (III) і хрому (III) із застосуванням карбонатомісного відходу хімічної водоочистки ТЕС.

### **7.1. Загальні відомості про стічні води гальванічних цехів промислових підприємств і системах їх очистки**

Відповідно до поставленої в роботі мети – розробки нового способу виділення важких металів із водних розчинів – виникає необхідність дати загальну характеристику стічних вод гальванічних цехів промислових підприємств, оскільки саме вони є основними джерелами важких металів, які потрапляють у навколишнє середовище та негативно впливають на здоров'я населення.

Стічні води, що утворюються в гальванічних відділеннях промислових підприємств, можна розділити за джерелом утворення на відпрацьовані та промивні. Відпрацьовані стічні води утворюються періодично при зміні відпрацьованих технологічних розчинів на свіжі, а промивні – утворюються регулярно при промиванні заготовок. Концентрація забруднюючих речовин в відпрацьованих електролітах в 100-1000 разів більше, ніж в розбавлених промивних водах, а їх об'єми та періодичність утворення в багато разів менше. Характерною рисою всіх гальванічних стічних вод є низька концентрація кислот і висока концентрація іонів металів. Промивні стічні води гальванічних відділень за хімічним складом поділяються на три основні групи [2]:

– хромвімісні кислі стічні води, що утворюються після електрохімічного хромування, травлення в розчинах хромової кислоти та процесів, у яких застосовуються сполуки хрому. Концентрація хроматів у промивних водах 50 мг/л у перерахунку на  $\text{Cr}^{6+}$ , рН = 2-6; в відпрацьованих розчинах, які періодично скидаються концентрація хроматів складає до 200 мг/л;



– ціановмісні стічні води, що утворюються в процесі покриття в ціановмісних електролітах. Характеризуються переважно наявністю ціан-групи, цинку, міді, кадмію та ін. Значення рН варіюється в діапазоні 3-11. Як правило, піддаються локальній очистці;

– кислотні та лужні стічні води, що містять мінеральні кислоти або луги, а також солі важких металів ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ) і заліза в концентраціях 10-200 мг/л. Утворюються в процесах знешкодження, травлення, освітлення, пасивації деталей. рН кислих стоків 2-5, рН лужних стоків – 10-12.

Слід зауважити, що хімічний склад і концентрація компонентів у стічних водах гальванічних виробництв змінюються в залежності від використаного металопокриття, рівня досконалості технології та використовуваного обладнання. Однак основними забруднювачами стічних вод є високотоксичні сполуки важких металів, таких як хром, цинк, мідь, нікель та ін.

Основними системами очистки гальванічних стоків є проточні, коли нейтралізована та очищена стічна вода скидається в каналізацію, і замкнуті, коли очищені стоки використовуються повторно в технологічному циклі виробництва. В силу норм на вміст важких металів у очищених стоках, які постійно посилюються, найбільш перспективними є замкнуті системи водообороту гальванічних виробництв.

У даний час проектуються та діють централізовані й децентралізовані (локальні) замкнуті системи водного господарства гальванічного виробництва. Централізовані системи передбачають збирання та спільну очистку всіх видів стічних вод на одиничних очисних спорудах, і подальше розподілення очищеної води за технологічними операціями. Можлива доочистка очищеної води та подача її в промивні ванни, для яких необхідна вода підвищеної якості. Децентралізовані системи створюються на базі локальних циклів водообороту при окремих операціях гальванопокриття (нікелювання, хромування і т.д.). Як у першому, так і в другому випадку передбачається, що відпрацьовані концентровані електроліти з ванн покриття регенеруються та використовуються багаторазово або знешкоджуються на локальних очисних спорудах. В окремих випадках централізована система допускає прийом таких розчинів в загальну систему при їх попередньому усередненні з основною масою води або дозуванні малими порціями. Створення повністю децентралізованої системи очистки стоків гальванічних виробництв поки неможливе, оскільки навіть при



багаторазовому використанні електролітів в процесі їх регенерації утворюються стічні води, що вимагають знешкодження, мають місце витoki та переливи ванн, утворюються стічні води при митті очисного обладнання. Таким чином, при створенні локальних циклів у виробничу каналізацію можуть надходити до 50% загального об'єму води, використовуваної на виробничі потреби, що вимагає обов'язкового улаштування централізованих очисних споруд.

Централізовані системи очистки стоків засновані, як правило, на реагентних методах попередньої очистки та включають у себе іонообмінний або електролізний методи виділення розчинених домішок [3]. В якості першого ступеня очистки застосовують також метод коагуляції з наступним відстоюванням і фільтруванням. Крім того, для хромвмісних стоків можливе використання біохімічної очистки. В локальних циклах водообороту використовуються реагентні, іонообмінні, гіперфільтраційні, електрохімічні та інші методи очистки[4].

Науково-технічні заходи охорони гідросфери в гальванічному виробництві повинні забезпечувати вирішення двох основних завдань: по-перше, припинення скидання забруднених стічних вод і, по-друге, значне скорочення споживання свіжої води. Це може бути реалізовано шляхом поєднання замкнутих систем водообороту гальванічних виробництв та локальної очистки стічних вод в місцях їх виникнення.

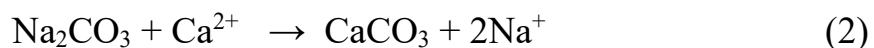
## **7.2. Карбонатвмісний відхід хімічної водоочистки та існуючі способи поводження з ним на прикладі Слов'янської ТЕС**

Як було зазначено раніше, дана робота присвячена дослідженню та розробці технології очистки стічних вод від важких металів зі застосуванням карбонатвмісного відходу водопідготовки. Типовим прикладом такого техногенного відходу є шлам продувних вод освітлювачів Слов'янської ТЕС (Донецька область).

Шлам утворюється в освітлювачах цеху хімічної водопідготовки в результаті обробки річкової води, призначеної для використання в теплоенергетичних установках, з метою усунення накипоутворюючих речовин ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , силікати). При цьому в якості реагентів використовуються гашене вапно, сода кальцинована (осаджувач), залізний



купорос (коагулянт). Процеси, що при цьому протікають, схематично можна описати наступними реакціями:



Склад утвореної суспензії може змінюватися в певних межах залежно від складу води, що очищається, та реагентів. Відповідно до умов виділення цей техногенний відхід є високодисперсним продуктом, що отриманий "мокрим" синтезом малорозчинних сполук кальцію та магнію.

Суспензія осаду, що утворюється в результаті обробки річкової води в освітлювачах (шлам), періодично продувається і по шламопроводах надходить в накопичувач. Щорічно утворюється 8-10 т даного виду відходу.

Шлам продувних вод освітлювачів хімічної водоочистки можна використовувати як:

- сировину для виробництва безвипалювальної цегли;
- матеріал при плануванні рельєфу місцевості;
- добавку при виробництві керамічних виробів;
- добриво.

Шлам продувних вод освітлювачів хімічної водоочистки можна використовувати в виробництві безвипалювальної цегли та стінових блоків з піношлямобетону. Характеристики одержуваних виробів відповідають технічним умовам. В результаті переробки може використовуватися близько 30% відходів.

Другим напрямком використання шламу є створення на його основі ґрунтополімерних екранів для зниження фільтраційних втрат каналів і водойм із земляним ложем. Установлено, що щільна суміш шламу, синтетичних жирних кислот і ґрунту знижує швидкість фільтрації приблизно в 20 разів.

