

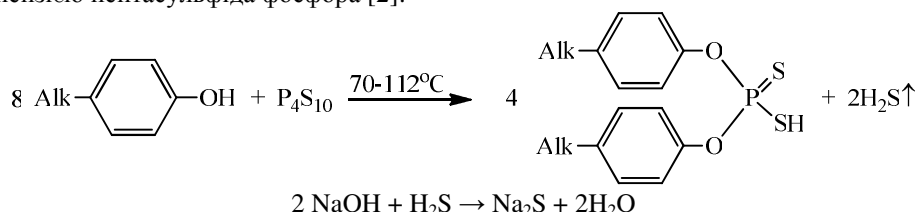
УДК 655.7.033.5.002.8

Ранський А. П., Полонець О. В., Панченко Т. І., Тітов Т. С., Петрук Р. В. (Україна, Вінниця)

## КОМБІНОВАНА ПЕРЕРОБКА ВИСОКОТОКСИЧНИХ ВІДХОДІВ ПРОМИСЛОВИХ ВИРОБНИЦТВ

Вирішення проблеми переробки відходів гальванічних виробництв з метою зменшення екологічного навантаження на довкілля має на сьогодні першорядне значення. Повноцінне вилучення йонів металів, в тому числі і важких, із промивних вод гальванічних виробництв, відпрацьованих шламів і технологічних розчинів гальванічних виробництв багатьох підприємств машинобудівного комплексу можна пояснити не лише необхідністю дотримання технологічних норм (екологічна складова), але і великою собівартістю самих металів (економічна складова). Це питання особливо важливе на сьогодні у зв'язку із постійним виснаженням сировинних природних ресурсів, наприклад чорних та кольорових металів. Сьогодні вчені та технологи екологічного напрямку пильну увагу приділяють технологіям, що дозволяють ефективно добувати йони металів із відходів гальванічних виробництв шляхом створення замкнених систем оборотного водопостачання. При цьому можна запобігти шкідливому впливу на довкілля стічних вод і твердих відходів, як правило, солей та нерозчинних гідроксидів металів і, як альтернативний варіант, виділити йони металів у їх стійкій формі, тим самим знизивши рівень сполук до 4-го та 5-го класу небезпеки. Означені принципи підходи визначають цілі і задачі проведених досліджень, а також їх наукову актуальність та практичну значимість.

Крім того, нафтопереробна, хімічна, гірничорудна та металургійна промисловість у цілому ряді технологічних переділів містить високотоксичні сірковмісні сполуки – сульфіді та гідросульфіді натрію, гідросульфіді органічних сполук, полісульфіді і сам сірководень. Типовим промисловим процесом очищення сирої нафти від сірковмісних сполук є їх обробка 10-12 % розчином їдкою натру з подальшою утилізацією утворених високотоксичних відпрацьованих лужних розчинів. Одним із не багатьох способів, що пропонується, є автогенна технологія їх переробки при температурі 1200-1400 °С. При цьому сульфіді металів  $M_2S_n$ , що утворилися, переводять в оксидну форму, а  $SO_2$  додатково уловлюється в технологічному циклі. З інших джерел можна виділити спосіб очищення стічних вод гальванічних виробництв, що містять йони міді(II), цинку, кадмію(II), нікелю(II), олова(II) та бісмута(III), обробкою їх сульфідно-лужними відходами, що утворюються при виробництві присадок до моторних олів, шляхом поглинання сірководню їдким натром на стадії фосфатування алкілфенолів суспензією пентасульфід фосфора [2]:



Подальше сумісне очищення нафтохімічних відходів та стічних вод гальваніки, що містять катіони важких металів (ВМ) проводили осадженням їх сульфідів  $M_2S_x$ , фільтрацією, висушуванням та автогенною переробкою згідно до рис. 1.

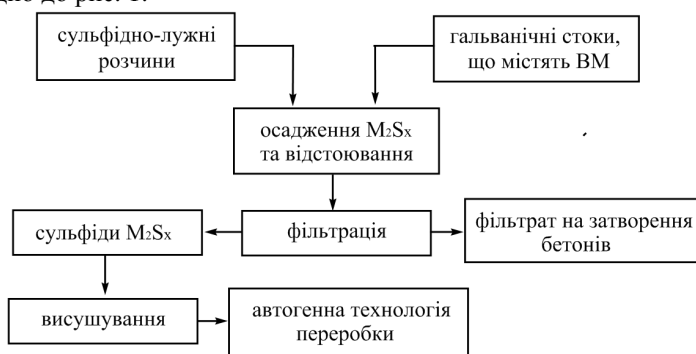


Рис.1. – Загальна схема вилучення важких металів із гальванічних стоків [2] та їх подальша переробка на металургійних підприємствах [1]

