

УДК 502/504:66.0

В.І. Ларін^а, В.В. Даценко^б, Л.М. Єгорова^б

РОЗРОБКА ТА ОПТИМІЗАЦІЯ СТАДІЙ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ ОЧИЩЕННЯ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ТРАВІЛЬНИХ РОЗЧИНІВ ВІД ІОНІВ МІДІ ТА ЦИНКУ

^а Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, м. Харків, Україна^б Харківський національний автомобільно-дорожній університет, м. Харків, Україна

Досліджено процес очищення стічних вод гальванічних виробництв від іонів важких металів. Встановлено можливість очищення гальваностоків від іонів важких металів при проведенні окисного процесу в умовах реакції Фентона із застосуванням залізо(II) сульфату. Визначені та оптимізовані основні стадії процесу очищення сульфатних мідно-цинкових стічних вод від іонів важких металів. Встановлено основні параметри проведення процесу очищення, які обумовлюють неможливість зворотного розчинення одержаного осаду, підвищення ступеня вилучення іонів важких металів до 99,9% і скорочення часу проведення обробки до 25–30 хв. Методом рентгенофазового аналізу визначено хімічний склад малорозчинної сполуки, що утворюється після осадження іонів важких металів розчином NaOH та після його оброблення розчином H₂O₂. У роботі здійснено оцінювання ефективності видалення іонів важких металів із стічних вод у формі гідроксидів. Доведено, що в інтервалі рН 9,0–10,5 спільно осаджуються іони важких металів та спостерігається мінімальна розчинність гідроксидів металів, що утворюються. Розроблено та оптимізовано технологічну схему очищення стічних вод гальванічного виробництва від іонів важких металів. Показано, що розроблений процес очищення сульфатних мідно-цинкових стічних вод дозволяє виконувати глибоке очищення від іонів важких металів та забезпечує часткове повернення реагентів до технологічного процесу гальванічного виробництва.

Ключові слова: гальваносток, очищення, іони міді, іони цинку, реакція Фентона.

DOI: 10.32434/0321-4095-2020-131-4-88-95

Вступ

Очищення стічних вод гальванічного виробництва і скорочення надходження гальванічних відходів у навколишнє природне середовище є важливим завданням промислових підприємств, на яких в технологічному процесі виконується оброблення поверхні металів і нанесення гальванічних покриттів. Найбільш токсичними забруднюючими речовинами гальваностоків є іони важких металів (ВМ) [1,2]. Навіть у разі виконання вимог щодо гранично допустимих концентрацій для водних об'єктів господарсько-питного та культурно-побутового водокористування (ГДК_в) скидання стічних вод викликає незворотні зміни в водоймищах. Присутність і накопичення ВМ у водоймищах обумовлює загибель мікроорганізмів, які здійсню-

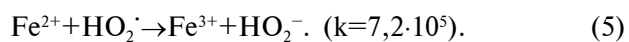
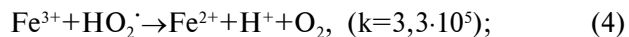
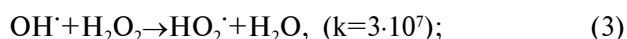
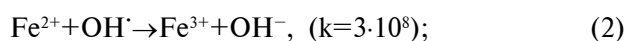
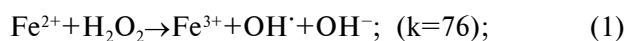
ють природне очищення водоймищ, а потрапляння в питну воду завдає серйозної шкоди здоров'ю населення. Тому, методи вилучення домішок ВМ із стічних вод, які існують на підприємствах, повинні гарантувати високий ступінь очищення, так як мова йде про здоров'я людей, про збереження гідросфери [3].

Вимоги охорони навколишнього середовища для промислових стічних вод жорстко обмежують концентрації забруднювачів у стічних водах, і для вирішення цієї проблеми пропонується безліч методів очищення гальваностоків – хімічні, фізико-хімічні, біологічні та навіть високовартісні електрохімічні. Більшість з них є нерентабельними як з капітальних витрат, так і за експлуатаційними витратами. Традиційні підходи та технічні рішення часто неефективні

для очищення і утилізації стічних вод, що містять ВМ [2,4,5]. Тому розробка замкнених технологічних процесів з регенерацією і глибоким очищенням промислових стічних вод для підприємств машинобудування, металургії та електронної промисловості та інших галузей, що скидають у водоймища стічні води із шкідливими домішками, особливо актуальна і в наш час. Впровадження замкнених технологій при очищенні стічних вод набуває актуальності не тільки як шлях вирішення екологічної проблеми, але частково вирішує проблему ресурсозбереження в зв'язку зі зростаючим дефіцитом природної сировини і постійним зростанням вартості використовуваних у виробництві реагентів.