Найбільш повно відхід може застосовуватися при плануванні рельєфу місцевості, рекультивації відпрацьованих кар'єрів. Так в роботі [56] представлена оцінка впливу на навколишнє середовище рекультивації відпрацьованого піщаного кар'єру з використанням безпечних відходів, в тому числі й шламу продувних вод освітлювачів. Показана екологічна безпека даного способу утилізації.

Запропоновано утилізувати шлам продувних вод освітлювачів у керамічних



виробах. Розроблено схему, технологію виробництва та експериментальну установку з виробництва кераміки. Показано, що отримані продукти екологічно безпечні. Однак на виробництво кераміки витрачається від 5 до 30% шламу. При цьому якість шламової кераміки за деякими експлуатаційними показниками гірше (твердість, зносостійкість і т.д.), виготовленої за традиційними технологіями.

Були проведені роботи з пошуку можливостей використання шламу в сільськогосподарській практиці. В результаті досліджень зростання пшениці, гороху, люцерни та суданської трави встановлено, що шлам у нативному вигляді непридатний як добриво. Так, при внесенні шламу в якості добрива в ґрунт відзначалося різке зниження як енергії проростання насіння, так і схожості. Для того щоб шлам можна було використовувати в сільському господарстві як добриво запропоновано збагачувати його поживними елементами. Для цього рекомендується використовувати водний конденсат, що утворюється при виробництві синтетичних жирних кислот. В процесі очистки котлів та трубопроводів від накипу з використанням водного конденсату будуть утворюватися кальцієві солі цих кислот, які можуть бути використані в якості меліората солонцевих ґрунтів.

Крім вищеописаних способів переробки шлам може бути використаний для герметизації пошкоджень, швів ємностей для депонування відходів. Дренажні стічні води сховищ сміття мають рН 1,5-4,5. Передбачається, що при змішуванні тонкодисперсного порошкоподібного шламу з цими водами буде утворюватися гіпс, що ущільнює стики, щілини і ін. В роботі проведено успішні дослідження з використання для цих цілей вапняного порошку, що накопичується в освітлювачах при виробництві вапняних матеріалів [56].

Цей короткий перелік робіт із утилізації шламу продувних вод освітлювачів показує, що він використовується в основному в якості пасивного наповнювача. Таким чином, виявляється «незатребуваною» його найбільш цікава особливість: він є специфічним високоактивним хімічним продуктом. Прикладом такого застосування може служити його використання в якості осаджувача важких металів з водних розчинів.

В якості карбонатомісного відходу при цьому служить відхід Слов'янської ТЕС, який є типовим відходом подібних виробництв.



### 7.3. Утилізація відходів гальванічних виробництв

Останнім часом широко застосовуються методи утилізації металів зі стічних вод гальванічних виробництв [5, 57-64]. Розглянемо найбільш перспективні напрямки утилізації шламів. Надійні способи захоронення дорогі і тому не застосовуються в світовій практиці. Вивіз на звалище не вирішує проблем, оскільки при хімічному вивітрюванні утворюються розчинні солі, що потрапляють в навколишнє середовище. Тому існує кілька основних способів поводження з осадами гальванічних стічних вод:

- затвердіння цементом, асфальтом, склом або пластмасами;
- використання в якості добавки при виготовленні керамічних фарб, вогнетривкого матеріалу та сплавів, як штучних наповнювачів і рифів;
- ліквідація шламів шляхом незаконного скидання та засипки.

Способи ліквідації шламів шляхом скидання марнотратні з точки зору втрати цінних металів і згубного впливу на природу. В останні роки все більше приділяється уваги розробці способів використання відходів у виробництві будівельних і інших матеріалів.

Утилізація шламів в керамічних виробках. Одержання нерозчинних затверділих блоків для подальшого їх використання в будівництві знайшло широке застосування в Англії, Японії, США та інших країнах. Одним з в'язучих речовин є портландцемент або інші види цементів, в залежності від хімічного складу шламу. Обов'язковою умовою процесу затвердіння є відсутність органічних речовин в шламi, тобто гальваношлам повинен бути прожарений.

Враховуючи, що якісний і кількісний склад гальванічних стоків дуже різноманітний, необхідно стосовно кожного з них визначати об'єм введених добавок. Так, запропоновано використовувати добавку шламів гальванічних стоків в кількості 3-10% в керамічну масу при виробництві червоної глинистої цегли. Ця добавка не впливає на технологічні та експлуатаційні властивості керамічних виробів.

Існує технологія виготовлення черепиці з додаванням гальваношлаків. Дослідження зразків черепиці показало, що при підвищенні температури починаються реакції між твердими речовинами і утворюються кристалічні силікати і скло.

Практика показала, що при введенні в керамічну суміш важких металів



відбувається не тільки їх надійне знешкодження, а й поліпшуються деякі властивості кераміки.

Використання гальваноосадів при виробництві керамічних барвників і глазури. Шлами гальванічних виробництв можуть бути використані при виробництві барвників-пігментів.

Використання гальваношламів при виробництві скла і наповнювачів термопластів. Для виробництва скломозаїки, скломармуру, склоблоків в якості барвників можуть використовуватися хромвмісні відходи. Практичне використання шламів гальванічних стоків як барвників скла стримується неоднорідністю їх складу.

Використання гальваношламів як заповнювачів бетону та асфальтобетону. Експериментальні дослідження показали, що застосування гідроксидних шламів як мінеральної добавки до асфальтобетону технічно доцільно, економічно вигідно і не завдає шкоди навколишньому середовищу.

Таким чином, на сьогоднішній час накопичено багато відомостей про утилізацію шламів гальванічних стоків і назріла необхідність впровадження методів регенерації та утилізації металів на промислових підприємствах.

Робота була розпочата з вивчення взаємодії карбонатвмісного відходу з водними розчинами важких металів і з'ясування впливу на осадження металів з розчинів наступних факторів:

- природи металу, що осаджується;
- вихідної концентрації його розчину;
- співвідношення мас металу в цьому розчині та доданого до нього карбонатвмісного відходу;
- часу контактування;
- температури розчину.

#### **7.4. Результати експерименту та їх обговорення. Осадження з розчину міді (II)**

Дослідження осадження міді (II) з розчинів з застосуванням карбонатвмісного відходу проводилися на модельних розчинах, приготованих розчиненням кристалогідрату  $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Концентрацію міді визначали





комплексометричним методом (для високих концентрацій) і спектрофотометричним методом з діетилдитіокарбаматом (для малих концентрацій). рН розчинів контролювали потенціометрично на іонімірі І-120М з точністю до  $\text{pH} \pm 0,05$ .

Для отримання вихідної інформації про процеси виділення з розчинів міді за допомогою карбонатомісного відходу досліджувався розчин, що містить 500 мг/л міді (II), до якого додавався карбонатомісний відхід з розрахунку 40 г/л (значення N для цієї системи складає величину 12,5 мг/г). Отримані результати наведені в табл.1.

