

## Ефективність методів регенерації сульфатних мідно-цинкових розчинів

В.В. Даценко<sup>1</sup>, Е.Б. Хоботова<sup>2</sup>, І.А. Черепньов<sup>3</sup>

Харківський національний автомобільно-дорожній університет (м. Харків, Україна)  
email: <sup>1</sup> dacenkovita14@gmail.com; <sup>2</sup> elinahobotova@gmail.com; <sup>3</sup> voenpred314@ukr.net;  
ORCID: <sup>1</sup> 0000-0001-8331-8863; <sup>2</sup> 0000-0001-6377-5186, <sup>3</sup> 0000-0003-2421-6503

Метою даного дослідження було вивчення фізико-хімічних властивостей процесів регенерації, що протікають в відпрацьованих сульфатних мідно-цинкових розчинах, з використанням реагентних методів: кристалізації, цементації і седиментації. Встановлено, що метод кристалізації простий в реалізації, але не забезпечує необхідний рівень очистки від іонів важких металів (відсоток вилучення іонів  $Cu^{2+}$  і  $Zn^{2+}$  відповідно становить 97,2% і 49,7%). Відзначено, що найбільш повне розділення іонів міді і цинку досягається при кристалізації сульфатною кислотою  $H_2SO_4$ . Осади, отримані при очищенні електролітів цим методом, мають відносно великі об'єми і, відповідно, вимагають великих економічних витрат на їх доочистку. Показано, що проведення процесу контактного витіснення міді цинковим порошком з діаметром частинок 0,063-0,2 мм і співвідношенням  $Cu^{2+}:Zn^{2+} = 1:1,36$  не потребує введення додаткових хімічних реагентів (відсоток вилучення іонів  $Cu^{2+}$  і  $Zn^{2+}$  відповідно становить 99,9% і 95,4%). Однак цей процес вимагає високої дози цементуючого реагенту і введення додаткових методів очистки. Все це призводить до високих енергетичних і експлуатаційних витрат. Визначені переваги методу осадження заснованого на реакції взаємодії пероксиду водню та іонів заліза: високі швидкості хімічних перетворень на стадіях технологічного процесу, повне осадження іонів важких металів з відпрацьованих електролітів (відсоток вилучення іонів  $Cu^{2+}$  і  $Zn^{2+}$  становить 99,9%) і економія енергоресурсів за рахунок скорочення часу витримки. Розглянуто механізми запропонованих методів і встановлені оптимальні параметри їх основних етапів. Дотримання сукупності зазначених параметрів проведення процесів вилучення іонів важких металів з відпрацьованих розчинів обумовлює маловідходність, ресурсо- та енергозбереженість розглянутих методів

**Ключові слова:** відходи, важкий метал, реактивний метод, регенерація, ефективність очищення.

**Постановка проблеми та її актуальність.** 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 [1-5]. Для таких підприємств, кардинальним вирішенням екологічних проблем є не знешкодження концентрованих відпрацьованих травильних розчинів (ВТР) з отриманням гальваношламів [4], які є джерелами вторинного забруднення навколишнього середовища [6-15], а створення технологій, що включають регенерацію відпрацьованих розчинів і утилізацію їх цінних компонентів.

Регенерація вважається найбільш важливим методом, який використовують в технологіях обробки ВТР, оскільки він забезпечує значне збільшення терміну служби електроліту і зниження кількості хімікатів, необхідних для коригування та приготування свіжих технологічних розчинів [1, 7, 10 - 12]. Вибір методів регенерації ВТР у гальвановиробництві визначається головним чином ступенем їх забруднення і вмістом важких металів (ВМ), що впливають на швидкість розчинення металу. Так, на практиці в процесі електрохімічного травлення латуні, коли концентрації в травильному розчині складають, г/л:  $C_{Zn^{2+}} = 30 - 40$ ,

$C_{Cu^{2+}} = 10 - 15$  і швидкість травлення латуні значно сповільнюється, відпрацьовані сульфатні травильні розчини зазвичай скидаються в промислову каналізацію [5]. Попадання неочищених або недостатньо очищених стічних вод та інших видів відходів, що містять ВМ, в водні об'єкти завдає економічної і природоохоронної шкоди не тільки через втрати використовуваних у виробництві металів, але і внаслідок величезного негативного впливу на навколишнє природне середовище [4-6].

**Аналіз результатів останніх досліджень та публікацій, що стосуються проблеми.** На даний час вимоги охорони навколишнього природного середовища для промислових гальваностоків жорстко обмежують концентрації забруднювачів у відходах. У літературних джерелах для вирішення цієї проблеми розглядається безліч методів очищення – хімічні, фізико-хімічні, біологічні та електрохімічні [3,6-15]. Для очищення промислових стічних вод використовуються різні методи з метою зниження концентрації важких металів і забезпечення повторного використання водних ресурсів. Ці технології включають мембранну фільтрацію, хімічне осадження, нанотехнологічні обробки, електрохімічні процеси, процеси коагуляції-флокуляції, флотації та вдоско-

налені процеси окиснення [7, 10, 13]. Такі методи дозволяють очищати промислові стічні води, що містять іони ВМ, і забезпечувати знезараження стічних вод перед скиданням у водойми. Показано, що очищення стічних вод може здійснюватися будь-яким з перерахованих вище методів або комплексом методів, в залежності від ступеня забруднення.

Заслуговує на увагу огляд технологічних і конструктивних рішень, які використовують для очищення стічних вод на підприємствах малої продуктивності [12-15]. Авторами обґрунтовано вибір запропонованих технологічних рішень комбінованим очищенням гальваностоків підприємств з малими обсягами виробництва. Наведені методи очищення, зокрема механічні, фізико-хімічні та біологічні методи, враховують обсяг і ступінь забруднення стічних вод. Як наголошується в цих роботах, найпоширенішим на сьогодні методом очищення промислових стоків, що містять іони важких металів, є реагентний. Цей метод дозволяє осадити іони металів і відокремити шлам від очищеної води, протікає з високою швидкістю, простий у виконанні, не вимагає складного технологічного обладнання. Відзначено чотири основні методи регенерації концентрованих ОТР: витіснення (цементация) металів; осадження, електроліз і кристалізація в різних умовах [14, 15]. Наведені лабораторні та експериментальні дані дозволяють оцінити особливості та ефективність їх застосування.

