

1. Перекупко Т.В., Кропивницька Л.М. Вплив температури та тривалості процесу на показники екстрагування хлориду натрію з галіто-лангбейнітового залишку калійних виробництв // Вісн. ДУ “Львівська політехніка”. – 2000. – № 395. – С. 14–16.
2. Перекупко Т.В., Кропивницька Л.М., Максимович І.Є., Блажівський К.І. К вопросу выбора экстрагента для извлечения хлорида натрия из галито-лангбейнитового отхода калийных производств Прикарпаття // Материали Междунар. науч.-техн. конф. “Ресурсо- и энергосберегающие технологии в хим. пром. и производстве строит. материалов”. – Минск, 2000. – С. 12–14.
3. Перекупко Т.В., Кропивницька Л.М., Максимович І.Є., Блажівський К.І. Кінетика розчинення галіто-лангбейнітового залишку калійних виробництв Прикарпаття у водному розчині хлориду моноетаноламонію // Сб. науч. трудов Междунар. науч.-техн. конф. “Современные проблемы хим. технологии неорг. в-в”: В 2 т. Т.2. – Одесса, 2001. – С. 159–161.
4. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии / Пер. с англ. – М., 1979. – С. 398–399.
5. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. проф. Ю.Ю. Лурье. – М., 1973. – С. 70–73, 150–151, 186.
6. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М., 1984. – С. 118–119.
7. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. – М., 1975. – С. 41–42.
8. Астрелін І.М., Запольський А.К., Супрунчук В.І., Прокоф'єва Г.М. Теорія процесів виробництв неорганічних речовин. – К., 1992. – С. 255–259.

УДК 661: 658.567.1

**О.Г. Курилець, О.В. Мартинець**

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімії та технології неорганічних речовин

## АНАЛІЗ ТА КЛАСИФІКАЦІЯ ЦИНКОВМІСНОЇ ТЕХНОГЕННОЇ СИРОВИНИ

© Курилець О.Г., Мартинець О.В., 2002

**Наведені результати теоретичних досліджень джерел утворення цинковмісних викидів, проведено їх класифікацію.**

**The results of theoretical investigation and classification of zinc-contents wastes formation processes.**

Цинк та його сполуки знаходять широке використання в різних галузях промисловості та сільському господарстві. Проте обмеженість сировинної бази України, труднощі відомих технологій одержання цинку та його висока вартість стримують виробництво цинковмісних сполук, а існуюча потреба в них покривається за рахунок імпорту. В цьому аспекті перспективним є використання як техногенної сировини для одержання цинку цинковмісних відходів різних галузей. Значне розмаїття джерел їх одержання, різний фізичний стан, склад, вміст цинку вносить певний хаос при виборі першочергового предмету досліджень. Тому виникла необхідність класифікації цинковмісних відпрацьованих викидів та аналізу можливих методів утилізації.

На наш погляд, найбільш доцільним є попередній поділ всіх відходів, що містять у своєму складі цинк, за агрегатним станом на рідкі, тверді і шлами. Шлами займають

проміжну позицію між рідкими та твердими викидами і утворюються при очищенні від іонів цинку стічних вод.

До твердих відходів можна віднести: пил, сплави металів та відпрацьовані каталітичні маси.

Висококонцентрований цинковий пил утворюється у доменних та сталеплавильних печах, оскільки під час виплавлення часто використовується цинковмісний лом. Возгони цинку, які виносяться відхідними газами, уловлюються в рукавних фільтрах. Вміст цинку в пилі досить високий і може коливатися в межах від 46 до 72 мас. %. Окрім цинку, до складу входять такі компоненти, як мідь, свинець, залізо, сажа тощо. Авторами [1] пропонується проводити утилізацію цинку методом піроселекції з отриманням цинкових біліл. При значному вмісті у сировині міді пил зручно переробляти на цинковий та мідний купорос [2].

Іншою цинковмісною сировиною, яка становить значний інтерес, є тверді викиди у вигляді сплавів. Існують декілька джерел надходжень таких викидів, а саме: викиди виробництв латуні, бронзи, переробка цинковмісного лому. Так, наприклад, при виробництві латуні близько 5 мас. % металу втрачається у вигляді оксидних зйомів з поверхні розтопу. Вміст металів у цих відходах становить більше ніж 85 мас. % (здебільшого сплави міді і цинку, а також цинку оксид). Вилучення оксиду цинку зручно проводити вилуговуванням концентрованими кислотами з отриманням солей у розчині, а відмиті метали повертаються у основне виробництво. Ефективність даного способу досить висока, ступінь вилучення оксиду цинку становить 95–99 % [3].