**Таблиця 1 – Активність карбонатомісного відходу в процесах виділення міді (II) з розчинів. Добавка карбонатомісного відходу – 40 г/л**

№	Час, 92од.	рН	Залишкова концентрація $\text{Cu}^{2+}$ в розчині ( $\text{C}_{\text{зал}}^{\text{Cu}}$ ), мг/л	Ступінь виділення міді ( $\text{CB}^{\text{Cu}}$ ), %	Активність карбонатомісного відходу (A), мг/л
	0	5,10	500,00	–	–
1	5	6,63	38,51	92,3	11,5
2	10	6,90	28,32	94,3	11,8
3	15	7,07	13,50	97,3	12,2
4	30	7,08	8,14	98,4	12,3
5	60	7,23	4,61	99,1	12,4
6	120	7,31	1,88	99,6	12,5

Судячи з отриманих даних, процес виділення міді під дією карбонатомісного відходу протікає досить швидко та ефективно. Вже через 5 хв. досягається ступінь виділення міді, що складає 92,3%, а через 2 години ступінь виділення стає майже 100%. Специфічною особливістю є також те, що швидкий початковий етап виділення міді поступово переходить в уповільнену стадію. Такий характер зміни активності та ступеня виділення в часі типовий для процесів, в яких відбувається зменшення концентрації реагентів в часі. В конкретному випадку це пов'язано з прогресуючим зменшенням концентрації міді в розчині в міру її осадження з розчину.

Особливий і цілком зрозумілий інтерес представляло дослідження можливості та умов глибокої очистки розчинів від міді за допомогою карбонатомісного відходу. Далі наведені результати дослідження можливості очистки від іонів міді (II) до рівня гранично допустимих концентрацій ( $\text{ПДК}_{\text{Cu}} = 0,01$  мг/л) розчинів різних вихідних концентрацій і дані про вплив на ці процеси



часу, температури і інших чинників.

Модельні розчини готувалися з солі  $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  з урахуванням вмісту  $\text{Cu}^{2+}$  в стічних водах цехів різних підприємств. Очистка розчинів проводилася в статичних умовах: до 100 мл очищеного розчину заданої концентрації (концентрація розрахована по міді,  $C^{\text{Cu}}$ , мг/л) додавали наважку карбонатомісного відходу з розміром частинок 0,25-0,50 мм, перемішували в ізотермічних умовах (20°C) протягом певного часу. Далі очищений розчин аналізували на наявність іонів міді, контролювали рН і розраховували ступінь виділення міді з розчину.

**Таблиця 2 – Залежність ступеня виділення  $\text{Cu}$  (II) від часу контактування з карбонатомісним відходом для розчинів різних концентрацій. Вміст КВВ = 40 г/л**

№	Час, година	рН	Залишкова концентрація $\text{Cu}^{2+}$ в розчині ( $C^{\text{Cu}}_{\text{зал}}$ ), мг/л	Ступінь виділення міді ( $\text{CB}^{\text{Cu}}$ ), %
Система № 1: $N = 1,25$ мг/л				
	–	5,30	50,00	–
1	5	8,29	0,061	99,9
2	10	8,32	0,042	99,9
3	15	8,36	0,010	100,0
Система № 2: $N = 5$ мг/л				
	–	5,17	200,0	–
4	5	7,90	0,502	99,7
5	10	8,01	0,340	99,8
6	15	8,23	0,198	99,9
7	30	8,29	0,008	100,0
Система № 3: $N = 12,5$ мг/л				
	–	5,10	500,0	–
8	5	6,63	38,51	92,3
9	10	6,90	28,32	94,3
10	15	7,07	13,50	97,3
11	30	7,08	8,14	98,4
12	60	7,23	4,61	99,1
13	120	7,31	1,88	99,6
14	180	7,39	0,01	99,9

Дослідження було розпочато з вивчення залежності ступеня виділення міді від часу для розчинів з концентрацією 50, 200 і 500 мг/л, до яких додавався карбонатомісний відхід з розрахунку  $N = 1,25; 5; 12,5$  мг/г відповідно. Отримані дані представлені в 93табл. 2.

Як видно з 93табл. 2, очистка розбавлених розчинів до рівня ГДК в цих



умовах відбувається досить швидко. Так, для очистки розчинів з  $C^{Cu} = 50$  і  $200$  мг/л потрібно відповідно 15 і 30 хв. Для більш концентрованих розчинів необхідно кілька годин (3 години для розчину, що містить 500 мг/л міді) і т.д.

Таким чином, очистка розчинів з концентрацією міді менше 500 мг/л до рівня ГДК з використанням 40 г/л карбонатомісного відходу цілком можлива. Причому для 94% підготовки 94% розчинів ( $< 50$  мг/л) достатнім часом контакту карбонатомісного відходу з очищуваним розчином є 15 хв.

**Таблиця 3 – Залежність ступеня виділення Cu (II) від витрати карбонатомісного відходу**

№	P, г/л	N, мг/г	pH	Залишкова концентрація $Cu^{2+}$ в розчині ( $C^{Cu}_{зал}$ ), мг/л	Ступінь виділення міді ( $CB^{Cu}$ ), %
Температура розчину – 20°C					
1	0	$\infty$	5,30	50,00	–
2	5	10	6,93	2,45	95,1
3	10	5	7,93	0,41	99,2
4	20	2,5	8,09	0,07	99,9
5	40	1,25	8,29	0,06	99,9
Температура розчину – 60°C					
6	0	$\infty$	5,40	50,00	–
7	5	10	8,10	0,106	99,8
8	10	5	8,31	0,099	99,8
9	20	2,5	8,45	0,036	99,9
10	40	1,25	8,53	0,016	100,0

Ще одним цікавим результатом виявилось те, що витрата карбонатомісного відходу, необхідна для очистки мідьмісних розчинів до рівня ГДК, різко зменшується в міру підвищення температури розчинів, що очищуються. При цьому істотно прискорюється осадження іонів міді (II) і досягається велика повнота очистки. Так, при нагріванні до 60°C іони міді видаляються з розчину ( $C^{Cu} = 50$  мг/л) до рівня ГДК в присутності 10 г/л карбонатомісного відходу ( $N = 5$  мг/г), в той час як при проведенні процесу при 20°C витрата карбонатомісного відходу склала 20 г/л ( $N = 2,5$  мг/г). Таким чином, при підвищенні температури розчину на 40°C необхідна кількість карбонатомісного відходу зменшується в 2 рази. Цілком ймовірно, підвищення ефективності очистки гарячих розчинів пов'язано зі збільшенням розчинності шламу, посиленням гідролізу карбонатів кальцію та магнію, що входять до його складу і, в кінцевому рахунку, з посиленням гідролізу по катіону  $Cu^{2+}$ . Однак, для того, щоб оцінити, що буде економічно вигідніше: нагрівати стічних води



або збільшувати витрату карбонатомісного відходу, необхідні додаткові дослідження.

Висновки:

1. Показана можливість використання карбонатомісного відходу хімічної 95одо підготовки теплоелектростанцій для ефективної очистки кислих водних розчинів від іонів міді (II).

2. Показано, що процес виділення міді з розчинів при дії на них карбонатомісного відходу умовно можна розбити на два етапи: швидкий початковий і уповільнений наступний.

3. Встановлено, що витрата карбонатомісного відходу зменшується, а повнота осадження з розчинів зростає при збільшенні часу контакту та підвищенні температури очищуваного розчину.

4. Показана можливість і знайдені умови очистки розчинів міді різних концентрацій до рівня ГДК з використанням карбонатомісного відходу.

### 7.5. Осадження з розчинів цинку (II)

Для дослідження осадження з розчинів цинку (II) із застосуванням карбонатомісного відходу були взяті модельні розчини з вмістом цинку 50, 100, 200 і 500 мг/л, приготовані з солі  $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$  з урахуванням вмісту цинку в стічних водах гальванічних цехів промислових підприємств. При цьому до них додавалося така кількість карбонатомісного відходу, щоб значення  $N$  для отриманих систем дорівнювали 1,25; 5,0; 10,0; 12,5; 50,0 мг/г. Концентрацію цинку в розчині до і після контактування з реагентом визначали спектрофотометричним методом. Результати дослідження наведені в табл. 4, 5.