Існуюче різноманіття в науковій літературі методів очищення промислових стічних вод і активний пошук нових технологій доводить актуальність існуючої проблеми [3-15]. Однак, більшість із запропонованих авторами методик є нерентабельними як по капітальних, так і за експлуатаційними витратами. Традиційні підходи та технічні рішення часто неефективні для очищення і утилізації стічних вод, що містять ВМ [10-13]. Жоден із запропонованих реагентних методів очищення самостійно не забезпечує повною мірою виконання сучасних вимог: очищення до норм ґранично допустимих концентрацій вод господарсько-питного призначення ( $\Gamma$ ДКв), особливо по іонах ВМ; повернення реагентів після регенерації в оборотний цикл; знешкодження і подальша утилізація відходів, що утворюються.

**Мета дослідження.** Метою даного дослідження є вивчення фізико-хімічних властивостей процесів регенерації, що протікають у відпрацьованих сульфатних мідно-цинкових розчинах, з використанням реагентних методів – кристалізації, цементации і осадження.

**Виклад основного матеріалу досліджень та його обґрунтування**

*Основні матеріали та методи дослідження*

Як модельні гальваностоки застосовували розчини солей сульфату міді і цинку з концентрацією іонів ВМ, відповідно, г/л:  $C_{Cu^{2+}} = 25,85$ ,

$C_{Zn^{2+}} = 77,0$  (при виконанні очистки способом кристалізації);  $C_{Cu^{2+}} = 55,68$ ;  $C_{Zn^{2+}} = 53,3$  (при виконанні очистки способом витіснення);  $C_{Cu^{2+}} = 52,25$ ;  $C_{Zn^{2+}} = 59,85$  (при виконанні очистки способом осадження). Вибір модельних розчинів і їх вихідні концентрації обґрунтовано реальним складом стічних вод різних малих підприємств, що використовують процеси обробки  $\alpha$ -латуні. Дослідження іонів металів міді і цинку пов'язано з їх високим ступенем токсичності і значним вмістом у промислових стічних водах.

Контроль змісту іонів  $Cu(II)$  і  $Zn(II)$  визначали атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі «Сатурн» при довжині хвилі для іонів цинку – 213.9 нм, для іонів міді – 324.8 нм.

Морфологічні особливості осаду вивчали за допомогою методу електронно-зондового мікроаналізу і растрового електронного мікроскопа JSM-6390 LV (Японія) з системою рентгенівського мікроаналізу INCA. Похибка вимірювання масового відсотка хімічних елементів, що містяться в зразку, становить 1,5-8,5%.

Для регенерації 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 [16]. Кристалізація сульфату міді посилюється за рахунок охолодження регенеруючого розчину протягом 5 днів до досягнення температури  $+5,0$  °C при певному співвідношенні осаджувачів  $Na_2SO_4:H_2SO_4$ . Вміст компонентів, розділених кристалізацією, контролювали матеріальним балансом компонентів (1), розподілених у рідкій і твердій фазах.

$$C \cdot V = C' \cdot V' + m' \quad (1)$$

де:  $V$  – об'єм модельного розчину, л;  $C$  – концентрація іонів  $Cu^{2+}$  і  $Zn^{2+}$  у модельному розчині, г/л;  $V'$  – об'єм елюата після кристалізації, л;  $C'$  – концентрація іонів  $Cu^{2+}$  і  $Zn^{2+}$  в елюаті після кристалізації, г/л;  $m'$  – вміст іонів  $Cu^{2+}$  і  $Zn^{2+}$  в осаді після кристалізації, г;

Відповідно до матеріального балансу розбіжності вміст міді має межі від 2 до 12%, а по цинку – від 0,1 до 10%.

Аналіз отриманих експериментальних даних процесів регенерації кристалізацією показав, що при спільному додаванні сульфатної кислоти і сульфату натрію спостерігається поділ іонів міді і цинку (табл. 1).

**Таблиця 1.** Оптимізація співвідношення осаджувачів  $Na_2SO_4$  і  $H_2SO_4$  для регенерації сульфатних мідно-цинкових розчинів методом кристалізації

№ досліджу	Співвідношення $Na_2SO_4:H_2SO_4$		Вміст іонів металів							
			у модельному розчині, г/л		в елюаті, г/л		в осаді, г/кг			
	$Na_2SO_4$	$H_2SO_4$	$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$		
1	2	1	25,85	77,0	7,1	21,4	15,71	31,5		
2	1	1			5,7	31,0	14,29	28,5		
3	1	2			5,7	40,5	11,43	20,5		
4	1	3			5,7	48,0	13,57	12,1		
5	1	–			Повна кристалізація при відсутності елюату					
6	1	4,0			15,85	75,0	10,0	4,0		
7	1	4,3			13,75	73,5	11,25	3,5		
8	1	4,5			14,15	70,0	11,65	3,5		
9	1	4,7			15,00	75,0	11,25	3,5		
10	–	1					13,35	74,0	25,85	12,5

При співвідношенні  $Na_2SO_4:H_2SO_4 = 1:3$  концентрація іонів металів дорівнює  $C_{Cu^{2+}} = 5,7$  г/л, для елюату  $C_{Zn^{2+}} = 48,0$  г/л,  $C_{Cu^{2+}} = 13,57$  г/л і для осаду  $C_{Zn^{2+}} = 12,1$  г/л. Аналогічний результат було отримано в [14]. Однак, автори рекомендують використовувати дорогі реагенти при введенні додаткових операцій (ректифікація і дистиляція), а це рентабельно.

Подальше дослідження процесу розподілу іонів міді і цинку методом кристалізації показало, що співвідношення  $Na_2SO_4$  і  $H_2SO_4$  можна оптимізувати шляхом розподілу іонів міді і цинку на рідку і тверду фази відповідно (табл. 1). Однак було відзначено, що найбільш повне розділення іонів міді і цинку досягається при кристалізації тільки сульфатною кислотою  $H_2SO_4$  (табл. 1, дослід 10). Сумарна концентрація сульфат-іонів, доданих у розчин, становить близько 288 г/л.