Цинк, вилучений зі старого лому, здебільшого при утилізації друкарських форм, латуні, бронзи, деталей автомобілів, становить приблизно 5 % від загальної кількості, що використовується взагалі. Утилізацію пропонується проводити декількома шляхами залежно від подальшого застосування отриманого продукту. Для одержання цинку як товарного продукту сплави переплавляють і піддають дистиляції. Сплави на основі міді зручно після переплавки скеровувати у виробництво латуні або бронзи [3].

До твердих цинковмісних відходів кольорової металургії слід віднести клінкер цинкових заводів і шлакові відвали виробництва міді. Вміст цинку в цих викидах коливається 1–4 мас. %. До складу клінкеру входить також мідь (1,88 мас. %) та залізо (29,55 мас. %). Переробку цих відходів автори [4, 5] пропонують проводити пірометалургійним методом.

У промисловості для гідрування сірковмісних сполук використовуються цинковмісні каталізатори. Під час роботи їх активність зменшується і вони потребують регенерації або, коли це неможливо, – утилізації. Враховуючи те, що вміст цинку (у вигляді сполуки  $ZnO$  та  $ZnCrO_4$ ) у відпрацьованій масі досить високий і становить близько 49 мас. %, можна вважати її висококонцентрованою техногенною сировиною для одержання цинку та його сполук [6]. Регенерацію проводять переважно прокалюванням каталітичної маси. При цьому відбувається випалювання вуглецю. Утилізацію проводять вилуговуванням кислотами або лугами. Проте реально переробку каталітичних цинковмісних мас практично не проводять.

Огляд твердих цинковмісних відходів і можливих шляхів їх утилізації виявив, що це здебільшого висококонцентрована за цинком вторинна сировина, яка активно використовується в промисловості для отримання цинку та цинковмісних сполук.

Рідкі відпрацьовані цинковмісні розчини, які потребують утилізації в значних кількостях утворюються на електрохімічних виробництвах, які спеціалізуються на цинкуванні. Переробка розчинів хімічними методами є малоприматною, оскільки, крім цинку (концентрація  $Zn = 40$  г/л), розчин містить інші метали ( $Mg = 15$  г/л,  $Fe+Cu+Ni+Co+Mn = 2$  г/л), тому

паралельно буде проходити співосадження, що не є бажаним при отриманні цільового продукту. Авторами [3] запропоновано проводити виділення цинку у вигляді комплексної сполуки при додаванні галогенідів лужних металів (переважно натрію хлориду). Дана технологія дозволяє практично повністю вилучати цинк з відпрацьованих розчинів, проте у розчині не повинні міститися інші метали, які здатні також утворювати комплекс.

Рідкі та шламоподібні викиди є частково взаємопов'язані між собою, оскільки метали, які знаходяться в стічних водах, утилізуються переважно реагентними (хімічними) методами з утворенням важкорозчинних сполук. Залежно від властивостей осаду та його здатності відділятися від рідкої фази одержуються або тверді, або шламоподібні маси.

Окремою групою відходів, які представляють для нас найбільшу цікавість, є шлами. Вони є в'язкими, аморфними чи тягучими масами із вмістом рідкої фази близько 20–97 %. Через складність хімічного складу громіздкість апаратурного обладнання при утилізації в промисловості досить часто ці викиди не утилізують, а зберігають у шламонакопичувачах.

Основними джерелами надходження шламів є: процеси гальванопокриття, виробництва барвників та синтези деяких речовин (*n*-бутиланіліну та натрію гідросульфїту), а також виробництва штучних волокон.

Розвиток електрохімічних виробництв пов'язаний із утворенням металовмісних шламів. Зростаючі потреби у корозійному захисті металів роблять цю галузь хімії широко використованою. При нанесенні покриття утворюються металовмісні стоки, очищення яких приводить до утворення шламів такого складу, мас. %: Zn 6,6; Fe 15,4; Cu 1,8; Ni 2,4; Cr 4,4 [3].

Відходами виробництва барвника тіо-індіго-червоного-коричневого Ж є шлами, які містять карбонат цинку у своєму складі. На 1 т основного продукту утворюється близько 7 т цинку карбонату. Окрім ZnCO<sub>3</sub>, до складу шламу входить 12–15 % органічних домішок [7].

В шламах, утворених у виробництві натрію гідросульфїту, цинк знаходиться у сполуці ZnCO<sub>3</sub>. Вихід цинку карбонату на 1 т основного продукту становить 2,25 т. Хімічний склад даного шламу такий, мас. %: 37 Zn; 0,059 Cd; 4,35 S<sub>заг.</sub>; 0,001 галогенів; 25,5 суми лугів; 10,1 відновників та 9,8 H<sub>2</sub>O [7].

