

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»  
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»  
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**ДОВГОЛАП СЕРГІЙ ДМИТРОВИЧ**

УДК 504.064.43; 628.16; 699.871

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**ПЕРЕРОБКА ВІДХОДІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ФЕРИТНИХ МАТЕРІАЛІВ  
ДЛЯ ЗАХИСТУ ДОВКІЛЛЯ**

**101 – Екологія**

**10 – Природничі науки**

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ С. Д. Довголап

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор Іваненко Олена Іванівна

Київ – 2024

### Анотація

Довголап С.Д. Переробка відходів з використанням феритних матеріалів для захисту довкілля. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 101 «Екологія». – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2024 р.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню проблеми переробки токсичних відходів, а саме розробці комплексної технології знешкодження рідких скидів та газових викидів промислових підприємств феритним методом. Екологічно безпечною може вважатися лише така технологія, застосування котрої не призводить до забруднення навколишнього середовища шкідливими залишками. У випадку утворення таких залишків їх необхідно переводити в речовини, не шкідливі для біосфери, а ще краще повторно використовувати після додаткової обробки в інших технологіях.

У Європейських країнах оборот лише промивних вод гальванічних виробництв становить 97-98 % від загальної кількості стоків. В Україні рівень очищення стічних вод і, зокрема, регенерації кольорових металів, становить трохи більше 10 %. Найпоширенішими забрудниками поверхневих вод від металургійної галузі на території України є сполуки таких важких металів як залізо, мідь, хром тощо.

Для очищення промислових стоків найширше використовують реагентне очищення. Також розробляються та впроваджуються безреагентні методи: електрохімічний, застосування іонообмінних смол, випарювання, адсорбція, нанофільтрація. Проблема очищення стічних вод від важких металів вирішена тільки частково, бо відсутні «зелені» рішення щодо переробки та подальшого використання відходів водоочищення таких як тверді осади та кислі розчини.

Значний вплив на організм людини та стан навколишнього середовища здійснюють газові викиди в промислових районах України, де висока концентрація монооксиду вуглецю спостерігається не лише за рахунок концентрування індустриальних підприємств в трьох областях України таких як Донецька,

Запорізька та Дніпропетровська (наразі деяка територія областей знаходиться в окупації), а й через неефективність роботи газоочисних споруд.

Тому розробка екологічно безпечної технології переробки рідких відходів металургійного виробництва є актуальною з огляду високоефективного очищення стічних вод та результативного використання твердих відходів водоочищення для каталітичного знешкодження небезпечних викидів монооксиду вуглецю.

У першому розділі описана основна небезпека для навколишнього середовища від скиду стічних вод гальванічного виробництва та наведена класифікація стічних вод гальванічного виробництва за критеріями їх утворення. Окремо було надано характеристику методам очищення стоків гальванічного виробництва.

Найбільшого поширення в практиці очищення стічних вод від іонів важких металів отримав реагентний метод, що полягає у переведенні розчинних речовин у нерозчинні при додаванні різних реагентів з подальшим відокремленням їх у вигляді осадів. Однак недостатній у багатьох випадках ступінь очищення стоків, великий об'єм та труднощі зневоднення осадів знижують позитивний ефект. Одним з рішень подальшого промислового використання осадів є застосування феритного методу.

Феритний метод очищення стічних вод базується на сорбції іонів важких металів гідрооксидами заліза та утворенні феритів, за якими йде топохімічна реакція захоплення сорбованих речовин кристалічною решіткою фериту.

Механічні методи були описані як додаткові методи для підтримки стабільності роботи реагентних або фізико-хімічних методів. Фізико-хімічні методи відіграють істотну роль в обробці виробничих стічних вод. До них належать такі: коагуляція та флокуляція, сорбція, іонний обмін, адсорбція, електрохімічні та мембранні методи. Одним з сучасних методів є електрохімічне очищення шляхом електролізу, що вирізняється перспективністю та екологічною доцільністю.

На основі проведення аналізу та систематизації літературних джерел зроблено висновок, що є доцільним проведення дослідження, присвяченого електрохімічному очищенню залізусульфатвмісних стоків з подальшим

використанням розчинів сульфатів заліза (II) та заліза (III) для отримання феритних матеріалів як товарного продукту. Вказані дослідження дозволять забезпечити комплексне ефективне очищення стоків від гальванічного виробництва та скоротити витрати на реалізацію.

У даному розділі був проведений аналіз сорбційних методів, були визначені переваги та недоліки іонообмінного очищення води, показано перспективи методу при розділенні іонів важких металів.

Проведений аналіз літературних джерел щодо технологій розробки та використання каталізаторів для окиснення СО на основі феритних матеріалів і впливу технологічних процесів на ефективність каталізаторів показав актуальність використання феритних відходів водочищення для знешкодження газоподібних токсичних викидів.

В другому розділі дисертаційної роботи представлені об'єкти досліджень, що включають в себе опис, характеристику, властивості досліджуваних середовищ, матеріалів та реагентів, що використовувалися та представлені в наступних розділах дисертації. У розділі описані методології проведення іонообмінної та електрохімічної переробки рідких металовмісних відходів, очищення води сорбційними методами. Наведені методики осадження феритних осадів та нанесення їх на носії з подальшим використанням в якості каталізаторів окиснення СО. Наведий перелік нормативних документів, на якому ґрунтувалися дослідження екологічних ризиків на ПрАТ «Укрґрафіт».

Третій розділ роботи присвячений дослідженню ефективності очищення сульфатвмісних кислих розчинів від катіонів заліза (II) та міді (II). В якості іонообмінної смоли був застосований катіоніт Dowex HCR S/S в  $H^+$ -формі. Для регенерації використовували 5 та 10 %-вий розчини сульфатної кислоти. Дослідження були розбиті на 4 окремих складових вилучення катіонів заліза з концентрацією  $1 \text{ г/дм}^3$ , де концентрація сірчаної кислоти варіювалася від чистої проби без кислоти до  $3,5 \text{ г/дм}^3$  сірчаної кислоти, та  $5 \text{ г/дм}^3$  в діапазоні концентрації сірчаної кислоти від  $0,5 \text{ г/дм}^3$  до  $13 \text{ г/дм}^3$ . Вилучення іонів міді концентрацією  $0,8-1 \text{ г/дм}^3$  відбувалось з розчинів без кислоти та з концентрацією сірчаної кислоти  $1,2$

г/дм<sup>3</sup>. Проводилось також сумісне вилучення іонів заліза та міді в присутності сірчаної кислоти. Визначена ефективність регенерації катіоніту з метою отримання концентрованих залізовмісних та мідьвмісних регенераційних розчинів для реалізації феритного методу з метою отримання феритних частинок (магнетиту) з максимальними магнітними властивостями. Розроблена та обґрунтована технологічна схема «зеленої» переробки відходів гальванічного виробництва.

В третьому розділі значна увага приділена електродіалізному та феритному методу знешкодження промислових залізовмісних сульфатних розчинів. Досліджено вплив концентрацій розчину сульфату заліза (II) в катодній камері та сульфатної кислоти в анодній камері в двокамерному електролізері на процес розділення домішок з врахуванням заміни анодного матеріалу з титану на свинець. Показано можливість окиснення іонів заліза (II) в анодній камері двокамерного електролізера в присутності сульфатної кислоти в катодній камері.

Значну увагу було приділено дослідженню фізико-хімічного стану феритного матеріалу, одержаного з товарного продукту електродіалізу – концентрованого розчину сульфату заліза (III). Як підсумок попередніх досліджень, було запропоновано технологічну схему комплексного знешкодження промислових залізовмісних сульфатних розчинів з отриманням продуктів, придатних для повторного використання.

Четвертий розділ роботи присвячений дослідженню каталізаторів для окиснення СО з димових газів. Визначено фазовий склад зразку цеоліту до та після термообробки, проведено мікрорентгеноспектральний аналіз поверхні та зламу модифікованого феритними матеріалами цеоліту. Після структурних досліджень каталізаторів представлено результати моделювання процесу окиснення СО, на основі яких було створено 3D–модель багатокамерної печі випалу типу Рідгамера з конструкційними особливостями розташування каталітичних реакторів у вогневих каналах печі. Значну увагу в розділі приділено дослідженню активності волокнистих каталізаторів у реакції окиснення СО з концентраціями 1 -2 % залежно від нанесеного каталітично активного компонента - феритного матеріала без попередньої обробки. Представлено характеристики керамоволокна та процес

нанесення на волокно каталізаторів з подальшим мікрорентгеноспектральним аналізом поверхні волокна. Каталізатори на керамоволокнистому носії показали високі результати ефективності, в окремих випадках досягається практично 100 %-ва конверсія СО, в результаті чого була розроблена схема розташування волокнистого каталізатора для знешкодження СО димових газів в печах графітування.

П'ятий розділ дисертаційної роботи присвячений дослідженню екологічних впливів забруднюючих речовин, що присутні у викидах ПрАТ «Укрграфіт».

В розділі наведені основні технологічні процеси та їх шкідливі викиди із зазначеним складом. Наведена оцінка ризику діяльності для здоров'я експонованого населення та зроблена ідентифікація небезпеки щодо оцінки токсичності викидів від стаціонарних джерел ПрАТ «Укрграфіт». Зроблений розрахунок розсіювання забруднюючих речовин в атмосфері з використанням автоматизованої системи розрахунку забруднення атмосфери «ЕОЛ-2000», та, як підсумок, наведені рекомендації щодо зниження ризиків.

**Ключові слова:** феритний метод, стічні води, відходи, іонний обмін, електроліз, магнетит, ферит, залізо, магнітосорбційний метод, цеоліт, керамоволокно, каталізатор, каталіз, окиснення.

### Список публікацій здобувача

1. **Dovholap S.** Block catalytic system for neutralization of carbon monoxide based on aerated concrete / O. Ivanenko, V. Radovenchyk, A. Karvatskii, I. Mikulionok, S. Plashykhin, T. Overchenko, Y. Nosachova, **S. Dovholap** // Вісник НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського». Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». – 2021. – № 4 (20). – С. 39–49. DOI: 10.20535/2617-9741.4.2021.248942
2. **Dovholap S.** Innovative technologies of flue gas neutralization in carbon graphite producing units / O.I. Ivanenko, MD. Gomelya, Y. M. Panov, G.G. Trokhymenko, S.V. Plashykhin, T.A. Overchenko, T.V. Krysenko, **S.D. Dovholap** //

Збірник наукових праць НУК. – 2021. – № 4 (487). – С. 82–91.  
[https://doi.org/10.15589/znp2021.4\(487\).13](https://doi.org/10.15589/znp2021.4(487).13) ISSN 2311–3405

3. **Dovholap S.** The development of carbon monoxide oxidation reactor for multi-chamber furnaces for baking electrode blanks / O. Ivanenko, A. Trypolskyi, O. Khokhotva, I. Mikulionok, A. Karvatskii, V. Radovenchyk, S. Plashykhin, T. Overchenko, **S. Dovholap**, P. Strizhak // EUREKA: Physics and Engineering. – 2023. – № 1. – P. 13–23. <https://doi.org/10.21303/2461-4262.2023.002747>

4. **Довголап С.Д.** Застосування феритного методу для знешкодження токсичних газових відходів / Іваненко О.І., **Довголап С.Д.** // Екологічні науки. – 2023. – № 2(47) . – С. 228–231. <https://doi.org/10.32846/2306-9716/2023.eco.2-47.37>

5. **Довголап С.** Застосування синтетичного магнетиту, отриманого з залізу сульфатвмісних розчинів, як сорбенту для видалення хроматів із стічних вод / **С. Довголап**, В. Радовенчик, О. Отрох, О. Іваненко, Т. Оверченко // Вісник Хмельницького національного університету. – 2023. – №6 (329) . – С.111–117. DOI 10.31891/2307-5732-2023-329-6-111-117 ISSN 2307-5732

6. **Довголап С.** Зміна дисперсності частинок синтетичного магнетиту від умов осадження з залізу сульфатвмісних розчинів / **С. Довголап**, В. Радовенчик, О. Отрох, О. Іваненко, Т. Оверченко // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. – 2023. – № 45. – С. 15–23. <https://doi.org/10.32347/2524-0021.2023.45.15-23>

7. **Dovholap S.** Devising a comprehensive technology for treating industrial iron sulfate-containing effluents of galvanic production / **S. Dovholap**, N. Gomelya, O. Ivanenko, S. Frolenkova, T. Shabliy // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2023. – № 6/10(126). – P. 17–26. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2023.291383>

8. **Довголап С. Д.** Отримання ферратів лужних металів та їх використання у процесах водопідготовки та водоочищення / О. І. Іваненко, Т.О. Шаблій, Т.А. Оверченко, А.О. Гаркушина, **С. Д. Довголап** // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря

Сікорського». Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». – 2018. – № 1(17) . – С. 78–85. <https://doi.org/10.20535/2306-1626.1.2018.143387>

### Тези доповідей в збірках матеріалів конференції

1. **Довголап С.Д.** Використання хром-феритного каталізатора для очищення димових газів металургійного виробництва / **С.Д. Довголап, О.І. Іваненко** // Матеріали XXII Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (18 червня 2021 р., Київ). – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. – С. 161–163.

2. **Довголап С.Д.** Видалення СО з газів за допомогою каталізаторів на основі феритних матеріалів / **С.Д. Довголап, О.І. Іваненко** // International scientific and practical conference «Science, engineering and technology: global trends, problems and solutions» (March 12-13, 2021, Prague, Czech Republic). – Prague: Izdevnieciba «Baltija Publishing», 2021. – P. 174–177.

3. **Dovholap S.D.** Removal of harmful emissions from electrode production in a catalytic reactor with a ferrite loading / **O.I. Ivanenko, S.D. Dovholap, A.I. Trypolskyi, P.E. Strizhak, T.A. Overchenko** // Proceedings of the International Conference «Current Problems in Catalysis» CPC-2023 (September 25-29, 2023, Kyiv). – Kyiv: Akademperiodika, 2023. – P. 128–129. <http://nanocatalysis.kiev.ua>

4. **Довголап С.Д.** Оцінка ефективності іонообмінного вилучення іонів заліза з кислих стоків гальванічних виробництв / **О. Іваненко, С. Довголап, Ю. Носачова, Т. Верещук** // Матеріали XXIII Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (7 грудня 2023 р., Київ). – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2023. – С. 122–124.

### Summary

Dovholap S.D. Recycling waste using ferrite materials to protect the environment. – Qualifying scientific work on manuscript rights.

Dissertation for obtaining the scientific degree of Doctor of Philosophy in specialty 101 "Ecology". - National Technical University of Ukraine "Ihor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2024.



The dissertation is devoted to the solution of the problem of processing toxic waste, namely the development of a complex technology for the disposal of liquid discharges and gaseous emissions of industrial enterprises using the ferrite method. Only such technology can be considered ecologically safe, the use of which does not lead to environmental pollution with harmful residues. In the case of the formation of such residues, they must be converted into substances that are not harmful to the biosphere, and even better, they can be reused after additional processing in other technologies.

In European countries, the turnover of only washing water of galvanic productions is 97-98% of the total amount of effluents. In Ukraine, the level of wastewater treatment and, in particular, the regeneration of non-ferrous metals is slightly more than 10%. The most common surface water pollutants from the metallurgical industry in Ukraine are compounds of such heavy metals as iron, copper, chromium, etc.

Reagent cleaning is the most widely used for industrial wastewater treatment. Reagent-free methods are also being developed and implemented: electrochemical, application of ion-exchange resins, evaporation, adsorption, nanofiltration. The problem of cleaning wastewater from heavy metals is only partially solved, because there are no "green" solutions for the processing and further use of water treatment waste, such as solid sediments and acidic solutions.

Gas emissions in industrial areas of Ukraine have a significant impact on the human body and the state of the environment, where a high concentration of carbon monoxide is observed not only due to the concentration of industrial enterprises in three regions of Ukraine, such as Donetsk, Zaporizhzhya and Dnipropetrovsk, but also due to the inefficiency of gas treatment facilities.

Therefore, the development of an environmentally safe technology for the processing of liquid metallurgical waste is relevant in view of the highly efficient treatment of wastewater and the effective use of solid waste from water treatment for the catalytic neutralization of hazardous carbon monoxide emissions.

The first chapter describes the main danger to the environment from the discharge of wastewater from galvanic production and the classification of wastewater from

galvanic production according to the criteria of their formation. Separately, a description was given of the methods of cleaning the effluents of galvanic production.

The most widespread in the practice of wastewater treatment from heavy metal ions was the reagent method, which consists in the conversion of soluble substances into insoluble substances by adding various reagents, followed by their separation in the form of sediments. However, in many cases, the degree of sewage treatment is insufficient, the large volume and the difficulty of dewatering sediments reduce the positive effect. One of the solutions for the further industrial use of sediments is the use of the ferrite method.

The ferrite method of wastewater treatment is based on the sorption of heavy metal ions by magnetic iron hydroxides and the formation of ferrites, which are followed by a topochemical reaction of capture of sorbed substances by the ferrite crystal lattice.

Mechanical methods have been described as additional methods to maintain the stability of reagent or physicochemical methods. Physico-chemical methods play a significant role in the treatment of industrial wastewater. These include: coagulation and flocculation, sorption, ion exchange, adsorption, electrochemical and membrane methods. One of the modern methods is electrochemical cleaning by electrolysis, which is characterized by perspective and environmental feasibility.

Based on the analysis and systematization of literary sources, it was concluded that it is expedient to conduct a study devoted to the electrochemical purification of iron sulfate-containing effluents with the subsequent use of solutions of iron (II) and iron (III) sulfates to obtain ferritic materials as a commercial product. These studies will allow to ensure complex and effective treatment of effluents from galvanic production and reduce costs for implementation.

In this section, the analysis of sorption methods was carried out, the advantages and disadvantages of ion exchange water purification were determined, the prospects of the method for the separation of heavy metal ions were shown.

The analysis of literary sources on technologies for the development and use of catalysts for CO oxidation based on ferritic materials and the influence of technological processes on the efficiency of catalysts showed the relevance of using ferritic waste water treatment for the neutralization of gaseous toxic emissions.

The second section of the dissertation presents the objects of research, including the description, characteristics, properties of the studied environments, materials and reagents that were used and presented in the following sections of the dissertation. The chapter describes the methodologies of conducting ion-exchange and electrochemical processing of liquid metal-containing waste, water purification by sorption methods. Methods of deposition of ferrite deposits and their application on carriers with subsequent use as catalysts for CO oxidation are given. Here is a list of regulatory documents on which environmental risk studies at PJSC Ukrgrafit were based.

The third section of the work is devoted to the study of the efficiency of purification of sulfate-containing acidic solutions from iron and copper cations. Dowex HCR S/S cationite in H<sup>+</sup> form was used as an ion exchange resin. 5 and 10% sulfuric acid solutions were used for regeneration. The studies were divided into 4 separate components of iron cation extraction with a concentration of 1 g/dm<sup>3</sup>, where the concentration of sulfuric acid varied from a pure sample without acid to 3.5 g/dm<sup>3</sup> sulfuric acid, and 5 g/dm<sup>3</sup> in a range of sulfuric acid concentration from 0, 5 g/dm<sup>3</sup> to 13 g/dm<sup>3</sup>. Extraction of copper ions with a concentration of 0.8-1 g/dm<sup>3</sup> took place from solutions without xylot and with a concentration of sulfuric acid of 1.2 g/dm<sup>3</sup>. Simultaneous extraction of iron and copper ions in the presence of sulfuric acid was also carried out. The efficiency of cationite regeneration was determined in order to obtain concentrated iron-containing and copper-containing regeneration solutions for the implementation of the ferrite method in order to obtain ferrite particles (magnetite) with maximum magnetic properties. The technological scheme of "green" processing of galvanic production waste was developed and substantiated.

In the third chapter, considerable attention is paid to the electrodialysis and ferrite method of decontamination of industrial iron-containing sulfate solutions. The effect of the concentrations of iron (II) sulfate solution in the cathode chamber and sulfuric acid in the anode chamber in a two-chamber electrolyzer on the process of separation of impurities, taking into account the replacement of the anode material from titanium to lead, was studied. The possibility of oxidation of iron (II) ions in the anode chamber of a

two-chamber electrolyzer in the presence of sulfuric acid in the cathode chamber is shown.

Considerable attention was paid to the study of the physicochemical state of the ferrite material obtained from the commercial product of electrodialysis - a concentrated solution of iron (III) sulfate. As a summary of previous studies, a technological scheme for the complex decontamination of industrial iron-containing sulfate solutions with obtaining products suitable for repeated use was proposed.

The fourth section of the work is devoted to the study of catalysts for the oxidation of CO from flue gases. The phase composition of the zeolite sample before and after heat treatment was determined, and a micro-X-ray spectral analysis of the surface and fracture of the zeolite modified with ferrite materials was performed. After the structural studies of the catalysts, the results of the simulation of the CO oxidation process are presented, on the basis of which a 3D model of a Ridhammer-type multi-chamber firing furnace with structural features of the location of the catalytic reactors in the fire channels of the furnace was created. Considerable attention is paid in the chapter to the study of the activity of fibrous catalysts in the CO oxidation reaction with concentrations of 1-2% depending on the applied catalytically active component - ferrite material without preliminary treatment. The characteristics of ceramic fiber and the process of applying catalysts to the fiber with subsequent micro-X-ray spectral analysis of the fiber surface are presented. Catalysts on a ceramic fiber carrier showed high efficiency results, in some cases the result reached close to 100% CO conversion, as a result of which a scheme of inserting a fibrous catalyst for CO neutralization of flue gases of graphitizing furnaces was developed.

The fifth chapter of the dissertation is devoted to the study of the environmental effects of pollutants present in the emissions of PrJSC "Ukrgrafit".

The main technological processes and their harmful emissions with the specified composition are given in the section. The risk assessment of the activity for the health of the exposed population is given and the hazard identification is made regarding the assessment of the toxicity of emissions from stationary sources of PrJSC "Ukrgrafit". The calculation of the dispersion of pollutants in the atmosphere was made using the

automated system for calculating atmospheric pollution "EOL-2000", and, as a conclusion, recommendations for reducing risks were given.

**Key words:** ferrite method, wastewater, waste, ion exchange, electrolysis, magnetite, ferrite, iron, magnetosorption method, zeolite, ceramic fiber, catalyst, catalysis, oxidation.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	21
РОЗДІЛ 1 ДЖЕРЕЛА ТОКСИЧНИХ ВІДХОДІВ ТА МЕТОДИ ЇХ ПЕРЕРОБКИ	29
1.1 Реагентний метод .....	30
1.2 Механічні методи очищення.....	36
1.3 Фізико-хімічні методи .....	37
1.3.1 Електрохімічна обробка залізусульфатвмісних стоків .....	37
1.3.2 Сорбційні методи .....	39
1.3.2.1 Адсорбція.....	40
1.3.2.2 Метод іонного обміну.....	41
1.4 Використання феритних каталізаторів для знешкодження токсичних газоподібних відходів .....	44
1.5. Оцінка рівня ризику діяльності на навколишнє середовище .....	48
ВИСНОВКИ ДО 1 РОЗДІЛУ .....	52
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИ ТА ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	55
2.1 Іонообмінне вилучення іонів міді та заліза з гальванічних стоків .....	55
2.1.1 Склад імітаційних розчинів гальванічного виробництва для іонообмінного очищення.....	55
2.1.2 Дослідження іонообмінного вилучення іонів міді та заліза.....	56
2.1.3 Визначення залишкового заліза у розчинах.....	57
2.1.4 Визначення залишкової міді у розчинах .....	57
2.1.5 Визначення кислотності розчину .....	58
2.1.6 Визначення загальної лужності.....	58
2.1.7 Характеристика іоніту Dowex HCR S/S.....	59
2.2 Електрохімічні процеси переробки гальванічних розчинів .....	61

2.3 Проведення процесу отримання феритного матеріалу з концентрованих розчинів сульфату заліза (II) та заліза (III).....	64
2.4 Фізичне моделювання процесів окиснення CO до CO <sub>2</sub> на феритних каталізаторах на цеолітовому носії .....	64
2.4.1 Отримання феритного каталізатора (Fe <sup>2+</sup> :Fe <sup>3+</sup> =1:2) на цеолітовому носії.....	65
2.4.2 Отримання марганець-феритного каталізатора1 (Mn <sup>2+</sup> :Fe <sup>3+</sup> =1:2) на цеолітовому носії .....	66
2.4.3 Отримання марганець-феритного каталізатора2 (Mn <sup>2+</sup> :Fe <sup>6+</sup> =1:2) на цеолітовому носії .....	66
2.4.4 Опис дослідної установки окиснення CO .....	67
2.4.5 Визначення вмісту основних елементів, загального фазового складу каталізаторів на цеолітовому носії.....	70
2.5 Отримання феритних каталізаторів на волокнистому носії.....	71
2.5.1 Отримання феритного каталізатора на волокнистому носії.....	73
2.5.2 Отримання мідь-феритного каталізатора на волокнистому носії.....	73
2.5.3 Отримання хром-феритного каталізатора на волокнистому носії.....	74
2.6 Дослідження сорбційних властивостей магнетиту, отриманого з сульфатвмісних розчинів, для видалення хроматів із стічних вод .....	74
2.6.1 Визначення залишкової концентрації хроматів .....	76
2.7 Методи та об'єкти аналізу екологічних ризиків.....	76
2.7 Прилади та обладнання, використані в роботі.....	80
2.8 Математична обробка експериментальних даних .....	80
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2 .....	81
РОЗДІЛ 3 ВИЛУЧЕННЯ НЕБЕЗПЕЧНИХ СПОЛУК З РІДКИХ ВІДХОДІВ.....	82
3.1. Сорбційне вилучення іонів заліза та міді із сульфатвмісних розчинів .....	83