Рушійними факторами кристалізації є одночасне зменшення температури і введення  $H_2SO_4$ , що призводить до зниження розчинності солей. Механізм процесу полягає в зниженні розчинності солі за рахунок введення іонів  $SO_4^{2-}$  і сповільненні гідролізу солей з підвищенням кислотності. В підсумку  $CuSO_4$  переважно осідає.

Склад і структура осаду, отриманого за результатом кристалізації, встановлено рентгенівським методом. Склад вихідного зразка:  $CuSO_4 \cdot 3H_2O - 61$  (2)% і  $ZnSO_4 \cdot H_2O - 39$  (1)%. За вмістом міді і цинку в кристалогідратах  $CuSO_4 \cdot 3H_2O$  і  $ZnSO_4 \cdot H_2O$  вміст  $Cu$  складає 18,24%,  $Zn - 14,16\%$ . За даними електронно-зондового мікроаналізу елементний склад осаду представлено як  $Cu - 32,8\%$ ;  $Zn - 5,4\%$ ;  $O - 40,9\%$ ; і  $S - 20,9\%$ . Різні дані рентгеноструктурного і електронно-зондового аналізів складу зразка осаду можна пояснити тим, що сполуки  $CuSO_4 \cdot 3H_2O$  спочатку осідає в аморфному стані, а потім кристалізується. Сполука  $ZnSO_4 \cdot H_2O$  осідає відразу в кристалічному стані.

Для забезпечення маловіходності елюат після процесу кристалізації, що містить іони цинку

( $C_{Zn^{2+}} = 74,0$  г/л), подається в електролізер для проведення процесу електрохімічного осадження цинку. На цьому етапі залишкова концентрація іонів  $Zn^{2+}$  в елюаті складає 38,7 г/л.

На підставі отриманих експериментальних даних визначено та оптимізовані етапи процесу регенерації сульфатного мідно-цинкового розчину методом кристалізації. Ці етапи такі:

- відділення іонів міді і цинку в регенованому розчині кристалізацією шляхом кристалізації  $H_2SO_4$  і охолодженням до  $+5,0^\circ C$ . Загальна концентрація іонів  $SO_4^{2-}$  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  $SO_4^{2-}$ , в виробничий процес: обробка аноліта іонами  $SO_4^{2-}$  в вакуумному випарнику до значень, необхідних технологічним регламентом, з подальшим поверненням його в виробничий процес;

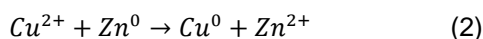
- використання осаду, що містить іони міді з невеликою домішкою іонів цинку, у вигляді сульфату міді для виробничого процесу.

*Регенерація сульфатних мідно-цинкових розчинів методом витіснення (цементації)*

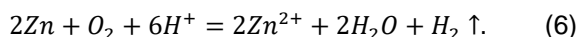
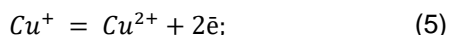
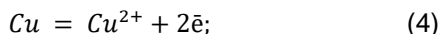
Контактне витіснення міді цинковим порошком проводилося в модельних розчинах при постійній температурі і перемішуванні [17]. Для хімічного відновлення металів з розчинів в порошкоподібному стані рекомендується [17] використовувати дуже сильні відновники. Тому, в якості реагента-цементатора обрано порошок цинку ( $E_0 = -0,763$  В [18]). Крім того, іони  $Zn^{2+}$  присутні у вихідному розчині, що спрощує процес регенерації. В експерименті використовували два види цинкового порошку з діаметром частинок ( $d_{Zn}$ ) 0,063-0,2 мм і 0,25-0,5 мм.

Механізм цементації міді цинком визначається комбінацією електрохімічних і паралельних хімічних реакцій (2-9) [17].

– основний процес



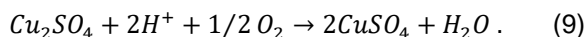
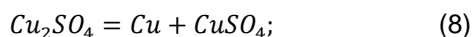
– електрохімічні реакції  
анодні:



катодні:



– паралельні хімічні реакції



Складний процес цементації міді цинком показує, що розвинена поверхня катоду необхідна для підвищення ефективності процесу, що сприяє видаленню бульбашок газу, які перешкоджають контакту цинку з мідьвміщуючим розчином і цементуючим металом. Тобто цинк повинен бути присутнім у невеликому надлишку [11,12]. Утворення малорозчинних сполук на поверхні цинку і протікання паралельних катодних процесів призводить до додаткової витрати активного металу. Вплив цих факторів можна зменшити за рахунок використання цинку з добре розвинутою поверхнею при його незначному надлишку в порівнянні із стехіометричною кількістю. Це підтверджують дані досліджень, отримані для оптимального співвідношення кількості цинку, який додається на стадії цементації. Експериментально встановлено, що ефективність процесу можна підвищити протягом 15 хвилин, якщо використовувати цинковий порошок з діаметром частинок 0,063-0,2 мм і співвідношенням  $Cu^{2+}:Zn^0 = 1:1,36$  (табл. 2).

**Таблиця 2.** Основні характеристики процесу цементації міді в залежності від розміру часток метал-цемент-цинк

$dZn = 0.063 - 0.2 \text{ mm}$						$dZn = 0.25 - 0.5 \text{ mm}$							
$Cu^{2+}:Zn^0$		Концентрація іонів металів, г/л				Час, хв	$Cu^{2+}:Zn^0$		Концентрація іонів металів, г/л				Час, хв
		у модельному розчині		в елюаті після цементації					у модельному розчині		в елюаті після цементації		
$Cu^{2+}$	$Zn^0$	$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Zn^0$	$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Zn^0$
1	1,34	55,68	53,30	$0,2 \cdot 10^{-2}$	90,40	15	1	1,07	55,68	53,30	$1,02 \cdot 10^{-2}$	97,94	60-120
1	1,36			$0,5 \cdot 10^{-2}$	90,60		1	1,08			$0,6 \cdot 10^{-2}$	98,03	
1	1,38			$0,4 \cdot 10^{-2}$	91,00		1	1,09			$0,9 \cdot 10^{-2}$	98,32	

Аналогічні дослідження, проведені авторами з використанням цинкового порошку із середнім розміром частинок 10, 20, 30 мкм для цементації сульфатного розчину, дозволили знизити вміст заліза в елюаті до  $5,0 \cdot 10^{-4} - 0,3 \text{ г/л}$ . [12]. Однак, ці значення значно нижчі за ті, що отримали в наведеному експерименті.