Цинку гідроксокарбонати у шламах утворюються при очищенні стічних вод виробництва *n*-бутиланіліну (ПНБА) реагентним (содовим) методом. Склад утворених шламів, мас. %: Zn<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 38,7–57,6; органічних речовин – 8,7–0,9; води – 29,0–38,7 [8].

У шламонакопичувачах виробництв віскозних волокон знаходиться більше ніж 1,5 млн. т цинковмісного шламу. Він одержується в результаті нейтралізації стічних вод вапняковим чи содовим методом. Вміст цинку у сухому шламі становить від 5 до 30 мас. % Крім основного продукту, в цих шламах є значна кількість органічної фази – до 60 %, та інших домішок (Fe, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> тощо). Вологовміст цього відходу становить 80–90 % [9, 10].

Згідно з літературними даними переробку цинковмісних шламів можна проводити такими методами: гідрометалургічним, вельцеванням та вилуговуванням за допомогою різних реагентів. Проте проведений аналіз цих методів, а саме, ефективність застосування їх у промисловості, виявив, що, незважаючи на різноманітність способів переробки шламів, сьогодні це питання не вирішене. Це зумовлено передусім складним хімічним складом шламів [11].

Як видно з проведеного аналізу техногенної сировини та можливих методів її переробки, використання шламів як вторинної сировини практично не проводиться. Скупчення цих викидів у великих кількостях становлять екологічну небезпечку довкіллю, займають значну площу орних земель і, окрім того, виводять із вжитку значну кількість цінної сировини (цинк). Тому першочергово дослідження слід спрямовувати на розроблення нових ефективних методів, які давали би змогу вилучати цинк з відпрацьованих шламів.

1. Мазаник В.Н., Ермаков В.И., Гапина Г.Г. и др. Получение сухих цинковых белил при переработке вторичного медно-цинкового сырья // Цветные металлы. – 1977. – № 5. – С. 20–22.
2. Халемский А.М., Горячун Б.А., Паюсов С.А. Комплексная переработка медноцинковых отходов цветной металлообработки на товарные продукты // Хим. пром. – 1992. – № 2. – С. 38–40.
3. Ситтинг С. Извлечение металлов из отходов: Пер. с англ. – М., 1985. – 408 с.
4. Испытание процессов бактериально-химического выщелачивания клинкера цинковых заводов // Цветные металлы. – 1993. – № 11. – С. 26–28.
5. Брюквин В.А., Леоньев В.Г. Эффективная пирометаллургическая технология извлечения цинка из отвалов производства меди // Цветные металлы. – 1993. – № 10. – С. 25–28.
6. Технология катализаторов / Под ред. И.П. Мухленова. – М., 1989. – 325 с.
7. Ясонов В.И., Огородничук В.И., Сланов А.С. и др. О переработке вторичных цинксодержащих материалов // Цветные металлы. – 1978. – № 8. – С. 25–26.
8. Перков А.Н., Гайдученя Г.М., Шлома Э.Н. и др. Переработка цинксодержащих отходов производства *n*-*n*-бутиланилина // Экотехн. и ресурсосб. – 1992. – № 6. – 3 с.
9. Шимко И.Г., Талалин В.И., Шматова В.В. и др. Пререработка цинксодержащих шламов предприятий вискозных волокон // Хим. Волокна. – 1984. – № 1. – С. 48–50.
10. Артеменко С.Е., Овчинникова Г.П. Экологические проблемы производств химических волокон. – Саратов., 1991.
11. Яворський В.Т., Курилець О.Г., Мартинець О.В. Шляхи підвищення екологічності та економічності технології хімічних волокон // Экотехн. и ресурсосб. – 2001. – № 4.

УДК 620.198

**І.П. Мерцало, В.Т. Яворський**

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

## **ВПЛИВ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН НА ВЛАСТИВОСТІ АНОДНИХ ПОКРИТТІВ**

© Мерцало І.П., Яворський В.Т., 2002

**Досліджено вплив природи і концентрації ПАР на якість анодних покриттів, сформованих на сплаві алюмінію АМГ-3.**

**The influence of nature and concentration of surfactants on quality of anode coatings on surface of aluminium alloy АМГ-3 was investigated.**

### **Вступ**

Поверхнево-активні речовини (ПАР) як добавки до електролітів формування гальванічних металевих покриттів впливають на їх структуру і властивості [1, 2]. Відома також їх вирівнююча дія на поверхню металу при розмірному анодному травленні металів [3]. Дані ж впливу ПАР на анодне окиснення різних сплавів алюмінію недостатні і неоднозначні [4].

Нами подані результати дослідження впливу поверхнево-активних органічних речовин на властивості анодно-оксидних покриттів, сформованих на сплаві алюмінію в доіскровому (сульфатно-оксалатний електроліт) та іскровому (лужний електроліт) режимах.