3.1.1 Вилучення іонів заліза з кислих розчинів без присутності іонів міді.....	85
3.1.2 Вилучення іонів міді з кислих розчинів без присутності іонів заліза.....	90
3.1.3 Вилучення суміші іонів міді та заліза з кислих розчинів .....	93
3.1.4 Феритна переробка концентрованих залізовмісних регенераційних розчинів.....	96
3.2 Електрохімічна переробка відходів .....	100
3.2.1 Результати досліджень електродіалізного знешкодження відпрацьованих залізосульфатвмісних гальванічних стоків з отриманням товарного продукту .....	100
3.2.1.1 Вплив концентрацій залізосульфатвмісних гальванічних стоків на процес розділення домішок в двокамерному електролізері.....	101
3.2.1.2 Використання двох аніонообмінних мембран для розділення домішок в трикамерному електролізері .....	108
3.2.1.3 Окиснення іонів заліза (II) в анодній камері двокамерного електролізера в присутності сульфатної кислоти в катодній камері...	110
3.2.2 Фізико-хімічний стан феритного наноматеріалу, одержаного з концентрованого розчину сульфату заліза (III) .....	112
3.2.3 Розробка технологічної схеми процесу комплексного знешкодження промислових розчинів .....	115
3.3 Застосування магнетиту, отриманого з залізосульфатвмісних розчинів, як сорбенту для видалення хроматів із стічних вод.....	116
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3 .....	122
РОЗДІЛ 4 ЗНЕШКОДЖЕННЯ НЕБЕЗПЕЧНИХ ГАЗОПОДІБНИХ ВІДХОДІВ ЗА ДОПОМОГОЮ ФЕРИТНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ .....	125
4.1 Визначення фазового складу зразків цеоліту Сокирницького родовища без та після термообробки .....	125
4.2 Мікрорентгеноспектральний аналіз поверхні та зламу зразків модифікованого $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , $^1\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , $^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$ цеоліту.....	127



4.3 Дослідження процесу окиснення СО з використанням модифікованого $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , $^1\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , $^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$ цеоліту в якості каталізатора .....	132
4.4 Модель реактора ідеального витіснення з нерухомим шаром каталізатора .	138
4.5 Використання модифікованого феритами керамоволокна для очищення димових газів печей графітування електродів .....	147
4.5.1 Мікрорентгеноспектральний аналіз поверхні зразків модифікованого хром-феритним каталізатором керамоволокна.....	149
4.5.2 Ефективність каталітичного окиснення монооксиду вуглецю при застосуванні керамоволокна, модифікованого феритами та їх сумішшю .....	151
4.6 Комплексне використання феритного методу для створення екологічно безпечної технології переробки рідких відходів металургійного виробництва...	156
ВИСНОВКИ ДО 4 РОЗДІЛУ .....	158
РОЗДІЛ 5 ОЦІНКА ЕКОЛОГІЧНИХ РИЗИКІВ ЗАБРУДНЕННЯ ТОКСИЧНИМИ ВИКИДАМИ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ ВІД ПЕЧЕЙ ВИПАЛУ ТА ГРАФІТУВАННЯ.....	161
5.1. Характеристика та опис технологічних процесів для організації реконструкції шляхом впровадження каталітичної системи окиснення монооксиду вуглецю.....	161
5.1.1 Цех випалу .....	161
5.1.2 Цех графітації.....	162
5.2. Оцінка ризику діяльності для здоров'я експонованого населення.....	163
5.3 Результати етапу ідентифікації небезпеки щодо оцінки токсичності викидів від стаціонарних джерел ПрАТ «Укрграфіт».....	165
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5 .....	176
ВИСНОВКИ.....	177
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ .....	179
ДОДАТОК А.....	200
ДОДАТОК Б .....	202

ДОДАТОК В .....	213
ДОДАТОК Г .....	238

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

- ЗР – забруднююча речовина;
- ГДК – гранично допустима концентрація ЗР;
- ICS – фактор канцерогенного потенціалу;
- ICR – ризик розвитку індивідуальних канцерогенних ефектів;
- $UR_i$  – одиничний канцерогенний ризик  $i$ -ої ЗР;
- $SF_i$  – фактор канцерогенного потенціалу при інгаляційному впливі;
- $CR_a$  – канцерогенний ризик за комбінованої дії декількох канцерогенних речовин, забруднюючих атмосферу;
- HI – індекс небезпеки;
- HQ – коефіцієнт небезпеки;
- RfC – середня концентрація ЗР;
- $C_i$  – концентрація  $i$ -тої ЗР;
- ПОДС – повна обмінна динамічна ємність іоніту;
- Z – ступінь регенерації іоніту;
- Л – лужність розчину;
- К – кислотність розчину;
- В – вихід продуктів електролізу за струмом;
- Ke – електрохімічний еквівалент;
- I – сила струму;
- $X_{CO}$  – конверсія монооксиду вуглецю;
- $D_r^e$  – ефективний коефіцієнт дифузії по радіусу трубки;
- $u$  – лінійна швидкість на повний розріз трубки;
- $\varepsilon$  – пористість шару;
- $M_i$  – молекулярна вага речовини;
- $\mu_{ij}$  – стехіометричний коефіцієнт речовини рідини в реакції;
- $\rho_g$  – густина газової суміші;
- $N_r$  – число реакцій;
- $N_k$  – число ключових речовин;

$W_i$  – спостережувана швидкість утворення (витрачання) речовини, віднесена до одиниці об'єму зерна (з урахуванням дифузійного гальмування реакції);

$x_i, x_i^{in}$  – концентрація речовини в шарі та на вході в шар;

$\lambda_r^e$  – ефективний коефіцієнт теплопровідності по радіусу трубки;

$c_p$  – теплоємність газової суміші;

$Q_j$  – тепловий ефект  $j$ -ї реакції;

$T, T_w, T_{in}$  – температура шару каталізатора, холодоагента та вихідної реакційної суміші відповідно;

$\alpha_w$  – коефіцієнт теплообміну з холодильником;

$l$  – координата по довжині трубки;

$r$  – координата по радіусу трубки;

$R$  – радіус трубки;

$\eta$  – ступінь використання внутрішньої поверхні каталізатора;

$W_j^*$  – швидкість утворення (витрачання)  $i$ -ї речовини в кінетичній області.

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Проблема розробки комплексної технології преробки токсичних відходів від рідких скидів та газових викидів промислових підприємств є актуальною темою для дослідження на сьогоднішній день. Екологічно безпечною може вважатися лише така технологія, застосування котрої не призводить до забруднення навколишнього середовища шкідливими залишками. У випадку утворення таких залишків їх необхідно переводити в речовини, що не шкідливі для біосфери, а ще краще повторно використовувати після додаткової обробки в інших технологіях.

Україна відноситься до держав з обмеженими водними ресурсами. Основними споживачами водних ресурсів України є промисловість, найбільшу частку загального споживання – 48 % займають електроенергетика та металургійне виробництво. Решта споживання припадає на сільське господарство – 40 %, та лише 12 % приходить на житлово-комунальне господарство. Відповідно до об'ємів споживання, металургія скидає найбільші об'єми та найбільш небезпечні за своїм складом стічні води, найпоширенішими забрудниками яких є сполуки таких важких металів, як залізо, мідь, хром тощо. Водойми на території України зазнають значного антропогенного навантаження, що виражається у надходженні небезпечних відходів із різних джерел. Важкі метали, залишаючись токсичними навіть у мінімальних кількостях, чинять негативний вплив на водні екосистеми та організм людини. Проблема очищення стічних вод від важких металів розв'язана тільки частково, так як відсутні в повній мірі вирішені питання щодо переробки та подальшого використання відходів, таких як осади та кислі розчини. Тому подолання наслідків забруднення поверхневих та підземних вод важкими металами залишається актуальним і гострим викликом сьогодення для нашої країни.

Ще одним небезпечним забрудником довкілля є монооксид вуглецю, який відноситься до домінуючих полутантів атмосферного повітря України. Хоча промисловість як ключовий сектор довоєнної економіки України зазнала суттєвих втрат від повномасштабного вторгнення росії (за даними Світового Банку у 2022 році промислове виробництво України впало на 38 %), проте викиди монооксиду

вуглецю залишаються на високому рівні – більше 700 тис. т щороку. У відсотковому відношенні до кількості загальних викидів забруднюючих речовин і парникових газів окрім діоксиду вуглецю забруднення повітря нашої країни монооксидом вуглецю становить 31,42 %, тож актуальність знешкодження токсичного чадного газу беззаперечна.

До війни найбільшими джерелами викиду монооксиду вуглецю у промисловості України були чорна металургія та виробництво неметалічної мінеральної продукції. Слід відмітити, що висока концентрація монооксиду вуглецю формується не лише за рахунок концентрування індустриальних підприємств в трьох областях України таких як Донецька, Запорізька та Дніпропетровська (наразі деяка територія областей знаходиться в окупації), а й через неефективність роботи або відсутність споруд газоочищення.

Одним з підприємств, яке характеризується високим відсотковим вмістом монооксиду вуглецю, є ПрАТ «Український графіт», у викидах якого присутній монооксид вуглецю у кількості 47 %. В цілях підвищення екологічної безпеки підприємства надзвичайно актуальним є розробка шляхів щодо зниження концентрації СО з цілеспрямованим використанням феритних матеріалів як відходів водоочищення, впровадження яких в виробничий процес змінить склад викидів та їх вплив на здоров'я експонованого населення.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційну роботу виконано на кафедрі екології та технології рослинних полімерів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» та у корпорації «Науковий парк «Київська політехніка» на замовлення ПрАТ «Український графіт» в межах науково-дослідних робіт: «Наукові основи розширення фонду джерел водозабезпечення населення, усунення загроз національній безпеці України в екологічній сфері» (2022-2023 рр., номер держреєстрації 0122U001686), «Створення нових замкнутих технологій в промисловому та комунальному водоспоживанні» (2022-2023 рр., номер реєстрації 0122U201588), «Аналіз впливу матеріального і гранулометричного складу теплоізоляції печей прямого нагріву (Кастнера) на

регламент кампаній графітування» (2023 р., № 804/2380260/21). Дисертаційна робота відповідає напряму прикладних наукових досліджень Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» «Створення високоефективних, екологічно чистих, енерго- та ресурсозберігаючих технологій і обладнання у машинобудуванні, хімічній, легкій, нафтопереробній промисловості, промисловості будівельних матеріалів, розробки об'єктно-орієнтовних систем конструкційно-технологічного моделювання та забезпечення якості й надійності прогресивної техніки».

**Мета і задачі дослідження.** Метою дисертаційної роботи є комплексне використання феритного методу для створення екологічно безпечної технології переробки рідких відходів металургійного виробництва з огляду високоефективного очищення стічних вод та результативного використання твердих відходів водоочищення для каталітичного знешкодження небезпечних викидів монооксиду вуглецю.

Для успішного вирішення даної науково-технічної задачі поставлені наступні завдання:

- вивчення та оцінка переваг і недоліків процесів очищення рідких відходів та знешкодження токсичних газоподібних поліутантів металургійного виробництва;
- визначення ефективності катіонообмінного вилучення іонів заліза (II) та міді окремо та в сукупності з кислих розчинів, ступеню регенерації катіоніту для подальшого цільового використання відпрацьованих регенераційних розчинів;
- дослідження впливу концентрацій розчину сульфату заліза (II) та сульфатної кислоти в дво- та трикамерних електролізерах з аніонообмінною мембраною на процес розділення домішок з врахуванням заміни анодного матеріалу, оцінка можливості окиснення іонів заліза (II) в процесі електролізу;
- аналіз фізико-хімічного стану феритного матеріалу, одержаного з регенераційних розчинів іонообмінного очищення та продуктів електролізу – концентрованого розчину сульфату заліза (III), розробка технологічної схеми комплексного знешкодження промислових залізо- та мідьвмісних сульфатних

розчинів з метою отримання феритних частинок з максимальними магнітними властивостями;

- отримання та визначення ефективності феритних каталізаторів для окиснення СО на носіях з цеоліту та керамоволокна, дослідження фазового та хімічного складу каталізаторів, визначення конструкційних особливостей розташування каталітичних систем в промислових умовах;

- проведення аналізу екологічних ризиків для населення від газових викидів ПрАТ «Укрграфіт» з обґрунтуванням пріоритетних заходів у планах дій по охороні навколишнього середовища й оцінки їхньої ефективності.

Об'єкт дослідження – захист довкілля від забруднення небезпечними рідкими і газоподібними відходами гальванічного та електродного виробництв, вплив хімічних речовин на формування аерогенного ризику для здоров'я населення, що проживає у зоні дії викидів стаціонарних джерел діючого підприємства ПрАТ «Укрграфіт».

Предмет дослідження – процеси водо- та газоочищення при забезпеченні комплексного застосування феритного методу, забруднюючі речовини, ризики для здоров'я, обумовлені інгаляційним впливом забрудненого атмосферного повітря (не канцерогенні та канцерогенні).

**Методи дослідження.** В процесі лабораторних досліджень були використані іонообмінний, електрохімічний, феритний методи очищення води, термокаталітичний метод газоочищення. Для контролю фізико-хімічних процесів та вимірювання концентрацій речовин у воді застосовували титриметричний, фотометричний, потенціометричний методи аналізу. Хімічний склад газових викидів визначали за допомогою хроматографічного методу. Склад основних елементів зразків каталізаторів на носіях з цеоліту та керамоволокна, топографія поверхні зразків каталізаторів визначались мікрорентгеноспектральним аналізом зламу та поверхні при застосуванні скануючої електронної мікроскопії з використанням SELMI PEM-106I. Фазовий склад цеолітового носія каталізатора визначався за допомогою якісного рентгенофазового аналізу на дифрактометрі Rigaku Ultima IV. Для побудови карт забруднень України токсичними поллютантами



застосовували платформу Bing©GeoNames, Microsoft, TomTom. Для візуалізації конструктивних особливостей розташування каталітичної системи в промислових масштабах та створення 3D-моделі реактора використовували програмне забезпечення Blender 4.0. Для аналізу екологічних ризиків використовувались аналітичні методи для оцінки токсичності забруднюючих речовин, математичні методи (ймовірнісна оцінка) для розрахунків рівнів ризику для здоров'я експонованого населення. Для розрахунку розсіювання забруднюючих речовин в приземному шарі атмосфери використовували програмне забезпечення "ЕОЛ 2000". Для оцінки якості проведених лабораторних досліджень та достовірності експериментальних результатів були використані математичні методи обробки даних.

**Наукова новизна одержаних результатів.** При проведенні різнобічних досліджень при вирішенні наукової задачі комплексного використання феритного методу для очищення небезпечних рідких відходів та знешкодження токсичних газоподібних поллютантів вперше було:

- визначено вплив концентрації іонів заліза, кислотності, сили струму, виду аноду в процесі електролізу кислих залізусульфатвмісних відходів в двокамерному електролізері на ефективне концентрування сульфату заліза (II) та сульфатної кислоти;
- визначено залежності електрохімічного отримання сульфату заліза (III) при використанні двокамерного електролізера від концентрацій розчинів, часу електролізу, виду аноду, сили струму;
- використано електролізер з двома аніонообмінними мембранами для електродіалізного розділення залізусульфатвмісних відходів;
- розроблено новітні марганець-феритні каталізатори на доступному Са-клиноптилолітовому носії, отримані з ферату калію, сульфату марганцю та залізусульфатвмісних відходів, що забезпечують найвищий ступінь конверсії монооксиду вуглецю;

- використано модель реактора ідеального витіснення з нерухомим шаром каталізатора для розрахунку параметрів течії газової суміші через реактор, завантажений феритним каталізатором на цеолітовому носії;

- отримано каталітичні системи окиснення монооксиду вуглецю на керамоволокнистому носії багаторазового використання з нанесеними шляхом просочування феритними матеріалами;

- проведено оцінку канцерогенного та неканцерогенного ризику для здоров'я експонованого населення, що зазнає впливу від забруднення атмосферного повітря викидами від стаціонарних джерел діючого підприємства ПрАТ «Укрграфіт» в результаті реалізації технології окиснення монооксиду вуглецю феритними каталізаторами.

**Практичне значення одержаних результатів.** Полягає у розробці новітніх технічних рішень щодо отримання товарних продуктів в процесі організації комбінованої переробки рідких скидів та газових викидів промислових підприємств, що базуються на:

- одержанні в результаті електролізу заліzosульфатвмісних відпрацьованих розчинів 18,3 %-вої концентрованої сульфатної кислоти як товарного продукту, цілком придатного для оберненого використання в ваннах травлення гальванічного виробництва;

- застосуванні отриманих в результаті електродіалізного розділення і додаткового окиснення концентрованих сульфатних розчинів заліза (III) для створення феритних матеріалів (2–20 мкм) з багатофункціональними сорбційними та каталітичними властивостями;

- використанні сульфату заліза (III) (20 г/дм<sup>3</sup>) в якості товарного продукту – коагулянту для водопідготовки, що має екологічну доцільність як беззаперечну перевагу ефективної утилізації рідких відходів металургії окрім знешкодження гальванічних стоків феритним методом;

- створенні модифікованого керамоволокна з каталітичними властивостями, розташування якого по всій площі поверхні теплової ізоляції печі графітування Ачесона дозволить забезпечити повномірне знешкодження СО;

- розробці екологічно безпечної технології переробки рідких і газоподібних відходів гальванічного та електродного виробництв з використанням комплексу іонообмінного, електродіалізного, феритного й каталітичного методів, що є безперечно доцільним в напрямку поліпшення екологічної безпеки галузі машинобудування та не вимагає значних капіталовкладень.

Промислове випробування технології отримання феритних каталізаторів окиснення монооксиду вуглецю, проведене на НТП «ЕкПО», підтвердило можливість одержання з відходів травлення, міднення та хромування гальванічного виробництва каталізаторів, впровадження яких на печах випалу і графітування електродного виробництва відповідає актуальним тенденціям розвитку економіки замкненого циклу в Україні.

**Особистий внесок здобувача.** Критичний аналіз стану проблеми і вибір напрямку досліджень практично повністю виконаний здобувачем і погоджений з керівником дисертації. Основні результати дисертаційної роботи, їх узагальнення, обробка та аналіз отриманих результатів виконані безпосередньо автором.

**В наукових працях [1-8],** написаних у співавторстві, здобувачем:

- досліджено ефективність застосування феритних каталізаторів для конверсії монооксиду вуглецю печей випалу [1];
- описано технології знешкодження димових газів вуглеграфітових виробництв за допомогою застосування каталізаторів на цеолітовому носії [2];
- розраховано параметри течії газової суміші через реактор, завантажений феритним каталізатором на цеолітовому носії [3];
- проведено розрахунок реактора каталітичного окиснення монооксиду вуглецю для реальної витрати димових газів печей випалу [4];
- досліджено процеси вилучення хроматів із стічних вод з використанням високодисперсних сорбентів з магнітними властивостями, що отримувались шляхом осадження з суміші розчинів сульфатів заліза (II) і заліза (III) [5];
- визначено вплив умов отримання на дисперсність часточок магнетиту [6];

- визначено можливості концентрування сульфату заліза (II) в прикатодній області й сірчаної кислоти в прианодній області в дво- та трикамерних електролізерах з урахуванням концентраційної поляризації аніонообмінної мембрани [7];
- проведено оцінку можливості отримання ферату калію для використання в процесах водоочищення [8].

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення, наукові результати теоретичних та експериментальних досліджень за напрямком дисертації були апробовані та представлені на 4 міжнародних конференціях, а саме: XXII Міжнародній науково-практичній конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (18 червня 2021 р., Київ); International scientific and practical conference «Science, engineering and technology: global trends, problems and solutions» (March 12-13, 2021, Prague, Czech Republic); Міжнародній конференції «Сучасні проблеми каталізу» (25-29 вересня 2023 р., Київ), XXIII Міжнародній науково-практичній конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (7 грудня 2023 р., Київ).

**Публікації.** За результатами дисертаційної роботи було опубліковано 8 друкованих праць, з яких 6 статей у наукових фахових виданнях, з них одна стаття у іноземному виданні, що входить до наукометричної бази даних Scopus, 2 статті у додаткових матеріалах, та 4 тези доповідей в збірках матеріалів конференцій.

**Структура дисертаційної роботи.** Дисертаційну роботу складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальних обсяг складає 263 сторінки. Обсяг основного тексту становить 158 сторінок, з яких 15 сторінок повністю заповнені рисунками і таблицями. Робота містить 17 таблиць, 64 рисунка, 4 додатки, об'єм бібліографії складає 141 джерело.

## РОЗДІЛ 1

### ДЖЕРЕЛА ТОКСИЧНИХ ВІДХОДІВ ТА МЕТОДИ ЇХ ПЕРЕРОБКИ

Гальванічне виробництво вважається одним із найнебезпечніших джерел скидів стічної води з безліччю домішок важких металів та інших високотоксичних сполук, що негативно відбивається на стані навколишнього середовища, при цьому максимальний рівень загрози характерний для водних об'єктів [1-10].

Таблиця.1.1 Норми гідрохімічних показників для визначення якості води (ГДК)

№	Гідрохімічний показник	ГДК	
		Для водойм рибо-господарського призначення	Для водойм господарсько-побутового використання
1	Мідь, мг/дм <sup>3</sup>	0,001	1,0
2	Хром загальний, мг/дм <sup>3</sup>	0,001	0,05
3	Залізо загальне, мг/дм <sup>3</sup>	0,1	0,3

У машинобудуванні широко застосовується технологія нанесення гальванічних покриттів. При хімічних покриттях та підготовчих операціях втрати хімікатів з промивними водами іноді в десятки разів перевищує їхню витрату на обробку поверхні. Витрата води на промивання після підготовчих операцій у 3-7 разів перевищує витрати води на промивання після гальванічних покриттів [10].

Стічні води гальванічних виробництв поділяються на такі основні категорії:

- 1) чисті води системи охолодження технологічного обладнання (50 – 80 % загальної кількості);
- 2) забруднені механічними домішками та оліями (10 – 15 %);
- 3) забруднені кислотами, лугами, солями, сполуками хрому, цинку, міді, нікелю, ціану та іншими хімічними речовинами (50 – 80 %);
- 4) відпрацьовані мастильно-охолоджувальні рідини або емульсії (1 - 2%);
- 5) забруднені пилом вентиляційних систем та горілою землею ливарних цехів (10 – 20 %);

б) поверхневі (дощові, талі, поливально-мийні).

Так як гальванічне виробництво є одним з найбільших споживачів води, а його стічні води – одними з найтоксичніших і найшкідливіших, очищення стічних вод є однією з найактуальніших проблем.

У Європі оборот лише промивних вод гальванічних виробництв становить 97-98 % від загальної кількості стоків. У нашій країні рівень очищення стічних вод і, зокрема, регенерації кольорових металів, становить трохи більше 10 %.

Основні речовини, що підлягають знешкодженню – шестивалентні сполуки хрому, сполуки заліза, іони важких та кольорових металів:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ .

Для очищення промислових стоків найчастіше використовують реагентне очищення. Також розробляються та впроваджуються безреагентні методи: електрохімічний, застосування іонообмінних смол, нанофільтрація, випарювання, адсорбція [11]. Для попереднього очищення найчастіше користуються методами механічного очищення, що в основному призначене для відділення нерозчинних, зважених домішок різної крупності. Основним обладнанням механічного очищення стічних вод є високооб'ємні відстійники різних принципів дії, відстійні ставки, а також решітки, барабанні сітки, фільтри, пісковловлювачі, флотатори тощо. В даний час для механічної очистки застосовують гідроциклони, що вимагають значно менших площ і відрізняються більш високою продуктивністю [12].

### **1.1 Реагентний метод**

Найбільшого поширення в практиці очищення стічних вод від іонів важких металів отримав реагентний метод, що полягає у переведенні розчинних речовин у нерозчинні при додаванні різних реагентів з подальшим відокремленням їх у вигляді осадів. Цей метод включає в себе процеси нейтралізації, окислювально-відновні реакції, осадження і зневоднення утвореного осаду і дозволяє досить повно видаляти зі стоків важкі метали.

В роботі [13-14] описаний метод, який дозволяє переводити іони важких металів, як правило, в гідроксидні сполуки шляхом підвищення рН усереднених стоків до рН їх гідратуутворення з подальшим осадженням і фільтрацією. В якості

реагентів використовують гідроксиди кальцію та натрію, сульфід натрію, ферохромовий шлак, сульфат заліза (II), пірит.

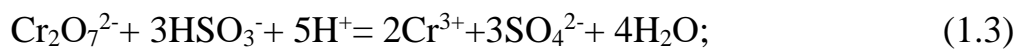
При обробці стічних вод, що містять солі заліза, гідроксидом натрію дозування реагенту проводиться при чіткому контролі за рН оброблюваного стоку для того, щоб не створити умов для розчинення гідроксидів. Виділення катіонів  $\text{Fe}^{2+}$  лугами засноване на переведенні їх у важкорозчинний гідроксид [15]:



Початок випадіння осаду гідроксиду заліза відповідає рН=6,5, осад розчиняється при рН=13,5. Гідроксиди заліза (III) та нікелю починають розчинятись при рН=14, гідроксид хрому – при рН=12.

Проблема знешкодження шестивалентного хрому пов'язана з надзвичайною токсичністю металу та високою екологічною небезпекою впливу на організм людини та навколишнє середовище.

Застосовується двостадійна обробка хроммістких стічних вод реагентами. Перший ступінь - відновлення валентності хрому, другий ступінь - осадження у вигляді гідроокису [16]. Реагентами виступають переважно солі сірчистої кислоти, дітіоніт натрію. Відбуваються такі реакції:



Примірні дози реагентів становлять: 3,63 мг/мг сульфіту та бісульфіту. Солі сірчистої кислоти застосовуються у вигляді розчину 10%.

Після зміни валентності необхідна нейтралізація.



Хоча осадження основних карбонатів починається при нижчих значеннях рН, ніж відповідних гідроксидів, витрата соди на осадження вище, ніж при використанні їдкого натру або вапна. Це пов'язано з тим, що при осадженні важких металів содою процес йде через стадію утворення гідрокарбонатів і закінчення реакції потрібно надлишок реагенту.

Виділення діоксиду вуглецю в результаті осадження содою, що описано в статті [17], призводить до того, що бульбашки газу обволікають частинки осаду і піднімають їх, сприяючи впливанню частини осаду в відстійниках. Газ необхідно видаляти продуванням повітрям після досягнення рН = 4,5.

До недоліків їдкого натру та соди як реагентів слід віднести також їхню дефіцитність і відносно високу вартість.

