

УДК 661.097.3

**В.Т. Яворський, А.В. Слюзар, Я.А. Калимон, Г.І. Зозуля**  
 Національний університет "Львівська політехніка",  
 кафедра хімії і технології неорганічних речовин

## **ПРО МОЖЛИВІСТЬ ВИЛУЧЕННЯ ЦІННИХ КОМПОНЕНТІВ З ШЛАМІВ ВІДСТІЙНИКА ГІПОХЛОРИТНИХ СТОКІВ**

© Яворський В.Т., Слюзар А.В., Калимон Я.А., Зозуля Г.І., 2002

**Наведено описання шламагромаджувача розкладених гіпохлоритних стоків, відібрано проби шламу і проведено їх аналіз для оцінки запасу сполук нікелю і міді. Результати аналізів дозволили окреслити шляхи переробки цих шламів.**

**It is described the sludge collector of the decomposed hypochlorite drains, it took out the sample of slime and it is carried out their analysis for evaluating the reserve of the copper and nickel compounds. The results of analyses made it possible to describe the ways of processing these slimes.**

Основним джерелом гіпохлоритних стоків на ЗАТ "ЛУКОР" (ВАТ "Оріана") є виробництва, в яких одержують або застосовують хлор (виробництва хлору і каустичної соди, вінілхлориду тощо). Гіпохлоритні стоки утворюються в результаті очищення вентиляційних газів (повітря) розчинами каустичної соди або вапняного молока, а також під час змивання підлог у виробничих приміщеннях.

Розчини гіпохлоритів є сильними окисниками, тому, звичайно, їх не можна скидати у відкриті водойми, і виникає необхідність у їх переробленні (знешкодженні).

Для знешкодження гіпохлоритів на підприємстві проводять їх каталітичний розклад з одержанням хлоридів та кисню, який проходить так:



Каталізаторами даного процесу є сульфати нікелю і міді, які в лужному розчині переходять у гідроксиди:



Одержану суспензію гідроксидів міді і нікелю періодично зливають у шламагромаджувач. Частина освітленого розчину (РН=13-14) постійно відкачують для нейтралізації кислих стоків підприємства. У шламагромаджувач попадають дощові і талі води, наносяться пісок, глина тощо. Отже, осад шламагромаджувача забруднений різними домішками.

Відстійник шламу розкладених гіпохлоритних стоків – відкритий басейн зовнішніми розмірами 210×160 м. Площа дзеркала шламу ≈30000 м<sup>2</sup>.

Основними складностями відбору проб з відстійника були:

- а) велика площа відстійника;
- б) неможливість пересування по поверхні;
- в) багаторічність накопичування (34 роки), а отже, пошаровість відкладення;
- г) небезпечні умови роботи.

На кафедрі ХТНР розроблено методику відбору проб, а також спеціальний розбірний пробовідбірник, які дозволили відібрати проби шламу на певних глибинах і у визначених методикою місцях шламонагромаджувача. Для відбору проб залучався автокран з висувною стрілою 32 м. Аналіз отриманих даних дозволив змодельювати вміст компонентів як по глибині, так і по віддаленості від зливу до основних (центральної) мас і до периферії.

Заміри висоти накопичення шламу в різних частинах нагромаджувача показали, що найбільша висота шламу (2,1 – 2,2 м) у відстійнику біля впускної труби і далі зменшується (1,7 м) до всмоктування. Розрахована середня висота накопичення шламу – 1,9 м.

Результати проведених нами досліджень показали, що осад шламонагромаджувача – в'язка маса жовтувато-бурого кольору. В основному шламонагромаджувач покритий освітленою рідкою фазою (водою). На деяких ділянках, залежно від пори року (велика або мала кількість опадів) і умов експлуатації (інтенсивне або незначне відкачування освітленої фази з шламонагромаджувача), зверху шлам не покритий (“зневоднені ділянки”). В “зневоднених” ділянках (верхньому шарі до 40 см) осад має темний відтінок, а нижче (40 см і до дна) – світлий. Густина осаду коливається від 1,1 до 1,2 г/см<sup>3</sup>. Вміст твердого в шлам у “зневоднених” ділянках є майже вдвічі більший, ніж в основній масі шламу і становить для глибини 0 – 40 см – 40 – 31 % мас. Надалі вміст твердого стабільний до дна (2,2 – 2,4 м) і становить 18 – 22 % (див. таблицю).