Порівняльний аналіз існуючих методів очищення промислових стоків, що містять ВМ [1–5] показав, що найбільш ефективним і перспективним методом для цієї мети є реагентний спосіб. Даний процес дозволяє осадити іони металів і відокремити шлам від очищеної води, протікає з високою швидкістю, простий у виконанні, не вимагає складного технологічного обладнання. Застосовувані при цьому хімічні способи очищення стічних вод від іонів ВМ здійснюються шляхом переведення їх в малорозчинні сполуки (гідроксиди, карбонати або сульфідні) при нейтралізації стічних вод за допомогою різних лужних реагентів (кальцій, натрій, магній гідроксидів; кальцій, натрій оксидів, магній карбонатів або сульфідів) [3–5]. Однак, жоден із запропонованих реагентних методів очищення самостійно не забезпечує повною мірою виконання сучасних вимог: очищення до норм ГДК_в, особливо по іонам ВМ; повернення реагентів після регенерації в оборотний цикл; знешкодження і подальша утилізація відходів, що утворюються.

У зв'язку з цим перспективними є окисні методи очищення промислових стоків, засновані на каталітичному розпаді H₂O₂ під дією іонів Fe²⁺ (процес Фентона) [4,6–9]. В системі Фентона H₂O₂ є окисником, а Fe²⁺ виступає як каталізатор. Дія реактиву Фентона починається з взаємодії пероксиду водню з іонами заліза(II) і утворенням гідроксильних радикалів. На даний час загальноприйнято вважається сукупність послідовних стадій [9]:

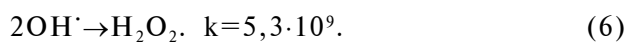


Розкладання H₂O₂ дає реакційно здатні частинки OH[·], а Fe²⁺ сприяє збільшенню швидкості розкладання H₂O₂. Гідроксильні радикали, які утворилися в результаті процесу Фентона, є дуже сильними окисниками. Їх окисний потенціал становить 2,8 В.

Початкове значення рН є одним з визначальних параметрів при оптимізації процесів в системі H₂O₂–Fe²⁺(Fe³⁺). В діапазоні ефективного окиснення переважною формою каталізатора є частинки Fe(OH)⁺ і Fe(OH)²⁺ [7]. Однак, при рН>4 концентрація активної форми каталізатора знижується за рахунок осадження гідроксиду Fe³⁺.

Незважаючи на те, що оптимальними значеннями при обробленні стічних вод, що містять ВМ, є величина рН 3,0, відзначається [9], що початкове значення рН розчину може варіювати в межах 2–11. У всіх випадках досягається однаково високий ступінь очищення, при цьому відбувається підкислення води, яка очищується. Це може бути обумовлено гідролізом іонів Fe³⁺, а також утворенням сполук кислотного характеру в якості продуктів деструкції.

Висока концентрація H₂O₂, відповідно до моделі Уоллінга [9], призводить до зростання внеску реакцій (2), (3) і процесу рекомбінації гідроксильних радикалів:



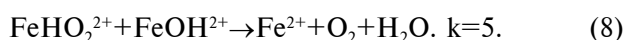
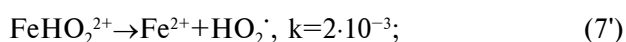
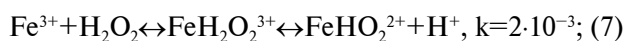
При цьому збільшується вклад процесу каталітичного диспропорціонування H₂O₂ на H₂O і O₂. Однак, зростання ефективності процесу окиснення пероксидом водню не безмежне і триває до певного значення концентрації реагенту. Зниження швидкості реакції [9] при надлишку пероксиду водню пов'язане зі збільшенням частки заліза(III) пероксокомплексів, які не беруть участі в стадіях продовження ланцюга. Оскільки частина H₂O₂ не бере участі в основній реакції, а розкладається з виділенням H₂O і O₂, то це призводить до зменшення стаціонарної концентрації Fe²⁺ і OH[·] і, як наслідок, зниження швидкості розкладання пероксиду водню.

Поетапне введення окисника при очищенні стічних вод у системі H₂O₂–перехідний метал (переважно Fe²⁺ у вигляді сульфату) призводить до максимального витрачання окисника і забезпечує скорочення витрат каталізатора [9,10]. Це

обумовлено тим, що при дробовій подачі окисника знижується внесок реакцій (3), (6) і H_2O_2 буде витрачатися, головним чином, на генерування гідроксильних радикалів при взаємодії з каталізатором в реакції (1).