В роботі авторів [18-19] описаний спосіб очищення стічних вод від сполук міді пов'язаний з осадженням її у вигляді гідроксиду або гідроксидкарбонату:



Осадження гідроксиду міді відбувається за рН=5,3. Розчинність гідроксидкарбонату міді мізерно мала, тому вигідніше видаляти мідь у вигляді основного карбонату. Для цього в розчині нейтралізуючого агента необхідно мати одночасно гідроксидні, так і карбонатні іони. Отже, застосування для осадження міді тільки лугів або вапна вищого ґатунку, що дають гідроксид-іони, недоцільно. Найкращим реагентом для очищення стічних вод від катіонів міді є вапно III сорту, що містить «недопик» ( $\text{CaCO}_3$ ) [20].

Автори в своїх працях [21] описують процес глибокого очищення від іонів важких металів при обробці стічних вод сульфідом натрію. Це пов'язано з тим, що розчинність сульфідів важких металів значно менша за розчинність будь-яких інших важкорозчинних сполук - гідроксидів. Процес вилучення металів сульфідом натрію виглядає так:





Для обробки води від іонів важких металів ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  тощо) автором у праці [22] було запропоновано змішувати гальванічні стоки, що містять іони важких металів, з реагентом-осадником, що містить жирні кислоти. Як реагент-осадник використовують стічні води рибопереробних і м'ясопереробних харчових виробництв із вмістом жиру 200-700 мг/дм<sup>3</sup>, попередньо доведені до рН 9,0 кальцинованої содою. Суміш відстоюють для коагуляції до осадження при кімнатній температурі і відокремлюють осад. Винахід дозволяє спростити і підвищити ефективність способу очищення гальваностоків від іонів важких металів і одночасно утилізувати промислові стоки харчових виробництв, що містять жири [22].

Універсальність способу використання лугів, його відносна простота, доступність реагентів є сильними сторонами його застосування. Однак недостатня у багатьох випадках ступінь очищення стоків, великий об'єм та труднощі зневоднення осадів знижують позитивний ефект.

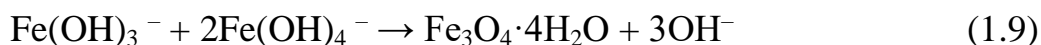
Переваги реагентного методу: простота експлуатації; універсальність; широкий інтервал початкових концентрацій; відсутність потреби у поділі промивних вод та концентратів.

Недоліки реагентного методу: громіздкість обладнання; значна витрата реагентів; додаткове забруднення стічних вод; неприпустимість повернення до оборотного циклу очищеної води через підвищений солевміст; утрудненість вилучення з шламу важких металів для утилізації; потреба у значних площах для шламовідвалів.

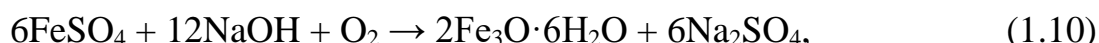
Одним із перспективних методів реагентного осадження та не в повній мірі досліджений є феритний метод. Нещодавно феритний метод (метод феритизації) став практично застосовуваним варіантом модифікації реагентного способу очищення стічних вод від іонів важких металів за допомогою реагентів, що містять

залізо. Залізо, як елемент побічної підгрупи VIII групи, відзначається значною хімічною активністю, високою схильністю до аллотропічних модифікацій та просторово-фазових перетворень. Воно формує різноманітні сполуки як стехіометричного, так і бертолідного характеру, останні відіграють важливу роль у коагуляційній та адсорбційній дії залізовмісних реагентів. Феритний метод очищення стічних вод базується на сорбції домішок, включаючи іони важких металів, магнітними гідрооксидами заліза, та утворенні феритів [23, 24], за якими проходить топохімічна реакція захоплення сорбованих речовин кристалічною решіткою фериту. Ферити є похідними гіпотетичної залізної кислоти  $\text{HFeO}_2$ , в якій іони водню замінені іонами металів. Основним реагентом при феритній обробці стічних вод є гідрат сірчаноокислого кислотного заліза  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , який є відходом виробництва діоксиду титану, що описано в роботах [25], або травлення сталі [26]. При додаванні лугу до водного розчину залізного сульфату, починаючи з  $\text{pH}=7,7$ , утворюється шаруватий жовтувато-білий осад. Під впливом повітря він набуває коричневого відтінку, що обумовлено утворенням аддукту  $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$ , але слід зауважити, що дослідження сполук, які утворюються при різних  $\text{pH}$  в випадку окиснення заліза (II) киснем, були проведені ще в 50-х роках минулого століття [27]. Аддукт є надзвичайно активним і може перетворюватися в залежності від складу розчину,  $\text{pH}$  і температури в наступні сполуки [28]: парамагнітний метагідроксид  $\text{FeO}(\text{OH})$  зі структурою мінералу магнетиту; ферромагнітний метагідроксид  $\text{FeO}(\text{OH})$  зі структурою мінералу лепідокрокіту; неферромагнітний метагідроксид  $\text{FeO}(\text{OH})$ ; чорно-коричневий магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; ферромагнітний іржаво-коричневий полігідрат  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Зазначені сполуки, які утворюються як індивідуально, так і в суміші, відображають різноманіття та складність реакцій, що лежать в основі їх утворення. Автори у своїх роботах [29, 30] зазначають, що при низьких концентраціях заліза в широкому діапазоні  $\text{pH}$  утворюються сполуки з вираженими магнітними властивостями. Зі збільшенням концентрації заліза зростають вимоги до  $\text{pH}$ , при якому оптимально протікають процеси феритоутворення.

Виникнення зародків магнетиту – фериту заліза Fe II, (FeIII O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> відбувається за реакцією:



або в загальному виді:



що також характерно для утворення феритів кольорових металів із формулою MeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Здатність металів до спільного осадження з гідрозакисом заліза і формування феритів зростає в порядку Cd < Zn < Co < Ni < Cu. Кадмій і цинк виявляють низьку активність у створенні феромагнітних сполук, тому вони менше всього взаємодіють при феритному очищенні стічних вод. Ступінь очищення з утворенням магнітних продуктів збільшується при обробці стічних вод, які одночасно містять іони кількох металів, порівняно з обробкою окремих стоків, а також при збільшенні рН. Мідь проявляє найвищу активність для феритного очищення. При рН ≥ 9 вона ефективно видаляється у вигляді кристалічного продукту з високою магнітною чутливістю. Нікель і кобальт займають проміжне положення між міддю і цинком за їхньою здатністю до феритного очищення. Високий ефект очищення досягається при рН > 10, а феромагнітний характер утворених осадів забезпечується тільки при дозуванні заліза в воду, що очищається, у кількості до 1 г/дм<sup>3</sup> [24].

Застосування феритного методу для очищення гальванічних стоків змістовно описано в роботах [31-33], а також зазначено доцільність подальшого використання феритних осадів в якості сорбентів. Але автори досліджень також пропонують використовувати осади в різних сферах промисловості такі як будівельний в якості добавки до цегли та бетону [32], а також в сільськогосподарській галузі, що описано в праці [24].

Впровадженням та реалізацію установок на основі феритного методу в Україні є ТОВ «Енвітек», на рахунку компанії дві працюючі установки «Тиса», що детально описана на їхньому сайті [34].

Головними перевагами феритного очищення стічних вод є: здатність одночасного видалення різних іонів важких металів на одній стадії; утворення кристалічних продуктів, які не вилуговуються, для іонів важких металів; ефективне видалення диспергованих суспензій та емульгованих забруднень поруч із розчиненими важкими металами; нечутливість процесу до впливу інших солей, які можуть бути присутні в стоках у великих концентраціях.

## **1.2 Механічні методи очищення**

Метод механічної очистки використовується для видалення зі стічних вод нерозчинних мінеральних і органічних домішок. Зазвичай цей метод застосовується перед використанням біологічного, фізико-хімічного або іншого способу глибокої очистки. В більшості випадків механічна очистка виступає як початковий етап, а іноді - як завершальний крок у процесі очищення виробничих стічних вод [35]. Механічний процес очищення сприяє видаленню завислих речовин на рівні від 90 до 95% і зменшенню вмісту органічних забруднень до 20-25%. Стандартна схема очищення, застосовувана на сучасних очисних спорудах, включає в себе процеси проціджування через ґрати, пісковловлювання, осадження та фільтрування [36].

У деяких випадках можна використовувати інші пристрої, такі як преаератори, біокогулятори, освітлювачі та гідроциклони. Для очищення стічних вод від дрібнодисперсних забруднень застосовують осадові центрифуги та рідинні сепаратори. [37]

Для забезпечення надійної роботи механічних споруд очищення виробничих стічних вод рекомендується мати не менше двох робочих одиниць основного технологічного обладнання[38], таких як решітки, пісковловлювачі, усереднювачі, відстійники або фільтри.

### 1.3 Фізико-хімічні методи

Фізико-хімічні методи відіграють істотну роль в обробці виробничих стічних вод. До них належать такі: коагуляція та флокуляція, сорбція, іонний обмін, екстракція, електрохімічні методи, мембранні методи (зворотний осмос, ультрафільтрація) тощо. Ці методи використовують як самостійно, так і у поєднанні з механічними, біологічними та хімічними методами очищення. В даний час сфера застосування фізико-хімічних методів очищення розширюється. Найбільш ефективно застосування фізико-хімічних методів досягається у локальних системах очищення стічних вод промислових підприємств.

#### *1.3.1 Електрохімічна обробка залізульфатвмісних стоків*

В роботах [6,39,40] показано, що застосування реагентного методу дозволяє досягти високих ступенів очищення промислових стоків, але призводить до утворення забрудненого оксидного матеріалу, який важко відділити від малорозчинних солей. При цьому утворені сполуки не тільки не можливо використовувати в природоохоронних напрямках, а й необхідно захоронювати на спеціальних сховищах, будівництво і експлуатація яких є дорогим та небажаним. До того ж, при застосуванні реагентного методу виникає неприйнятне вторинне забруднення води [6,40,].

Варіантом подолання відповідних труднощів може бути електрохімічне очищення забруднених промислових стоків шляхом електролізу, що вирізняється перспективністю та екологічною доцільністю. Перевагою даного методу є відсутність використання додаткових хімічних реагентів [6,41]. Але, незважаючи на ряд суттєвих переваг, головним недоліком електрохімічного очищення є високі витрати електроенергії. Ефективним шляхом оптимізації застосування процесів електролізу є його проведення з отриманням вже готових для подальшого використання продуктів – реактивних сумішей, розчинів кислот тощо [6,42, 43].

Отже, електродіалізний метод із застосуванням іонообмінних мембран є саме тим актуальним способом електрохімічного знешкодження гальванічних стоків, який дозволяє шляхом розділення та окиснення небезпечних домішок стічних вод отримувати готові цінні продукти для вторинного використання.

Електродіалізний метод очищення стоків доцільно застосовувати для стічних вод з концентрацією солей до  $10 \text{ г/дм}^3$ . Інтенсифікувати процес можливо підвищенням густини струму до певної межі, оскільки в даному випадку стримуючим фактором буде концентраційна поляризація, яка виникає біля поверхні іонообмінної мембрани. Це порушує режим роботи електролізера, зменшуючи пропускну здатність самої мембрани, тим самим збільшуючи технологічний час очищення і підвищуючи напругу на електролізері, і як результат, викликаючи зростання витрат електроенергії. Невілювати такий негативний фактор можливо шляхом застосування методу концентрування залізовмісних розчинів до певного значення при електродіалізованому очищенні. В подальшому отримані концентрати можна використовувати для феритного очищення стічних вод [6,7,41-44] та застосовувати одержані феритні осади в технологіях захисту довкілля [45–48].

Процес енергоощадного феритного очищення гальванічних стоків полягає в формуванні інертних осадів різноманітного фазового складу в присутності іонів заліза та їх відділення магнітною сепарацією [49]. Перевагами даного методу є висока ефективність, можливість його застосування для видалення іонів важких металів розповсюджених гальванічних процесів цинкування [50] та нікелювання [51], дешевизна, обумовлена внаслідок повторного використання товарних продуктів. Такі процеси з використанням солей заліза [45,52] мають промислове значення.

Отримання магнітних частинок високої дисперсності із суміші солей двох- та тривалентного заліза шляхом осадження їх лугом дозволяє значно скоротити тривалість процесу, спростити його та збільшити продуктивність обладнання [45,53]. При цьому також відпадає необхідність в контролі протікання реакції утворення магнітних частинок, оскільки їх характеристики визначаються складом початкових розчинів та умовами їх осадження. Суть методу полягає в швидкому осадженні лугом при нагріванні або без з постійним перемішуванням суміші солей заліза. Найбільш широко цей метод використовується в технологіях приготування магнітних рідин, де частинки магнетиту або феритів є основною складовою

частиною. Для отримання частинок з максимальними магнітними властивостями витрата заліза (II) складає 0,5 мг на 1 мг іонів  $\text{Fe}^{3+}$  [6,45].

Отже, у кожного з розглянутих методів є сильні та слабкі сторони. Серед слабких позицій можна виділити наступне:

- неможливість утилізації відходів реагентного очищення стоків;
- проблема утилізації відпрацьованих регенераційних розчинів та промивних вод іонообмінного методу;
- високі витрати електроенергії при використанні електрохімічних методів.

На основі проведення аналізу та систематизації літературних джерел можна стверджувати, що доцільним є проведення дослідження, присвяченого електрохімічному очищенню залізульфатвмісних стоків з подальшим використанням розчинів сульфатів заліза (II) та заліза (III) для отримання феритних матеріалів як товарного продукту. Вказані дослідження дозволять забезпечити комплексне ефективне очищення гальваностоків та скоротити витрати на реалізацію.

### ***1.3.2 Сорбційні методи***

Сорбція - процес поглинання однієї речовини іншою. Очищення стічних вод від важких металів відбувається за рахунок їх поглинання сорбентом у напірних або безнапірних фільтрах. Залежно від механізму сорбції розрізняють адсорбцію, хемосорбцію [54].

Сорбційні методи, що забезпечують високу ефективність очищення, доцільно застосовувати для вилучення зі стічних вод цінних розчинених речовин з їхньою подальшою утилізацією і використанням очищених стічних вод у системі оборотного водопостачання промислових підприємств.

Як сорбенти застосовують різні штучні та природні пористі матеріали: золу, коксову дрібноту, торф, силікагелі, алюмогелі, активні глини тощо. Ефективними сорбентами є активне вугілля різних марок [55].

Сорбційні методи можна умовно поділити на три різновиди: адсорбційний метод, іонний обмін, комбінований метод [56].

### 1.3.2.1 Адсорбція

Адсорбційний метод є одним з ефективних методів вилучення кольорових металів зі стічних вод гальвановиробництва. В якості сорбентів використовують активне вугілля, синтетичні сорбенти і деякі відходи виробництва (золу, шлаки, тирсу тощо). До мінеральних сорбентів належать: глини, силікагелі, алюмогелі, гідрати оксидів [57].

Процес адсорбції складається з трьох стадій:

- перенесення речовини зі стічної води до поверхні зерен адсорбенту (зовнішньодифузійна область);
- власне адсорбційний процес, перенесення речовини всередині зерен адсорбенту (внутрішньодифузійна область);
- відведення від адсорбенту протилежного іона [58].

Розроблено метод адсорбційного очищення стічних вод гальванічних виробництв від іонів важких металів. Спосіб очищення включає отримання феритизованого гальваношламу в процесі знешкодження осадів стічних вод гальванічних виробництв методом феритизації, його зневоднення, сушіння та подрібнення, додаванням у реактор до стічних вод подрібненого феритизованого гальваношламу, перемішуванням отриманої суміші протягом 120 хвилин, розділення фаз і повернення очищеної води у виробництво. При цьому частину суспензії феритизованого гальваношламу вологістю приблизно 95 % при масовому відношенні іонів важких металів, що містяться в стічних водах, до твердої фази шламу 1:10, подають на стадію нейтралізації стічних вод, а іншу частину після сушіння використовують як сорбент для очищення стічних вод при масовому співвідношенні іонів важких металів до твердої фази шламу 1:15 [59]. Технічний результат - глибоке очищення стічних вод гальванічного виробництва від іонів важких металів, інтенсифікація процесу освітлення стічних вод, зменшення кількості осаду, що утворюється [60].

Також було розроблено спосіб очищення стічних вод від іонів важких металів шляхом сорбції на композиційному сорбенті, що відрізняється тим, що як сорбент використовують гальваношлам, гранульований із полімерним сполучним зі



складом 75-83 %, 17-25 % відповідно. Як сполучну речовину використовують полімери, розчинні в розчинниках, що змішуються з водою. Спосіб вирізняється простотою і економічністю і дає змогу здійснити очищення стоків до рівня ГДК за умови підвищенні продуктивності процесу [61,62].

Переваги адсорбційного методу: очищення стічних вод до ГДК; можливість спільного видалення різних за природою домішок; відсутність вторинного забруднення очищуваних вод; можливість повернення очищеної води після коригування рН.

Недоліки адсорбційного методу: велика витрата реагентів для регенерації сорбентів; громіздкість обладнання; утворення вторинних відходів, які потребують додаткового очищення.

#### **1.3.2.2 Метод іонного обміну**

Гетерогенний іонний обмін або іонообмінна сорбція - це процес обміну між іонами, що знаходяться в розчині, та іонами, присутніми на поверхні твердої фази іоніту. Очищення стічних вод методом іонного обміну дає змогу витягувати й утилізувати цінні домішки [63,64] (для нашого випадку це хром, цинк і нікель), очищати воду до ГДК з подальшим її використанням у технологічних процесах або в системах оборотного водопостачання.

Існують два види іонообмінних смол - одні смоли здатні до обміну катіонами, інші - до обміну аніонами. Смоли, які здатні до обміну катіонами, називаються катіонообмінними смолами, а процес, що протікає за їхньою участю, - катіонуванням. Розрізняють два різновиди катіонообмінних процесів: Н-катіонування (смоли обмінюють катіони, що присутні в розчині, на іони водню) і Na-катіонування (смоли обмінюють іони, що присутні в розчині, на іони натрію) [65].

Полімерні матеріали, здатні до обміну аніонами, називають аніонообмінними смолами, а процес, що протікає за їхньої участі, - аніонуванням. Є два різновиди аніонообмінних смол. Одні смоли мають здатність до обміну з аніонами сильних

кислот, інші хемосорбують аніони слабких кислот - вугільної та кремнієвої кислот. Незалежно від виду застосовуваної смоли в розчин надходять іони  $\text{OH}^-$  [65].

Процес іонного обміну є періодичним і складається з кількох стадій: очищення води або розчину; промивання іоніту; регенерація іоніту; остаточне відмивання іонообмінника.

У процесі основного робочого циклу відбувається насичення смоли іонами, присутніми в розчині. У процесі Н-катіонування нижні шари смоли залишаються з активними центрами, що містять іони  $\text{H}^+$ , далі йде шар катіоніту, що містить іони  $\text{Na}^+$ . І, нарешті, катіони  $\text{Ca}^{2+}$  адсорбуються у верхніх шарах катіоніту [66,67].

Процес аніонування відбувається аналогічним чином. Черговість розташування шарів, заповнених аніонами  $\text{OH}^-$ , сильних і слабких кислот.

Зазвичай цикл закінчують у той час, коли залишається значна кількість невикористаної обмінної ємності іоніту. Це пояснюється тим, що під час регенерації іонітів витрачаються реагенти в кількостях, що значно перевищують їхні стехіометричні значення. Якби смоли використовувалися до повного виснаження, то це призвело б до значної перевитрати регенераційних реагентів [68].

Регенерацію смоли проводять для видалення сорбованих іонів і підготовки іонообмінника до нового робочого циклу. Вибір регенераційного розчину залежить від типу іонообмінника: при Na-катіонуванні в якості регенераційного розчину використовують розчин кухонної солі  $\text{NaCl}$ , при Н-катіонуванні - будь-яку мінеральну кислоту (частіше розчин сірчаної кислоти, як найбільш дешевий). Регенерацію аніонітів здійснюють розчином лугу  $\text{NaOH}$  [68,69].

Найбільшого практичного значення для очищення стічних вод набули синтетичні іонообмінні смоли - високомолекулярні сполуки, вуглеводневі радикали яких утворюють просторову сітку з фіксованими на ній іонообмінними функціональними групами.

Просторова вуглеводнева сітка називається матрицею, а іони, що обмінюються, - протиіонами. Кожен протиіон з'єднаний із протилежно

зарядженими іонами, так званими анкерними [70]. Реакція іонного обміну протікає так при контакті з катіоном:



де R – матриця, H – протійон,  $\text{SO}_3$  - анкерний іон.

При контакті з аніоном відбуваються такі реакції:



Відома установка для очищення стічних вод від важких металів іонообмінними фільтрами, що містить аніонітовий фільтр із сильноосновним аніонітом, змішувач та освітлювач води. Вона відрізняється тим, що додатково містить катіонітовий фільтр із сильнокислотним і слабокислотним катіонітами в  $\text{H}^+$ -формі, розташований після освітлювача води, виконаного з перегородками у вигляді коаксіально розташованих зрізаних конусів, що розділяють внутрішній простір на тонкі шари, а змішувач, у який стічна вода надходить після сильноосновного аніонообмінного фільтра, являє собою циліндричну трубу з розташованими в ній гвинтовими елементами у формі скручених під кутом плоских ліво- і правозагнутих пластин, що чергуються по всій довжині труби, причому аніонітовий фільтр виконаний із сильноосновним аніонітом в  $\text{OH}^-$ -формі [71].

Переваги методу іонного обміну: можливість очищення до вимог ГДК; повернення очищеної води в обіг до 95 %; можливість утилізації важких металів.

Недоліки методу іонного обміну: необхідність попереднього очищення стічних вод від олій, ПАР, розчинників, органіки, суспензій; велика витрата реагентів для регенерації іонітів і обробки смол; громіздкість обладнання; висока вартість іонообмінних смол; утворення вторинного відходу – елюатів, що потребують додаткової переробки.

## 1.4 Використання феритних каталізаторів для знешкодження токсичних газоподібних відходів

Найбільш забрудненими викидами монооксиду вуглецю в Україні є промислові регіони зі значним скупченням видобувних та переробних підприємств (рис. 1.1) в Донецькій, Дніпропетровській, Запорізькій областях (наразі деяка частина областей знаходиться в окупації).

Сумарна кількість викидів СО в країні складає 704344,218 т/рік [72], що у

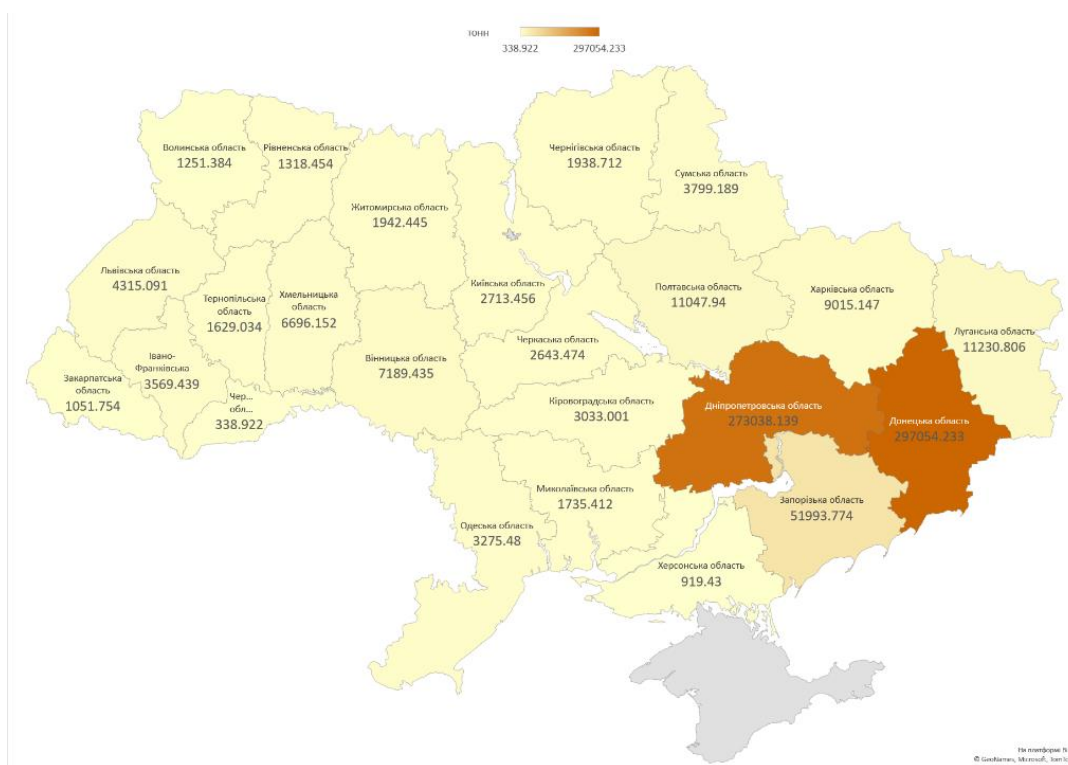


Рис. 1.1 – Викиди монооксиду вуглецю в атмосферне повітря від стаціонарних джерел викидів за регіонами у 2021 році (побудовано авторами на платформі Bing © GeoNames, Microsoft, TomTom)

відсотковому відношенні становить 31,42 % до кількості загальних викидів забруднюючих речовин і парникових газів окрім діоксиду вуглецю 2242020,75 т/рік (рис. 1.2).