Як видно з представлених даних, характер зміни ступеня виділення цинку в часі аналогічний її зміни в процесах з міддю і цілком типовий для процесів, що характеризуються зміною концентрації реагентів в часі. При цьому в усіх випадках можна виділити дуже швидкий початковий етап наростання ступеня виділення в часі, який потім переходить в уповільнену стадію. Також зі збільшенням  $N$  швидкість процесу виділення цинку з розчину закономірно зменшується, що цілком зрозуміло, оскільки при більшому значенні  $N$  вище концентрація цинку, котра припадає на одиницю поверхні карбонатомісного відходу, процеси, що протікають при цьому, в кінцевому рахунку лімітуються площею цієї поверхні.



**Таблиця 4 – Активність карбонатомісного відходу в процесах виділення цинку (II) з розчинів**

№	Час, 96од.	pH	Залишкова концентрація $Zn^{2+}$ в розчині ( $C_{зал}^{Zn}$ ), мг/л	Ступінь виділення цинку ( $СВ^{Zn}$ ), %	Активність карбонатомісного відходу (А), мг/л
Добавка КВВ – 1 г/л, N = 50 г/л					
	0	5,70	50,00	–	–
1	0,25	7,82	41,44	17,2	9
2	0,5	7,86	33,72	32,6	16
3	1	7,90	21,33	57,4	29
4	6	7,92	8,72	82,6	41
5	12	7,93	4,89	90,2	45
6	24	7,95	2,80	94,4	47
7	48	7,97	1,91	96,2	48
8	72	7,98	1,32	97,4	49
Добавка КВВ – 5 г/л, N = 10 г/л					
	0	5,70	50,00	–	–
9	0,1	7,74	14,08	71,8	7
10	0,25	7,86	6,04	87,9	9
11	0,5	7,91	1,56	96,9	10
12	1	7,94	0,89	91,2	10
13	3	7,96	0,38	99,2	10
Добавка КВВ – 10 г/л, N = 10 г/л					
	0	5,69	100,00	–	–
14	0,25	7,48	49,46	50,5	5
15	0,5	7,50	45,89	54,1	5
16	1	7,52	41,33	58,7	6
17	6	7,63	27,08	72,9	7
18	12	7,66	12,32	87,7	9
19	24	7,73	3,00	97,0	10
20	48	7,92	1,61	98,4	10
21	72	8,11	0,32	99,7	10

Відзначено сильний вплив співвідношення цинк : карбонатомісний відхід на умови глибокої очистки розчинів. Так, виділення цинку до рівня гранично допустимої концентрації ( $ГДК_{Zn} = 0,1$  мг/л) досягається менш ніж за 10 хв. при  $N = 1,25$  (табл. 5); приблизно за 1 годину при  $N = 5$  і більш ніж за 3 години при  $N = 10$  (табл. 4). Для розчину зі значенням  $N = 50$  навіть через 72 години ступінь виділення становить всього 97,4%. Причому для цієї системи характерно, що швидкий початковий етап виділення цинку при  $A < 30$  мг/л приблизно через добу переходить в більш сповільнену стадію (процес стабілізується), що на кривій залежності ступеня виділення від часу виражається в вигляді зламу. Цей факт свідчить про зміну в системі початкового характеру процесу і, мабуть, пов'язаний зі значним накопиченням на певну годину осаду гідроксидних сполук



**Таблиця 5 – Активність карбонатомісного відходу в процесах виділення цинку (II) з розчинів. Добавка карбонатомісного відходу – 40 г/л**

№	Час, 97од.	pH	Залишкова концентрація $Zn^{2+}$ в розчині ( $C_{зал}^{Zn}$ ), мг/л	Ступінь виділення цинку ( $СВ^{Zn}$ ), %	Активність карбонатомісного відходу (А), мг/л
1	2	3	4	5	6
N = 1,25					
	0	5,70	50,00	–	–
1	1	8,77	0,61	98,8	1,24
2	5	8,84	0,11	99,8	1,25
3	10	8,86	0,08	99,9	1,25
4	20	9,02	0,04	99,9	1,25
N = 5					
	0	5,68	200,00	–	–
5	1	7,73	56,40	71,8	3,6
6	5	8,01	10,32	94,8	4,7
7	10	8,08	7,47	96,3	4,8
8	15	8,12	2,53	98,7	4,9
9	30	8,18	0,49	99,8	5,0
10	60	8,31	0,11	99,9	5,0
	0	5,62	500,00	–	–
11	15	7,56	228,34	54,3	6,8
12	30	7,60	182,88	63,4	7,9
13	60	7,64	144,95	71,0	8,9
14	120	7,79	74,75	85,1	10,6

цинку, що погіршує умови контактування карбонатомісного відходу з розчином.

Отримані дані дозволяють також отримати уявлення про вплив вихідної концентрації розчину на час протікання процесу і витрату карбонатомісного відходу, необхідну для глибокої очистки від цинку досліджуваних систем. Так, наприклад, видно, що в разі розчину з вихідною концентрацією цинку 200 мг/л при  $N = 5$  рівень ГДК<sub>Zn</sub> досягається приблизно за 1 годину, а для розчину з концентрацією 50 мг/л ( $N = 10$ ) для такого ж результату вже потрібно більше 3 годин. Таким чином, тільки при дворазовому збільшенні  $N$  один і той же кінцевий результат для більш розбавленого розчину досягається за приблизно в 6 разів більший час. Аналогічний висновок можна зробити для розчинів з концентрацією 50 і 100 мг/л,  $N = 10$  (табл. 4). Так, за 3 години ступінь виділення цинку з першого розчину становить 99,2%, в той час як ступінь виділення цинку з розчину з  $C_{вих.}^{Zn} = 100$  мг/л за той же час дорівнює лише 72,9%, а глибина очистки 99,7% досягається через 72 години.



Особливий інтерес і практичну значущість заслуговує питання про можливість та умови глибоку очистку розчинів цинку за допомогою карбонатомісного відходу. Результати дослідження можливості очистки розчинів різних вихідних концентрацій (50 і 200 мг/л) від іонів цинку (II) до рівня  $ГДК_{Zn}$  наведені в таблиці 6. При цьому, до розчинів додавався карбонатомісний відхід в такій кількості, що в системах реалізовувалася ситуація «карбонатомісний відхід в надлишку».

На вивчених системах показано, що очистка розчинів від іонів цинку в разі надлишку карбонатомісного відходу відбувається не тільки швидко й ефективно, але і глибоко. Так, для розчинів з концентрацією цинку менше 200 мг/л (при витраті карбонатомісного відходу = 40 г/л) близький до 100% ступінь виділення досягається за перші 5 хв. При очищенні розчину ( $C^{Zn} = 50$  мг/л) протягом 1 години при 5 г/л карбонатомісного відходу виділяється 91,2% цинку (табл. 4), в той час як при збільшенні наважки до 40 г/л поглинання протікає практично повністю за 1 хвилину (табл. 6).