Темне забарвлення шламу у верхньому шарі, очевидно, пояснюється домішками, які занесені вітром з сусіднього сховища твердих відходів ТЕЦ.

### Характеристика шламу

Висота, см (від дна)	Густина шламу, г/мл	Вміст твердого у шлам, %
0 – 30	1,13	20,76
30 – 60	1,12	19,06
60-90	1,11	21,72
90 – 140	1,13	18,49
140 – 170	1,15	19,48
170 – 190	1,13/1,20*	19,56/25,06*
190 – 220	1,12/1,23*	20,31/39,41*

*Примітка:* величини показників на “зневоднених” ділянках.

В розрахунку на середню висоту шламу об'єм шламонагромаджувача становить  $30000\text{ м}^2 \times 1,9\text{ м} = 57000\text{ м}^3$ .

Згідно із технологічним режимом знешкодження гіпохлоритних стоків, витрати реагентів на розклад становлять 103,2 г  $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  і 82,5 г  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  на 1 м<sup>3</sup> стоків. За продуктивності очищення 200 м<sup>3</sup>/год розрахункова кількість цінних компонентів (Cu і Ni) у шламах за 34 роки роботи підприємства становить:

**гідроксиду міді** –  $0,0825 \times 97,5 / 249,5 \times 200 \times 34 \times 330 \times 24 = 1736289,4$  кг або **1736,3 т**,

**гідроксиду нікелю** –  $0,1032 \times 92,7 / 280,7 \times 200 \times 34 \times 330 \times 24 = 1835486,2$  кг або **1835,5 т**,

де 97,5, 249,5, 92,7, 280,7 – молярні маси  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  і  $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ , відповідно, кг/кмоль,

200 – продуктивність очищення,  $\text{м}^3/\text{год}$ ,

330 – кількість робочих днів у році,

24 – кількість годин у добі.

Отже, за розрахунками вміст **міді** у шламі становить

$1736,3 \times 1000 \times 63,5 / 97,5 / 57000 \text{ м}^3 = 19,8 \text{ кг/м}^3$  або 1130,8 т або 8,25 % мас. в сух. речовині,

вміст **нікелю** -

$1835,5 \times 1000 \times 58,7 / 92,7 / 57000 \text{ м}^3 = 20,4 \text{ кг/м}^3$  або 1162,3 т або 8,5 % мас. в сухій речовині і, безумовно, становить значний інтерес для їх утилізації.

Хімічний аналіз за розробленими методиками показав, що нікель у вигляді нікелю гідроксиду знаходиться тільки у верхній частині шламонагромаджувача (0 – 40 см) і його вміст зменшується з глибиною від 2,1 до 0,05 % мас. в перерахунку на суху речовину, вміст міді є однаковим за висотою і в середньому становить 3,5 – 4 % (в перерах. на сух. реч.). За висотою співвідношення вмісту сполук нікелю і міді є приблизно однакове для різних точок відбору.

З віддаленістю від зливної труби одержано дещо менші кількості нікелю і міді у шламів. Наприклад, концентрація нікелю у верхньому шарі 0 – 40 см біля зливної труби сягає 3 %, на віддалі 20 м – 2,1 %, 30 м – 1,9 %, а біля всмоктувальної труби освітленого розчину – 1,5 % мас.

Сумарна кількість **міді** в шламонагромаджувачі за даними аналізів становить:

$57000 \text{ м}^3 \times 1,2 \text{ т/м}^3 \times 0,2 \times 0,038 = 520 \text{ т}$ , а **нікелю** -

$57000 \times 1,2 \times 0,2 \times 0,005 = 68 \text{ т}$ ,

де 0,2 – середній вміст твердого в шламів, част. од,

0.38 і 0.005 – середній вміст міді і нікелю, відповідно, в шламів, част.од.