При обробці стічних вод пероксидом водню, в якості каталізаторів рекомендовано [9,10] використовувати розчинні солі Fe^{2+} , переважно $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. У роботах [9,10] оцінено вплив кількості введеного залізо(II) сульфату на ступінь очищення промислових стоків і встановлено оптимальний діапазон значень показника $k_{\text{ф}}$ ($k_{\text{ф}}$ – відношення мас іонів Fe^{2+} і іонів ВМ, що містяться в шлам), в якому утворюються екологічно безпечні продукти при мінімальних витратах реагенту. Крім того, доведено, що наявність залізо(II) сульфату сприяє зниженню доз пероксиду водню в 5 разів.

Каталітична активність іонів металів в термічних реакціях залежить від ступеня їх окислення, при цьому іони Fe^{2+} є більш активними каталізаторами, ніж Fe^{3+} . За даними досліджень [4,9,10], розкладання пероксиду водню протікає значно повільніше в системі H_2O_2 – Fe^{3+} , ніж в системі H_2O_2 – Fe^{2+} . Початкова швидкість окиснення залежить від вихідної концентрації Fe^{2+} , а загальна швидкість процесу – від здатності проміжних продуктів регенерувати активну форму каталізатора Fe^{2+} , що окиснюється в ході процесу в Fe^{3+} [4,10]. Це пояснюють підвищенням вмісту сполук Fe^{3+} , що беруть участь у стадіях ініціювання (реакції (7)–(8)) при диспропорціонуванні H_2O_2 [9]:



На процеси, що протікають у схемі Фентона, істотну роль можуть надавати аніони [9,10]. Вплив лігандів (L) на ефективність окисної дії реактиву Фентона на пряму залежить від каталітичної активності комплексів Fe^{2+} , що утворюються в реакційному середовищі, з L і механізму диспропорціонування H_2O_2 , що реалізується в цьому випадку [9]. У розчинах з SO_4^{2-} іон Fe^{3+} існує переважно у вигляді комплексів $\text{FeX}^{(3-n)+}$ і $\text{FeX}_2^{(3-2n)+}$, де X – це іони SO_4^{2-} [9]. При цьому, інгібування реакції в присутності електроліту, що містить сульфат-іони, пояснюється зниженням активності іонів заліза(III) при комплексоутворенні.

Мета даного дослідження – дослідити процес очищення стічних вод гальванічних виробництв від іонів ВМ, на підставі якого розробити та оптимізувати технологічну схему очищення. Завдання дослідження: визначити і оптимізувати основні параметри технології очищення стічних вод на модельних гальваностоках, що містять іони ВМ; встановити залежність основних параметрів процесу від складу вихідних розчинів; розробити технологію очищення стічних вод гальванічних виробництв до норм ГДК_в (ГДК_в(Cu, Zn)=1 мг/л; ГДК_в(Fe)=0,3 мг/л).

Методика експерименту

Контроль вмісту іонів ВМ проводили атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі «Сатурн-4» при довжині хвилі для цинку – 219,9 нм, для міді – 344,7 нм; для заліза – 248,3 нм. Ідентифікацію сполук осаду після осадження та обробки його перекисом водню проводили рентгенографічним методом на порошковому дифрактометрі «Siemens D-500» у випромінюванні CuK_α ($\lambda=1,54184 \text{ \AA}$) с графітовим монохроматором на вторинному пучку, геометрія Брега-Брентано. Первинна ідентифікація фаз виконана по картотеці PDF-1, що входить до програмного забезпечення дифрактометра. Кількісний рентгенофазовий аналіз виконано з використанням програми FullProf [11] та літературних даних за структурами кристалічних решіток.

Результати та їх обговорення

У лабораторних умовах при дослідженні процесу очищення стічних вод від іонів ВМ у якості модельних гальваностоків застосовували розчини солей міді і цинк сульфату. Осадження проводили в розчинах з $\text{pH}_{\text{вих}} 4,5$ та вмістом іонів металів, г/л: $C_{\text{Cu}^{2+}}^0 = 52,250$; $C_{\text{Zn}^{2+}}^0 = 59,850$. Вибір модельних розчинів і їх вихідні концентрації обґрунтовано реальним складом стічних вод різних малих підприємств, що використовують процеси обробки α -латуней. Обрання для дослідження іонів металів міді і цинку пов'язано з їх високим ступенем токсичності і значним вмістом у промислових стічних водах [12].

Для очищення обрано реагентний метод, заснований на реакції Фентона – реакції взаємодії пероксиду водню з іонами Fe^{2+} , механізм якої описано реакціями (1)–(8).

Очищення сульфатних мідно-цинкових гальваностоків від іонів важких металів

В основу запропонованого процесу покладено очищення сульфатних мідно-цинкових розчинів, що утворюються після обробки латуні, від іонів ВМ за рахунок забезпечення маловідход-

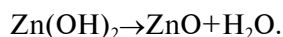
ності і ресурсозбереження запропонованого способу, скорочення стадійності процесу і використання доступних реагентів.