Крім цього, можна відмітити спосіб переробки свинцево-цинкових відходів, що мають у своєму складі цинк, олово, мідь, плавленням їх із вуглецевим відновником у присутності йонів лужних та лужно-земельних металів при температурі 880-1160 °С протягом 2-4 годин [3]; спосіб переробки відпрацьованих розчинів, що містять йони важких металів алюмінію(III), олова(II), свинцю(II), нікелю(II), міді(II), цинку, кобальту(II) та бісмуту(III) їх обробкою відходами металообробки, що містять у своєму складі фосфат-аніони, до утворення відповідних осадів [4]; спосіб утилізації і переробки гальваноосадів, що містять йони хрому(III), заліза(III), цинку, міді(II), олова(II) і свинцю(II) шляхом їх сумісного сульфідно-відновлювального сплавлення із первинною сировиною кольорових металів пірометалургійних виробництв [5]; спосіб комплексної переробки відпрацьованих розчинів гальванічних виробництв, що містять йони хрому(III), нікелю(II) і міді(II) шляхом їх нейтралізації до утворення гідроксидної форми, прожарювання при температурі не менше 900 °С до утворення відповідних осадів металів [6]; спосіб стабілізації суспензії гальванічних шламів шляхом їх феритизації ( $M_n\text{Fe}_{3-4}\text{O}_4$ ), що містять йони хрому(III), міді(II), нікелю(II), цинку, заліза(III), свинцю(II), кадмію(II) лужним реагентом (рН = 9-10) та обігрівом реакційної маси з інтервалом 3-4град/хвилину до 70-80 °С [7]; спосіб отримання неорганічного

пігменту зі шламів гальванічних виробництв, що містять гідроксиди та солі хрому(III), міді(II), нікелю(II), алюмінію(III), цинку, кальцію, кадмію(II), заліза(III), шляхом їх термічного прожарювання при 120-800 °С протягом 10-80 хвилин та подальшого подрібнення [8]; спосіб очищення стічних вод гальванічного виробництва від йонів нікелю(II) шляхом їх обробки лужним розчином диметилглюксиму при pH = 8-9, додаванні перфторованого спирту та кінцевого виділення спиртової фази диметилглюксимату нікелю(II) [9]; спосіб вилучення кольорових металів із розчинів, що містять йони нікелю(II), хрому(III), кадмію (II), цинку, міді(II), заліза(III), шляхом їх реагентної обробки сульфатами або фосфатами лужноземельних металів до утворення відповідних осадів [10]; спосіб утилізації кислого відпрацьованого розчину гальванічних виробництв, що містить йони важких та кольорових металів, шляхом їх обробки відпрацьованими лужними розчинами до pH = 6,5-8,0. При цьому за рахунок наявності у складі лужних розчинів фосфат-йонів утворюються нерозчинні фосфати металів, які потім фільтрують, висушують, подрібнюють та використовують як пігментну пасту [11].

Для розглянутих вище робіт є характерним ряд особливостей [1-11]:

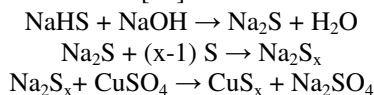
- наведені способи утилізації та виділення важких та кольорових металів належать до реагентних методів, тобто їх виділення можливе лише завдяки їх взаємодії з іншими хімічними реагентами. При цьому, як правило, утворюються нерозчинні сульфідні  $M_2S_n$  [1, 2], фосфати [4, 10, 11], гідроксиди [5, 6, 8], глюксимати [9] або ферити загальної формули  $M_nFe_{3-4}O_4$  [7]. У випадку сульфідів та гідроксидів термічна їх обробка призводить до утворення суміші оксидів загальної формули  $M_2O_n$ , які в свою чергу можуть бути використані як пігментні пасти, або як металургійна сировина;

- у ряді випадків пропонується комплексна утилізація важких та кольорових металів, як відходів гальванічних виробництв, та відпрацьованих розчинів нафтохімічних виробництв [2], відпрацьованих лужних розчинів, що містять у своєму складі фосфат-йони [1] тощо. Такий напрямок реагентної утилізації екологічно небезпечних технічних речовин, на нашу думку, є найбільш перспективним, як з технічної, так і з економічної точки зору.