Розрахункові дані дослідження температурного режиму процесу (табл. 3) показали, що більш повне вилучення міді з регенованого розчину відбувається при температурі 298 К. Необхідність підтримки температури на рівні 298 К при проведенні процесу підтверджує незначна зміна значень  $\Delta G$  при температурах, що перевищують рекомендоване значення (табл. 3).

Склад і структура осаду, що отримано в результаті цементації, вивчені за допомогою рентгеноструктурного аналізу і електронно-зондового мікроаналізу. Основними компонентами, що містяться в зразку, є  $Cu$ ,  $Cu_2O$  і  $(Zn(OH)_2)_3(ZnSO_4)(H_2O)_5$ .

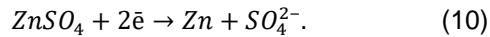
**Таблиця 3.** Константа рівноваги ( $K_p$ ) і зміна термодинамічного потенціалу Гібса ( $\Delta G$ ) для контактного витіснення міді цинком залежно від температури

Температура, К	$K_p$	$\Delta G$ , кДж/моль
295	270.92	-13.62
298	861.05	-19.62
303	866.07	-19.97
308	876.82	-20.34

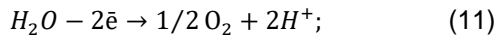
За даними електронно-зондового мікроаналізу елементний склад зразків:  $Cu - 97,27\%$ ;  $Zn - 2,44\%$ ;  $S - 0,29\%$ , що практично повністю відповідає даним рентгеноструктурного аналізу.

Для забезпечення маловідходності процесу елюат з іонами цинку ( $C_{Zn^{2+}} = 90,4 - 91,0 \text{ г/л}$ ), що утворився після цементації, подається в електролізер для проведення процесу електрохімічного осадження цинку. Осадження іонів цинку відбувається на катоді за рівнянням (10), а сірчана кислота утворюється в анодному просторі по рівнянням (11-13).

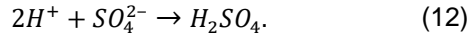
Катодна реакція:



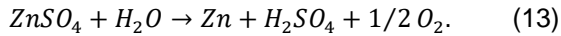
Анодна реакція:



В анодном отделении последовательно протекает реакция:



Сумарна реакція:



На цьому етапі залишкова концентрація іонів  $Zn^{2+}$  в елюаті становить 2,47 г/л.

Крім того, на стадії електрохімічного вилучення цинку в анодному просторі утворюється сірчана кислота за рахунок утворення іонів  $H^+$  за формулами (5, 6) і міграції іонів  $SO_4^{2-}$  під дією електричного поля. Концентрація кислоти з часом збільшується. Щоб зменшити об'єм кислоти, проводять низькотемпературне випаровування до досягнення відповідного об'єму. При досягненні рН від 1 до 1,3 розчин кислоти повертають у виробничий цикл. Зібраний водяний пар можна використовувати для наступних технологічних операцій.

На підставі отриманих експериментальних даних визначено та оптимізовано етапи процесу регенерації сульфатного мідно-цинкового розчину 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  $Cu^{2+}:Zn^0 = 1:1,36$ . На проведення цього процесу потрібно 15 хвилин при температурі 298 К;

- розподіл осаду і елюата: розчину дають відстоятися 10-15 хвилин, потім декантують;

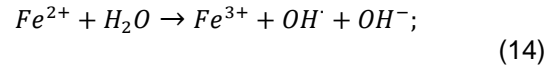
- проведення електрохімічного осадження іонів  $Zn^{2+}$  з елюата для повернення його в процес цементації;

- повернення елюата, що містить іони  $SO_4^{2-}$ , у виробничий процес: розчин аноліта, що містить іони  $SO_4^{2-}$ , обробляється у вакуумному випарнику для отримання значень, необхідних технологічними регламентами для повернення його у виробничий процес.

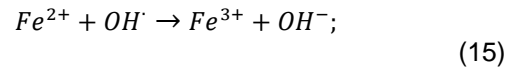
*Регенерація сульфатних мідно-цинкових розчинів методом осадження.*

Обраний реагентний метод засновано на реакції взаємодії пероксиду водню та іонів заліза [15]. Розчинна сіль  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  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

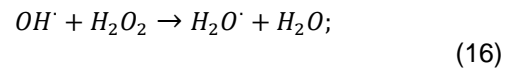
одиночку вмісту іонів  $Cu^{2+}$  і  $Zn^{2+}$  в розчині дозволяє отримувати екологічно чисті продукти при мінімальних витратах реагентів. Загальноприйнятим механізмом цього процесу вважають сукупність послідовних реакцій (14-18) [15]:



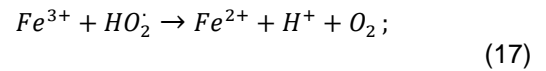
$$k = 76$$



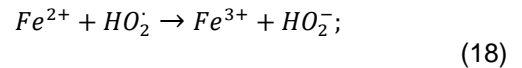
$$k = 3 \cdot 10^8$$



$$k = 3 \cdot 10^7$$



$$k = 3,3 \cdot 10^5$$



$$k = 7.2 \cdot 10^5$$

Значення рН є одним з визначальних параметрів для оптимізації процесу в системі  $H_2O_2 - Fe^{2+}(Fe^{3+})$  [15, 19]. Для цього після осадження з використанням розчину  $NaOH$  визначають залишкову концентрацію іонів в елюаті (табл. 4).