Перед додаванням реагентів при постійному перемішуванні проводять нагрів модельного сульфатного мідно-цинкового розчину. Осадження проводять при температурі 60–70°C і постійному перемішуванні зі швидкістю 300–600 об./хв протягом 15–30 хв. Проведення процесу при температурі вище 70°C веде до збільшення енерговитрат і втрати електроліту при випаровуванні. Зменшення температури нижче 60°C не забезпечує утворення нерозчинного осаду. Перемішування системи інтенсифікує процес і перешкоджає скипанню розчину при введенні реагентів.

Грунтуючись на літературних даних [9,10] після нагрівання до необхідної температури, у розчин додають сіль $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в кількості 0,06–0,08 на одиницю вмісту іонів Cu^{2+} і Zn^{2+} у розчині. Надлишок заліза є небажаним з економічних міркувань, а при менших співвідношеннях не вдається на наступних стадіях досягти більш повного осаження ВМ при мінімальних витратах реагенту. Після розчинення солі $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, в суміш вводять розчин луку.

Була проведена оцінка ефективності видалення іонів ВМ із стічних вод у формі гідроксидів. Автори роботи [4] розрахунковим способом визначили оптимальні значення рН, при яких спостерігається найбільш повне осаження гідроксидів ВМ лугом: для Fe^{3+} – рН 8; для Zn^{2+} і Cu^{2+} – рН 10; для Fe^{2+} – рН 11. З урахуванням цих даних процес осаження ВМ проводили 20–25% розчином натрій гідроксиду до встановлення рН 9–10,5 [4,9,10]. Концентрація розчину NaOH нижче пропонованої веде до збільшення обсягу регенованої суміші, що небажано з економічних міркувань, а її перевищення ускладнює коригування рН і проведення процесу.

Методом рентгенофазового аналізу (рис. 1) встановлено, що отриманий після осаження ВМ розчином NaOH осад представлений в основному сполуками міді та цинку у вигляді $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (57,5%) і ZnO (42,5%). Наявність в осаді ZnO , а не $\text{Zn}(\text{OH})_2$, свідчить про протікання хімічної реакції:



Отже, саме частинки ZnO є кінцевим продуктом реакції взаємодії між $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ і NaOH , а $\text{Zn}(\text{OH})_2$ – це проміжна сполука, яка при нагріванні і певному молярному співвідношенні

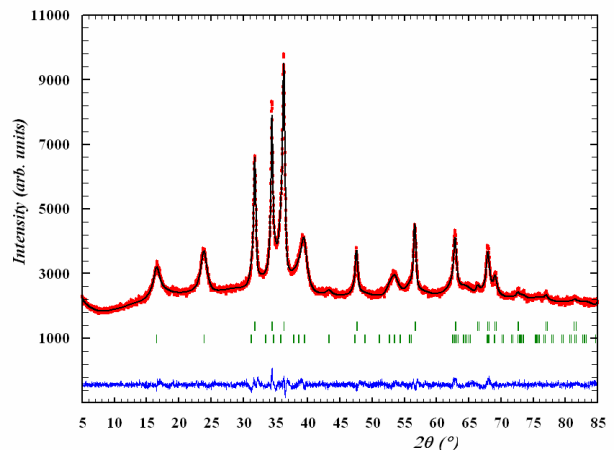


Рис. 1. Дифрактограма осаду після осаження ВМ розчином NaOH (уточнена за методом Рітвельда)

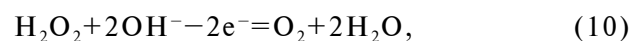
реагентів розкладається [13].

У досліджуваному осаді відсутні частинки заліза, тому що іони $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})$ перебувають у вигляді завислих гідроксидів в елюаті.

Отримані експериментальні дані показали, що при рН 9 залишкова концентрація іонів металів в елюаті після осаження становить, мг/л: $C_{\text{Cu}^{2+}}=0,04$; $C_{\text{Zn}^{2+}}=0,07$; $C_{\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})}=0,17$. При рН 10,5 склад елюату змінюється, мг/л: $C_{\text{Cu}^{2+}}=0,15$; $C_{\text{Zn}^{2+}}=0,12$; $C_{\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})}=0,05$. Як видно, збільшення рН розчину веде до підвищення концентрації іонів Cu^{2+} і Zn^{2+} , однак, вміст $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})$ знижується. Тобто при спільному осаженні металів з певним однаковим рН вдається підвищити індивідуальне осаження одного або декількох металів, проте, досягти їх повного спільного осаження не можливо. Це обумовлено індивідуальними властивостями іонів самих металів і здатністю їх сполук розчинятися в лужному середовищі. Таким чином при вибраному значенні рН 9–10,5 спільно осаджуються іони ВМ та спостерігається мінімальна розчинність гідроксидів металів, що утворюються.