Це за міддю приблизно в 2,2, а за нікелем в 17 разів менше від розрахункових даних.

Така розбіжність вмісту нікелю і міді в шламів, очевидно, пояснюється тим, що величезна кількість різних стоків, яка пройшла через шламонагромаджувач, призвела до вимивання сполук міді і нікелю з шламів. Доказом цього є те, що рідка фаза містить сліди нікелю і міді.

Проведені дослідження показали, що вміст у шламів катіонів  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  та аніонів  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ , а також активного хлору є високим. Наявність органічної фази не виявлена.

Промислове перероблення шламу для утилізації тільки нікелю, на наш погляд, є недоцільним через неможливість відокремлення нікельвмісного верхнього шару до 40 см, крім того, у разі відокремлення виникає трудність відділення нікелю від  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  тощо. Утилізація шламів може становити певний інтерес з погляду промислового вилучення міді.

Для утилізації цінних компонентів з шламів можна застосувати металургійний або хімічний метод.

На нашу думку, доцільнішим буде хімічне перероблення шламу. Металургійний шлях призведе до утворення великої кількості відходів і високих витрат електроенергії. Хімічний шлях, очевидно, полягатиме у:

- видобувані шламу;
- природному висушуванні шламу;
- кислотному вилуговуванні міді і нікелю з одержанням розчинних солей.

Наступні стадії полягатимуть в аміачному, сульфідному або електрохімічному відділенні нікелю і міді від домішок.

Перероблення шламу вирішуватиме також і питання охорони довкілля, оскільки шламонагромаджувач становить екологічну небезпеку внаслідок вимивання сполук нікеля і міді та потрапляння їх у відкриті водойми.

УДК 547.71.07

**М.О. Черній**

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра загальної хімії

## **КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ГІДРОПЕРОКСИДНОГО ЕПОКСИДУВАННЯ ОКТЕНУ-1 В ПРИСУТНОСТІ МоВ**

© Черній М.О., 2002

Досліджено вплив гідропероксиду, олефіну і вмісту каталізатора на швидкість епоксидування октену-1 гідропероксидом третбутилу в присутності МоВ. Показано, що під час реакції під впливом реагентів проходить модифікація поверхні каталізатора. Встановлено, що збільшення концентрації октену-1 зменшує індукційний період і не впливає на швидкість витрати гідропероксиду після нього. Збільшення концентрації гідропероксиду і вмісту каталізатора збільшує швидкість процесу.

**The influence of hydroperoxide and olefin concentrations and catalyst's content on the rate of epoxidation of octene-1 by tert-butyl hydroperoxide in the presence of catalyst MoV have been investigated. It was shown that under the influence of reagents in reaction media the modification of catalyst's surface has been proceeded. It was established that the increasing of octene-1 concentration has been diminished the induction period and has did not influence on the conversion of hydroperoxide after that period. The increasing of hydroperoxide concentration and catalyst's content have been increased the rate of process.**

Епоксидні сполуки є важливим класом реакційноздатних органічних речовин, які широко застосовуються в сучасній хімічній промисловості для одержання цілого ряду цінних кисневмісних продуктів, полімерних і композиційних матеріалів різного призначення, поверхнево-активних речовин і лікарських препаратів. Епоксидний цикл є структурним елементом багатьох біологічно активних речовин, що зумовлює важливість одержання епоксисполук для фармацевтичної промисловості.

Одним з ефективних методів одержання епоксидів є гідропероксидне окиснення ненасичених сполук в присутності каталізаторів. Особливої уваги заслуговують молібденвмісні каталізатори, які значно збільшують вихід епоксиду [1]. В [2 – 5] описані приклади використання як каталізаторів боридів металів побічних груп, які проявляють досить високу активність і селективність. Високу каталітичну активність боридів молібдену в реакції епоксидування автори роботи [5] пояснюють особливостями їхньої кристалічної