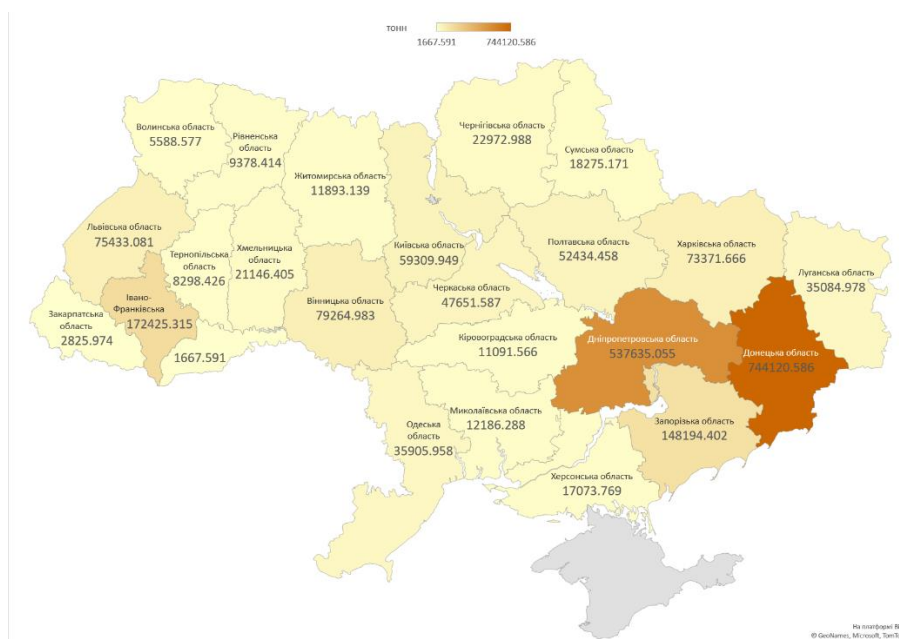


Рис. 1.2 – Викиди забруднюючих речовин і парникових газів окрім діоксиду вуглецю в атмосферне повітря від стаціонарних джерел викидів за регіонами у 2021 році (побудовано авторами на платформі Bing © GeoNames, Microsoft, TomTom)

Потрапляння значних кількостей отруйного СО в атмосферу становить серйозну проблему, котра повинна вирішуватися на рівні промислових виробництв. Зокрема, скупчення у місті Запоріжжі екологічно небезпечних промислових підприємств з переважанням важкої промисловості, до переліку яких входить ПрАТ «Укрграфіт», призвело до утворення території значного техногенного впливу. Відомо, що у викидах ПрАТ «Укрграфіт» присутній монооксид вуглецю у кількості 47,056 % [73].

Аналіз науково-технічної та патентної літератури засвідчив, що наразі для розв'язання задачі знешкодження СО пропонується два способи, що базуються або на фізико-хімічних методах вилучення, або на термічному чи каталітичному окисненні. Однак, як фізико-хімічні способи, так і термоокиснення характеризуються високою енерго- і капіталомісткістю, при цьому не гарантуючи повне знешкодження СО. Тому найбільш актуальним є термокаталітичний метод окиснення монооксиду вуглецю на гетерогенних каталізаторах [1-4,74].

Слід зазначити, що до каталізаторів очищення газових викидів висувається низка вимог, головними з яких є хімічна та термічна стабільність, механічна міцність сформованих гранул і оптимальна пориста структура, що забезпечує високу швидкість масообмінних процесів. Це зумовлено специфічними особливостями процесів термокаталітичного очищення газів: можливими перегріваннями каталізатора під час підвищення концентрації компонентів, що окислюються, аеродинамічними перевантаженнями [1-4,75]. Універсальність сучасних каталітичних методів дозволяє застосовувати їх для найширшого класу газоподібних промислових відходів.

Серйозною проблемою є заміна дефіцитних каталізаторів, що містять дорогоцінні метали, такі як Pt, Pd, та каталізatori на основі рідкісного Sm [4,8,9,76], на дешевші й не менш активні.

В даний час пильну увагу вчених приділено розробці технологічних прийомів отримання та застосування матеріалів з нанорозмірною структурою (розмір кристалітів 100 нм) [77]. Нано- і мікророзмірні залізоокисневі феритні сполуки знайшли своє застосування при виготовленні принципово нових магнітних носіїв, магнітокерованих датчиків, апплікаційних матеріалів та сорбентів на їх основі, колоїдних носіїв для активної доставки лікарських препаратів у магнітному полі, допоміжних речовин лікарських препаратів, каталізаторів, сенсорів, пігментів тощо [78,79].

Серед різноманіття феритних матеріалів наночастинки фериту марганцю  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0\dots1$ ), шпінельний феритовий наноматеріал, є однією з важливих магнітних наночастинок залізоокисневих сполук з відмінними фізичними та хімічними властивостями. Цю наночастинку можна легко синтезувати різними методами з контрольованим розміром і бажаною морфологією [80,81].

Зокрема,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  є ефективним матеріалом для різноманітних застосувань, таких як біомедичні, аналітичні та накопичувальні пристрої для гіпертермічної терапії раку, магнітно-резонансної томографії, для перетворення та зберігання енергії, такі як літій-іонні батареї та суперконденсатори, для каталітичних перетворень, виробництва водню, видалення важких металів і нафтопродуктів [82].

Відомо про застосування феритного матеріалу в якості каталізаторів окиснення CO димових газів промислових підприємств [83]. З іншого боку, модифікований  $\text{MnO}_2$  цеоліт викликає значний інтерес з точки зору каталізатора для окиснення CO у зв'язку з його високою ефективністю, доступністю та нетоксичністю [84]. Якщо врахувати безпечність захоронення у випадку захоронення або зберігання на звалищах осадів феритного шламу як аналога розповсюдженого в земній корі магнетиту, то подальші дослідження в напрямку створення «зеленої» технології знешкодження токсичних газових викидів є безперечно цікавим та доцільним в напрямку поліпшення екологічної безпеки промислових регіонів.

Наразі особливий інтерес виявляють системи, що не вимагають для отримання нанорозмірних матеріалів дорогого обладнання, значних енергетичних і матеріальних витрат. Широко відомі системи отримання феромагнітних матеріалів, включно з феритом марганцю, шляхом водної конденсації з розчинів  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$  та  $\text{NaOH}$  [45]. Проте відомо, що використання фератів, що включають залізо (VI), має великий потенціал у екологічно безпечних технологіях обробки води, оскільки продукує потенційно менш токсичні побічні продукти, ніж інші хімічні речовини, а тому ферати вважаються «зеленими» хімічними речовинами для очищення води [85,86]. Значна ефективність ферату обумовлена високим окиснювальним потенціалом: в кислотних умовах окиснювальний потенціал ферату є найсильнішим ( $E_0 = +2,20 \text{ В}$ ) серед усіх окиснювачів, що використовуються для очищення води та стоків. Навіть у нейтральних умовах окиснювальний потенціал ферату ( $E_0 = +0,72 \text{ В}$ ) все ще більший, ніж у перманганату ( $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$ ,  $E_0 = +0,595 \text{ В}$ ), який є сильним окиснювачем. Отже, враховуючи вищезазначене, при застосуванні ферату калію  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  можна досягнути зниження використання лужного реагенту для отримання феритного матеріалу. Таким чином, досягнення високої ефективності очищення при використанні менших доз реагенту має привернути увагу водних галузей, оскільки, по-перше, це зменшить хімічні витрати, а, по-друге, зменшить виробництво шламів і, в кінцевому рахунку, заощадить виробничі витрати.

### 1.5. Оцінка рівня ризику діяльності на навколишнє середовище

Оцінка ризику впливу діяльності на навколишнє середовище включає:

- оцінку ризику впливу діяльності на здоров'я населення;
- оцінку соціального ризику діяльності;
- наведення рекомендацій зі зниження ризиків.

Ризик як ймовірність небажаних подій є невід'ємним компонентом життя будь-якої людини та економічної формації. Людина на протязі життя зазнає впливу різних ризиків [87]:

- ризику втрати здоров'я, пов'язаного з професійною діяльністю (професійний ризик);
- радіаційному ризику;
- ризику для здоров'я, обумовленого впливом різних факторів навколишнього середовища;
- ризику, пов'язаного з умовами та якістю життя, тощо.

Характеристика ризику інтегрує дані щодо небезпеки аналізованих хімічних речовин, величини експозиції, параметрів залежності "доза-відповідь", з метою кількісної та якісної оцінки ризику, виявлення та оцінки порівняльної значимості існуючих проблем для здоров'я населення [87].

Ідентифікація небезпеки передбачає встановлення на якісному рівні вагомості доказів здатності того чи іншого агента викликати певні шкідливі ефекти у людини. В науковому відношенні ідентифікація небезпеки - це процес встановлення причинного зв'язку між дією хімічної речовини і розвитком несприятливих ефектів для здоров'я людини. Основною метою [88] етапу ідентифікації небезпеки є вибір пріоритетних, індикаторних хімічних речовин, вивчення яких дозволяє надійно охарактеризувати джерела виникнення та рівні ризику порушення стану здоров'я населення. Ідентифікація небезпеки має скринінговий характер і передбачає:

- виявлення джерел забруднення навколишнього середовища і можливої дії на людину;



- ідентифікацію забруднюючих речовин;
- характеристику потенційно шкідливих ефектів хімічних речовин і оцінку наукової доведеності можливості розвитку цих ефектів у людини;
- виявлення пріоритетних для подальшого вивчення хімічних сполук, маршрутів їх дії (включаючи пріоритетні забруднені середовища і шляхи надходження хімічних речовин в організм людини);
- встановлення тих шкідливих ефектів, які можуть бути викликані пріоритетними речовинами при оцінюванні тривалості експозиції (гострі, підгострі, хронічні, довічні) і шляхах їх надходження в організм людини (інгаляційне, пероральне, нашкірне).

Оцінка залежностей «доза-відповідь» - це процес кількісної характеристики токсикологічної інформації та встановлення зв'язку між ймовірно впливаючою дозою (концентрацією) забруднюючої речовини та випадками шкідливих випадків в експонованій популяції [89,90].

Характеристики залежності "доза-відповідь", які найбільш часто використовують для оцінки канцерогенного ризику, достатньо вивчені в епідеміологічних дослідженнях.

До їх числа відносяться: фактор канцерогенного потенціалу (ICS), який відображає ймовірності розвитку шкідливої реакції при збільшенні дози (концентрації) на 1 мг/кг або 1 мг/м<sup>3</sup> на рівень впливу, пов'язаний з визначеною ймовірністю ефекту (показники цієї групи застосовуються для встановлення реперних, тобто опорних доз та концентрацій) [91] .

Оцінка експозиції є етапом оцінки ризику, в процесі якого встановлюється кількісне надходження (хімічного, фізичного, біологічного) до організму людини різними шляхами (інгаляційним, пероральним, нашкірним) в результаті контакту з різними об'єктами навколишнього середовища (повітря, вода, ґрунт).

Експозиція може бути виражена як загальна кількість речовини в навколишньому середовищі (наприклад, в одиницях маси, мг).

Процес оцінки експозиції складається з трьох основних етапів.

Перший - характеристика стану довкілля, яка передбачає аналіз основних фізичних параметрів досліджуваної області та характеристики популяцій, які потенційно зазнають впливу.

Другий - ідентифікація маршрутів впливу, джерел забруднення, потенційних шляхів розповсюдження та точок впливу на людину.

Третій - кількісна характеристика експозиції, що включає встановлення та оцінку величини, частоти та тривалості впливу для кожного аналізованого шляху, ідентифікованого на другому етапі. Найбільш часто цей етап складається з двох етапів: оцінки впливаючих концентрацій та розрахунків надходження.

Характеристика ризику розвитку неканцерогенних ефектів здійснюється або шляхом порівняння фактичних рівнів експозиції з безпечними рівнями дії, або на основі параметрів залежності «концентрація-відповідь».

Для більшості речовин, що не мають канцерогенної дії, оцінка ризику проводиться на основі розрахунку коефіцієнта небезпеки (HQ), який є співвідношенням між величиною експозиції (наприклад, середньою концентрація або гранично допустима концентрація, RfC).

При HQ рівному або меншому 1, ризик шкідливих ефектів розглядається як досить малий. Зі збільшенням HQ ймовірність розвитку шкідливих ефектів зростає, проте, точно вказати значення цієї ймовірності неможливо. Коефіцієнт небезпеки розраховується окремо для умов короткочасної (гострої) та тривалої дії хімічних речовин. При цьому період усереднення експозицій і відповідних безпечних рівнів дії повинен бути аналогічним.

У зв'язку з тим, що на досліджуваних територіях може аналізуватися багатокомпонентне хімічне забруднення об'єктів навколишнього середовища, виникає необхідність оцінки сумарних ризиків, обумовлених одночасною дією кількох хімічних сполук.

Характеристика ризику розвитку неканцерогенних ефектів при комбінованій і комплексній дії хімічних сполук проводиться на основі розрахунку індексу небезпеки (HQ).

Характеристика канцерогенного ризику здійснюється за такими етапами:

- узагальнення і аналіз всієї наявної інформації про шкідливі чинники, особливості їх дії на організм людини, рівні експозиції;
- розрахунок канцерогенного ризику для кожної речовини, що надходить до організму одним із шляхів, які було проаналізовано;
- розрахунок канцерогенного ризику для кожного канцерогенного компоненту досліджуваної суміші хімічних речовин, а також сумарного канцерогенного ризику для всієї суміші;
- розрахунок сумарних канцерогенних ризиків для кожного з проаналізованих шляхів надходження, а також загального сумарного канцерогенного ризику для всіх речовин і всіх шляхів їх надходження в організм;
- узагальнення і представлення результатів характеристики ризику.

Розрахунок канцерогенного ризику проводиться лише для того діапазону доз (концентрацій) хімічної речовини, який відповідає лінійній ділянці залежності доза-відповідь.

Індивідуальний канцерогенний ризик характеризує верхню межу можливого канцерогенного ризику протягом періоду, що відповідає середній тривалості життя людини (70 років).

Сьогодні в світі при класифікації та оцінці прийнятного ризику для здоров'я населення, обумовленого хімічним впливом хімічних речовин, що забруднюють довкілля, досить широко використовується система критеріїв прийнятності, рекомендована ВООЗ [88,91].

У відповідності з цими критеріями перший діапазон ризику (індивідуальний ризик на протязі життя, рівний або менший  $1 \cdot 10^{-6}$ , що відповідає і додатковому випадку серйозного захворювання або смерті на 1 млн. експонованих осіб), характеризує: такі рівні ризику, які сприймаються усіма

верствами населення, як досить малі, що не відрізняються від звичайних повсякденних ризиків (рівень *De minimas*). Подібні ризики не потребують додаткових заходів щодо їх зниження та їх рівні належать періодичному контролю [92].

Другий діапазон (індивідуальний ризик протягом життя більший за  $1 \cdot 10^{-6}$  та менший, ніж  $1 \cdot 10^{-4}$ ) відповідає зоні умовно прийнятого (допустимого) ризику. Саме на цьому рівні встановлена більшість зарубіжних та рекомендованих міжнародними організаціями гігієнічних нормативів для населення в цілому. Рівні придатного ризику належать постійному контролю. В деяких випадках при таких рівнях ризику можуть проводитися додаткові заходи щодо їх зниження [92].

Третій діапазон (індивідуальний ризик протягом життя більший за  $1 \cdot 10^{-4}$  та менший, ніж  $1 \cdot 10^{-3}$ ) придатний для професіоналів та непридатний для населення в цілому. Виникнення такого рівня ризику потребує розробки та проведення планових оздоровчих заходів. Планування заходів щодо зниження ризиків в даному випадку повинно базуватися на результатах більш поглибленої оцінки різних аспектів існуючих проблем та встановленні ступеня їх пріоритетності по відношенню до інших гігієнічних, екологічних, соціальних та економічних проблем на досліджуваній території [92].

Четвертий діапазон (індивідуальний ризик протягом життя рівний або більший, ніж  $1 \cdot 10^{-3}$ ) непридатний ні для населення, ні для професіоналів. Даний діапазон позначається як *De manifestis Risk* та при його досягненні необхідне проведення екстрених оздоровчих заходів щодо зниження ризику з боку органів влади міста [92].

## ВИСНОВКИ ДО 1 РОЗДІЛУ

1. У даному розділі наведені основні екологічні проблеми гальванічного виробництва, та наведені основні критерії для визначення складу стічних вод. Визначено, що основні речовини, що підлягають знешкодженню – шестивалентні сполуки хрому, іони важких та кольорових металів.

2. Зроблений огляд реагентного методу як найбільш поширеного методу очищення від важких металів. Цей метод включає в себе процеси нейтралізації, окислювально-відновні реакції, осадження і зневоднення осаду, що утворюється, і дозволяє досить повно видаляти зі стоків важкі метали. Особливу увагу серед реагентних методів була приділено феритному методу, так як осад після феритного методу можливо використовувати в якості сорбенту.

3. Визначено переваги електрохімічного очищення залізовмісних вод в порівнянні з реагентним методом. Визначено доцільність використання електродіалізного методу при застосовуванні для стічних вод з концентрацією солей до  $10 \text{ г/дм}^3$ , а також окреслені головні мінуси такі як високі витрати електроенергії.

4. На основі проведення аналізу та систематизації літературних джерел можна стверджувати, що доцільним є проведення дослідження, присвяченого електрохімічному очищенню залізосульфатвмісних стоків з подальшим використанням розчинів сульфатів заліза (II) та заліза (III) для отримання феритних матеріалів як товарного продукту

5. Зроблений опис сорбційних методів, наведені працюючі технології на зарубіжних підприємствах та перераховані всі переваги й недоліки сорбційних методів.

6. Аналіз науково-технічної та патентної літератури засвідчив, що наразі для розв'язання задачі знешкодження СО пропонується два способи, що базуються або на фізико-хімічних методах вилучення, або на термічному чи каталітичному окисненні. Однак, як фізико-хімічні способи, так і термоокиснення характеризуються високою енерго- і капіталомісткістю, при цьому не гарантуючи повне знешкодження СО. Тому найбільш актуальним є термокаталітичний метод окиснення монооксиду вуглецю на гетерогенних каталізаторах. Описані вже відомі рішення використання каталізаторів на основі феритних матеріалів в технологічних процесах знешкодження токсичного газу.

7. Описані методи оцінки ризиків та їх характеристики, етапи дослідження канцерогенних ризиків з врахуванням оцінки сумарних ризиків,

обумовлених одночасною дією кількох хімічних сполук, що сумарно присутні у викидах електродного виробництва.

## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИ ТА ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

#### 2.1 Іонообмінне вилучення іонів міді та заліза з гальванічних стоків

##### 2.1.1 Склад імітаційних розчинів гальванічного виробництва для іонобмінного очищення

Процеси сорбції іонів заліза (II) та міді (II) проводили в динамічних умовах. При дослідженні використовували розчини заліза з концентрацією по іонах  $\text{Fe}^{2+}$  1; 5 г/дм<sup>3</sup> та міді з концентрацією 0,8; 1; 2 г/дм<sup>3</sup> по  $\text{Cu}^{2+}$ . Дані розчини використовувались індивідуально та в суміші. Концентрацію сірчаної кислоти змінювали в діапазоні від 0 до 13 г/дм<sup>3</sup>.

Таблиця 2.1. Склад модельних розчинів при сорбції

№ модельного розчину	$\text{Cu}^{2+}$ , мг/дм <sup>3</sup>	$\text{Fe}^{2+}$ , мг/дм <sup>3</sup>	$\text{SO}_4^{2-}$ , мг/дм <sup>3</sup>
1	-	1 000	0
2	-	1 000	500
3	-	1000	1 200
4	-	1 000	2 450
5	-	1000	3 500
6	-	5000	500
7	-	5 000	1 300
8	-	5 000	3 000
9	-	5 000	8 100
10	-	5 000	13 000
11	800	-	-
12	1 000	-	1 200
13	2 000	2 000	300
14	500	500	100
15	1 000	5 000	300
16	500	5 000	300
17	800	5 000	300

### 2.1.2 Дослідження іонообмінного вилучення іонів міді та заліза

На першому етапі роботи налаштовують іонообмінну установку. У колонку, заповнену дистильованою водою, додають порціями катіоніт Dowex HCR S/S в  $H^+$ -формі об'ємом  $20\text{ см}^3$ , який попередньо необхідно замочити в дистильованій воді на 8 години для набухання гранул. Необхідно візуально проконтролювати відсутність бульбашок повітря між гранулами катіоніту, якщо бульбашки наявні, то їх видалити з поміж зернового простору. Налаштування необхідної швидкості фільтрування в  $1\text{ см}^3/\text{хв}$  відбувається за допомогою дистильованої води, циліндру, секундоміру та вентилу на установці.

Другий етап закладається в приготуванні регенераційного розчину 5% сірчаної кислоти об'ємом  $200\text{ см}^3$ .

На третьому етапі проводять безпосередньо регенерацію катіоніту до робочого стану. Спочатку вимірюється початкова кислотність регенераційного розчину, після цього починається процес регенерації. Через катіоніт Dowex HCR S/S в  $H^+$ -формі пропускають 5% регенераційний розчин з витратою  $1\text{ см}^3/\text{хв}$ , відбираючи проби по  $10\text{ см}^3$ . У відібраних пробах визначають кислотність шляхом титрування проби (концентрацію іонів  $H^+$ ). За необхідності, для титрування беруть аліквоту. Процес регенерації відбувається, поки кислотність розчину на виході з колонки не буде дорівнювати початковій кислотності регенераційного розчину. Після досягнення цих значень регенерацію припиняють.

Після закінчення регенерації катіоніт промивають дистильованою водою до нейтральних значень рН, значення рН можна контролювати лакмусовим папірцем. Катіоніт після промивки має бути вкритим шаром води, але не більше ніж 1 см. Повну обмінну динамічну (ПОДЕ) ємність іоніту визначають за формулою:

$$\text{ПОДЕ} = \frac{\sum (C_{\text{поч}} - C_i) \cdot V_n}{V_i} \quad (2.1)$$



де  $C_{\text{поч}}$  – початкова концентрація іонів в розчині, мг-екв/дм<sup>3</sup>;  $C_i$  – концентрація іонів в  $i$ -ій пробі після сорбції, мг-екв/дм<sup>3</sup>;  $V_{\text{п}}$  – об'єм пробі, см<sup>3</sup>;  $V_i$  – об'єм іоніту, см<sup>3</sup>.

Ступінь регенерації іоніту визначали за формулою:

$$Z_p = \frac{\text{ПОДЄ}_{\text{рег}}}{\text{ПОДЄ}_{\text{поч}}} \cdot 100\% \quad (2.2)$$

де ПОДЄ<sub>рег</sub> – повна обмінна динамічна ємність іоніту після регенерації, г-екв/дм<sup>3</sup>; ПОДЄ<sub>поч</sub> – початкова повна обмінна динамічна ємність іоніту, г-екв/дм<sup>3</sup>.

### **2.1.3 Визначення залишкового заліза у розчинах**

Пробу води об'ємом 10 см<sup>3</sup> переносять у колбу об'ємом 100 см<sup>3</sup>, і додають 5 см<sup>3</sup> 10 %-го розчину сульфосаліцилової кислоти. Протягом кількох хвилин суміш інтенсивно перемішують, додають 5 см<sup>3</sup> 10 %-го розчину аміаку і добре перемішують. Фотометрують у кюветі довжиною  $l=20$  мм при довжині хвилі  $\lambda=410$  нм. В якості розчину порівняння використовується розчин, який являє собою суміш дистильованої води та всіх компонентів, що використовуються для аналізу. За градувальним графіком знаходять концентрацію іонів заліза у розчині [23,24].

### **2.1.4 Визначення залишкової міді у розчинах**

Пробу досліджуваної води об'єму 5-10 см<sup>3</sup> вносять у мірні колби на 50 см<sup>3</sup>. Проби, що не були підкислені при відборі, підкислюють 1-2 краплями соляної кислоти, розведеної 1:9, потім послідовно додають 10 см<sup>3</sup> 0,5 % розчину желатину, 2 см<sup>3</sup> 5 % розчину трилону Б і 5 см<sup>3</sup> розчину 0,1 % розчину діетилдитіокарбамінату натрію. Всі розчини доводять дистильованою водою до 50 см<sup>3</sup>. Фотометрично вимірюють інтенсивність забарвлення отриманого розчину. Вимірювання проводиться в порівнянні з сумішшю дистильованої води та всіх компонентів, що використовуються для аналізу. При фотометричному визначенні іонів міді в досліджуваних розчинах використовують кювету довжиною  $l=50$  мм при довжині хвилі  $\lambda=430$  нм. Градувальний графік будують за результатами, отриманими при

вимірюванні оптичної густини стандартних розчинів. Будують графік залежності оптичної густини від концентрації міді в мг/дм<sup>3</sup> [21].

Масову концентрацію міді (X), мг/дм<sup>3</sup> обчислюють за формулою:

$$X = \frac{C \cdot 1000}{V} \quad (2.3)$$

де C - концентрація міді, знайдена по градуювальному графіку, мг/дм<sup>3</sup>;

V - об'єм проби, взятий для визначення, см<sup>3</sup>.

### **2.1.5 Визначення кислотності розчину**

Кислотність води зумовлена наявністю іонів H<sup>+</sup>. Іони H<sup>+</sup> титрують розчином лугу у присутності індикатору метилоранжу. Пробу води, відібрану на аналіз, за необхідністю розводять дистильованою водою до 100 см<sup>3</sup>. До 100 см<sup>3</sup> води додають 1–2 краплі водного розчину метилоранжу (при цьому вода забарвлюється у рожевий колір) і титрують 0,1Н розчином гідроксиду натрію до появи стійкого солом'яного забарвлення [7].

Вільну кислотність води (мг-екв/дм<sup>3</sup>) визначають за формулою:

$$K = \frac{N \cdot V_1 \cdot 1000}{V_2} \quad (2.4)$$

N – нормальність розчину гідроксиду натрію, г-екв/дм<sup>3</sup>; V<sub>1</sub> – об'єм розчину гідроксиду натрію, який пішов на титрування, см<sup>3</sup>; V<sub>2</sub> – об'єм проби, відібраної на аналіз, см<sup>3</sup>.

### **2.1.6 Визначення загальної лужності**

Загальну лужність визначають титруванням досліджуваної проби розчином соляної чи сірчаної кислоти до переходу забарвлення індикатора метилового оранжевого. Титрування можна проводити без індикатора, контролюючи зниження рН розчину, закінчується титрування при рН = 4,5.

Загальна лужність води обумовлена присутністю в ній іонів OH<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Іони OH<sup>-</sup> та CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> титруються соляною кислотою у присутності індикатора

фенолфталеїну (при  $\text{pH}=8,3$ ) і характеризують лужність води по фенолфталеїну. Іони  $\text{HCO}_3^-$  титруються соляною кислотою у присутності індикатора метилового оранжевого (при  $\text{pH}=3,6$ ). Якщо лужність по фенолфталеїну рівна нулю, то загальна лужність обумовлена тільки присутністю гідрокарбонатів  $\text{HCO}_3^-$ .