Після визначення складу утвореного осаду при нагріванні 60–70°C і постійному перемішуванні до суміші поступово додають 35%-ний розчин H_2O_2 . Основними технологічними перевагами застосування перекису водню є мимовільне розкладання залишкової кількості H_2O_2 в розчині, стабільність солевмісту стоку, що регенерують, і протікання реакції без утворення токсичних проміжних сполук.

Кисень, що виділяється при розкладанні H_2O_2



окислює гідроокси металів. Коли осад набуває сірого кольору, додавання розчину H_2O_2 припиняють. Суміш витримують при температурі 65–70°C, а після охолодження і відстоювання відокремлюють осад від елюату.

При додаванні розчину H_2O_2 спостерігається зменшення об'єму осаду. Він ущільнюється і має більш кристалічну структуру. У зв'язку з зовнішніми змінами осаду, що відбулися, важливо відрізнити і кількісно визначити утворені в ньому фази. Проведений рентгенофазового аналіз зразка осаду (рис. 2) показав істотні зміни структурних характеристик осаду після оброблення його перексидом водню.

На відмінність у структурах і складах зразків осадів вказує їх відмінність у дифракційних лініях і ширині піків (рис. 1, 2). З даних рис. 2 слід зазначити, що осад після обробки H_2O_2 наданий модифікаціями оксидів цинку (ZnO 49,5%) і міді (CuO 48,7%), а також містить невелику кількість сполуки оксиду заліза (Fe_2O_3 1,85%). Поява частинок Fe_2O_3 в осаді після оброблення його розчином H_2O_2 підтверджує той факт, що гідроксид заліза до обробки перексидом водню у вигляді колоїдних частинок знаходився в елюаті.

Слід зазначити, що утворення оксидів протікає з одночасною зміною рН суміші до значень 6–7, що знижує ефективність осадження ВМ. Зсув рН відбувається завдяки протіканню побічних процесів. Тобто при додаванні перекису водню разом з основною реакцією (9) протікають паралельні реакції (4, 7), а також можливі реакції [4]:

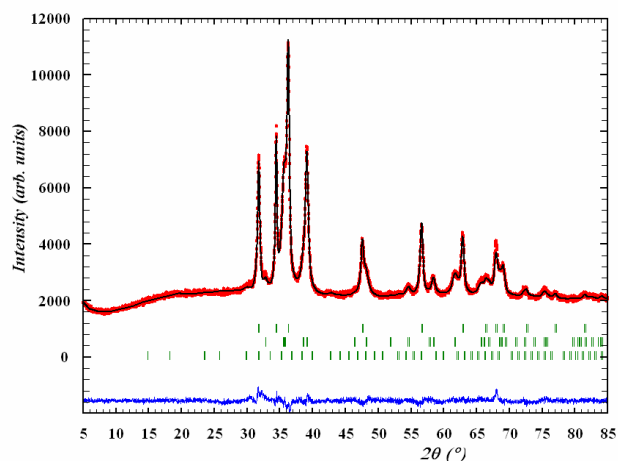
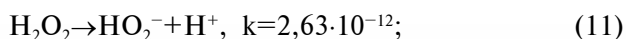
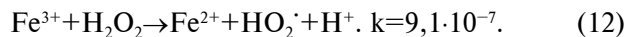


Рис. 2. Дифрактограма осаду після оброблення його розчином H_2O_2 (уточнена за методом Рітвельда)



Перебіг таких процесів зсуває рН розчину в кислу зону, що зменшує ефективність утворення гідроксидів ВМ за реакцією (9). Тому при проведенні процесу осадження необхідний постійний контроль і коригування рН в інтервалі значень 9,0–10,5.

За результатом проведеної роботи встановлено і оптимізовано основні параметри виконання очищення стічних вод від іонів ВМ:

- температура 60–70°C и перемішування зі швидкістю 300–600 об./хв;
- кількість солі $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ складає 0,06–0,08 на одиницю вмісту іонів Cu^{2+} і Zn^{2+} ;
- 20–25% розчин NaOH ;
- 35% розчин H_2O_2 ;
- контроль і коригування рН в інтервалі значень 9,0–10,5.

Сукупність зазначених умов проведення процесу вилучення іонів ВМ запобігає зворотному розчиненню отриманого осаду, дозволяє підвищити ступінь вилучення іонів ВМ до 99,9% і скорочує час проведення обробки до 25–30 хв.

Після осадження ВМ проводять регенерацію луку 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 його коригують кристалічною NaOH до значень, необхідних технологічним регламентом, і повертають в технологічний процес.