Нами пізніше із врахуванням вище зазначених особливостей реагентної переробки відходів промислових виробництв, були проведені дослідження, що включали:

- очищення стічних вод гальванічних виробництв від йонів металів (M:  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ) фосфат  $PO_4^{3-}$  та амоній  $NH_4^+$ -іонів при їх сумісній присутності з утворенням важкорозчинних подвійних амонійфосфатних солей  $NH_4MPO_4$ . Останні можуть бути ефективно використані, як мікродобрива у складі комбінованих азотно-фосфатних добрив [12];

- утилізацію відпрацьованих сульфідно-лужних розчинів очищення сирової нафти від сульфурвмісних сполук шляхом їх реагентної взаємодії за загальною схемою [13]:



Полісульфід міді  $CuS_x$ , що при цьому утворюється, використовували як високотемпературне консистентне мастило у високонавантажених парах тертя.

На рис. 2 нами запропонована принципова схема утилізації відпрацьованих сульфідно-лужних розчинів та промислових вод гальванічних виробництв на прикладі утворення полісульфіду міді (II). Сульфід натрію, що утворюється, згідно із наведеною принциповою схемою, може бути використаний як хімічний реактив ( $Na_2S \cdot 9H_2O$ ) або у вигляді відпрацьованого лужного розчину для отримання сульфід міді (II).

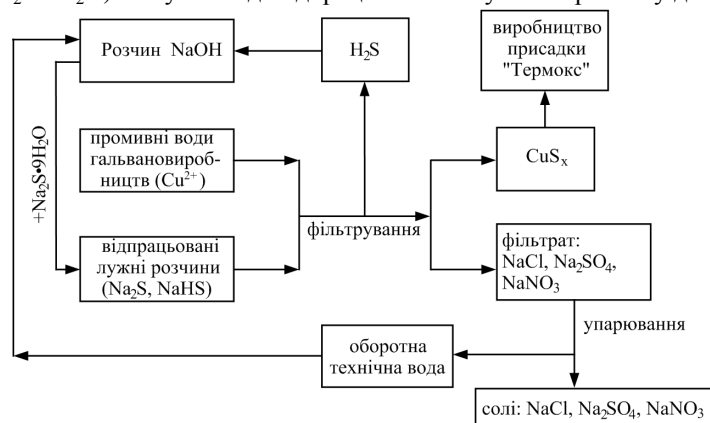


Рис.2. Принципова схема сумісної утилізації відпрацьованих лужно-сульфідних розчинів та промивних вод гальванічних виробництв

Досліджена та запропонована комбінована технологія утилізації сульфідних розчинів забезпечує повне вилучення високотоксичних сірковмісних сполук і може бути застосована на різних підприємствах України, які використовують лужне очищення від сірководню та інших сірковмісних сполук. При цьому другим компонентом утилізації є промивні води гальванічних виробництв.