В ході визначення до  $100 \text{ см}^3$  досліджуваної води в конічну колбу на  $250 \text{ см}^3$  додають 2-3 краплі фенолфталеїну. Якщо з'явиться забарвлення, воду титрують  $0,1\text{M}$  розчином соляної кислоти до знебарвлення. Потім в цю ж колбу додають 2-3 краплі розчину метилового оранжевого і продовжують титрування  $0,1\text{M}$  розчином соляної кислоти до переходу забарвлення з жовтого в рожеве. Записують об'єм  $0,1\text{M}$  розчину соляної кислоти, витрачену на титрування з фенолфталеїном і загальний об'єм  $0,1 \text{ M}$  розчину соляної кислоти, використаної на все титрування [7].

Загальну лужність води в  $\text{мг-екв/дм}^3$  обчислюють за формулою:

$$L_{\text{заг}} = \frac{V_1 \cdot C_1 \cdot 1000}{V_2}, \quad (2.5)$$

де  $V_1$  - загальний об'єм розчину соляної кислоти, використаний на титрування досліджуваної води,  $\text{см}^3$ ;  $V_2$  - об'єм проби,  $\text{см}^3$ ;  $C_1$  - концентрація розчину соляної кислоти.

### **2.1.7 Характеристика іоніту Dowex HCR S/S**

В ході досліджень в якості катіоніту було обрано сильнокислотну катіонообмінну смолу (сульфований сополімер стиролу та дивінілбензолу) Dowex HCR S/S в  $\text{Na}^+$ -формі виробництва США (табл. 2.2), так як вітчизняний аналог - сильнокислотний катіоніт КУ-2-8 не виробляється в даний момент.

Таблиця 2.2. Характеристики катіоніту Dowex™ HCR-S/S

Продукт	Тип	Матриця	Функціональна група
Dowex™ HCR-S/S	Сильнокислотний катіоніт	Стирол-ДВБ гелева	Сульфонова кислота
Параметр		Значення	
Іонна форма при поставці		Na <sup>+</sup>	
Повна обмінна ємність, г-екв/дм <sup>3</sup>		1,9	
Вміст вологи, %		48-52	
Кількість цілих гранул, %		90	
Щільність гранул, г/см <sup>3</sup>		1,3	
Насипна вага, г/дм <sup>3</sup>		800	

Перевагою вищеназваного катіоніту також будуть кислотні умови вилучення катіонів міді та заліза. Низький рН забезпечує ефективне зв'язування катіонів з поверхнею іонообмінного матеріалу.

Dowex HCR S/S має високу обмінну ємність (не менше 1,8 мг-екв/см<sup>3</sup>), швидку кінетику обміну іонів, високу хімічну та радіаційну стійкість. Завдяки оптимальному поєднанню цих властивостей, смола ефективно застосовується для вилучення іонів металів, демінералізації та пом'якшення води, очистки від радіоактивних забруднень, а також у хроматографії.

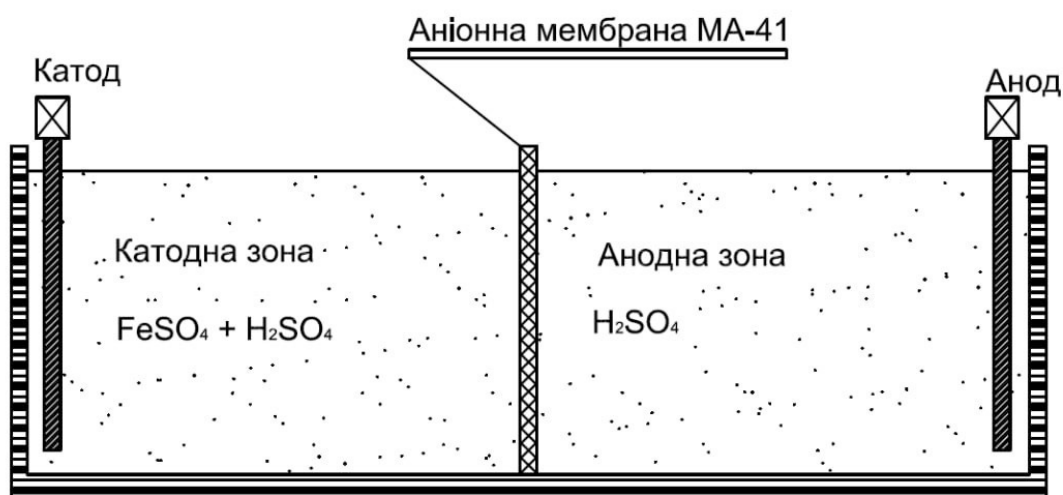
Перевагами Dowex HCR S/S є висока осмотична стабільність, мінімальне набухання, здатність регенеруватися невеликими об'ємами кислоти. Смола дозволяє досягти високого ступеня очистки розчинів та може багаторазово використовуватись у різних технологічних процесах. Окрім цього, завдяки високій швидкості фільтрації забезпечується висока продуктивність фільтрування. Таким чином, Dowex HCR S/S є ефективним та надійним матеріалом для іонного обміну [93].

## 2.2 Електрохімічні процеси переробки гальванічних розчинів

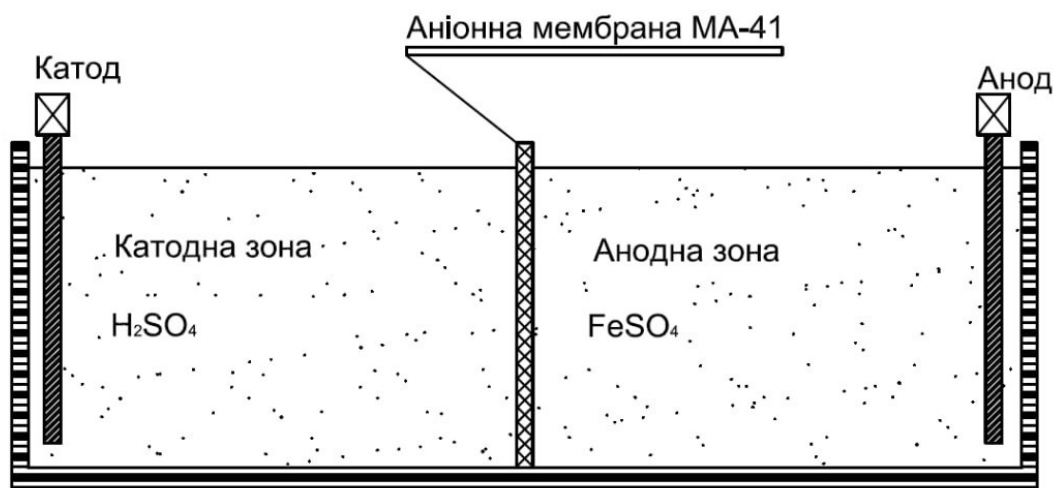
Електродіалізне очищення стічних вод проводили у дво- та трикамерних електролізерах (рис 2.1, 2.2), робочі та проміжна камери в яких мали об'єм по  $100\text{ см}^3$  і були розділені аніонообмінними мембранами марки МА-41. Поверхня мембран марки МА-41, що отримується на основі синтетичної іонообмінної смоли АВ-17 шляхом пресування суміші порошку іоніту та поліетилену, армована капроною сіткою для забезпечення механічної міцності. Вказані мембрани характеризуються хімічною стійкістю, що надає можливості тривалий час експлуатувати їх в концентрованих розчинах кислот та лугів [7,94].

В якості катода використовували пластину із нержавіючої сталі марки 12Х18Н10Т, в якості аноду – пластини з титану, вкритого оксидом рутенію, та свинцю. Площа електродів становила  $S_{\text{ан}} = S_{\text{кат}} = 0,12\text{ дм}^2$ . Електроліз проводили за величини густини струму в діапазоні  $1,7\text{--}8,3\text{ А/дм}^2$ .

При проведенні електролізу застосовували дво- та трикамерні електролізери (рис. 2.1, 2.2).



а



б

Рис. 2.1. Схема установки електролізного очищення відпрацьованих залізульфатвмісних гальванічних стоків в двокамерному електролізері при проходженні процесів: а – концентрування сульфату заліза (II) та сірчаної кислоти; б – окиснення сульфату заліза (II) в сульфат заліза (III)



Рис. 2.2. Схема установки електродіалізного очищення відпрацьованих залізульфатвмісних гальванічних стоків в трикамерному електролізері

При застосуванні двокамерного електролізера для розділення домішок катодну камеру заповнювали робочим розчином стічної води – розчином з вмістом  $\text{FeSO}_4$  та  $\text{H}_2\text{SO}_4$  з концентраціями відповідно  $5 \text{ г/дм}^3$  та  $550\text{--}2100 \text{ мг-екв/дм}^3$ . Анодну камеру двокамерного електролізера заповнювали розчинами сульфатної кислоти концентрацією  $50\text{--}2100 \text{ мг-екв/дм}^3$ . В випадку використання двокамерного електролізера для окиснення домішок анодну камеру заповнювали

розчином сульфату заліза (II) з концентрацією 5–20 г/дм<sup>3</sup>, катодну – сульфатною кислотою з концентрацією 200–400 мг-екв/дм<sup>3</sup>.

При застосуванні трикамерного електролізера (рис. 2.2) робочий розчин з вмістом сульфату заліза (II) та сульфатної кислоти з концентраціями відповідно 5 г/дм<sup>3</sup> та 300 мг-екв/дм<sup>3</sup> розміщувався в середній проміжній камері. Катодну камеру заповнювали розчином луку концентрацією 275 мг-екв/дм<sup>3</sup>, анодну – розчином сульфатної кислоти з концентрацією 50 мг-екв/дм<sup>3</sup>.

Протягом електролізу, з періодичністю 2 рази на годину, контролювали кислотність та лужність в анодній та катодній камерах. Кислотність та лужність розчинів визначали за допомогою класичного методу титриметрії з використанням 0,1М НСІ та 0,1 М NaOH і індикаторів відповідно фенолфталеїну та метилоранжу.

Вихід продуктів електролізу за струмом розраховувався як відношення теоретичної та практичної кількості електрики, яка витрачається на перенесення еквіваленту речовини:

$$B = \frac{q_n}{q_T} \times 100\% = \frac{m_b}{m_T} \times 100\%, \quad (2.6)$$

де  $q_n$  – кількість електрики фактично витраченої на перенесення еквіваленту речовини;  $q_T$  – теоретична кількість електрики, яка витрачена на перенесення речовини;  $m_b$  – маса речовини, отриманої (перенесеної в іншу камеру) реально в процесі електролізу, г;  $m_T$  – маса речовини, отриманої (перенесеної в іншу камеру), що розрахована теоретично, г.

Фактична кількість перенесеної речовини визначається по зміні її концентрації в повному об'ємі розчину:

$$m_b = V \times (C_0 - C), \quad (2.7)$$

де  $V$  – об'єм обробленого розчину, дм<sup>3</sup>;  $C_0$  – початкова концентрація компонента, г-екв/дм<sup>3</sup>,  $C$  – кінцева концентрація компонента після обробки, г-

екв/дм<sup>3</sup>.

Теоретична кількість перенесеної речовини визначалась за законом Фарадея:

$$m_T = K_e \times I \times t, \quad (2.8)$$

де  $K_e$  – електрохімічний еквівалент ( $K_e=0,03731$  г-екв/(А·год);  $I$  – сила струму, А;  $t$  – час, години.

### **2.3 Проведення процесу отримання феритного матеріалу з концентрованих розчинів сульфату заліза (II) та заліза (III)**

Процес утворення феритного матеріалу – магнетиту проводився при змішуванні утворених в результаті електродіалізу розчинів сульфату заліза (II) та заліза (III) з співвідношенням  $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]=0,5$ . До суміші розчинів при постійному перемішуванні поступово додавали 10 %-й розчин гідроксиду натрію до рН=9,5. Процес осадження описується рівнянням:



Фізико-хімічний стан феритного матеріалу визначався після ретельного його очищення від сульфату натрію шляхом 3-кратного промивання, відстоювання та декантації. Для отримання зображення поверхні об'єкта з високою просторовою роздільною здатністю та встановлення якісного і кількісного елементного (хімічного) складу феритний матеріал досліджувався з використанням скануючого електронного мікроскопу з енергодисперсійним мікроаналізатором РЕМ 106И [7].

### **2.4 Фізичне моделювання процесів окиснення СО до СО<sub>2</sub> на феритних каталізаторах на цеолітовому носії**

У дослідженнях процесу окиснення СО використовувалась партія цеолітової породи Сокирницького родовища Закарпатської області виробництва ТОВ

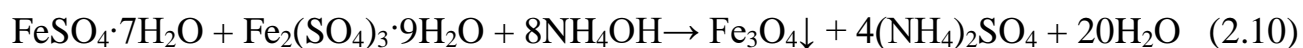


«Закарпатський цеолітовий завод» розміром 3-5-8 мм марки ПЦО типу А з виходом цільової фракції 85 % згідно технічних умов ТУ У 19.5-00292540.001-2001 «Щебінь та пісок з природного цеоліту. Сокирницьке родовище». За даними підприємства досліджувана партія цеоліту виготовляється із цеолітизованих туфів клиноптилолітового типу з вмістом клиноптилоліту в породі близько 83 % з можливою присутністю домішок монтморилоніту, польового шпату, кварцу, опалу, вулканічного скла. Щільність складає  $2,37 \text{ кг/м}^3$ , ємність катіонного обміну –  $1,5 \text{ мг-екв/г}$ , термічна стійкість – до  $700^\circ\text{C}$ , механічна міцність на стискання – до  $150 \text{ кг/см}^2$ , механічна міцність на стирання – не більше 4 %, механічна міцність на подрібнення – не більше 0,5 %, сумарна питома активність природніх радіонуклідів –  $144,5 \text{ Бк/кг}$ . При цьому можливий хімічний склад цеолітової породи може включати (мас. %):  $\text{SiO}_2$  – 71,5;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 13,1;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0,9;  $\text{TiO}_2$  – 0,5;  $\text{CaO}$  – 3,44;  $\text{MgO}$  – 0,68;  $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$  – 3,03;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0,014,  $\text{Cu}$  – 0,02;  $\text{F}$  – 0,025;  $\text{Pb}$  – 0,002;  $\text{As}$  – 0,0015 [82, 83].

Для отримання модифікованого цеоліту його просушені наважки масою 150 г приводили в контакт у статичному режимі з робочими модельними розчинами солей  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{6+}$  об'ємом  $150 \text{ см}^3$  за приведеними методиками.

#### **2.4.1 Отримання феритного каталізатора ( $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}=1:2$ ) на цеолітовому носії**

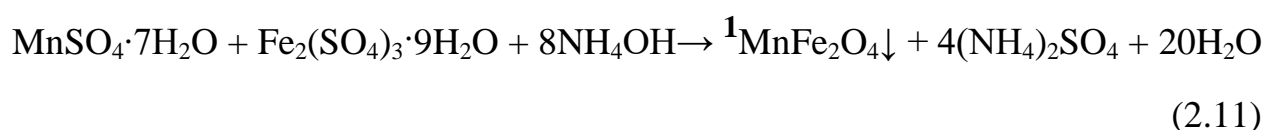
Наважку цеоліту обробляли сумішшю розчинів  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  з концентрацією іонів заліза відповідно 5,59 і  $11,17 \text{ г/дм}^3$  ( $16,76 \text{ г/дм}^3$  іонів заліза), що відповідає їхньому стехіометричному відношенню  $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{Fe}^{3+}]=0,5$  у складі природного магнетиту, протягом 1 год, після чого осаджували на цеоліті осад магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  25 % розчином  $\text{NH}_4\text{OH}$  за реакцією:



та витримували протягом 24 год. Після цього модифікований цеоліт відділяли від водної фази декантацією, промивали та сушили на повітрі до постійної маси [45].

### **2.4.2 Отримання марганець-феритного каталізатора1 ( $Mn^{2+}:Fe^{3+}=1:2$ ) на цеолітовому носії**

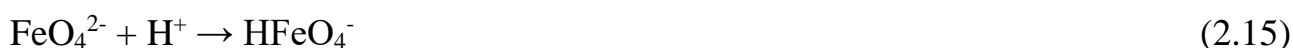
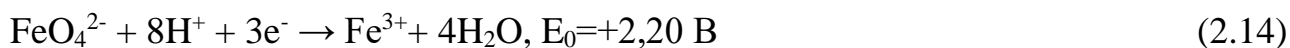
Наважку цеоліту обробляли сумішшю розчинів  $MnSO_4 \cdot 7H_2O$  і  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$  з концентрацією іонів марганцю і заліза відповідно 5,59 і 11,17 г/дм<sup>3</sup>, що відповідає їхньому стехіометричному відношенню  $[Mn^{2+}]:[Fe^{3+}]=0,5$  протягом 1 год, після чого осаджували на цеоліті осад фериту марганцю  $MnFe_2O_4$  25 % розчином  $NH_4OH$  за реакцією:

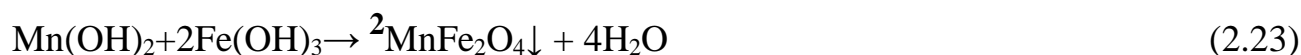
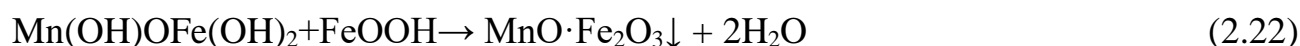
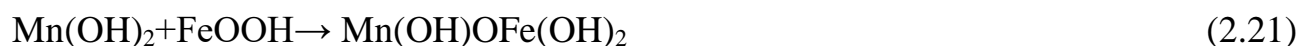
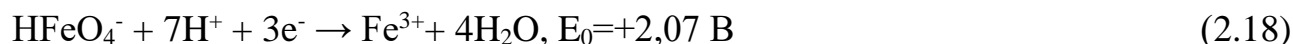
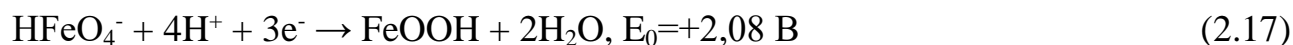


та витримували протягом 24 год. Після цього модифікований цеоліт відділяли від водної фази декантацією, промивали та сушили на повітрі до постійної маси[45].

### **2.4.3 Отримання марганець-феритного каталізатора2 ( $Mn^{2+}:Fe^{6+}=1:2$ ) на цеолітовому носії**

Наважку цеоліту обробляли сумішшю розчинів  $MnSO_4 \cdot 7H_2O$  і  $K_2FeO_4$  з концентрацією іонів марганцю і заліза відповідно 5,59 і 11,17 г/дм<sup>3</sup>, що відповідає їхньому стехіометричному відношенню  $[Mn^{2+}]:[Fe^{6+}]=0,5$  без додавання лугу, при цьому осадження на цеоліті осаду фериту марганцю  $MnFe_2O_4$  відбувалось згідно реакцій [7]:





та витримували протягом 24 год. Після цього модифікований цеоліт відділяли від водної фази декантацією, промивали та сушили на повітрі до постійної маси.

Процеси утворення нано- та мікророзмірних залізоокисневих структур фериту марганцю перебігають з участю FeOOH при значеннях рН дисперсійного середовища 6,0-9,7, що відповідає умовам проведення досліджень [7,45].

#### **2.4.4 Опис дослідної установки окиснення СО**

Дослідження процесу окиснення СО проводили на установці проточного типу зі стаціонарною вагою каталізатора, схему якої наведено на рис.2.3.

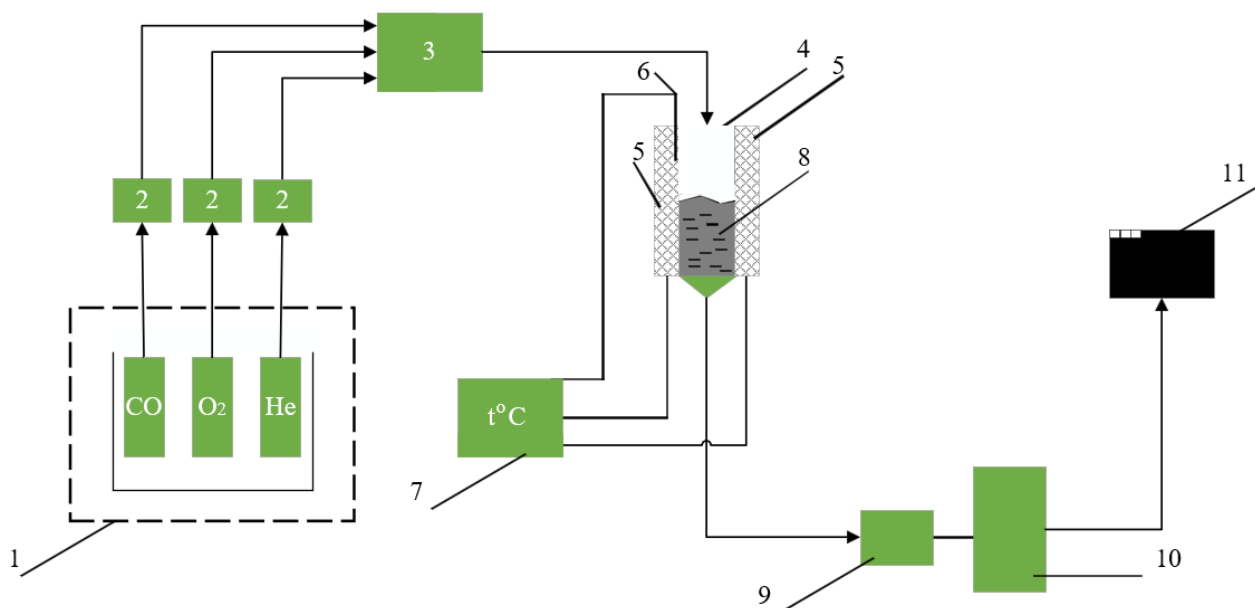


Рис. 2.3. Схема дослідної установки для вивчення процесів каталітичного окиснення монооксиду вуглецю: 1 – блок з балонами монооксиду вуглецю, кисню, гелію марки «Особливо чистий», 2 – газові витратоміри Bronkhorst EL-FLOW F-111AC, 3 – змішувач газів, 4 – реактор проточного типу зі стаціонарною вагою каталізатора, 5 – електрообігрівач, 6 – термопара; 7 – вимірювач-регулятор температури ТРЦ 02 «Універсал+», 8 – каталізатор масою 3 г, 9 – пробовідбірник, 10 – газовий хроматограф Agilent 8890 GC System CO-CO<sub>2</sub> Analyzers, 11 – цифровий інтерфейс вимірювань.

Основними вузлами установки є: реактор (4) з каталізатором (8), пристрій для введення аналізованих газів (пробовідбірник, газовий хроматограф) (10). Реактор являє собою трубку з термостійкого скла, забезпечену електрообігрівачем (5). Контроль за зміною температури здійснювали за допомогою термопари (6) з точністю  $\pm 1,0$  °C, під'єднаної до регулятора ТРЦ 02 «Універсал+» (7). Під час проведення дослідів гази CO, O<sub>2</sub> та He, що зберігалися в балонах (1), подавалися на ротаметри (2), через які регулювалася витрата газів, гази змішувалися в змішувачі (3), а після змішування суміш газів надходила в реактор (4). Для повного утримування каталізатора всередині реактора на його дні було встановлено тканинний фільтр. Пройшовши через шар каталізатора (8), що знаходиться в

реакторі, реакційна суміш потрапляє до пробовідбірника (9), звідки періодично за допомогою крана-дозатора її певна порція спрямовується в хроматографічну колонку (10). Контроль за ступенем окиснення пального компонента здійснюється зняттям хроматограми через реєстраційний пристрій (11) з встановленим програмним забезпеченням.

Зразок каталізатору (8) з розміром зерна 3-5-8 мм поміщали в циліндричний реактор (4) таким чином, щоб виключити проходження газової суміші повз каталізатор. Розміри реактору складали: висота 220 мм, внутрішній діаметр 8 мм. Об'ємну швидкість газового потоку варіювали в інтервалі 1-5 дм<sup>3</sup>/хв. У процесі нагрівання постійно контролювали склад газової суміші на вході та виході з термокамери. За необхідності в якості інертного газу використовували гелій. Концентрацію продуктів реакції аналізували за допомогою газоаналізатора Agilent 8890 GC System, відносне стандартне відхилення повторюваності площі піку <0,5 %. Безпосередньо перед проведенням каталітичного експерименту зерно каталізатору піддавали термообробці за температури 450 °С на протязі 2 год. Перед та після нагрівання і охолодження визначали втрату маси каталізатора. Каталітичну очистку газової суміші від СО досліджували в інтервалі 100-450 °С. Концентрацію монооксиду вуглецю в початковій газовій суміші на вході в реактор варіювали в діапазоні 1-2 об. %.

Зовнішній вигляд дослідної установки для вивчення процесів каталітичного окиснення монооксиду вуглецю представлено на рис. 2.4. На фото рис. 2.4 показано реактор проточного типу зі стаціонарною вагою каталізатора (рис. 4, а, в), в який подається після змішування газова суміш з балонів СО, О<sub>2</sub> та Не (рис. 4, б), витрата яких регулюється на витратомірах. Реактор розміщують в електрообігрівач, температура в якому налаштовується вимірювачем-регулятором температури за допомогою термопари.

