

ворін О.В. Пориста структура, склад та залишкова активність спрацьованих каталізаторів парової конверсії метану // *Хімічна промисловість України*. — 2000. — № 5 — С. 41—44.  
 6. Роменський О.В., Попик І.В., Кудрявцева І.С., Павленко О.М. Спосіб добування нікелю з відпрацьованих нікельалюмінієвих каталізаторів // *Хімічна промисловість України*. — 2001. — № 5. — С. 9—11.  
 7. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. — М.: Химия, 1984.  
 8. Позин М.Е. Технология минеральных солей. — Ч. 1. — Л.: Химия, 1970. — 792 с.

УДК 678.028

**З.О. Знак, Л.В. Савчук, М.І. Кебус**  
 Національний університет “Львівська політехніка”,  
 кафедра хімії і технології неорганічних речовин

## **ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ МІДІ (II) ЦЕМЕНТАЦІЄЮ**

© Знак З.О., Савчук Л.В., Кебус М.І., 2003

**Досліджено процес очищення стічних вод від міді (II) методом цементациї з використанням сталєвої стружки як металу-цементатора.**

**Inquired into clearance process of waste waters from copper (II) by cementation method with use of steel shaving as metal-cementator.**

У процесах перероблення вторинної сировини, до складу якої входить мідь та її сполуки (брухт, деталі радіоелектронної апаратури, відпрацьовані каталізатори тощо) утворюються стічні води, що містять іони міді (II). Ураховуючи токсичність іонів міді (II) та можливість втрати такого кольорового металу як мідь, який має дуже широке застосування у найрізноманітніших галузях промисловості, а також керуючись принципами створення маловідходних екологічно чистих технологій, дуже важливим постає питання вилучення міді (II) із стічних вод.

**Постановка проблеми.** Сьогодні існує чимало процесів вилучення із стічних вод міді (II), які є різними за фізико-хімічними основами і мають певні області застосування. Однак специфіка зазначених стічних вод полягає у тому, що вони є низькоконцентрованими за міді (II) іонами, відтак ефективність більшості із відомих методів є невисокою.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій** показав, що одними з найефективніших методів очищення стічних вод від іонів металів є електрохімічні, зокрема, цементация, яка полягає у витісненні металу із розчину його солі електронегативнішим металом [1,2]. Але вилучення міді (II) цим методом переважно проводять для очищення розчинів цинку сульфату, з якого потім електролітично вилучають металевий цинк, а тому як метал-цементатор використовують цинк [3]. Однак для вилучення міді (II) із стічних вод застосування цинку є небажаним, бо його вартість доволі висока, а, крім того, виникає вторинне забруднення води. Нами запропоновано як метал-цементатор використовувати залізо у вигляді відходів металооброблення. Електрохімічний потенціал заліза є більшим, ніж цинку (-0,44 і -0,763 В, відповідно), але воно є у вигляді дешевих відходів (стружка) і, що дуже важливо, іони заліза (II) не є токсичними, до того ж у природних водоймах вони окиснюються киснем повітря до заліза (III), яке утворює нерозчинний заліза (III) гідроксид — відбувається самоочищення водойми.

**Мета роботи.** Встановлення кінетичних параметрів та особливостей цементації міді на сталі залежно від початкової концентрації  $\text{Cu}^{2+}$  у розчині, температури, гідродинамічного режиму, площі та стану поверхні металу-цементатора.

Дослідження проводили у термостатованих реакторах ємнісного (об'ємом  $0,8 \text{ дм}^3$ ) типу з мішалкою з регульованою кількістю обертів. Як метал-цементатор використовували залізні стрижні та відрізки сталеві (Ст. 3, Ст. 10) стружки із однаковими площами поверхонь ( $0,063 \text{ дм}^2$ ). Початковий вміст міді (II) у розчині змінювали у діапазоні  $0,04\text{—}0,08 \text{ моль/дм}^3$ , а температуру — від  $15$  до  $50^\circ \text{C}$ . Концентрацію іонів міді (II) визначали стандартним йодометричним методом із маскуванням іонів заліза (II).

На підставі проведених досліджень було розраховано швидкості цементації та характер катодного осаду залежно від умов здійснення процесу (див. таблицю).