На підставі наведених вище експериментальних даних визначено та оптимізовано основні стадії запропонованої технології очищення сульфатних мідно-цинкових стічних вод від іонів ВМ:

- підігрів розчину, що підлягає регенерації, до певної температури;
- додавання водорозчинної солі двовалентного заліза;
- осадження іонів ВМ лугом;
- обробка осаду після оброблення розчином перексиду водню;
- розділення осаду та фільтрату;
- повернення фільтрату в якості лужного реагенту до технологічного процесу.

Розроблений процес очищення сульфатних мідно-цинкових стічних вод дозволяє здійснювати його глибоке очищення від іонів ВМ, здійснювати регенерацію і повернення реагентів до технологічного процесу гальванічного виробництва.

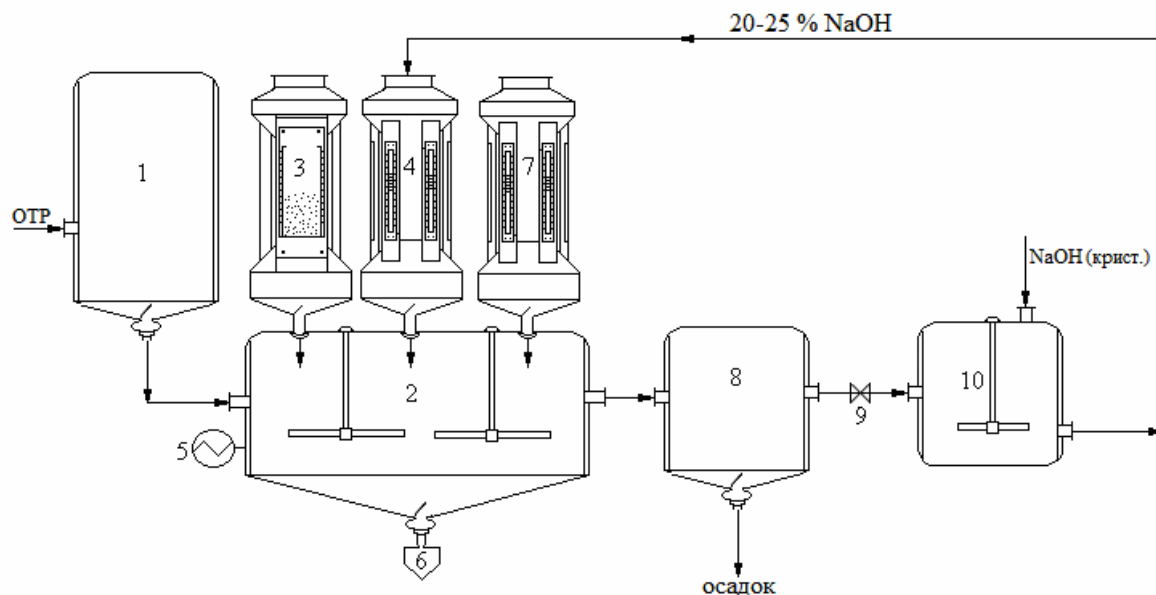


Рис. 3. Схема очищення сульфатних мідно-цинкових стічних вод від іонів важких металів: 1 – ємність з сульфатним мідно-цинковим розчином; 2 – реактор осадження важких металів; 3 – резервуар-мірник для солі двовалентного заліза; 4 – резервуар-мірник для розчину лугу; 5 – терморегулятор; 6 – пробовідбірник; 8 – відстійник-розподільник; 9 – насос; 10 – резервуар корегування концентрації лугу

Схема очищення гальваностоків від іонів важких металів

На підставі здійснених досліджень розроблено технологічну схему очищення стічних вод гальванічного виробництва від іонів важких металів з частковим поверненням реагентів до технологічного процесу (рис. 3).

Після процесу оброблення латуні відпрацьований сульфатний мідно-цинковий електроліт з ємності 1 надходить на першу ступінь очищення в реактор 2 для змішування з водорозчинною сіллю двовалентного заліза. Сіль Fe(II) надходить до реактора 2 з резервуара-мірника 3. На другому ступені осадження ВМ до реактора 2 з резервуара-мірника 4 надходить розчин натрій гідроксиду. Змішування в реакторі 2 проводять при перемішуванні і температурі 60–70°C, яку підтримує терморегулятор 5. Для контролю рН розчину в пробовідбірник 6 з реактора 2 відбирають проби. Обробку осаду після осадження ВМ проводять розчином пероксиду водню, розчин якої подають з резервуара-мірника 7 до реактора 2.

Осад після відстоювання у відстійнику-розподільнику 8, відправляють на утилізацію, а потік фільтрату, що містить натрій гідроксид, відкачують через насос 9 в резервуар 10, де коригують концентрацію отриманого розчин лугу до значень, необхідних технологічним регламентом, і повертають до технологічного процесу.