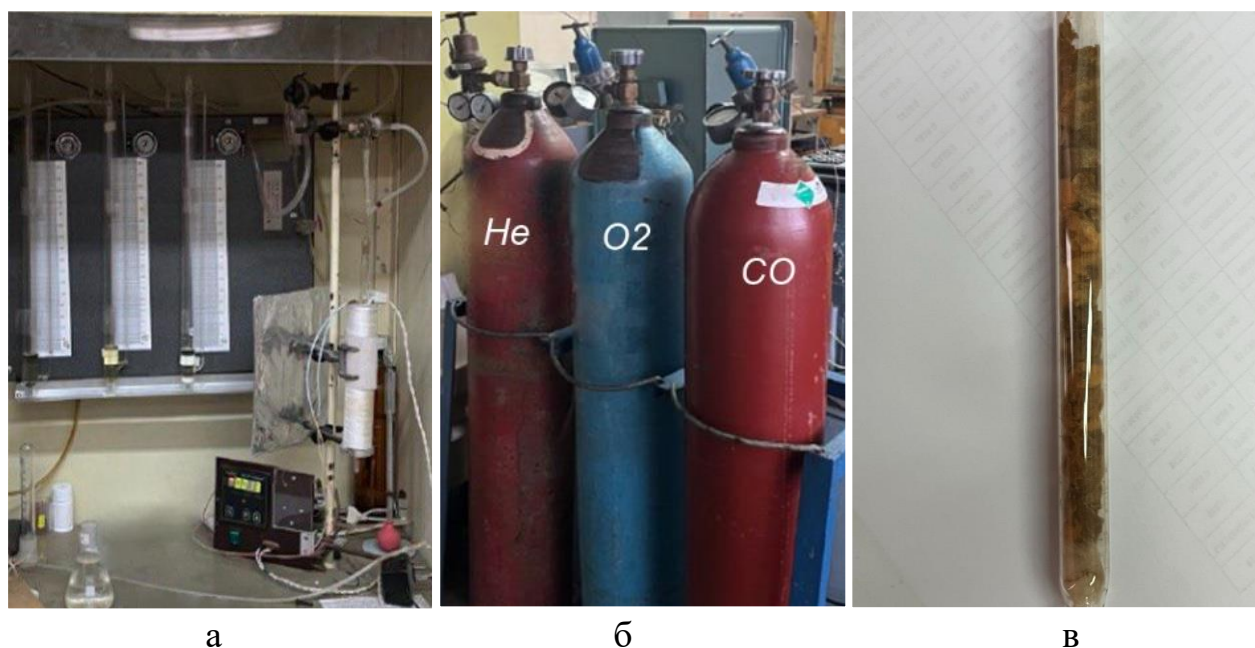


Рис. 2.4. Зовнішній вигляд дослідної установки для вивчення процесів каталітичного окиснення монооксиду вуглецю: а – дослідна установка з реактором проточного типу зі стаціонарною вагою каталізатора; б – блок з балонами гелію, кисню, монооксиду вуглецю; в – реактор, в який завантажено 3 г модифікованого  $\text{Fe}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$  керамоволокна

Конверсію монооксиду вуглецю розраховували за формулою:

$$X_{CO} = \frac{C_{CO}^{in} - C_{CO}^{out}}{C_{CO}^{in}} \cdot 100\%, \quad (2.24)$$

де  $C_{CO}^{in}$  – мольна частка CO на вході в реактор,  $C_{CO}^{out}$  – мольна частка CO на виході з реактору.

#### **2.4.5 Визначення вмісту основних елементів, загального фазового складу каталізаторів на цеолітовому носії**

Фазовий склад зразків цеоліту Сокирницького родовища без та після термообробки при температурі 450 °C на протязі 2 годин, просушеного на повітрі до постійної маси, визначався за допомогою якісного рентгенофазового аналізу,

проведеного на дифрактометрі Ultima IV (Rigaku, Японія) з Cu-K $\alpha$ -випромінюванням та графітовим монохроматором.

Склад основних елементів зразків модифікованого Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, <sup>1</sup>MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, <sup>2</sup>MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> цеоліту Сокирницького родовища після термообробки за температури 450 °C на протязі 2 год визначався мікрорентгеноспектральним аналізом поверхні та зламу, виконаного при застосуванні скануючої електронної мікроскопії з використанням обладнання PEM-106I (SELMi, Україна). Для визначення складу каталітично активного компонента термообробленого модифікованого цеоліту було приготовано спеціальний препарат з магнетиту та фериту марганцю, одержаного в результаті модифікування. Для цього спочатку шар Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, <sup>2</sup>MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, утворений на поверхні гранул клиноптилоліту, акуратно, щоб якомога менше зачепити фазу цеоліту, зчищали механічним способом, спостерігаючи за цим в кристалографічний мікроскоп. Потім отриманий скрап розтирали в агатовій ступці, гравітаційно збагачували від залишків цеоліту в середовищі дистильованої води, переносили в кварцову рентгенометричну кювету і сушили в нормальних умовах до повітряносухого стану. Даний прилад використовувався також для візуалізації топографії поверхні зразків немодифікованого та модифікованого Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, <sup>1</sup>MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, <sup>2</sup>MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> цеоліту.

## 2.5 Отримання феритних каталізаторів на волокнистому носії

В якості скловолокнистого носія каталітичних систем окиснення газових викидів, що містять CO, застосовано керамоволокно LYTX-512 виробника Shandong Luyang Share, Китай. Властивості керамоволокна LYTX-512 наведені в табл. 2.3.

Таблиця 2.3. Властивості керамоволокна LYTX-512 товщиною 2,5 см виробника Shandong Luyang Share, Китай[84]

Основні технічні характеристики	LYTX-512
Температура застосування, °C:	
максимальна	1427
робоча	1350
Щільність, кг/м <sup>3</sup>	128
Лінійна усадка, %:	
при температурі 950 °C	-
при температурі 1100 °C	1,9
при температурі 1350 °C	3
Межа міцності до розриву, МПа	0,08-0,12
Хімічний склад:	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38-40
SiO <sub>2</sub>	43-47
ZrO <sub>2</sub>	15-17

Каталізатори, що були нанесені на керамоволокно LYTX-512, методом просочування:

1. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> з розчину сульфату заліза (II) шляхом змішування з розчином сульфату заліза (III) з співвідношенням концентрацій іонів заліза (II) та заліза (III) [Fe<sup>2+</sup>]:[Fe<sup>3+</sup>]=1:2 [45];
2. (Fe<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (x=0,60-0,65) з розчину сульфату заліза (II) шляхом змішування з розчином сульфату міді (II) з співвідношенням концентрацій іонів міді (II) та заліза (II) [Cu<sup>2+</sup>]:[Fe<sup>2+</sup>]=1:4 [45];
3. Fe(Fe<sub>y</sub>Cr<sub>1-y</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (y=0,91-0,92) з розчину сульфату заліза (II) шляхом змішування з розчином біхромату калію з співвідношенням концентрацій іонів хрому (VI) та заліза (II) [Cr<sup>6+</sup>]:[Fe<sup>2+</sup>]=1:15 [45];
4. 50 % Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 50 % (Fe<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, отриманий відповідно п. 1, 2;

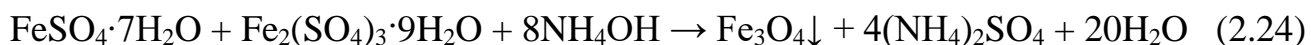


5. 50 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 50 %  $\text{Fe}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$ , отриманий відповідно п. 1, 3;
6. 33,3 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 33,3 %  $(\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$ , 33,3 %  $\text{Fe}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$ , отриманий відповідно п. 1, 2, 3.

Для отримання вказаних феритних каталізаторів зразки керамоволокна товщиною 2,5 см щільністю  $128 \text{ кг/м}^3$  розміром  $10 \text{ см} \times 10 \text{ см}$  занурювались до повного просочення розчином в реакційну суміш з загальною концентрацією  $16,76 \text{ г/дм}^3$  іонів заліза (II), заліза (III), міді (II), хрому (VI) згідно стехіометричних співвідношень, вказаних в п. 1-6. Надалі в реактор при перемішуванні додавали 10 %-вий розчин  $\text{NH}_4\text{OH}$  до досягнення  $\text{pH}=8$ , так як подальше додавання лугу за попередніми дослідженнями сприяло механічному руйнуванню керамоволокна при термообробці.

### ***2.5.1 Отримання феритного каталізатора на волокнистому носії***

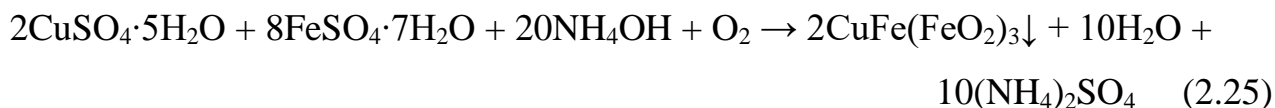
Зразки керамоволокна обробляли сумішшю розчинів  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  з концентрацією іонів заліза відповідно  $5,59$  і  $11,17 \text{ г/дм}^3$  ( $16,76 \text{ г/дм}^3$  іонів заліза), що відповідає їхньому стехіометричному відношенню  $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{Fe}^{3+}]=0,5$  у складі природного магнетиту протягом 1 год, після чого осаджували осад магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  10 % розчином  $\text{NH}_4\text{OH}$  за реакцією:



та витримували протягом 24 год. Після цього модифіковане керамоволокно відділяли від водної фази та сушили на повітрі до постійної маси.

### ***2.5.2 Отримання мідь-феритного каталізатора на волокнистому носії***

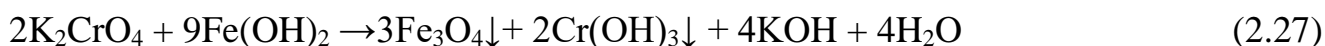
Зразки керамоволокна обробляли сумішшю розчинів  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  з концентрацією іонів міді та заліза відповідно  $3,35$  і  $13,41 \text{ г/дм}^3$  (сумарно  $16,76 \text{ г/дм}^3$  іонів міді та заліза) протягом 1 год, після чого осаджували осад фериту міді  $\text{CuFe}(\text{FeO}_2)_3$  10 % розчином  $\text{NH}_4\text{OH}$  за реакцією:



та витримували протягом 24 год. Після цього модифіковане керамоволокно відділяли від водної фази та сушили на повітрі до постійної маси.

### **2.5.3 Отримання хром-феритного каталізатора на волокнистому носії**

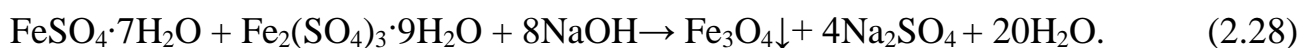
Зразки керамоволокна обробляли сумішшю розчинів  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  та  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  з концентрацією іонів хрому та заліза відповідно 1,05 і 15,71 г/дм<sup>3</sup> (сумарно 16,76 г/дм<sup>3</sup> іонів хрому та заліза) протягом 1 год, після чого осаджували осад фериту хрому 10 % розчином  $\text{NH}_4\text{OH}$  за реакціями:



та витримували протягом 24 год. Після цього модифіковане керамоволокно відділяли від водної фази та сушили на повітрі до постійної маси.

## **2.6 Дослідження сорбційних властивостей магнетиту, отриманого з сульфатвмісних розчинів, для видалення хроматів із стічних вод**

Методика проведення експерименту передбачала приготування водного розчину  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  з концентрацією іонів  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  відповідно 5,59 і 11,17 г/дм<sup>3</sup> (16,76 г/дм<sup>3</sup> іонів заліза), відповідно солей заліза 27,8 і 56,2 г/дм<sup>3</sup>, що відповідає стехіометричному відношенню  $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{Fe}^{3+}]=0,5$  у складі природного магнетиту. Процес осадження при рН= 9,0 – 9,5 за допомогою  $\text{NaOH}$  описується рівнянням:



В подальшому співвідношення по іонам  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  змінювали до 1 (відповідно 8,38 і 8,38 г/дм<sup>3</sup>); 1,4 (відповідно 9,78 і 6,98 г/дм<sup>3</sup>); 1,8 (10,78 і 5,98 г/дм<sup>3</sup>), 2,0 (відповідно 11,17 і 5,59 г/дм<sup>3</sup>); 2,2 (відповідно 11,52 і 5,24 г/дм<sup>3</sup>); 2,6 (відповідно 12,10 і 4,66 г/дм<sup>3</sup>).

Схема експериментальної установки наведена на рис. 2.5.

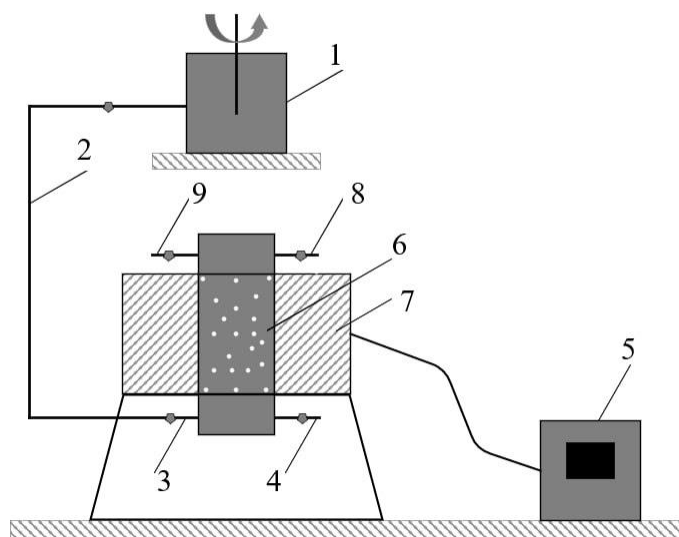


Рис. 2.5. Схема експериментальної установки: 1 – склянка з мішалкою; 2 – трубопровід для подачі стічної води; 3 – вхідний патрубок; 4, 8 – промивні патрубки; 5 – блок живлення; 6 – феромагнітна насадка; 7 – намагнічуюча система; 9 – патрубок для зливу фільтрату

Для проведення експерименту використовувалася така методика. У 100 см<sup>3</sup> модельного розчину  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  з визначеним за допомогою  $\text{NaOH}$  чи  $\text{H}_2\text{SO}_4$  водневим показником та температурою додавали дозу суспензії магнетиту та перемішували 10 хв. Після обробки суспензією магнетиту модельні розчини пропускали через електромагнітний фільтр у вигляді соленоїда, робочий об'єм якого заповнений частками фериту розміром 1,5–2,0 мм. За допомогою джерела постійного струму в робочому об'ємі фільтру створювалося магнітне поле напруженістю 130 кА/м. При фільтруванні суспензії магнетиту через такий фільтр феромагнітні часточки магнетиту з сорбованими на його поверхні хроматами надійно фіксувалися в його порах, а відібрані проби фільтрату аналізували на наявність хроматів

колориметричним методом з використанням дифенілкарбазиду. Періодично фільтр через патрубки промивали дистильованою водою при вимкненому джерелі живлення. В експериментах використовували хімічні реагенти кваліфікації ЧДА. Паралельно проводили 4–6 дослідів, на основі обробки результатів яких будували криві та аналізували основні аспекти досліджуваного процесу. Методами математичної статистики встановлена задовільна відтворюваність результатів.

### ***2.6.1 Визначення залишкової концентрації хроматів***

В пробу досліджуваної води об'ємом 100 см<sup>3</sup> послідовно додають 1 см<sup>3</sup> сульфатної кислоти (1:1), 0,5 см<sup>3</sup> фосфатної кислоти, 2 см<sup>3</sup> 0,5 % розчину дифенілкарбазиду. Через 10 хв фотометрично вимірюють інтенсивність забарвлення отриманого розчину. Вимірювання проводиться в порівнянні з дистильованою водою, в яку додані реагенти так як і в досліджувану пробу. При фотометричному визначенні хроматів в досліджуваних розчинах використовують кювету довжиною  $l=10$  мм при довжині хвилі  $\lambda=540$  нм. Градувальний графік будують за результатами, отриманими при вимірюванні оптичної густини стандартних розчинів [5].

## **2.7 Методи та об'єкти аналізу екологічних ризиків**

Виконання оцінки ризику впливу на навколишнє середовище від стаціонарних джерел викидів забруднюючих речовин в атмосферне повітря діючого підприємства ПрАТ «Укрграфіт» відбувалось у відповідності до існуючих на час розрахунку сировинними та енергетичними ресурсами, технологічними процесами виробництва, асортиментом і об'ємом продукції; якісного і кількісного складу викидів забруднюючих речовин в атмосферне повітря; потенційного впливу інших факторів впливу на навколишнє середовище і здоров'я населення; з урахуванням існуючої планувальної інфраструктури промислових та селищних територій [95-97].

Підставою для визначення оцінки ризику впливу планованої діяльності на навколишнє середовище є:

1. Закон України «Про забезпечення санітарного та епідеміологічного благополуччя населення».

2. Методичні рекомендації МР 2.2.12-142-2007 «Оцінка ризику для здоров'я населення від забруднення атмосферного повітря», затверджені наказом МОЗ України від 13.04.2007р. №184.

3. Зміна №1 до ДБН А.2.2-1-2003 р. «Склад і зміст матеріалів оцінки впливу на навколишнє середовище (ОВНС) при проектуванні й будівництві підприємств, будинків і споруджень».

4. ОНД-86.

Матеріалами не враховуються вплив промислових викидів інших підприємств. Результати встановлення рівня усереднених концентрацій пріоритетних забруднюючих речовин в приземному шарі атмосфери з використанням комп'ютерного моделювання на базі програмного комплексу ЕОЛ-2000 утилітою «Показник ризику» представлені в додатку Г.

Оцінка ризику впливу планованої діяльності на здоров'я населення від забруднення атмосферного повітря проводиться за розрахунками ризику розвитку неканцерогенних і канцерогенних ефектів.

Характеристика ризику розвитку неканцерогенних ефектів при комбінованій і комплексній дії хімічних сполук проводиться на основі розрахунку індексу небезпеки (НІ). Індекс небезпеки для умов одночасного надходження кількох речовин одним і тим же шляхом (наприклад інгаляційним або пероральним) розраховується за такою формулою:

$$HI = \sum HQ_i \quad (2.28)$$

де  $HQ_i$  - коефіцієнти небезпеки для окремих речовин, які визначаються згідно:

$$HQ_i = C_i / RfC_i, \quad (2.29)$$

де  $C_i$  - розрахункова середньорічна концентрація  $i$ -ої речовини,  $\text{мг/м}^3$ ;  $RfC_i$  - референтна (безпечна) концентрація  $i$ -ої речовини,  $\text{мг/м}^3$  (у разі відсутності референтних доз/концентрацій (за переліком) як еквівалент можна використовувати гранично допустимі концентрації (ГДК);  $HQ_i = 1$  - гранична величина прийнятого ризику.

Розрахунок індексів небезпеки проводяться з урахуванням критичних органів та систем, які зазнають негативного впливу досліджуваних речовин. Як свідчать результати наукових досліджень, за впливу компонентів суміші на одні і ті ж органи або системи організму найбільш імовірним типом їх комбінованого впливу є сумація.

Таблиця 2.4. Критерії неканцерогенного ризику

Характеристика ризику	Коефіцієнт небезпеки
Ризик виникнення шкідливих ефектів розглядають як неважливо малий	$< 1$
Гранична величина, що не потребує термінових заходів, однак не може розглядатися як досить прийнятна	1
Імовірність розвитку шкідливих ефектів зростає пропорційно збільшенню $HQ$	$> 1$

Ризик розвитку індивідуальних канцерогенних ефектів (ICR) від речовин, яким властива канцерогенна дія, розраховується згідно:

$$ICR = C_i * UR_i \quad (2.30)$$

де  $C_i$  - розрахункова середньорічна концентрація  $i$ -ої речовини,  $\text{мг/м}^3$ ;  $UR_i$  - одиничний канцерогенний ризик  $i$ -ої речовини,  $\text{мг/м}^3$ .

Одиничний ризик розраховують із використанням величини  $SF_i$  (мг/кг\*доба), стандартної величини маси тіла людини 70 кг та добового споживання повітря 20 м<sup>3</sup>:

$$UR = SF_i / (70 * 20). \quad (2.31)$$

Канцерогенний ризик за комбінованої дії декількох хімічних сполук розглядають як адитивний. При аналізі доцільно групувати досліджувані канцерогени з урахуванням виду та/або локалізації пухлин. У цьому випадку розрахунок сумарних канцерогенних ризиків здійснюють окремо для кожної групи.

Канцерогенний ризик за комбінованої дії декількох канцерогенних речовин, забруднюючих атмосферу ( $CR_a$ ) визначається згідно:

$$CR_a = \sum ICR_i, \quad (2.32)$$

де  $ICR_i$  - канцерогенний ризик  $i$ -ої речовини.

Таблиця 2.5. Класифікація рівнів канцерогенного ризику

Рівень ризику	Ризик протягом життя $CR_a$
Неприйнятний для професійних контингентів і населення	Більший за $10^{-3}$
Прийнятний для професійних контингентів і не прийнятний для населення	$10^{-3}$ - $10^{-4}$
Умовно прийнятний	$10^{-4}$ - $10^{-6}$
Прийнятний	Менший за $10^{-6}$

Для розрахунку та оцінки неканцерогенних ризиків за коефіцієнтами небезпеки (HQ), індивідуальних канцерогенних ризиків для здоров'я

експонованого населення, що зазнає впливу від забруднення атмосферного повітря викидами стаціонарних джерел діючого підприємства ПрАТ «Укрграфіт», відповідно до наданих матеріалів ПрАТ «Укрграфіт» було включено до дослідження стаціонарні джерела викидів ПрАТ «Укрграфіт».

Публічне акціонерне товариство «Укрграфіт» розташоване на чотирьох виробничих майданчиках:

- Виробничий майданчик №1: 69600, м. Запоріжжя, Північне шосе, 20;
- Виробничий майданчик №2: 69600, м. Запоріжжя, вул. Виборгська, 5;
- Виробничий майданчик №3: 69600, м. Запоріжжя, Північне шосе, 35;
- Виробничий майданчик №4: 69600, м. Запоріжжя, Північне шосе, 31а.

Відстань між виробничими майданчиками становить менше 500 м, тому підприємство розглядається як один виробничий майданчик.

## **2.7 Прилади та обладнання, використані в роботі**

Для визначення фізичних величин використовували наступне обладнання:

- Зміна рН середовища – універсальний іономір И-160МИ;
- Оптична густина розчинів – фотоелектроколориметр КФК-2;
- Сила струму – амперметр М330;
- Зміна напруги – вольтметр М330;
- Зваження речовини – Аналітичні ваги ТМ AXIS моделі ANC..С з автоматичним внутрішнім калібруванням та ваги технічні електронні моделі BTU ТМ AXIS BTU210;
- Джерело струму – генератор постійного струму Б5-21;
- Аніоннообмінна мембрана – МА-41.

## **2.8 Математична обробка експериментальних даних**

Математичну обробку результатів експериментів проводили по такій схемі [86]:

- знаходили середнє арифметичне функції відгуку



$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum X_i; \quad (2.33)$$

- знаходили одиничне відхилення

$$\Delta X_i = X_i - \bar{X}; \quad (2.34)$$

- перевіряли відповідність отриманих відхилень умові

$$\sum \Delta X_i = 0;$$

- вираховували квадрати відхилень

$$(\Delta X_i)^2; \quad (2.35)$$

- розраховували середню квадратичну помилку

$$S_n = \sqrt{\frac{\sum (\Delta X_i)^2}{n-1}}; \quad (2.36)$$

- виявляли та виключали промахи;

- знаходили середньоквадратичну помилку середнього

$$S_n = \frac{S_n}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{\sum (\Delta X_i)^2}{n(n-1)}}; \quad (2.37)$$

- задавались значенням надійності  $\alpha = 0,95$ ;

- знаходили з таблиць коефіцієнт Стьюдента  $t_{\alpha,n}$  для заданих  $n$  та  $\alpha$ ;

- знаходили похибку результатів вимірювання

$$\Delta X_i = E_\alpha = t_{\alpha,n} S_X; \quad (2.38)$$

- знаходили відносну похибку

$$E_x = \frac{\Delta X}{\bar{X}} \cdot 100\%. \quad (2.39)$$

Результати, отримані методом варіаційної статистики при обробці отриманих даних, представлені в додатку Б.

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

В розділі наведено характеристики розчинів та описано процеси, в яких вони використовувались. Було описано іонообмінні матеріали та різні типи електролізерів, які були використані в роботі. Також було детально описано основні методи отримання феритних каталізаторів, представлено обладнання та

прилади, за допомогою яких проводились дослідження. Наведений перелік нормативних документів, на яких ґрунтувалися дослідження планованої діяльності підприємства на здоров'я населення від забруднення атмосферного повітря. Наведено методику розрахунку основних параметрів та математичну обробку експериментальних даних.

## РОЗДІЛ 3

### ВИЛУЧЕННЯ НЕБЕЗПЕЧНИХ СПОЛУК З РІДКИХ ВІДХОДІВ

#### 3.1. Сорбційний метод вилучення іонів заліза та міді із сульфатвмістних розчинів

Екологічно безпечною може вважатися лише така технологія, застосування котрої не призводить до забруднення навколишнього середовища шкідливими залишками. У випадку утворення таких залишків їх необхідно переводити в речовини, не шкідливі для біосфери, а ще краще повторно використовувати після додаткової обробки в інших технологіях [45]. Зідно директиви 96/61/ЕС [98] в випадку неможливості утилізації залишків продукти переробки повинні мати аналогічний склад природним матеріалам – мінералам, що гарантує їх безпечне захоронення [99]. В повній мірі ці вимоги відносяться і до технологій очищення рідких та утилізації твердих відходів гальванічних виробництв. Відомо, що, окрім відпрацьованих концентрованих електролітів, значна кількість рідких відходів процесів нанесення гальванічного покриття є низькоконцентрованими промивними водами після процесів травлення та міднення як широко розповсюдженого самостійного і підготовчого процесу перед хромуванням, нікелюванням та срібненням [100]. Такі відходи важко піддаються очищенню поширеним реагентним методом до норм ГДК для безпечного скиду до міської каналізації чи водних об'єктів. До того ж утворені осади містять малорозчинні гідроксосополуки важких металів та гіпс, що робить неможливим утилізацію залізо- та мідьвмісних гальваношламів. Вказані тверді відходи скидаються на полігони, звалища та забруднюють ґрунтовий покрив внаслідок нестабільного складу. Отже, розробка екологічно безпечної технології переробки відходів гальванічного виробництва є актуальною з огляду вискоєфективного очищення стічних вод та результативного використання твердих відходів водоочищення.