**Таблиця 6 – Залежність ступеня виділення від часу контактування з карбонатомісним відходом для розчинів різних концентрацій. Додаток карбонатомісного відходу – 40 г/л**

№	Час, год.	pH	Залишкова концентрація $Zn^{2+}$ в розчині ( $C^{Zn}_{зал}$ ), мг/л	Ступінь виділення цинку ( $СВ^{Zn}$ ), %
N = 1,25				
	0	5,70	50,00	–
1	1	8,77	0,61	98,8
2	5	8,84	0,10	99,8
3	10	8,86	0,08	99,9
4	20	9,02	0,04	99,9
N = 5				
	0	5,68	200,00	–
1	1	7,7	56,40	71,8
2	5	8,1	10,32	94,8
3	10	8,3	7,47	96,3
4	15	8,11	2,53	98,7
5	30	8,16	0,49	99,8

Цікаво ще раз відзначити вплив N на швидкість виділення цинку з розчинів і, в тому числі, на час їх очистки до рівня ГДК. Так, при трьохгодинному контакті розчину, що очистки 50 мг/л цинку, з 5 г/л реагенту (N = 10) досягається глибина очистки, що дорівнює 4 x ГДК, в той час як при N = 1,25 за 5 хвилин досягається



очистки до рівня ГДК (табл. 6).

При збільшенні часу контактування та наважки карбонатомісного відходу збільшується значення рН фільтрату, що свідчить про нейтралізацію вихідних кислих розчинів і виділенні металу за рахунок утворення сполук цинку за вищеописаною схемою. Крім того, спостерігається виділення вуглекислого газу. Причому, чим вище вихідна концентрація іонів цинку в розчині і чим нижче початкове значення рН очищуваного розчину, тим інтенсивніше відбувається розчинення карбонатомісного відходу. На процеси осадження цинку з розчинів великий вплив буде надавати температура розчину. Дійсно, при нагріванні до 40°C іони цинку практично повністю видаляються з розчину ( $C_{\text{вих.}} = 50$  мг/л) в присутності 10 г/л шламу протягом 10 хв., тоді як при 20°C для досягнення того ж ступеня виділення металу за той же час необхідно в 2 рази більше карбонатомісного відходу. Таким чином, при виділенні іонів металу з гарячих розчинів витрата карбонатомісного відходу різко зменшується, істотно прискорюється осадження іонів цинку і легше досягається великий ступінь очистки. Мабуть, це пов'язано зі збільшенням розчинності шламу, посиленням гідролізу карбонатів і самої солі цинку, котрі входять до його складу, що сприяє більш інтенсивному виділенню вуглекислого газу, підвищенню рН розчину та більш повному осадженню цинку в вигляді малорозчинних гідроксисполук цинку.

#### Висновки:

1. Показана можливість використання карбонатомісного відходу хімічної 99одо підготовки теплоелектростанцій для ефективної очистки кислих водних розчинів від іонів цинку (II) до рівня ГДК.

2. Показано, що процес виділення цинку з розчинів при дії на них карбонатомісного відходу умовно можна розбити на два етапи: швидкий початковий етап прямолінійного зростання та уповільнений кінцевий з виходом на плато.

3. Встановлено, що витрата карбонатомісного відходу зменшується, а повнота осадження цинку з розчинів зростає при збільшенні часу контактування з розчином і підвищенням температури очищуваного розчину.





## 7.6. Осадження з розчину заліза (III)

В даному розділі наведені результати дослідження активності карбонатомісного відходу при виділенні іонів заліза (III) з розчинів різних вихідних концентрацій, а також дані про вплив часу, температури та інших факторів на ступінь виділення іонів заліза (III) і витрата карбонатомісного відходу.

Модельні розчини готували з концентрованого розчину солі  $\text{FeCl}_3$  з урахуванням вмісту  $\text{Fe}^{3+}$  в стічних водах цехів різних підприємств. Середовище розчинів – сильно кисле, що також відповідає реальним стічних вод [9]. При експериментальному дослідженні концентрацію заліза (III) визначали комплексометричним методом. Для малих концентрацій металу використовували спектрофотометричний метод з о-фенантроліном.

Для дослідження залежності активності карбонатомісного відходу від часу в процесах виділення іонів заліза (III) до розчину, який містить 200 мг/л заліза добавляли 1 г/л карбонатомісного відходу ( $N = 200$  мг/г). Як видно з отриманих даних (табл. 7), виділення заліза з розчину проходить швидко і завершується за 3 хв. Такий результат, мабуть, можна пояснити відносно простим механізмом процесу: карбонатомісний відхід виступає в ролі нейтралізатора та осаджує іони заліза у вигляді гідроксидних фаз. Основним процесом, що протікає в системі, є взаємний гідроліз карбонатомісного відходу та іонів заліза в розчині. Лімітуючою стадією є дифузія іонів до і від поверхні карбонатомісного відходу. Оскільки процес протікає при перемішуванні, то швидкість дифузії досить висока та осадження заліза завершується за декілька хвилин. Таким чином карбонатомісний відхід є ефективним реагентом для очистки розчинів від іонів заліза (III).

**Таблиця 7 – Активність карбонатомісного відходу в процесах виділення заліза (III) з розчинів. Добавка КВВ – 1 г/л**

№	Час, хв.	pH	Залишкова концентрація $\text{Fe}^{3+}$ в розчині ( $C_{\text{зал}}^{\text{Fe}}$ ), мг/л	Ступінь виділення заліза ( $CV^{\text{Fe}}$ ), %	Активність карбонатомісного відходу (A), мг/л
	0	2,37	200,0	–	–
1	1	2,81	56,3	72	144
2	2	4,02	8,3	96	192
3	3	4,09	0,02	100	200
4	5	4,12	0,00	100	200



Далі необхідно було дослідити можливість і умови глибокої очистки цих розчинів від іонів заліза (III) з застосуванням карбонатомісного відходу.

Діапазон вмісту заліза (III) в промислових стічних водах досить широкий: від декількох мг/л на заводах кольорової металургії до десятків г/л в цехах травлення чорних металів. Тому необхідно було знайти оптимальні умови для очистки до рівня ГДК<sub>Fe</sub> (0,9 мг/л) розчинів різних концентрацій і, зокрема, оптимальна витрата необхідного для цієї мети карбонатомісного відходу. При цьому оптимальною витратою карбонатомісного відходу вважали мінімальну його кількість, необхідну при даних умовах для вилучення заліза до рівня ГДК<sub>Fe</sub>. При дослідженні наважку реагенту завантажували в очищений розчин об'ємом 100 мл. Кількість карбонатомісного відходу, взятого для осадження Fe<sup>3+</sup>, варіювали від 0,1 до 0,8 г (тобто від 1 до 80 г/л). Виділення металу здійснювали в ізотермічних умовах при перемішуванні протягом 15 хв.

Як і слід було очікувати, при збільшенні вихідного вмісту заліза в розчині витрата карбонатомісного відходу збільшується. Так, для очистки нижче ГДК<sub>Fe</sub> розчину з вихідною концентрацією за залізом 100 мг/л потрібно 0,5 г/л карбонатомісного відходу, а для розчину 20 г/л – 80 г/л реагенту.

Звертає на себе увагу помітна непропорційність витрати карбонатомісного відходу, необхідного для досягнення ГДК з розчинів з відносно низькими та високими вихідними концентраціями. Загальний висновок такий: на одне й те саме зменшення концентрації розчину в разі розбавлених розчинів карбонатомісного відходу потрібно більше, ніж в разі розчинів концентрованих.

Загальні результати дослідження: оптимальна витрата та активність карбонатомісного відходу в цих процесах наведені в табл. 8.