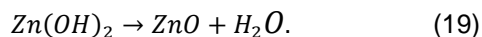
**Таблиця 4.** Оптимізація процесу в системі  $H_2O_2 - Fe^{2+}(Fe^{3+})$  залежно від рН

рН	Залишковий вміст іонів ВМ в елюаті після регенерації, г/л		
	$C_{Cu^{2+}}$	$C_{Zn^{2+}}$	$C_{Fe^{2+}(Fe^{3+})}$
рН = 8.5	0.11	0.15	0.24
рН = 9	0.04	0.07	0.17
рН = 10	0.06	0.09	0.12
рН = 10.5	0.15	0.12	0.05
рН = 11	0.25	0.23	0.03

Наведені експериментальні дані (табл. 4) показали, що при досягненні рН = 9 залишкова концентрація іонів металів в елюаті після осадження становить, мг/л:  $C_{Cu^{2+}} = 0,04$ ;  $C_{Zn^{2+}} = 0,07$ ;  $C_{Fe^{2+}(Fe^{3+})} = 0,17$ . При рН = 10,5 склад елюата змінюється, мг/л:  $C_{Cu^{2+}} = 0,15$ ;  $C_{Zn^{2+}} = 0,12$ ;  $C_{Fe^{2+}(Fe^{3+})} = 0,05$ . Збільшення рН розчину веде до підвищення концентрації іонів  $Cu^{2+}$  і  $Zn^{2+}$ , однак, вміст  $Fe^{2+}(Fe^{3+})$  зменшується. Тобто при спільному осадженні металів при однаковому значенні рН вдається підвищити індивідуальне осадження одного або декількох металів, однак досягти їх повного спільного осадження не можливо. Це обумовлено індивідуальними власти-

востями іонів самих металів і здатністю їх сполук розчинятися в лужному середовищі. Тому процес осадження ВМ рекомендується проводити розчином 20-25%  $NaOH$  до встановлення  $pH = 9 - 10,5$ .

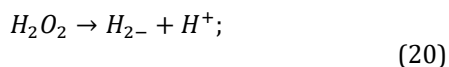
Отриманий після осадження осад було вивчено методом рентгенофазового аналізу. Встановлено, що його склад представлений в основному сполуками міді та цинку у вигляді  $Cu(OH)_2$  (57,5 %) і  $ZnO$  (42,5 %). Наявність в осаді  $ZnO$ , а не  $Zn(OH)_2$ , свідчить про протікання у розчині хімічної реакції (19)



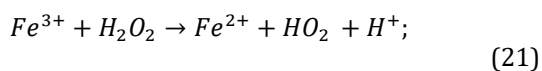
Тобто саме частки  $ZnO$  є кінцевим продуктом реакції взаємодії між  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  і  $NaOH$ , а  $Zn(OH)_2$  – це проміжне сполука, яке при нагріванні і певному молярній співвідношенні реагентів розкладається. У досліджуваному осаді відсутні частинки  $Fe^{2+}$  ( $Fe^{3+}$ ), так як знаходяться в вигляді гідроксидів в підвішеному стані в елюаті.

Поетапне введення до розчину  $H_2O_2$  призводить до зміни структурних характеристик осаду, що утворився після осадження ВМ розчином  $NaOH$ . У міру додавання окисника осад зменшується в об'ємі, ущільнюється і набуває кристалічну структуру. Проведений рентгенофазового аналізу зразка осаду після обробки  $H_2O_2$  показав наявність в основному модифікацій 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 гідроксид заліза до обробки пероксидом водню у вигляді колоїдних частинок знаходився в елюаті.

Слід зазначити, що утворення оксидів протікає з одночасною зміною  $pH$  суміші до значень 6-7, що знижує ефективність осадження ВМ. Зсув  $pH$  пояснюється протіканням побічних процесів. Тобто при додаванні перекису водню паралельно з реакцією (17) також протікають реакції (20, 21)



$$k = 2,63 \cdot 10^{-12}$$



$$k = 9,1 \cdot 10^{-7}$$

Перебіг таких процесів зміщує  $pH$  регенованого розчину в кислу область, що зменшує ефективність проведення процесу осадження ВМ. Тому необхідний постійний контроль і коригування  $pH$  в інтервалі значень 9–10,5.

Після осадження ВМ проводять регенерацію лугу з одночасним створенням замкнутого технологічного циклу для розчину натрій гідроксиду. Отриманий після відділення осаду елюат містить 48-50 г/л іонів  $Na^+$ , що недостатньо для його повернення в рецикл. Тому елюат коригують кри-

сталічним  $NaOH$  для досягнення значень концентрації від 20 до 25%, що необхідно для його подальшого повернення у виробничий цикл.

На підставі отриманих експериментальних даних визначено та оптимізовано основні етапи процесу регенерації сульфатного мідно-цинкового розчину методом осадження:

– додавання каталізатора: реагент-каталізатор – водорозчинна сіль  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  в кількості 0,06-0,08 на одиницю вмісту іонів  $Cu^{2+}$  і  $Zn^{2+}$  у розчині. Цей процес здійснюється шляхом перемішування суміші при температурі 60-70 °С;

– осадження іонів ВМ: додавання 20-25% розчину  $NaOH$  до досягнення  $pH$  9-10,5;

– розподіл осаду у елюату: розчин 10-15 хв нагрівають при 60-70 °С, відстоюють і декантують;

– повернення елюата, що містить іони  $Na^+$ , до виробничого процесу: елюат доводять кристалічним  $NaOH$  до концентрації 20-25% з подальшим поверненням у виробничий цикл.

Розглянутий процес регенерації має значні переваги в порівнянні з аналогічними методами очищення [19, 20]. Зокрема, він має високий рівень вилучення ВМ і є маловідходним процесом з відповідною циклічністю.

*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. 5 наведено дані порівняльного аналізу ефективності регенерації концентрованих відпрацьованих розчинів методами кристалізації, цементації і осадження.