Суттєвими перевагами в порівнянні з реагентним методом очищення стічних вод гальванічного виробництва від іонів заліза й міді вирізняються іонообмінний та сорбційний методи. Зокрема, використання таких сорбентів як активоване вугілля та цеоліти дозволяє досягти практично нульових залишкових концентрацій

важких металів в очищеній воді [101]. Головною перевагою сорбційного методу є здатність сорбентів ефективно видаляти шкідливі забруднюючі іони з води при будь-яких концентраціях, включаючи навіть низькі, коли інші методи очищення можуть бути неефективними. Проте через високу вартість поглиначів, сорбційний метод доцільно використовувати тільки в ситуаціях, де вимагається глибоке очищення гальваностоків, наприклад, при скиді у водойму, що прилягає до особливо охоронюваних природних територій або в систему промислового водопостачання безстічних підприємств. Також залишається не повністю вирішеною проблема утилізації відпрацьованих сорбентів, особливо в разі використання активованого вугілля як поглинача важких металів.

Перевагами використання іонообмінного методу є високоефективне очищення низькоконцентрованих промивних вод з створенням замкнутих систем промислового водопостачання та беззаперечне повернення у виробництво робочих розчинів (кислот, лугів, електролітів) [102]. Для вилучення катіонів міді та заліза з кислих розчинів можуть використовуватися різні типи іонообмінних матеріалів. Зазвичай використовують матеріали на основі сульфонованих дивінілбензенульфонатів ( $\text{DVB-C}_{18}\text{-SO}_3\text{H}$ ), карбоксилатів та фосфонатів. Низький рН забезпечує ефективне зв'язування катіонів з поверхнею іонообмінного матеріалу, що доводить доцільність застосування іонообмінного методу для очищення гальваностоків [103].

Рівень кислотності середовища має значний вплив на ефективність іоннообмінного вилучення заліза. Залежно від рН розчину, катіони заліза можуть перебувати у різних окисно-відновних станах ( $\text{Fe}^{2+}$  або  $\text{Fe}^{3+}$ ), що впливає на їх взаємодію з іонообмінним матеріалом, отже, визначення оптимального рівня кислотності є важливим для кожного конкретного сорбента. Вилучення катіонів міді за допомогою іонообмінного процесу є ефективним методом очищення розчинів від небажаних домішок міді, як самостійного забруднення [104,105], так і в присутності інших катіонів металів [106]. Проте для розробки екологічно безпечної технології необхідним процесом є переробка регенераційних розчинів з високою концентрацією важких металів з отриманням не токсичних і обмежено

біодеградабельних речовин, які за хімічним складом близькі до природних мінералів.

Відомо, що феритні технології досить ефективно використовуються в процесах очищення висококонцентрованих стічних вод від іонів важких металів [45] з можливістю подальшого використання утвореного залізо- та мідьвмісного феритного шламу в екологічних цілях в якості цінної сировини для каталізаторів окиснення CO [107]. Іншим шляхом комплексної утилізації продуктів феритного очищення є їх використання в складі лужного цементу для бетонних виробів [108]. Якщо врахувати, що застосування феритного методу забезпечує відповідні нормативам на скид залишкові концентрації іонів заліза в очищеній воді та безпечність захоронення осадів феритного шламу як аналога розповсюдженого в земній корі магнетиту, то подальні дослідження в напрямку створення «зеленої» технології переробки відходів гальванічного виробництва з використанням комплексу іонообмінного та феритного методів є безперечно цікавим та доцільним в напрямку поліпшення екологічної безпеки галузі машинобудування.

### ***3.1.1 Вилучення іонів заліза з кислих розчинів без присутності іонів міді***

Вибір сильнокислотного катіоніту в нашому дослідженні ґрунтується на тому, що катіоніти цього типу здатні легко втрачати гідроген-іони за рахунок витіснення їх з матриці катіоніту іншими катіонами розчину. Також основним критерієм вибору іонообмінної смоли був високий вміст в розчинах сірчаної кислоти. Обмінна ємність сильнокислотних катіонітів майже не залежить від рН. Вже при низьких значеннях рН досягаються граничні величини обмінної ємності, які залишаються постійними при подальшому збільшенні значень рН.

Експериментальні дослідження процесу сорбційного вилучення іонів  $\text{Fe}^{2+}$  з кислих розчинів проводилися для двох типів концентрацій по залізу  $1 \text{ г/дм}^3$  та  $5 \text{ г/дм}^3$ . Для підкислювання розчинів використовували сірчану кислоту, в різних концентраціях для  $1 \text{ г/дм}^3$  заліза, концентрація сірчаної кислоти варіювалася від чистої проби без кислоти до  $3,5 \text{ г/дм}^3$  сірчаної кислоти. Для розчинів з концентрацією заліза  $5 \text{ г/дм}^3$  досліджувалися в більшому діапазоні присутності

сірчаної кислоти від  $0,5 \text{ г/дм}^3$  до  $13 \text{ г/дм}^3$ . Тим не менше, експериментальні дослідження показали, що зі збільшенням концентрації сірчаної кислоти повна обмінна динамічна ємність катіоніту суттєво зменшується при сорбції іонів заліза (рис. 3.1, 3.2). Для залізовмісних розчинів ПОДЄ падає з  $1,9 \text{ г-екв/дм}^3$  за відсутності в початковому розчині  $\text{H}_2\text{SO}_4$  та знижується до  $0,3 - 0,46 \text{ г-екв/дм}^3$  при концентрації сірчаної кислоти на рівні  $1 - 3 \text{ г/дм}^3$  (рис. 3.1). Збільшення концентрації іонів заліза (II) приводить до суттєвого збільшення ПОДЄ, навіть при концентрації сірчаної кислоти  $8 - 13 \text{ г/дм}^3$ , ПОДЄ була на рівні  $1,35 \text{ г-екв/дм}^3$  (рис. 3.2), що відповідає рівню сорбції розведених розчинів навіть при відсутності кислоти.

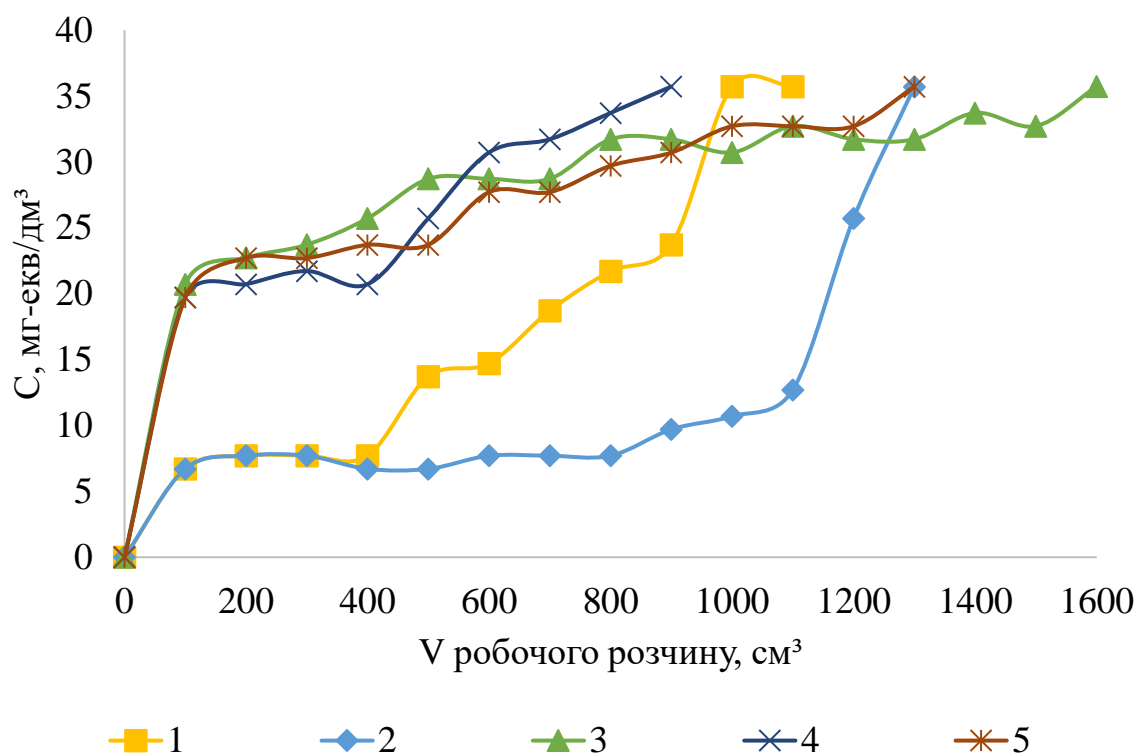


Рис. 3.1. Залежність вихідної концентрації іонів заліза від складу вихідного розчину, який пропустили через катіоніт Dowex HCR S/S в  $\text{H}^+$ -формі:

- 1 –  $C(\text{Fe}^{2+})=1 \text{ г/дм}^3$ ;  $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=0 \text{ г/дм}^3$ , ПОДЄ= $1,90 \text{ г-екв/дм}^3$ ;
- 2 –  $C(\text{Fe}^{2+})=1 \text{ г/дм}^3$ ;  $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=0,5 \text{ г/дм}^3$ , ПОДЄ= $1,39 \text{ г-екв/дм}^3$ ;
- 3 –  $C(\text{Fe}^{2+})=1 \text{ г/дм}^3$ ;  $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=1,2 \text{ г/дм}^3$ , ПОДЄ= $0,44 \text{ г-екв/дм}^3$ ;
- 4 –  $C(\text{Fe}^{2+})=1 \text{ г/дм}^3$ ;  $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=2,5 \text{ г/дм}^3$ , ПОДЄ= $0,30 \text{ г-екв/дм}^3$ ;
- 5 –  $C(\text{Fe}^{2+})=1 \text{ г/дм}^3$ ;  $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=3,5 \text{ г/дм}^3$ , ПОДЄ= $0,46 \text{ г-екв/дм}^3$ .

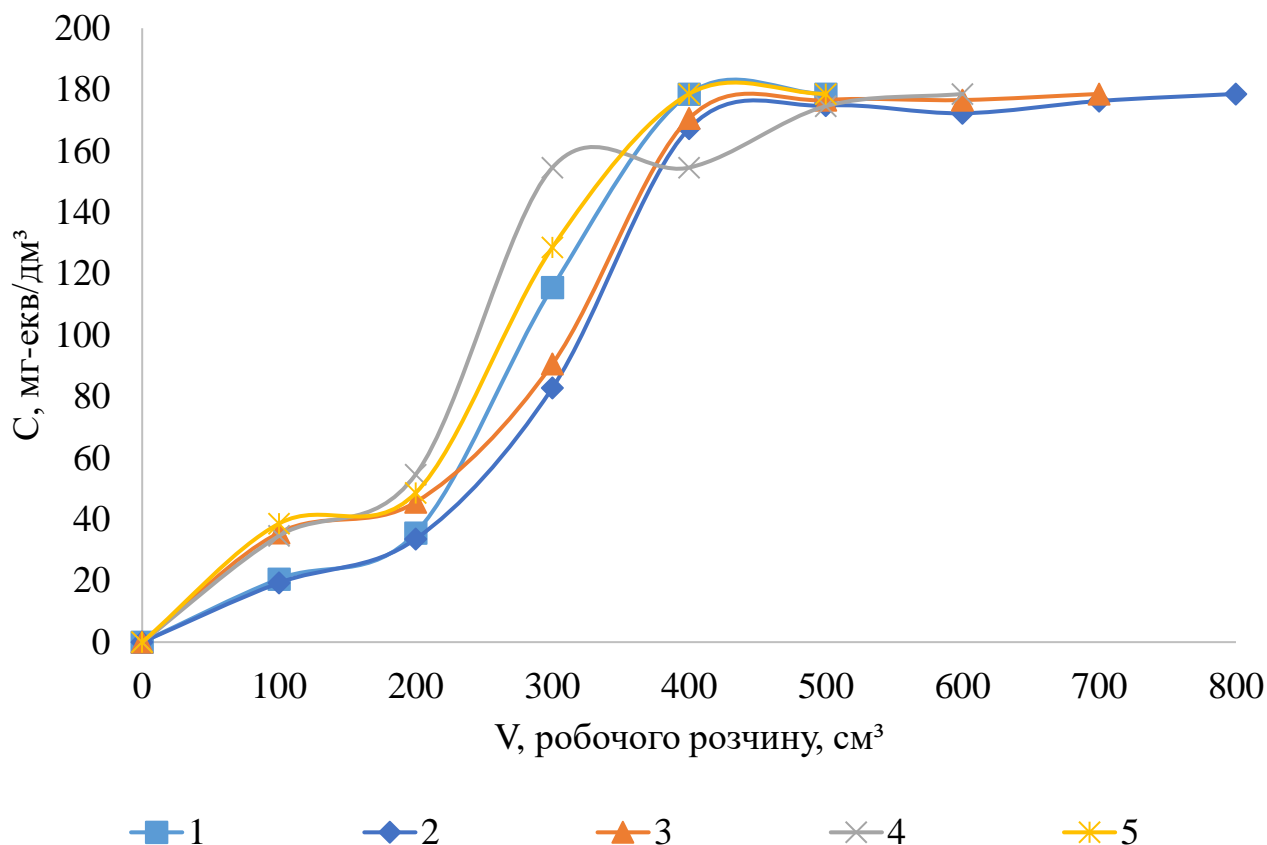


Рис. 3.2. Залежність вихідної концентрації іонів заліза від складу вихідного розчину, який пропустили через катіоніт Dowex HCR S/S в  $H^+$ -формі:

1 –  $C(Fe^{2+})=5$  г/дм<sup>3</sup>;  $C(H_2SO_4)=0,5$  г/дм<sup>3</sup>, ПОДС=2,21 г-екв/дм<sup>3</sup>;

2 –  $C(Fe^{2+})=5$  г/дм<sup>3</sup>;  $C(H_2SO_4)=1,3$  г/дм<sup>3</sup>, ПОДС=1,92 г-екв/дм<sup>3</sup>;

3 –  $C(Fe^{2+})=5$  г/дм<sup>3</sup>;  $C(H_2SO_4)=3$  г/дм<sup>3</sup>, ПОДС=1,85 г-екв/дм<sup>3</sup>;

4 –  $C(Fe^{2+})=5$  г/дм<sup>3</sup>;  $C(H_2SO_4)=8$  г/дм<sup>3</sup>, ПОДС=1,35 г-екв/дм<sup>3</sup>;

5 –  $C(Fe^{2+})=5$  г/дм<sup>3</sup>;  $C(H_2SO_4)=13$  г/дм<sup>3</sup>, ПОДС=1,35 г-екв/дм<sup>3</sup>.

Основним показником, на який орієнтуються при виборі іонообмінного методу, є можливість ефективної регенерації катіонообмінного матеріалу. В роботі регенерацію проводили 5-ти та 10 %-ти розчинами  $H_2SO_4$  (рис. 3.3, 3.4). При використанні 5 %-вого розчину сірчаної кислоти вже при питомій витраті регенераційного розчину 5 см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup> вдалося досягти ступеню регенерації на рівні 95–98 %, а при використанні 10 %- розчину ступінь регенерації сягав 100 %.

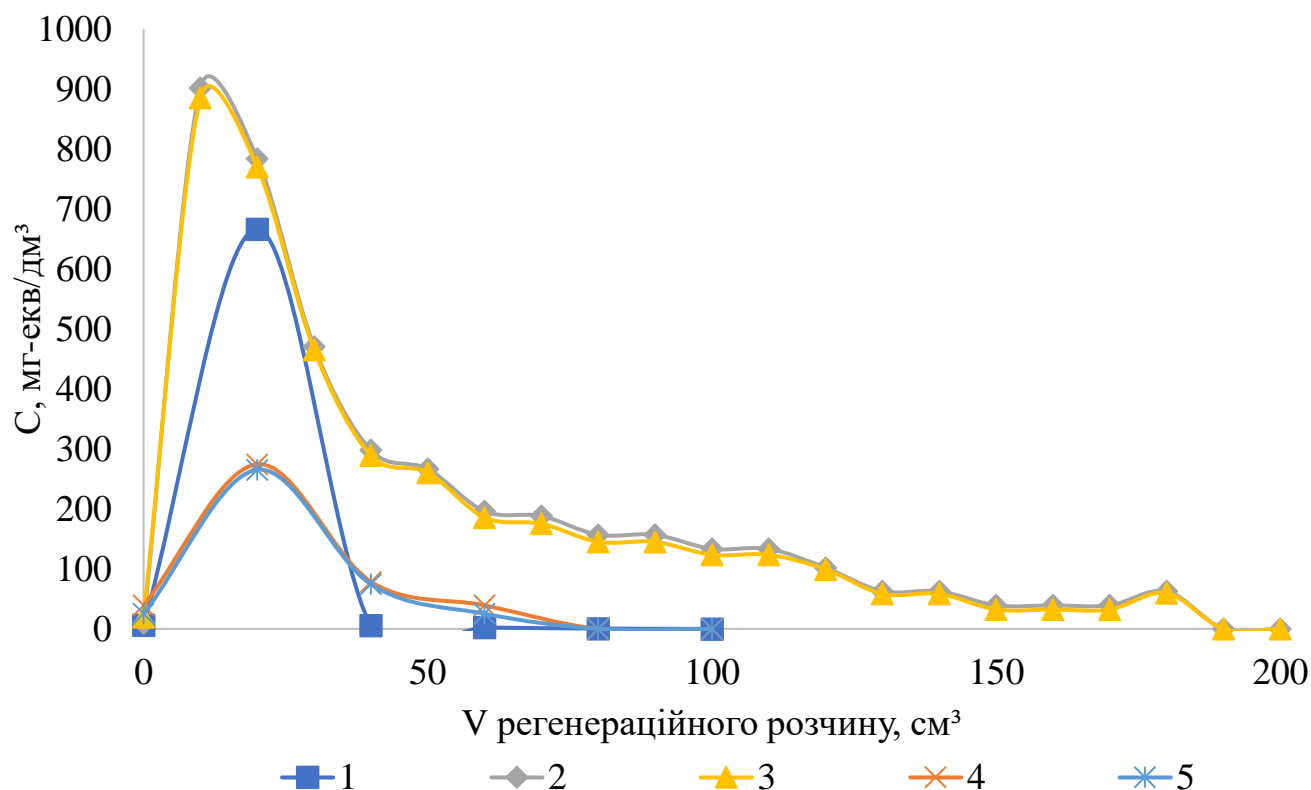


Рис. 3.3. Залежність залишкової концентрації іонів заліза в регенераційному розчині, який пропустили через катіоніт Dowex HCR S/S в  $H^+$ -формі:

- 1 –  $C(Fe^{2+})=1$  г/дм<sup>3</sup>,  $C(H_2SO_4)=0$  г/дм<sup>3</sup>,  $Z=99\%$ ,  $C_{\text{реген.роз}}=5\%$ ;
- 2 –  $C(Fe^{2+})=1$  г/дм<sup>3</sup>,  $C(H_2SO_4)=0,5$  г/дм<sup>3</sup>,  $Z=95,5\%$ ,  $C_{\text{реген.роз}}=5\%$ ;
- 3 –  $C(Fe^{2+})=1$  г/дм<sup>3</sup>,  $C(H_2SO_4)=1,2$  г/дм<sup>3</sup>,  $Z=98\%$ ,  $C_{\text{реген.роз}}=5\%$ ;
- 4 –  $C(Fe^{2+})=1$  г/дм<sup>3</sup>,  $C(H_2SO_4)=2,5$  г/дм<sup>3</sup>,  $Z=100\%$ ,  $C_{\text{реген.роз}}=5\%$ ;
- 5 –  $C(Fe^{2+})=1$  г/дм<sup>3</sup>,  $C(H_2SO_4)=3,5$  г/дм<sup>3</sup>,  $Z=100\%$ ,  $C_{\text{реген.роз}}=5\%$ .



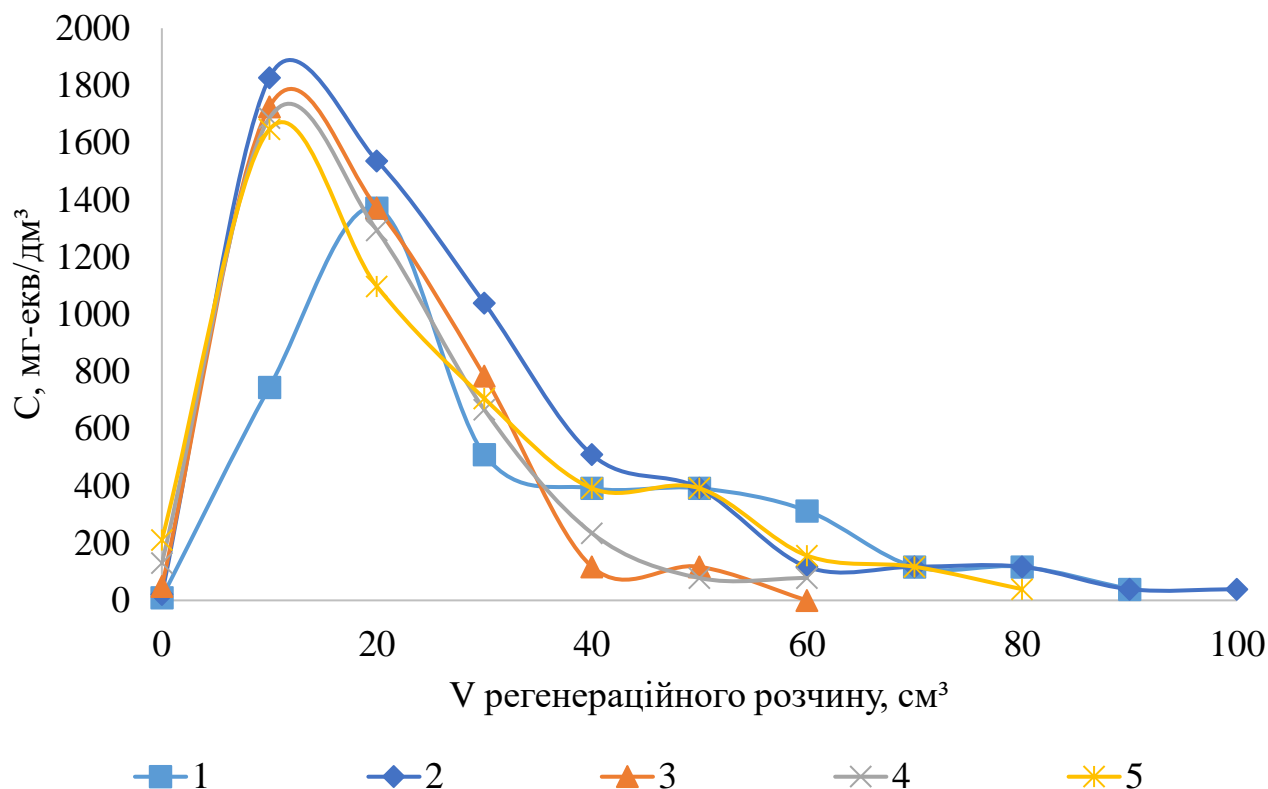


Рис. 3.4. Залежність залишкової концентрації іонів заліза в регенераційному розчині, який пропустили через катіоніт Dowex HCR S/S в  $H^+$ -формі:

1–  $C(Fe^{2+})=5$  г/дм³,  $C(H_2SO_4)=0,5$  г/дм³,  $Z=100\%$ ,  $C_{\text{реген.роз}}=10\%$ ;

2–  $C(Fe^{2+})=5$  г/дм³,  $C(H_2SO_4)=1,3$  г/дм³,  $Z=100\%$ ,  $C_{\text{реген.роз}}=10\%$ ;

3–  $C(Fe^{2+})=5$  г/дм³,  $C(H_2SO_4)=3$  г/дм³,  $Z=100\%$ ,  $C_{\text{реген.роз}}=10\%$ ;

4–  $C(Fe^{2+})=5$  г/дм³,  $C(H_2SO_4)=8$  г/дм³,  $Z=100\%$ ,  $C_{\text{реген.роз}}=10\%$ ;

5–  $C(Fe^{2+})=5$  г/дм³,  $C(H_2SO_4)=13$  г/дм³,  $Z=100$ ,  $C_{\text{реген.роз}}=10\%$ .

Як видно з табл. 3.1, отримані регенераційні зливи можуть містити 76 г/дм³ сульфату заліза (II), що безперечно гарантує можливість отримання феритних часток з максимальними магнітними властивостями.

Таблиця 3.1. Залежність ступіню регенерації іоніту від складу регенераційного та вихідного розчинів, питомої витрати ( $q_p$ ) регенераційного розчину при сорбції іонів заліза

Склад регене- раційного розчину	$q_p$ , $\text{см}^3/\text{см}^3$	Склад розчину при сорбції		Z, %	Склад розчину після регенерації	
		$C(\text{Fe}^{2+})$ , $\text{мг}/\text{дм}^3$	$C(\text{H}_2\text{SO}_4)$ , $\text{мг}/\text{дм}^3$		$C(\text{Fe}^{2+})$ , $\text{мг}/\text{дм}^3$	$C(\text{FeSO}_4)$ , $\text{мг}/\text{дм}^3$
5% $\text{H}_2\text{SO}_4$	5	1 000	0	99,0	7 772	28 690
5% $\text{H}_2\text{SO}_4$	5	1 000	500	95,5	14 610	56 200
5% $\text{H}_2\text{SO}_4$	5	1000	1 200	98,0	14 680	54 540
5% $\text{H}_2\text{SO}_4$	5	1 000	2 450	100,0	14 750	54 800
5% $\text{H}_2\text{SO}_4$	5	1000	3 500	100,0	5 560	20 800
10% $\text{H}_2\text{SO}_4$	5	5000	500	100,0	8 960	33 200
10% $\text{H}_2\text{SO}_4$	5	5 000	1 300	100,0	20 480	76 000
10% $\text{H}_2\text{SO}_4$	5	5 000	3 000	100,0	14 700	54 600
10% $\text{H}_2\text{SO}_4$	5	5 000	8 100	100,0	14 420	53 500
10% $\text{H}_2\text{SO}_4$	5	5 000	13 000	100,0	16 240	60 200

### 3.1.2 Вилучення іонів міді з кислих розчинів без присутності іонів заліза

Експериментальні дослідження процесу сорбційного вилучення іонів  $\text{Cu}^{2+}$  з кислих розчинів проводилися для двох розчинів  $1 \text{ г}/\text{дм}^3$  та  $0,8 \text{ г}/\text{дм}^3$  по іонах міді та  $1,2 \text{ г}/\text{дм}^3$  та  $0 \text{ г}/\text{дм}^3$  по сірчаній кислоті відповідно. Отримані результати сорбції розчинів  $\text{Cu}^{2+}$  були подібні до результатів сорбції іонів  $\text{Fe}^{2+}$ , так як іони міді (II) мають такий же розмір іонного радіусу, що і іони заліза (II).