**Залежність початкової швидкості цементації та характеру катодного осаду від умов здійснення цементації за площі металу-цементатора  $0,063 \text{ дм}^2$**

№ з/п	Метал-цементатор	Температура, $^\circ\text{C}$	Швидкість цементації, $\cdot 10^5$ , моль/л·с	Кількість обертів мішалки (Re), об/с (Re)	Характер катодного осаду
1	Залізо (стрижень)	15	0,11	2 (2000)	Компактний, рожевий, добра адгезія
2		20	0,21		Доволі компактний, темно-рожевий адгезія добра
3		30	0,24		Грубодисперсний, темний, адгезія погана
4		50	0,33		Дисперсний, темний, адгезія відсутня
5		20	0,12	4 (5200)	Компактний, рожевий, добра адгезія
6		30	0,34		Доволі компактний, темно-рожевий адгезія погана
7		40	1,4		Лускуватий, темний, адгезія погана
8	Сталь 3 (стружка)	20	0,62		Дисперсний, темний, адгезія відсутня
9		30	1,33		Дисперсний, темний, адгезія відсутня

Отримані результати і, перш за все, характер катодного осаду — міді, пояснюються тим, що під час цементації у відкритій ємності з мішалкою відбувається декілька паралельних та послідовних процесів. Насамперед — виникнення катодних мікроділянок на металі-цементаторі та розвиток процесу контактного витіснення міді, який описується рівнянням



По-друге, відбувається абсорбція кисню розчином, що призводить до наступного, третього, процесу — окиснення заліза (II) до заліза (III).

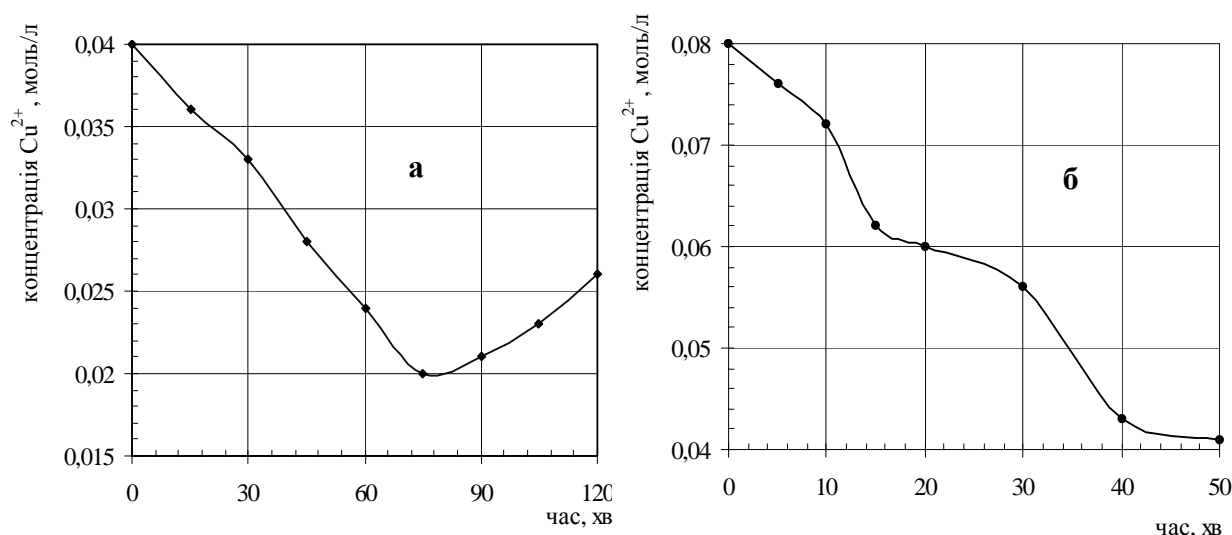
Крім зазначених, у досліджуваній системі можуть відбуватись й процеси за участю контактної осадженої за реакцією (2) міді, але лише у тому випадку, якщо вона відокремиться від металу-цементатора — відбудеться руйнування цементаційного елемента залізо-мідь, відтак остання втратить анодний захист. Це зумовить окиснення вільної міді іонами заліза (III):



Внаслідок чого знову генеруються іони міді (II). Швидкість кожного із зазначених процесів залежить від температури різною мірою, тому що вони відбуваються у певних дифузійно-кінетичних областях. Тому швидкість цементації, яку визначають, є результуючою швидкостей згаданих процесів.

На металі-цементаторі із початково гладкою поверхнею, що характеризується відносною енергетичною рівноцінністю, на усій її площі швидко виникають численні зародки катодних ділянок. Подальший розвиток процесу істотно залежить від температури. За низьких її значень (до 20 °С) утворюється компактний осад, який практично повністю блокує поверхню металу-цементатора. При цьому процес може припинитись, а надалі можливий перебіг зворотного процесу — розчинення контактної осадженої міді за рахунок реакції (2).