**Таблиця 8 – Оптимальна витрата та активність карбонатомісного відходу для розчинів заліза різних концентрацій**

Концентрація в вихідному розчині, г/л	0,1	0,2	0,5	1	2	5	10	20
рН вихідного розчину	2,41	2,37	2,32	2,11	1,83	1,63	1,40	1,05
Оптимальна витрата карбонатомісного відходу, г/л	0,5	1,0	2,5	5,0	10,0	23,0	44,0	83,0
Активність карбонатомісного відходу, мг/г	200	200	200	200	200	217	227	241

Наступним параметром оптимізації процесу осадження заліза з розчинів за допомогою карбонатомісного відходу є час взаємодії з очищуваним розчином.



Для оцінки впливу часу контактування карбонатомісного та очищеного розчину на процес реагент в кількості 0,25 і 1,0 г додавали до 100 мл розчину з вихідною концентрацією заліза (III) 500 і 2000 мг/л відповідно. Час процесу варіювали від 1 до 10 х. При вихідній концентрації розчину за залізом 500 мг/л для його очистки до рівня ГДК достатньо 1 хв. Зі збільшенням концентрації  $\text{Fe}^{3+}$  у вихідному розчині для досягнення того ж результату потрібно більше часу і для розчину, що містить 2 г/л, воно становить 3 хв.

Як видно з наведених даних, процес очистки водних розчинів від іонів  $\text{Fe}^{3+}$  завершується набагато швидше, ніж у випадку іонів інших металів.

Ще одним важливим параметром оптимізації процесу є температура. Вплив температури розчину на процес осадження заліза досліджували на розчині заліза з концентрацією 2000 мг/л при витраті карбонатомісного відходу 8 г/л (кількість карбонатомісного відходу взято з розрахунку трохи менше оптимальної), час контактування – 15 хвилин. Відзначено, що при підвищенні температури процес осадження заліза йде набагато ефективніше.

Даний факт можна пояснити посиленням гідролізу і збільшенням розчинності карбонатів, які входять до складу реагенту, що підтверджується і більш бурхливим виділенням вуглекислого газу. Таким чином, якщо для очистки вихідного розчину, що містить 2 г/л заліза (III) при 20°C потрібно 10 г/л карбонатомісного відходу, то при нагріванні до 40°C досить 8 г/л карбонатомісного відходу, тобто для повного виділення заліза (III) з нагрітих розчинів реагенту потрібно менше.

Висновки:

1. Встановлено високу ефективність процесів осадження іонів заліза (III) з розчинів із застосуванням карбонатомісного відходу.

2. Знайдено оптимальні час контактування карбонатомісного відходу з очищуваним розчином і витрату карбонатомісного відходу для розчинів солей заліза (III) різних вихідних концентрацій, а також визначена активність карбонатомісного відходу (0,2 г/г) в процесах очистки цих розчинів до рівня ГДК.

3. Встановлено, що витрата карбонатомісного відходу при очистці розчинів до рівня ГДК зменшується при підвищенні температури розчинів.



## 7.7. Осадження з розчинів хрому (III)

В даному розділі наведені результати дослідження можливості та умов очистки, в тому числі до рівня ГДК (0,8 мг/л), розчинів різної вихідної концентрації від іонів хрому (III) із застосуванням карбонатомісного відходу. Наведено також дані про залежність ходу та результатів цих процесів від часу, температури, витрати карбонатомісного відходу.

Дослідження осадження хрому (III) при дії на розчин карбонатомісного відходу проводилося на модельних розчинах, приготовлених з кристалогідрату  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Концентрацію хрому (III) в розчинах визначали спектрофотометричним методом з дифенілкарбозидом.

**Таблиця 9 – Активність карбонатомісного відходу в процесах виділення хрому (III) з розчинів**

№	P, г/л	pH	Залишкова концентрація $\text{Cr}^{3+}$ в розчині ( $\text{C}_{\text{Cr}^{\text{зал}}}$ ), мг/л	Ступінь виділення хрому ( $\text{C}_{\text{B}^{\text{Cr}}}$ ), %	Активність карбонатомісного відходу, мг/г
	0	1,58	10,00	–	–
Час контактування – 15 хв.					
1	5	1,78	9,93	0,7	14
2	10	1,82	9,72	2,8	28
3	15	2,06	9,05	9,5	63
4	30	2,11	4,40	56,0	187
5	50	6,08	0,04	99,6	199
Час контактування – 72 години					
6	5	1,82	9,71	2,9	58
7	10	1,89	9,57	4,3	43
8	15	2,11	8,98	10,2	68
9	30	2,17	4,12	58,8	196
10	50	6,14	0,02	99,8	200

Експериментальні дослідження взаємодії карбонатомісного відходу з розчинами хрому (III) були розпочаті з вивчення ходу процесу в часі. Для досліду було взято розчин з свідомо високим для стічних вод вмістом хрому (III) – 10 г/л і до цього розчину додавали від 5 до 50 г/л карбонатомісного відходу.

Судячи з отриманих даних (табл. 9) при дії карбонатомісного відходу на розчин хрому (III) відбувається швидко і, незважаючи на відносно високу концентрацію вихідного розчину, досить повне осадження хрому з розчинів.

Так, за 15 хв. в розчині, до якого додано 40 г/л карбонатомісного відходу, залишковий вміст хрому не перевищує 50 мг/л. Важливим результатом є те, що



ступінь виділення хрому (III), досягнутий в цих дослідах через 15 хв. при більш тривалій витримці не збільшується. Це свідчить про те, що процеси осадження хрому (III) під дією карбонатомісного відходу протікають досить швидко. Виходячи з цього, в наступних дослідах час контактування карбонатомісного відходу з розчинами складав 15-20 хв.

Вплив концентрації вихідних розчинів хрому на процеси його осадження з використанням карбонатомісного відходу вивчався на розчинах, які містять 50, 100, 200 і 500 мг/л хрому, до яких додавалася одна і та ж кількість карбонатомісного відходу – 1 г/л. Судячи з даних, представлених в табл. 10, активність карбонатомісного відходу по відношенню до іонів хрому (III) з підвищенням концентрації вихідних розчинів спочатку лінійно зростає (аж до розчину, що містить 200 мг/л хрому), а потім залишається майже незмінною.

**Таблиця 10 – Активність карбонатомісного відходу в процесах виділення хрому (III) з розчинів різних концентрацій. Добавка КВВ – 1 г/л**

№	Вихідна концентрація $\text{Cr}^{3+}$ в розчині ( $\text{C}_{\text{вих.}}^{\text{Cr}}$ ), мг/л	pH	Залишкова концентрація $\text{Cr}^{3+}$ в розчині ( $\text{C}_{\text{зал.}}^{\text{Cr}}$ ), мг/л	Ступінь виділення хрому ( $\text{CB}^{\text{Cr}}$ ), %	Активність карбонатомісного відходу, мг/г
1	50	7,12	1,89	96,2	48
2	100	7,03	9,00	91,0	91
3	200	5,51	19,21	90,4	181
4	500	4,41	310,12	38,0	190

Мабуть, це пов'язано з тим, що для першої групи розчинів реалізується ситуація «карбонатомісний відхід в надлишку», а в разі останнього розчину доданого карбонатомісного відходу недостатньо. Звідси можна зробити висновок, що максимальна активність карбонатомісного відходу відносно хрому дорівнює приблизно 200 мг/г.