**Таблиця 5.** Порівняльний аналіз ефективності регенерації концентрованих відпрацьованих розчинів реагентними методами

Спосіб регенерації	Залишковий вміст іонів ВМ в елюаті після регенерації, г / л		Ступінь вилучення, %	
	$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$
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. 5, 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  $Cu^{2+}$ . Їх залишкові концентрації в елюаті після регенерації даним методом складають  $C_{Cu^{2+}} = 0,4 \cdot 10^{-4}$  г/л, що відповідає основним вимогам, що пред'являються до ГДК для скидання в рибогосподарські водойми ( $\Gamma ДКв(Cu, Zn) = 10^{-3}$  г/л [21]). Однак, для проведення процесу потрібно значно більша доза реагенту-цементатора, проти стехіометричних, а для вилучення іонів  $Zn^{2+}$  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 %. Технологія переробки отриманого аморфного осаду у вигляді гідроксолей ВМ включає їх перетворення у 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 (концентратів КМ і добавок для металургійних підприємств, пігментних паст та ін.).

Слід також зазначити, що введення в процес додаткових недорогих реагентів ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  і  $H_2O_2$ ) має ряд переваг: очищення розчинів, що містять ВМ, до норм ГДК для вод господарсько-питного призначення; мимовільне розкладання залишкової кількості  $H_2O_2$  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.** Розглянуті процеси регенерації сульфатного мідно-цинкового розчину реагентними методами – кристалізації, цементації і осадження. Розглянуті в роботі реагентні методи очищення дозволяють вилучати іони металів з відпрацьованих травильних розчинів, забезпечують регенерацію і повернення реагентів у технологічний процес гальванічного виробництва.

Встановлено, що метод кристалізації простий в реалізації, але не забезпечує необхідний рівень

очистки від іонів ВМ. Відзначено, що найбільш повне розділення іонів міді і цинку досягається при кристалізації сульфатною кислотою  $H_2SO_4$ . Осади, отримані при очищення електролітів цим методом, мають відносно великі об'єми і, відповідно, вимагають великих економічних витрат на їх доочистку.

Експериментально встановлено, що ефективність процесу контактної витіснення міді цинковим пилом можна підвищити за 15 хвилин, якщо використовувати цинковий порошок з діаметром частинок 0,063-0,2 мм і співвідношенням  $Cu^{2+}:Zn^0 = 1:1,36$ . Показано, що для проведення процесу контактної витіснення не потрібно введення додаткових хімічних реагентів. Однак цей процес вимагає високої дози цементуючого реагенту і введення додаткових методів очистки. Все це призводить до високих енергетичних і експлуатаційних витрат.

Розглянутий в роботі реагентний метод осадження заснований на реакції взаємодії пероксиду водню та іонів заліза. Відзначено, що додавання солі  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  у процес осадження в кількості від 0,06 до 0,08 на одиницю вмісту іонів  $Cu^{2+}$  і  $Zn^{2+}$  у розчині дозволяє отримати екологічно чисті продукти при мінімальних витратах реагентів. Також показано, що метод хімічного осадження має такі переваги: високі швидкості хімічних перетворень на стадіях технологічного процесу, повне осадження іонів ВМ з відпрацьованих електролітів, а також економія енергоресурсів за рахунок скорочення часу процесу регенерації.

Розглянуто механізми запропонованих методів і встановлені оптимальні параметри їх основних етапів. Дотримання сукупності зазначених параметрів проведення процесів вилучення іонів ВМ з ВТР обумовлює маловідходність, ресурсо- та енергозбереженість розглянутих методів.

Визначено ефективність наведених методів регенерації. Встановлено, що ступінь вилучення іонів  $Cu^{2+}$  і  $Zn^{2+}$  відповідно складає: методом кристалізації – 97,2% і 49,7%; методом контактної витіснення – 99,9% і 95,4%; методом хімічного осадження – 99,9% і 99,9%.

**Перспективи досліджень.** Отримані результати являють собою наукову основу, яка може бути використана в електротехнічних, електрохімічних виробництвах і лініях травлення. Для кожного конкретного підприємства необхідно враховувати набір експлуатаційних факторів: концентрацію іонів металів, домішок, кислотність розчину, температуру та ін. В подальшому планується дослідити вплив критичних проблем на перебіг процесу регенерації, а саме: коливання значень експлуатаційних факторів і швидкості їх зміни. Надалі можливе корегування отриманих результатів стосовно відпрацьованих технологічних розчинів іншого якісного складу.