Це підтверджується даними досліджень. Наприклад, за температури 15 °С, коли швидкість абсорбції кисню у відкритій системі є високою, а катодний осад сформувався як щільний з доброю адгезією шар міді на поверхні металу-цементатора, тобто зникли електродні ділянки, відбувається розчинення катодної міді (див. рисунок, а).



Кінетика цементації міді (II):

а —  $T = 15 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $C(\text{Cu}^{2+})_o = 0,04 \text{ моль/дм}^3$ ; б —  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $C(\text{Cu}^{2+})_o = 0,08 \text{ моль/дм}^3$

За вищих температур швидкість цементації у певні проміжки часу також зменшується (див. рисунок, б), але потім вона знову зростає внаслідок відділення частини осадженої міді з металу-цементатора. Як видно із рисунка, такі явища є повторюваними у часі — крива зміни концентрації міді (II) у розчині складається з двох дуже схожих ділянок. Підвищення температури процесу призводить, як й слід було очікувати, до закономірного підвищення швидкості цементації внаслідок погіршення адгезії міді й швидкого відновлення анодних ділянок.

При застосуванні як металу-цементатора сталевій стружки швидкість процесу різко зростає, порівняно із цементацією на стрижні, що пояснюється енергетичною нерівноцінністю її поверхні, а відтак локалізованістю катодних й анодних ділянок на ній — блокування поверхні при цьому не відбувається.

**Висновки.** На підставі отриманих результатів запропоновано технологічну схему вилучення міді (II) із стічних вод, яка містить контактне осадження міді на сталевій

стружці, окиснення іонів заліза (II), осадження  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  та електрохімічне перероблення цементної міді у катодну з одержанням товарного продукту.

1. Ситтинг М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов: Справ. изд. / Пер. с англ. под ред. Н.М. Эмануэля. — М.: Металлургия, 1985. — 408 с. 2. Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. — М.: Металлургия, 1993. — 400 с. 3. Боянов Б., Димитров Р., Балабанов Я. Гидрометаллургическая переработка медно-цинкового огарка // Цветные металлы. — 1985. — № 3. — С. 29—30.

УДК 631.857(088.8)

**В.Т. Яворський, Г.І. Зозуля**

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

## **КІНЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ ПРОЦЕСУ ТЕРМОФОСФАТОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ — СУЛЬФАТ К, Na, Ca — ВІДНОВНИК**

© Яворський В.Т., Зозуля Г.І., 2003

**Подано результати кінетичного аналізу термофосфатоутворення в системі  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  — сульфат К, Na, Ca — відновник. Одержані дані мають практичне значення для удосконалення та інтенсифікації досліджуваного процесу.**

**Are represented the results of the kinetic analysis of the process of forming thermo-phosphate in the system  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  — sulfate K, Na, Ca — reducer. Obtained data has practical use for the improvement and intensifications of the process.**

**Постановка проблеми.** З технологічного і економічного погляду перспективним методом використання фосфатних руд України є термовідновне перероблення їх з сульфатами лужних та лужноземельних елементів. Про це також переконливо свідчать результати значного комплексу науково-дослідних робіт, виконаних за останні роки на кафедрі хімії і технології неорганічних речовин Національного університету “Львівська політехніка”.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Досліджено шихти основних типів вітчизняних фосфатних руд (карбонатні, глинисті, піщанисті) з сульфатами натрію, калію, кальцію, розроблено технологічну схему і запропоновано оптимальні технологічні режими процесів термофосфатоутворення [1—3]. Показано, що цим методом можна одержати добрива з вмістом 15—23 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; 5—7 %  $\text{K}_2\text{O}$ ; 5—15 %  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 2—5 %  $\text{MgO}$ , а також відхідні гази з вмістом 3,30—4,35 об. % сірки (IV) оксиду, що зумовлює економічну доцільність їх використання для виробництва сульфатної кислоти або рідкого сірки (IV) оксиду.

**Мета роботи.** Для удосконалення та інтенсифікації термовідновного методу перероблення вітчизняних фосфатних руд провели кінетичний аналіз процесів одержання термофосфатів у системі  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  — сульфат К, Na, Ca — відновник. Такий аналіз буде наступним кроком до більш глибокого розуміння суті процесів, які перебігають в цій складній гетерогенній системі. Нище наведено результати проведених досліджень.