З метою з'ясування можливості очистки розчинів хрому (III) до рівня ГДК за допомогою карбонатомісного відходу та оптимізації витрати реагенту проведена очистка розчину з вихідною концентрацією хрому 100 мг/л, встановлені залежності ступеня виділення та залишкової концентрації хрому в розчині від доданої кількості реагенту. З отриманих даних виходить, що ступінь очистки розчину від хрому зростає в міру збільшення кількості доданого до нього карбонатомісного відходу, а залишковий вміст хрому не перевищує значення ГДК після додавання до нього 10 г/л карбонатомісного відходу.



Іншим фактором, від якого істотно залежить витрата карбонатомісного відходу, необхідна для очистки розчину до рівня ГДК, є температура. Високий ступінь виділення хрому з розчину з підвищення температури досягається при значно менших добавках карбонатомісного відходу. При цьому якщо витрата карбонатомісного відходу, необхідна для очистки розчинів від хрому до рівня ГДК, при температурі 20°C склала 10 г/л, то при 50°C вона вже дорівнює 1 г/л. Очевидно, це пов'язано зі збільшенням при підвищенні температури розчинності карбонатів, які входять до складу реагенту та підвищенням ступеня гідролізу іонів хрому.

Для розширення можливості застосування реагенту, а саме для очистки відпрацьованих електролітів, де можливий вміст хрому до 500 мг/л, була досліджена залежність ступеня виділення хрому від витрати карбонатомісного відходу при різних вихідних концентраціях розчину хрому і встановлена необхідна витрата реагенту для досягнення ГДК<sub>Cr</sub> в цих випадках. Як і слід було очікувати, витрата реагенту, необхідна для досягнення ГДК, у міру збільшення концентрації вихідного розчину зростає і сягає 60 г/л для розчинів з вмістом хрому 500 мг/л.

Висновки:

1. Показана можливість використання карбонатомісного відходу хімічної водопідготовки теплоелектростанцій для очистки кислих водних розчинів від іонів хрому (III) з високою ефективністю.

2. Відзначено, що витрата карбонатомісного відходу зменшується, а повнота осадження з розчинів зростає при підвищенні температури очищуваного розчину.

3. Встановлено, що витрата карбонатомісного відходу зростає з підвищенням вихідної концентрації іонів хрому (III) в розчині.

## 7.8. Осадження з розчинів нікелю (II)

В даному розділі наведені результати дослідження осадження іонів нікелю (II) з водних розчинів із застосуванням карбонатомісного відходу, а також дані вивчення впливу різних чинників на цей процес і обґрунтування технології очистки розчинів.



Модельні розчини для досліджень готували з солі  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  з урахуванням вмісту нікелю (II) у стічних водах цехів різних підприємств [9]. Концентрацію  $\text{Ni}^{2+}$  в розчині контролювали спектрофотометричним методом з диметилглюксимом.

Детальні дослідження процесів осадження нікелю були розпочаті з визначення активності карбонатомісного відходу відносно іонів нікелю (II) для розчинів з вмістом металу 50 і 100 мг/л, до яких додавали 1 г/л карбонатомісного відходу. При цьому значення  $N$  для отриманих систем відповідно дорівнювали 50 і 100 мг/г. Осадження виконували при перемішуванні в ізотермічних умовах ( $20^\circ\text{C}$ ). Як видно з отриманих даних, осадження іонів нікелю (II) з розчинів проходить майже однаково, незважаючи на відмінність концентрацій вихідних розчинів і значень  $N$ . Також видно, що ступінь виділення нікелю з розчинів і, відповідно, активність карбонатомісного відходу щодо іонів нікелю (II) досить низькі. 20%-вого ступеня виділення нікелю з розчину не вдається досягти навіть при  $N = 100$  мг/г. Це свідчить про те, що карбонатомісний відхід менш ефективний для вилучення іонів нікелю (II) в порівнянні з іншими іонами.

Характерним для досліджуваних систем є те, що в обох випадках можна виділити досить швидкий початковий етап наростання активності в часі, який потім переходить в уповільнену стадію. Цей факт свідчить про зміну початкового характеру процесу і, мабуть, пов'язаний із завершенням процесу первинного осадження і початком (або продовженням) більш повільно протікаючих процесів переходу первинно осаджених фаз в інші тверді фази. У зв'язку з цим основне (хоча, як видно, далеко не повне) виділення іонів нікелю (II) з розчину відбувається протягом першої години. Вплив же концентрації розчину на активність проявляється в тому, що більш концентрованому вихідному розчину відповідає (для одного і того ж значення часу) великі значення активності.

Далі більш детально було проведено дослідження впливу концентрації вихідних розчинів нікелю на процеси його осадження з використанням карбонатомісного відходу. Експеримент проводили наступним чином: до 100 мл розчину нікелю різної концентрації, додавали карбонатомісний відхід в кількості 0,1 г і витримували в ізотермічних умовах ( $20^\circ\text{C}$ ) при перемішуванні 3 доби. Результати наведені в табл. 12. Як видно з отриманих даних при збільшенні



концентрацій вихідних розчинів спостерігається плавне зростання активності карбонатомісного відходу щодо іонів нікелю (II).

**Таблиця 11 – Активність карбонатомісного відходу в процесах виділення нікелю (II). Добавка КВВ = 1 г/л**

№	Час, година	pH	Залишкова концентрація $Ni^{2+}$ в розчині ( $C_{зал}^{Ni}$ ), мг/л	Ступінь виділення нікелю ( $CB^{Ni}$ ), %	Активність карбонатомісного відходу, мг/г
	0	5,46	100,00	–	–
1	0,1	7,11	99,9	0,1	0,1
2	0,25	7,23	98,7	1,3	1,3
3	0,5	7,25	96,9	3,1	3,1
4	1	7,46	93,0	7,0	7,0
5	6	7,55	83,3	13,7	13,7
6	12	7,58	85,9	14,1	14,1
7	24	7,62	85,6	14,4	14,4
8	48	7,71	84,9	15,1	15,1
9	72	7,79	84,5	15,5	15,5
	0	5,58	50,00	–	–
10	0,1	7,18	49,97	0,06	0,03
11	0,25	7,27	49,20	1,6	0,8
12	0,5	7,29	48,40	3,2	1,8
13	1	7,43	45,79	8,4	4,2
14	6	7,58	41,95	16,1	8,0
15	12	7,61	40,41	19,2	9,6
16	24	7,64	39,6	20,8	10,4
17	48	7,75	38,8	22,4	11,2
18	72	7,92	37,6	24,8	12,4

**Таблиця 12 – Активність карбонатомісного відходу в процесах виділення нікелю (II) з розчинів різних концентрацій. Добавка КВВ = 1 г/л**

№	Вихідна концентрація $Ni^{2+}$ в розчині ( $C_{вих}^{Ni}$ ), мг/л	pH	Залишкова концентрація $Ni^{2+}$ в розчині ( $C_{зал}^{Ni}$ ), мг/л	Активність карбонатомісного відходу, мг/г
1	1	8,38	0,26	0,7
2	5	8,26	1,59	3,4
3	10	8,18	4,72	5,3
4	25	8,04	16,0	9,0
5	50	7,97	37,6	12,4
6	100	7,79	84,5	15,5
7	200	7,48	182,0	18,0

Оскільки вміст нікелю в стічних водах промислових підприємств коливається в діапазоні від одиниць до десятків міліграмів на літрі, і, з огляду на те, що адитивна стадія процесу завершується в перші години, була визначена





витрата карбонатомісного відходу, що забезпечує високий ступінь виділення нікелю для розчинів різних концентрацій (115, 50, 25, 10 і 1 мг/л) при контактуванні реагенту з очищуваним розчином 60 хв.