## Література:

1. Ranade Vivek V., Bhandari Vinay M. Advanced Physico-chemical Methods of Treatment for Industrial Wastewaters // *Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse*. Elsevier Ltd., Publication. – 2014. – 577 p. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-099968-5.00002-7>.
2. Minelgaite A., Liobikiene G. Waste problem in European Union and its influence on waste management behaviours // *Science of The Total Environment*. – 2019. – 667. – P. 86–93. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.313>.
3. Череп, А.В.; Гуцман, А.О. Соціальна відповідальність промислових підприємств за охорону навколишнього середовища // *Вісник ЖДТУ* – 2019. – Вип. 1. – № 87. – С. 54–59. DOI: [http://dx.doi.org/10.26642/jen-2019-1\(87\)-54-59](http://dx.doi.org/10.26642/jen-2019-1(87)-54-59).
4. 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. – V. 8. – № 1. – P. 66–75. (ISSN: 2312-3222).
5. 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. – V. 6-10. – № 102. – P. 42–48. DOI: <http://dx.doi.org/10.15587/1729-4061.2019.188251>.
6. Mohamed A.H., Nemr A.E., Madkour F.F. Environmental Assessment of Heavy Metal Pollution and Human Health Risk // *American Journal of Water Science and Engineering*. – 2016. – V. 2. – № 3. – P. 14–19. DOI: <http://dx.doi.org/10.11648/j.ajwse.20160203.11>.
7. Azimi A., Azari A., Rezakazemi M., Ansarpour M. Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters: A // *Review.ChemBioEng Rev.* – 2017. – V. 4. – № 1. – P. 1–24. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/cben.201600010>.
8. Barsan N., Nedeff V., Temea A., Mosnegutu E., Chitimus A., Tomozei C. A perspective for poor wastewater infrastructure regions: a small-scale sequencing batch reactor treatment system // *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry*. – 2017. – V. 12. – № 1. – P. 61–66. DOI: <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2017.387>
9. Shah M.P. Industrial Wastewater Treatment: A Challenging Task in the Industrial Waste Management // *Adv Recycling Waste Manag.* – 2016. – V. 1. – № 3. – P. 1–11. DOI: <http://dx.doi.org/10.4172/2475-7675.1000115>.
10. Renu A.M., Singh K. Methodologies for removal of heavy metal ions from wastewater: an overview // *Interdisciplinary Environmental Review*. – 2017. – V. 18. – № 2. – P. 124–142. DOI: <http://dx.doi.org/10.1504/IER.2017.10008828>.
11. Demirkiran N. Copper Cementation with Zinc Recovered from Spent Zinc–Carbon Batteries and Dissolution of Cement Copper in Hydrochloric Acid Solutions // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2013. – V. 52. – № 24. – pp. 8157–8166. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie400438b>.
12. Geraskin V.V., Chemeryazev D.V., Nelyubin D.A. Effect of zinc powder size on cobalt removal from zinc sulphate solutions // *Tsvetnye Metally*. – 2020. – P. 77–83. DOI: <https://doi.org/10.17580/tsm.2020.05.10>.
13. Renu M.A., Kailash S. Methodologies for removal of heavy metal ions from wastewater: an overview // *Interdisciplinary Environmental Review*. – 2017. – V. 18. – № 2. – P. 124–142. DOI: <http://dx.doi.org/10.1504/IER.2017.10008828>.
14. Smolik M. Chemical, Physicochemical and Crystal-Chemical Aspects of Crystallization from Aqueous Solutions as a Method of Purification // *Crystallization–Science and Technology*. – 2012. – P. 149–182. DOI: <https://doi.org/10.5772/48009>.
15. 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 [Issues of Chemistry and Chemical Technology]*. – 2020. – Т. 4. – С. 88–95. DOI: <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2020-131-4-88-95>.
16. Даценко, В.В.; Хоботова, Э.Б.; Ларин, В.И. Регенерация отработанных технологических растворов травления альфа-латуней // *Наукові праці ДонНТУ*. – 2011. – Вип. 17. – № 187. – С. 149–156.
17. Ларин, В.И.; Хоботова, Э.Б.; Даценко, В.В.; Добрян М.А. Кинетические закономерности вытеснения меди цинком из сульфатных растворов // *Украинский химический журнал*. – 2012. – Т. 78. – № 4. – С. 104–111.
18. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Ленинград: Химия. – 1991. – 432 с.
19. Gunatilake, S.K. Methods of Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater // *Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies (JMESS)*. – 2015. – V. 1. – № 1. – P. 12–18.
20. Arsene I., Gorinchiyo N. DFT study of the entire reaction cycle of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition and O<sub>2</sub> generation catalyzed by fenton reagent // *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry*. – 2019. – V. 14. – № 1. – P. 88–97. DOI: <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2018.543>.
21. Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Справочник. – Л.: Химия. – 1985. – 528 с.



### References:

1. Ranade Vivek V., Bhandari Vinay M. Advanced Physico-chemical Methods of Treatment for Industrial Wastewaters // Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse. Elsevier Ltd., Publication, 2014, 577 p. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-099968-5.00002-7>.
2. Minelgaite A., Liobikiene G. Waste problem in European Union and its influence on waste management behaviours. *Science of The Total Environment*, 2019, 667, pp. 86–93. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.313>.
3. Cherep, A.V., Hutsman A.O. Social responsibility of industrial enterprises for environmental protection. *Visnyk ZhDTU*, 2019, 1(87), pp. 54–59. DOI: [http://dx.doi.org/10.26642/jen-2019-1\(87\)-54-59](http://dx.doi.org/10.26642/jen-2019-1(87)-54-59). (in Ukraine)
4. 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).
5. 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>.
6. Mohamed A.H., Nemr A.E., Madkour F.F. Environmental Assessment of Heavy Metal Pollution and Human Health Risk. *American Journal of Water Science and Engineering*, 2016, 2(3), pp. 14–19. DOI: <http://dx.doi.org/10.11648/j.ajwse.20160203.11>.
7. Azimi A., Azari A., Rezakazemi M., Ansarpour M. Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters: A Review. *ChemBioEng Rev*, 2017, 4(1), pp. 1–24. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/cben.201600010>.
8. Barsan N., Nedeff V., Temea A., Mosnegutu E., Chitimus A., Tomozei C. A perspective for poor wastewater infrastructure regions: a small-scale sequencing batch reactor treatment system. *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry*, 2017, 12(1), pp. 61–66. DOI: <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2017.387>
9. Shah M.P. Industrial Wastewater Treatment: A Challenging Task in the Industrial Waste Management. *Adv Recycling Waste Manag*, 2016, 1(3), pp. 1–11. DOI: <http://dx.doi.org/10.4172/2475-7675.1000115>.
10. Renu A.M., Singh K. Methodologies for removal of heavy metal ions from wastewater: an overview. *Interdisciplinary Environmental Review*, 2017, 18(2), pp. 124–142. DOI: <http://dx.doi.org/10.1504/IER.2017.10008828>.
11. Demirkiran N. Copper Cementation with Zinc Recovered from Spent Zinc–Carbon Batteries and Dissolution of Cement Copper in Hydrochloric Acid Solutions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(24), pp. 8157–8166. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie400438b>.
12. Geraskin V.V., Chemeryazev D.V., Nelyubin D.A. Effect of zinc powder size on cobalt removal from zinc sulphate solutions. *Tsvetnye Metally*, 2020, pp. 77–83. DOI: <https://doi.org/10.17580/tsm.2020.05.10>.
13. Renu M.A., Kailash S. Methodologies for removal of heavy metal ions from wastewater: an overview. *Interdisciplinary Environmental Review*, 2017, 18(2), pp. 124–142. DOI: <http://dx.doi.org/10.1504/IER.2017.10008828>.
14. Smolik M. Chemical, Physicochemical and Crystal-Chemical Aspects of Crystallization from Aqueous Solutions as a Method of Purification. *Crystallization–Science and Technology*, 2012, pp. 149–182. DOI: <https://doi.org/10.5772/48009>.
15. Larin V.I., Datsenko V.V., Yehorova L.M. Development and optimization of stages of technological process of purification of the spent pickling solutions from copper and zinc ions. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii [Issues of Chemistry and Chemical Technology]*, 2020, 4, pp. 88–95. DOI: <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2020-131-4-88-95>. (in Ukraine)
16. Datsenko V.V., Khobotova E.B., Laryn V.I. Regeneration of spent process solutions of alpha-brass etching. *Naukovi pratsi DonNTU*, 2011, 17(187), pp. 149–156. (in Ukraine)
17. Laryn V.I., Khobotova E.B., Datsenko, V.V., Dobryian M.A. Kinetic regularities of the displacement of copper by zinc from sulfate solutions. *Ukrainian chemical journal*, 2012, 78(4), pp. 104–111. (in Ukraine)
18. Rabinovich V.A., Khavin Z.Ya. Brief Chemical Handbook. Leningrad: Chemistry, 1991, 432 p. (in Russian)
19. Gunatilake, S.K. Methods of Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater. *Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies (JMESS)*, 2015, 1(1), pp. 12–18.
20. Arsene I., Gorinchiyo N. DFT study of the entire reaction cycle of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition and O<sub>2</sub> generation catalyzed by fenton reagent. *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry*, 2019, 14(1), pp. 88–97. DOI: <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2018.543>.
21. Bepamyatnov G.P., Krotov Yu.A. Maximum allowable concentration of chemicals in the environment. Directory. Leningrad: Chemistry, 1985, 538 p. (in Russian).