Таким чином, перевагами очищення відпрацьованих сульфатних мідно-цинкових розчинів від іонів важких металів в порівнянні з процесом хімічного осадження є маловідходність; простота здійснення при високій швидкості хімічних перетворень на стадіях технологічного процесу; повне осадження іонів важких металів з відпрацьованих електролітів; економія енергоресурсів за рахунок скорочення часу технологічного циклу.

Висновки

Визначено і оптимізовано основні стадії процесу очищення сульфатних мідно-цинкових стічних вод.

Встановлено основні параметри проведення процесу очищення сульфатних мідно-цинкових стічних вод від іонів ВМ, дотримання яких запобігає зворотному розчиненню одержаного осаду, дозволяє підвищити ступінь вилучення іонів важких металів до 99,9% і скорочує час здійснення оброблення до 25–30 хв.

Методом рентгенофазового аналізу встановлено і кількісно визначено склад осаду після осадження ВМ розчином NaOH і після його обробки розчином H₂O₂. Встановлено, що вони відрізняються за структурою і складом.

Розроблено технологічну схему глибокого очищення стічних вод гальванічного виробництва від іонів важких металів з частковим поверненням реагентів в оборотний цикл виробництва.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Gupta V.K., Ali I. *Environmental Water*. – Amsterdam: Elsevier, 2013. – 232 p.
2. Renu, Agarwal M., Singh K. Methodologies for removal of heavy metal ions from wastewater: an overview // *Interdisc. Environ. Rev.* – 2017. – Vol.18. – No. 2. – P.124-142.
3. Hassaan M.A., El Nemr A., Madkour F.F. Environmental assessment of heavy metal pollution and human health risk // *Am. J. Water Sci. Eng.* – 2016. – Vol.2. – No. 3. – P.14-19.
4. Gunatilake S.K. Methods of removing heavy metals from industrial wastewater // *J. Multidisc. Eng. Sci. Stud.* – 2015. – Vol.1. – No. 1. – P.12-18.
5. Construction of the algorithm for assessing the environmental safety of galvanic sludges / Datsenko V., Khimenko N., Egorova L., Svishchova Ya., Dubyna O., Budvytska O., Lyubymova N., Pasternak V., Pusik L. // *East. Eur. J. Enterprise Technol.* – 2019. – Vol.6. – No. 10(102). – P.42-48.
6. Желовицкая А.В., Ермолаева Е.А., Дресвянников А.Ф. Окисление органических соединений с помощью гидроксид-радикала, генерируемого в растворах химическим и электрохимическим методами // *Вест. Казанского технол. ун-та.* – 2008. – № 6. – С.211-229.
7. Application of a novel strategy – advanced Fenton-chemical precipitation to the treatment of strong stability chelated heavy metal containing wastewater / Fu F., Xie L., Tang B., Wang Q., Jiang S. // *Chem. Eng. J.* – 2012. – Vol.189. – P.283-287.
8. Oxidative stress in human reproduction / Agarwal A., Sharma R., Gupta S., Harlev A., Ahmad G., du Plessis S.S., Esteves S.C., Wang S.M., Durairajanayagam D. – Springer International Publishing AG. – 2017. – 1-189 p.
9. Климов Е.С., Семенов В.В. Химическая стабилизация гальванических шламов и возможность их использования в процессах очистки сточных вод // *Экологическая химия.* – 2003. – № 12(3). – С.200-207.
10. Окислительная очистка сточных вод производства тринитрорезорцината свинца пероксидом водорода / Шаихиев И.Г., Заинуллин А.М., Шафигуллина Г.М., Гильманов Р.З. // *Вестн. технол. ун-та.* – 2016. – Т.19. – № 12. – С.176-179.
11. Rodriguez-Carvajal J., Roisnel T. FullProf.98 and WinPLOTR: new Windows 95/NT application for diffraction. – Commission for powder diffraction. International Union of Crystallography, 1998.
12. Даценко В.В., Хоботова Э.Б. Санитарно-химическая оценка медно-цинкового гальванического шлама // *Экология и промышл.* – 2016. – № 1. – С.73-76.
13. Zhu Y., Zhou Y. Preparation of pure ZnO nanoparticles by a simple solid-state reaction method // *Appl. Phys. A.* – 2008. – Vol.92. – P.275-278.