**Таблиця 13 – Залежність ступеня виділення нікелю від витрати карбонатомісного відходу для розчинів різних вихідних концентрацій**

№	Витрата карбонатомісного відходу (P), г/л	pH	Залишкова концентрація Ni <sup>2+</sup> в розчині (C <sup>Ni</sup> <sub>зал</sub> ), мг/л	Ступінь виділення, %
1	2	3	4	5
	0	5,11	115,0	–
1	20	7,80	33,4	71,7
2	25	7,82	19,8	82,4
3	30	7,98	8,7	92,4
4	35	8,01	7,8	93,2
5	45	8,09	5,5	95,2
6	50	8,14	5,2	95,5
	0	5,24	50,00	–
7	15	7,88	9,79	80,4
8	20	8,09	3,90	92,2
9	25	8,18	1,18	97,6
10	30	8,19	1,02	97,8
11	35	8,21	0,87	98,3
	0	5,36	25,00	–
12	5	7,93	6,50	74,0
13	6	8,01	3,20	87,2
14	8	8,14	1,71	93,2
15	10	8,24	0,75	97,0
16	15	8,26	0,36	98,6
17	20	8,41	0,17	99,3
	0	5,47	10,00	–
18	2	8,15	2,52	74,8
19	3	8,37	0,91	90,9
20	4	8,41	0,48	95,2
21	5	8,49	0,27	97,3
22	6	8,52	0,11	98,9
23	8	8,54	0,08	99,2
	0	5,61	1,00	–
24	1	8,31	0,155	84,5
25	1,5	8,36	0,119	88,1
26	2	8,38	0,094	90,6
27	3	8,44	0,052	94,8
28	4	8,46	0,011	98,9
29	5	8,49	0,008	99,2
30	6	8,52	0,005	99,5



Як видно з отриманих даних (табл. 13), для розчину з вихідною концентрацією нікелю 115 мг/л ступінь виділення, що дорівнює 95%, досягається при витраті карбонатомісного відходу 50 г/л. Для розчинів з меншою вихідною концентрацією нікелю достатній ступінь очистки досягається меншою кількістю реагенту. Так, для розчину з вихідною концентрацією 25 мг/л достатньо 10 г/л карбонатомісного відходу для виділення 97% металу, а для розчину з концентрацією 10 мг/л – 4 г/л для виділення 95% нікелю і т.д.

Ще одним цікавим результатом виявилось те, що витрата карбонатомісного відходу, що забезпечує один і той ж ступінь очистки розчинів від нікелю, різко зменшується при обробці гарячих розчинів. При цьому істотно прискорюється осадження іонів нікелю і меншими добавками карбонатомісного відходу досягається висока глибина очистки. Так, при нагріванні до 40°C іони нікелю практично повністю видаляються з розчину ( $C_{\text{вих.}} = 100$  мг л) в присутності 40 г/л карбонатомісного відходу протягом 30 хв, а якщо проводити очистку того ж розчину при 80°C, то для досягнення  $СВ = 95\%$  достатньо в 5 разів менше реагенту.

Цілком ймовірно, велика ефективність очистки при очистці гарячих розчинів пов'язана зі збільшенням розчинності карбонатомісного відходу та посиленням гідролізу карбонатів кальцію і магнію, що входять до його складу. Даний висновок також підтверджується більш інтенсивним виділенням вуглекислого газу з гарячих розчинів.

#### Висновки:

1. Показана можливість використання карбонатомісного відходу для очистки водних розчинів від іонів нікелю (II).
2. Для розчинів різних концентрацій встановлені оптимальні час і витрата реагенту.
3. Встановлено, що витрата реагенту зменшується при підвищенні температури очищуваного розчину та збільшенні часу контакту з розчином.



## Загальні висновки

В результаті дослідження процесів осадження із застосуванням карбонатомісного відходу іонів  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  з водних розчинів можна виділити ряд загальних моментів і деякі відмінності.

Як було сказано вище, завершення процесу в випадку осадження заліза та хрому відбувається швидко та складає 3 хв. для заліза й 15 хв. для хрому. Даний факт можна пояснити відносно простим механізмом відповідних процесів: карбонатомісний відхід виступає в ролі нейтралізатора та осаджує іони заліза та хрому у вигляді гідроксидних фаз. Основним процесом є гідроліз – швидкопротікаючий процес. Очевидно, це пов'язано з тим, що гідроксидні фази заліза та хрому є найбільш важко розчинними, в цих системах паралельне осадження інших фаз, окрім гідроксидних, практично не відбувається. Тим самим автоматично виключаються наступні повільні процеси взаємної трансформації паралельно осаджених твердих фаз.

У випадку іонів міді, цинку і, особливо, нікелю для завершення процесів необхідно набагато більше часу. Відмінність процесів осадження міді, цинку та нікелю від осадження тривалентних металів, полягає в тому, що при їх осадженні крім гідроксидних фаз можливе паралельне осадження та наступне взаємне перетворення гідроксидних, гідросокарбонатних, карбонатних твердих фаз. Очевидно, що перехід одних твердих фаз в інші – тривалий процес і саме він в даному випадку є лімітуючою стадією.

Переходячи до аналізу зміни активності карбонатомісного відходу в часі в процесах осадження відповідних металів, зазначимо таке. У разі іонів міді та цинку наростання активності з часом відбувається приблизно однаково. Причому в діапазоні 5-60 хв. залежність активності від часу носить прямолінійний характер для іонів всіх трьох двовалентних іонів. Далі підйом цих кривих спочатку зменшується (процес сповільнюється, але триває, а потім вони виходять на прямі, паралельні осі абсцис, (даючи значення максимальної активності карбонатомісного відходу по металу для даної концентрації). Отримані криві, що характеризують процеси осадження за допомогою карбонатомісного відходу іонів двовалентних металів, як впливає з їх зіставлення, досить близькі як з розвитку процесів у часі, так і за кінцевим результатом для міді та цинку і суттєво відрізняються в разі нікелю. Треба думати, що і в цьому випадку схожість і відмінність процесів осадження



двовалентних металів при дії карбонатомісного відходу слід пояснювати відповідним «набором» твердих фаз, що паралельно осаджуються, наприклад, карбонатних фаз.

Наростання активності карбонатомісного відходу при переході від розбавлених до більш концентрованих розчинів відбувається спочатку прямолінійно, а потім, настає "насичення" карбонатомісним відходом. У разі хрому цей вихід на «плато» настає при концентрації вихідного розчину близько 280 мг/л, для заліза він досягається в розчині з концентрацією приблизно 300 мг/, для цинку – 450 мг/л і для міді в розчині з концентрацією вище 1300 мг/л. Що стосується осадження нікелю, то досягнута за 72 години активність карбонатомісного відходу складає приблизно 20 мг/л. Ряд кінетичної селективності карбонатомісного відходу відносно іонів металів має наступний вигляд:  $Fe^{3+} > Cr^{3+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$ .

Щодо впливу температури на витрату карбонатомісного відходу, можна сказати, що при підвищенні температури очищуваних розчинів витрата реагенту, необхідна для очистки водних розчинів до рівня ГДК, різко зменшується. Очевидно, це пов'язано зі збільшенням при підвищенні температури розчинності карбонатів, які входять до складу реагенту, і підвищенням ступеня гідролізу як по катіону металу, так і по аніону,  $CO_3^{2-}$ .