Сульфід міді (II) виділяють фільтруванням та після висушування перетворюють на полісульфід міді  $CuS_x$ . Останні використовували як спеціальну високонавантажувальну та високотемпературну присадку на прокатних станах металургійних виробництв України (ВАТ «Інтерпайп Нижньодніпровський трубопрокатний завод»). Фільтрат – технічний розсіл із різним вмістом хлориду, нітрату або сульфату натрію випарюють. При цьому воду охолоджують та подають у оборотний технічний цикл, а суміш солей утилізують традиційним способом.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Парецкий В. М., Тарасов А. В. Перспективы развития автогенных технологий переработки сульфидного сырья // Цветные металлы. – 1996. – № 4. – с. 36 – 39.
2. Патент РФ 2033972 С22 В 7/00. Способ очистки сточных вод гальванического производства от ионов тяжелых металлов / Борбат В. Ф., Мухин В. А., Адеева Л. Н., Новикова И. М., Шаркова Г. И. Заявл. 23.07.1992.
3. Патент РФ 2130501 С 22 В 7/00. Способ переработки свинцово-цинковых отходов, содержащих олово и медь / Казанцев Г. Ф., Барбин Н. М., Моисеев Г. К., Ватолин Н. А. Заявка №97121998/02. Заявл. 17.12.1997 Оpubл. 20.05.1999.
4. Патент РФ 2110487 С 02 F 1/62, С 09 С 1/62, С 01 В 25/37. Способ переработки отработанного раствора, содержащего ионы тяжелых цветных металлов или их сплавов / Рослякова Н. Г., Конорев Б. П. Заявка №96120041/25. Заявл. 25.09.1996. Оpubл. 0.05.1998
5. Патент РФ 2070591 С 22 В 7/00. Способ утилизации и переработки гольваноосадков / Шин Н. С., Рыльников А. К., Чумарёв В. М., Гуляева Р. И., Ржевская А. П., Ранский О. Б., Сорокин А. А. Заявка №93040944/02. Заявл. 12.08.1993. Оpubл. 20.12.1996
6. Патент РФ 2179534 С 02 F 1/62, С 02 F 1/66. Способ комплексной переработки отработанных растворов гальванического производства / Родникова Т. В., Попов А. А. Заявка №99120258/12. Заявл. 23.09.1999 Оpubл. 20.02.2002.
7. Патент РФ 2116978 С 02 F 11/00. Способ стабилизации суспензий гальванических шламов путем ферритизации / Заявитель: Ульяновский государственный технический университет. Заявка №96103847/25 Заявл. 27.02.1996; Оpubл. 10.08.1998.
8. Патент РФ 2113448 С 09 С 1/00. Способ получения неорганического пигмента / Чернушкин А. Н. Заявка №95119015/25. Заявл. 09.11.1995; Оpubл. 20.06.1998.
9. Патент РФ 2010012 С 02 F 1/26. Способ очистки сточных вод от никеля / Бушковский А. Л., Кармадонов Л. Н., Бордунов В. В. Заявка № 5005020/26 Заявл. 10.09.1991; Оpubл. 30.03.1994.
10. Патент РФ 2039099 С 22 В 3/44, С 22 В 23:00, С 22 В 34:32. Способ извлечения цветных металлов из растворов / Костылев Д. С., Рыбаков Ю. К., Нестерова Л. И. Заявка №92009651/02; Заявл. 04.12.1992; Оpubл. 09.07.1995.
11. Патент РФ 2069240 С 25 D 21/16. Способ утилизации кислого отработанного раствора гальванического производства / Рослякова Н. Г., Росляков Р. О. Заявка №5039015/26. Заявл. 20.04.1992; Оpubл. 20.11.1996.
12. Патент Україна 56618 С 02 F 1/62. Спосіб очищення промислових стічних вод / Ранський А. П., Плаксієнко І. Л., Шрам В. П., Шейбітченко Л. Н., Гайдідей О. В. Заявка №2002086403; Заявл. 01.08.2002; Оpubл. 15.05.2003, Бюл. №5, 2003р.
13. Патент Україна 34806 В 09 В 3/00. Спосіб переробки високотоксичних речовин / Ранський А. П., Панасюк О. Г., Ткачук М. Ф., Побірченко О. В., Бойко С. Р., Шейбітченко Л. Н., Геріна Л. С. Заявка №99073883; Заявл. 08.07.1999; Оpubл. 15.03.2001, Бюл. №2, 2001 р.

УДК 504.53

**Євсєєва М. В., Звездецька Н. С., Панченко Т. І. (Україна, Вінниця)****ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА ҐРУНТІВ ПРИДОРОЖНЬОЇ ЗОНИ ЗА ВМІСТОМ СПОЛУК СВИНЦЮ**

В сучасних умовах зберегти ґрунт в первісному стані практично неможливо, так як вся поверхня земної кулі постійно зазнає як природного так і антропогенного впливу. Антропогенний вплив викликає деградацію ґрунтів, призводить до пониження продуктивності сільськогосподарських угідь і забруднення вирощуваної продукції. Однією з головних проблем ґрунтового покриву є його забрудненість хімічними речовинами, особливо сполуками важких металів, вміст яких перевищує гранично допустиму концентрацію.

Надлишкова кількість важких металів у ґрунтах – це дуже небезпечний екологічний фактор, дія якого посилюється через проникнення сполук важких металів в ґрунтові води, накопичення в організмах рослин, негативний вплив на ґрунтові організми та вирощування екологічно небезпечної продукції [1].

Тривале використання тетраетилсвинцю для підвищення октанового числа автомобільного пального привело до значного накопичення сполук свинцю в ґрунтах, що прилягають до основних автошляхів Вінницької області. З 2002 року використання тетраетилсвинцю для підвищення октанового числа автомобільного пального заборонено, проте, відмова від нього та перехід до нових технологій значно підвищують собівартість палива. Це матеріально не вигідно і тому до основної маси бензинів продовжували ще тривалий час додавати присадки тетраетилсвинцю, незважаючи на негативні наслідки.

Через територію Вінницької області проходить багато важливих та транспортнонасичених автомагістралей, тому дослідження екологічного стану ґрунтів придорожньої зони є актуальним та необхідним в наш час.

Для обстеження стану ґрунтів придорожньої зони було вибрано дванадцять автомагістралей Вінницької області, що характеризуються найбільшою щільністю руху транспортних засобів. З літератури [1] відомо, що найбільшого забруднення зазнають прилеглі до автостради смуги шириною 10 – 15 м, тому для проведення експериментального визначення валового вмісту свинцю в ґрунтах придорожньої зони відбирали зразки ґрунту на відстані до 5 м та від 5 м до 10 м від автомагістралей.