## Аннотация

**Эффективность методов регенерации сульфатных медно-цинковых растворов**

В.В. Даценко, Е.Б. Хоботова, И.А. Черепнёв

Целью данного исследования было изучение физико-химических свойств процессов регенерации, протекающих в отработанных сульфатных медно-цинковых растворах с использованием реагентных методов: кристаллизации, цементации и осаждения. Установлено, что метод кристаллизации прост в реализации, но не обеспечивает необходимый уровень очистки от ионов тяжелых металлов (процент извлечения ионов  $Cu^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  соответственно составляет 97,2% и 49,7%). Отмечено, что наиболее полное разделение ионов меди и цинка достигается при кристаллизации серной кислотой  $H_2SO_4$ . Осадки, полученные при очистке электролитов этим методом, имеют относительно большие объемы и, соответственно, требуются большие экономические затраты на их доочистку. Показано, что проведение процесса контактной вытеснения меди цинковым порошком с диаметром частиц 0,063-0,2 мм и соотношением  $Cu^{2+}:Zn^0 = 1:1,36$  не требует введения дополнительных химических реагентов (процент извлечения ионов  $Cu^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  соответственно составляет 99,9% и 95,4%). Однако этот процесс требует высокой дозы цементирующего реагента и введение дополнительных методов очистки. Все это приводит к высоким энергетическим и эксплуатационным расходам. Определенные преимущества метода осаждения основанного на реакции взаимодействия пероксида водорода и ионов железа: высокие скорости химических превращений на стадиях технологического процесса, полное осаждение ионов тяжелых металлов из отработанных электролитов (процент извлечения ионов  $Cu^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  соответственно составляет 99,9%) и экономия энергоресурсов за счет сокращения времени выдержки. Рассмотрены механизмы предложенных методов и установлены оптимальные параметры их основных этапов. Соблюдение совокупности указанных параметров проведения процессов извлечения ионов тяжелых металлов из отработанных растворов обуславливает малоотходность, ресурсо- и энергосбережение рассмотренных методов.

**Ключевые слова:** отходы, тяжелые металлы, реагентный метод, регенерация, эффективность очистки.

## Abstract

**The effectiveness of methods for the regeneration of sulfate copper-zinc solutions**

V.V. Datsenko, E.B. Khabotova, I.A. Cherepnov

The purpose of this study was to study the physicochemical properties of regeneration processes occurring in spent sulphate copper-zinc solutions using reagent methods: crystallization, cementation and precipitation. It was found that the crystallization method is simple to implement, but does not provide the required level of purification from heavy metal ions (the percent of extraction of  $Cu^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  ions is 97,2% and 49,7%, respectively). It is noted that the most complete separation of copper and zinc ions is achieved during crystallization with sulphuric acid  $H_2SO_4$ . Sediments obtained during the purification of electrolytes by this method have relatively large volumes and, accordingly, high economic costs are required for their additional purification. It is shown that carrying out the process of contact displacement of copper by zinc powder with a particle diameter of 0,063-0,2 mm and a ratio of  $Cu^{2+}:Zn^0 = 1:1,36$  does not require the introduction of additional chemical reagents (the percentage of extraction of  $Cu^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  ions is, respectively, 99,9% and 95,4%). However, this process requires a high dose of cementing agent and the introduction of additional cleaning methods. All this leads to high energy and operating costs. Certain advantages of the deposition method based on the reaction of the interaction of hydrogen peroxide and iron ions: high rates of chemical transformations at the stages of the technological process, complete deposition of heavy metal ions from spent electrolytes (the percentage of extraction of  $Cu^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  ions, respectively, is 99,9%) and energy savings by reducing the holding time. The mechanisms of the proposed methods are considered and the optimal parameters of their main stages are established. Compliance with the set of these parameters for carrying out the processes of extracting heavy metal ions from spent solutions determines the low waste, resource and energy saving of the considered methods.

**Keywords:** waste, heavy metal, reagent method, regeneration, and the treatment efficiency.

**Бібліографічне посилання/ Bibliography citation: Harvard**

Datsenko, V. V., Khabotova, E. B. and Cherepnov, I. A. (2021) "The effectiveness of methods for the regeneration of sulfate copper-zinc solutions," *Engineering of nature management*, (3(21), pp. 117 - 126.

Подано до редакції / Received: 06.06.2021