Надійшла до редакції 13.04.2020

DEVELOPMENT AND OPTIMIZATION OF TECHNOLOGICAL PROCESS OF PURIFICATION OF SPENT ETCHING SOLUTIONS FROM COPPER AND ZINC IONS

V.I. Larin ^a, V.V. Datsenko ^{b,*}, L.M. Egorova ^b

^a V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

^b Kharkiv National Automobile and Highway University, Kharkiv, Ukraine

* e-mail: dacenkovita14@gmail.com

The removal of some heavy metal ions from wastewaters of electroplating production was studied. It was stated that the purification of electroplating wastewaters from heavy metal ions can be carried out via Fenton reaction by using iron(II) sulfate. The main stages of the process of removal of copper-zinc wastewaters from heavy metal ions have been defined and optimized. The key parameters for conducting the purification have been established which allow impeding the reverse dissolution of the precipitate, increasing the degree of the removal of heavy metal ions (up to 99.9%) and reducing the time required for the treatment (up to 25-30 min). The X-ray diffraction analysis revealed the chemical composition of a poorly soluble compound formed after the precipitation of heavy metal ions (Cu(II) and Zn(II)) by NaOH solution and after its treatment with H₂O₂ solution. The performance evaluation was performed for the removal of heavy metal ions from wastewaters in the form of hydroxides. It was stated that heavy metal ions can jointly precipitate and the minimal solubility of the produced metal hydroxides is observed in the pH range of 9 to 10.5. The flow chart for the removal of heavy metal ions (copper and zinc) from wastewaters of electroplating production has been developed and optimized. The proposed process involves a partial return of the used reagents to the production cycle and ensures a deep purification from copper and zinc ions.

Keywords: galvanic wastewater; purification; copper ion; zinc ion; Fenton reaction.

REFERENCES

1. Gupta V.K., Ali I., *Environmental water: advances in treatment, remediation and recycling*. Elsevier, 2013. 232 p.
2. Renu, Agarwal M., Singh K. Methodologies for removal of heavy metal ions from wastewater: an overview. *Interdisciplinary Environmental Review*, 2017, vol. 18, no. 2, pp. 124-142.
3. Hassaan M.A., El Nemr A., Madkour F.F. Environmental assessment of heavy metal pollution and human health risk. *American Journal of Water Science and Engineering*, 2016, vol. 2, no. 3, pp. 14-19.
4. Gunatilake S.K. Methods of removing heavy metals from industrial wastewater. *Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies*, 2015, vol. 1, no. 1, pp. 12-18.
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, vol. 6, no. 10(102), pp. 42-48.
6. Zhelovitskaya A.V., Ermolayeva E.A., Dresvyannikov A.F. Okislenie organicheskikh soedineniy s pomoshch'yu gidroksid-radikala, generiruemogo v rastvorakh khimicheskim i elektrokhimicheskimi metodami [Oxidation of organic compounds with a hydroxide radical generated in solutions by chemical and electrochemical methods]. *Vestnik Kazanskogo Tekhnologicheskogo Universiteta*, 2008, no. 6, pp. 211-229. (in Russian).

7. Fu F., Xie L., Tang B., Wang Q., Jiang S. Application of a novel strategy – advanced Fenton-chemical precipitation to the treatment of strong stability chelated heavy metal containing wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 2012, vol. 189, pp. 283-287.

8. Agarwal A., Sharma R., Gupta S., Harlev A., Ahmad G., du Plessis S.S., Esteves S.C., Wang S.M., Durairajanayagam D., *Oxidative stress in human reproduction: shedding light on a complicated phenomenon*. Springer International Publishing AG, 2017.

9. Klimov E.S., Semenov V.V. Khimicheskaya stabilizatsiya galvanicheskikh shlamov i vozmozhnost' ikh ispolzovaniya v protsessakh ochistki stochnykh vod [Chemical stabilization of galvanic sludge and the possibility of their use in wastewater treatment processes]. *Ekologicheskaya Kimiya*, 2003, vol. 12, no. 3, pp. 200-207. (in Russian).

10. Shaiykhiev I.G., Zaiynullin A.M., Shafigullina G.M., Gilmanov R.Z. Okislitel'naya ochistka stochnykh vod proizvodstva trinitrorezortsinata svintsa peroksidom vodoroda [Oxidative wastewater treatment of lead trinitroresorcinate production by hydrogen peroxide]. *Vestnik Tekhnologicheskogo Universiteta*, 2016, vol. 19, no. 12, pp. 176-179. (in Russian).

11. Rodriguez-Carvajal J., Roisnel T. *FullProf.98 and WinPLOTR: new Windows 95/NT application for diffraction*. Commission for Powder Diffraction. International Union of Crystallography, 1998, newsletter no. 20.

12. Datsenko V.V., Hobotova E.B. Sanitarno-khimicheskaya otsenka medno-tsinkovogo galvanicheskogo shlama [Sanitary and chemical assessment of copper-zinc galvanic sludge]. *Ekologiya i Promyshlennost'*, 2016, vol. 1, pp. 73-76. (in Russian).

13. Zhu Y., Zhou Y. Preparation of pure ZnO nanoparticles by a simple solid-state reaction method. *Applied Physics A*, 2008, vol. 92, pp. 275-278.