Експериментальні дослідження показали, що зі збільшенням концентрації сірчаної кислоти та концентрації іонів міді повна обмінна динамічна ємність катіоніту суттєво зменшується як при сорбції іонів заліза. Для мідьвмісних розчинів ПОДЄ падає з  $1,6 \text{ г-екв}/\text{дм}^3$  за відсутності в початковому розчині  $\text{H}_2\text{SO}_4$  та знижується до  $0,82 \text{ г-екв}/\text{дм}^3$  при концентрації сірчаної кислоти на рівні  $1,2 \text{ г}/\text{дм}^3$  (рис. 3.5).

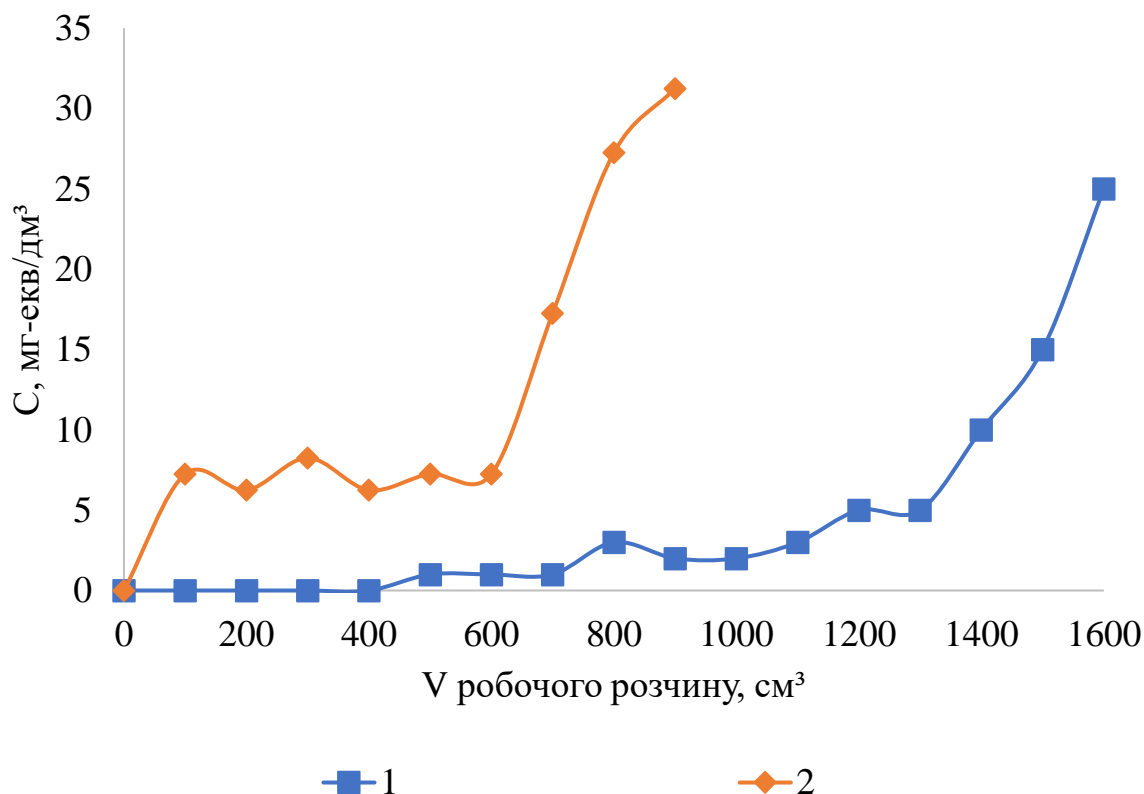


Рис. 3.5. Залежність вихідної концентрації іонів міді від складу вихідного розчину, який пропустили через катіоніт Dowex HCR S/S в  $H^+$ -формі:

1–  $C(Cu^{2+})=0,8$  г/дм<sup>3</sup>,  $C(H_2SO_4)=0$  г/дм<sup>3</sup>, ПОДЄ=1,6 г-екв/дм<sup>3</sup>;

2–  $C(Cu^{2+})=1$  г/дм<sup>3</sup>,  $C(H_2SO_4)=1,2$  г/дм<sup>3</sup>, ПОДЄ=0,82 г-екв/дм<sup>3</sup>.

Як при регенерації після сорбції іонів заліза (II), так і при сорбції іонів міді основним показником, на який орієнтуються при виборі іонообмінного методу, є можливість ефективної регенерації катіонообмінного матеріалу (рис 3.6).

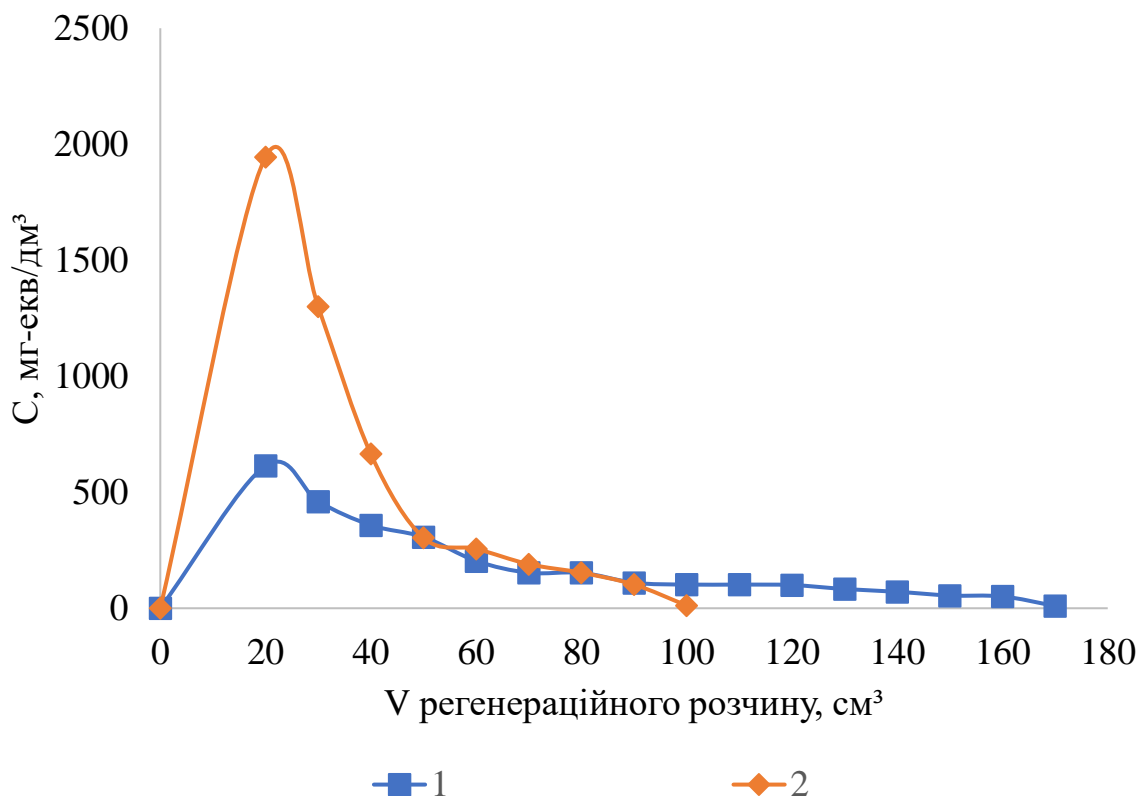


Рис. 3.6. Залежність залишкової концентрації іонів міді в регенераційному розчині, який пропустили через катіоніт Dowex HCR S/S в  $H^+$ -формі:

1–  $C(Cu^{2+})=0,8$  г/дм<sup>3</sup>,  $C(H_2SO_4)=0$  г/дм<sup>3</sup>,  $Z=98,7$  %,  $C_{\text{реген.роз}}=5$  %;

2–  $C(Cu^{2+})=1$  г/дм<sup>3</sup>,  $C(H_2SO_4)=1,2$  г/дм<sup>3</sup>,  $Z=100$  %,  $C_{\text{реген.роз}}=10$  %.

В роботі регенерацію проводили 5-ти та 10 %-ти розчинами  $H_2SO_4$  (рис. 3.6). При використанні 5 %-го розчину сірчаної кислоти вже при питомій витраті регенераційного розчину  $5 \text{ см}^3/\text{см}^3$  вдалося досягти ступеню регенерації на рівні 98,7 %, а при використанні 10 %-го розчину ступінь регенерації сягала 100% (табл. 3.2).

Як видно з табл. 3.2, отримані регенераційні зливи можуть містити 73 г/дм<sup>3</sup> сульфату міді, що безперечно гарантує можливість отримання феритних часток з максимальними магнітними властивостями.

Таблиця 3.2. Залежність ступіню регенерації іоніту від складу регенераційного та вихідного розчинів, питомої витрати ( $q_p$ ) регенераційного розчину при сорбції іонів міді

Склад регенераційного розчину	$q_p$ , см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>	Склад розчину при сорбції		Z, %	Склад розчину після регенерації	
		C(Cu <sup>2+</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	C(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), мг/дм <sup>3</sup>		C(Cu <sup>2+</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	C(Cu SO <sub>4</sub> ), мг/дм <sup>3</sup>
5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	800	0	98,7	15 480	53 900
10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	1 200	1 200	100	21 120	73 590

### 3.1.3 Вилучення суміші іонів міді та заліза з кислих розчинів

З урахуванням факту про вилучення іонів заліза та міді окремо один від одного, можна сказати про високу ефективність даного катіоніту, так як максимальний показник ПОДС 1,9 г-екв/дм<sup>3</sup> при сорбції заліза та 1,6 г-екв/дм<sup>3</sup> при сорбції міді при врахуванні того факту, що іони міді (II) мають такий же розмір іонного радіусу, що і іони заліза (II).

Тому при сумісній сорбції іонів заліза (II) та міді (II) (рис. 3.7) важко зробити висновок про селективність іоніту щодо певних іонів металів. Проте по сукупній концентрації видно, що ефективність сорбції металів з кислих розчинів залишається досить високою і зростає з підвищенням початкового сумарного вмісту сорбованих іонів. Також фіксувалось зниження ПОДС іоніту при підвищенні вмісту сірчаної кислоти.

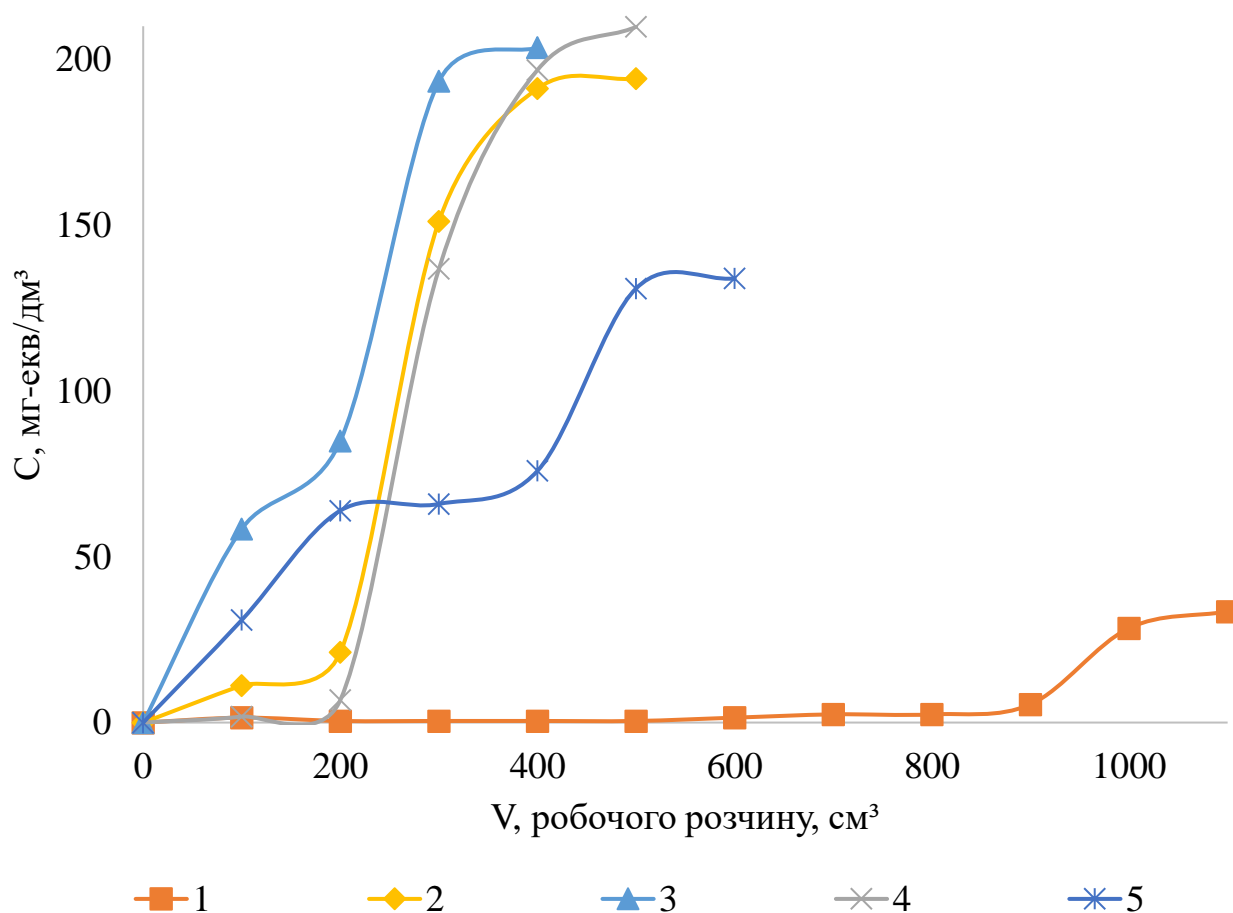


Рис. 3.7. Залежність вихідної концентрації іонів заліза та міді від складу вихідного розчину, який пропустили через катіоніт Dowex HCR S/S в  $H^+$ -формі:

- 1 –  $C(Cu^{2+})=0,5$  г/дм<sup>3</sup>,  $C(Fe^{2+})=0,5$  г/дм<sup>3</sup>,  $C(H_2SO_4)=0,1$  г/дм<sup>3</sup>, ПОДЄ=2,06 г-екв/дм<sup>3</sup>;  
 2 –  $C(Cu^{2+})=0,5$  г/дм<sup>3</sup>,  $C(Fe^{2+})=0,5$  г/дм<sup>3</sup>,  $C(H_2SO_4)=0,3$  г/дм<sup>3</sup>, ПОДЄ=1,45 г-екв/дм<sup>3</sup>;  
 3 –  $C(Cu^{2+})=0,8$  г/дм<sup>3</sup>,  $C(Fe^{2+})=5$  г/дм<sup>3</sup>,  $C(H_2SO_4)=1,5$  г/дм<sup>3</sup>, ПОДЄ=1,8 г-екв/дм<sup>3</sup>;  
 4 –  $C(Cu^{2+})=1$  г/дм<sup>3</sup>,  $C(Fe^{2+})=5$  г/дм<sup>3</sup>,  $C(H_2SO_4)=0,3$  г/дм<sup>3</sup>, ПОДЄ=2,4 г-екв/дм<sup>3</sup>;  
 5 –  $C(Cu^{2+})=2$  г/дм<sup>3</sup>,  $C(Fe^{2+})=2$  г/дм<sup>3</sup>,  $C(H_2SO_4)=0,3$  г/дм<sup>3</sup>, ПОДЄ=1,31 г-екв/дм<sup>3</sup>.

Як при регенерації після сорбції іонів заліза(II) та міді окремо, основним показником, на який орієнтуються при виборі іонообмінного методу, є можливість ефективної регенерації катіонообмінного матеріалу (рис 3.8). В роботі регенерацію проводили 5-ти та 10 %-ти розчинами  $H_2SO_4$ . При використанні 5 % - розчину сірчаної кислоти вже при питомій витраті регенераційного розчину 5 см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup> вдалося досягти ступеню регенерації на рівні 100 %, а також такий самий показник був досягнутий при використанні 10 %-вого розчину (табл 3.3).

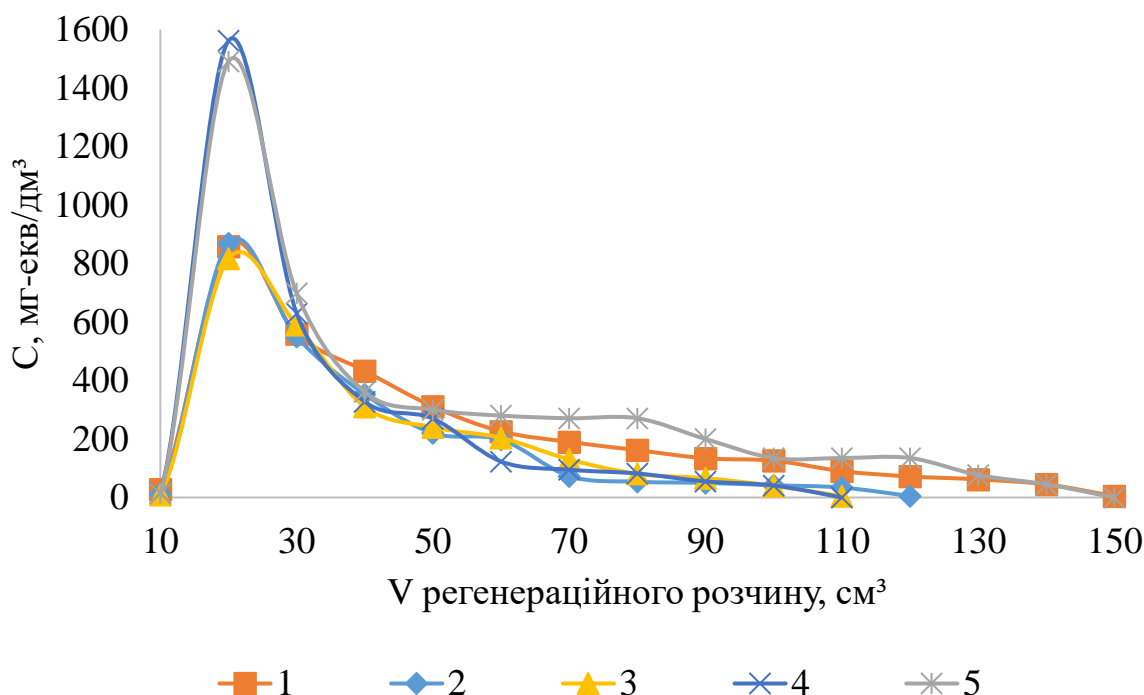


Рис. 3.8. Залежність залишкової концентрації суміші іонів міді та заліза в регенераційному розчині, який пропустили через катіоніт Dowex HCR S/S в  $H^+$ -формі:

- 1–  $C(Cu^{2+})=0,5$  г/дм<sup>3</sup>,  $C(Fe^{2+})=0,5$  г/дм<sup>3</sup>,  $C(H_2SO_4)=0,1$  г/дм<sup>3</sup>,  $Z=100$  %,  $C_{\text{реген.роз}}=5$  %;
- 2–  $C(Cu^{2+})=0,5$  г/дм<sup>3</sup>,  $C(Fe^{2+})=0,5$  г/дм<sup>3</sup>,  $C(H_2SO_4)=0,3$  г/дм<sup>3</sup>,  $Z=100$  %,  $C_{\text{реген.роз}}=10$  %;
- 3–  $C(Cu^{2+})=0,8$  г/дм<sup>3</sup>,  $C(Fe^{2+})=5$  г/дм<sup>3</sup>,  $C(H_2SO_4)=1,5$  г/дм<sup>3</sup>,  $Z=100$  %,  $C_{\text{реген.роз}}=10$  %;
- 4–  $C(Cu^{2+})=1$  г/дм<sup>3</sup>,  $C(Fe^{2+})=5$  г/дм<sup>3</sup>,  $C(H_2SO_4)=0,3$  г/дм<sup>3</sup>,  $Z=100$  %,  $C_{\text{реген.роз}}=10$  %;
- 5–  $C(Cu^{2+})=2$  г/дм<sup>3</sup>,  $C(Fe^{2+})=2$  г/дм<sup>3</sup>,  $C(H_2SO_4)=0,3$  г/дм<sup>3</sup>,  $Z=100$  %,  $C_{\text{реген.роз}}=10$  %.

Як видно з табл. 3.3, отримані регенераційні зливи можуть містити 62 г/дм<sup>3</sup> сульфату заліза (II) та 33 г/дм<sup>3</sup> сульфату міді (II), що безперечно гарантує можливість отримання феритних часточок з максимальними магнітними властивостями.

Таблиця 3.3. Залежність ступіню регенерації іоніту від складу регенераційного та вихідного розчинів, питомої витрати ( $q_p$ ) регенераційного розчину

Склад регене-раційного розчину	$q_p$ , см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>	Склад розчину при сорбції			Z, %	Склад розчину після регенерації			
		C (Cu <sup>2+</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	C (Fe <sup>2+</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	C (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), мг/дм <sup>3</sup>		C (Fe <sup>2+</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	C (FeSO <sub>4</sub> ), мг/дм <sup>3</sup>	C (Cu <sup>2+</sup> ), мг/дм <sup>3</sup>	C (CuSO <sub>4</sub> ), мг/дм <sup>3</sup>
5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	500	500	100	100,0	5 960	22 150	6 810	23 850
10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	500	5 000	300	100,0	16 800	62 400	1 920	6 720
10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	800	5 000	1500	100,0	4 500	16 740	800	2 800
10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	1 000	5 000	300	100,0	12 150	45 130	2 750	9 630
10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	2 000	2 000	300	100,0	8 400	31 200	9 600	33 600

### ***3.1.4 Феритна переробка концентрованих залізовмісних регенераційних розчинів***

Для видалення іонів заліза з концентрованих залізовмісних регенераційних розчинів феритним методом з метою отримання феритних частинок (магнетиту) з максимальними магнітними властивостями використовується суміш іонів Fe (II) та Fe (III) при співвідношенні їх концентрацій  $K = [Fe^{2+}]/[Fe^{3+}] = 0,5$ , так як відмічено стійкий зв'язок між магнітними властивостями та об'ємом осаду. При максимальних магнітних властивостях об'єм осаду мінімальний, і навпаки. Тож використання осадів, отриманих при співвідношенні  $K < 0.1$  та  $K > 2.4$  досить проблематично із-за низьких магнітних властивостей та в зв'язку з ускладненням обладнання для їх вилучення.

Отримання магнітних частинок високої дисперсності із суміші сульфатів двох- та тривалентного заліза шляхом осадження їх лугом NaOH при нагріванні дозволяє значно скоротити тривалість процесу, спростити його та збільшити продуктивність обладнання [45]. При цьому також відпадає необхідність в контролі

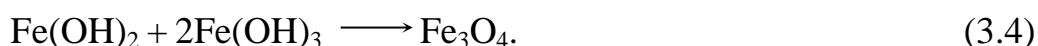
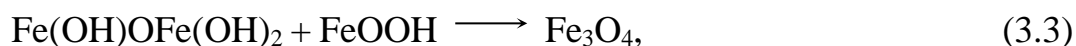


протікання реакції утворення магнітних частинок, оскільки їх характеристики визначаються складом початкових розчинів та умовами їх осадження. Найбільш широко на даний час цей метод використовується в технологіях приготування магнітних рідин, де частинки магнетиту або феритів є основною складовою частиною. Для отримання часток з максимальними магнітними властивостями витрата заліза (II) складає 0,5 мг на 1 мг іонів  $\text{Fe}^{3+}$ .

Процес осадження проводиться при постійному перемішуванні і надлишку 10 %-го розчину гідроксиду натрію. Процес утворення магнетиту описується рівнянням:



При осадженні суміші солей заліза 2н розчином NaOH при температурі 20 °C магнетит утворюється вже при  $\text{pH} = 4$ , хоча  $\text{pH}$  повного осадження магнетиту сягає  $9.5 \pm 1.5$  [109]. Утворення його проходить завдяки наявності високих локальних концентрацій іонів  $\text{OH}^-$ . При перемішуванні суспензії свіжесформований магнетит переходить в  $\alpha\text{-FeOOH}$ . Стверджується, що в інтервал  $\text{pH} = 4\text{-}8$  утворення магнетиту проходить згідно рівнянь:

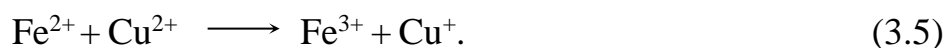


Процес утворення магнітної фази в описаних технологіях не є миттєвим [87]. При цьому інкубаційний період триває 8-10 сек. Після цього періоду в розчині утворюються кристали магнетиту з мінімально можливим розміром 38-40 Å, котрі

з часом нарощуються до розмірів 70 А°. Процеси утворення часток та їх нарощування проходять в розчині незалежно один від одного. Через 10 хв після осадження процеси формування та росту розміру часток практично припиняються, при цьому ступінь переходу аморфних сполук заліза в кристали магнетиту наближається до 100 %.

Для отримання магнітних частинок феритів міді з регенераційних розчинів осадженням лугом при нормальних температурах повинна підтримуватися постійна концентрація іонів  $\text{Fe}^{3+}$ , а співвідношення між концентраціями  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Fe}^{2+}$  змінюються у відповідності з хімічною формулою  $\text{Cu}_x^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$ , де  $X=0-0.4$ . Відомо [45], при  $X=0.01$  осад має максимальні магнітні властивості. Намагніченість насичення його в 1.1 рази перевищує аналогічну для "чистого" магнетиту. При збільшенні концентрації іонів  $\text{Cu}^{2+}$  спостерігається збільшення терміну кристалізації отримуваних осадів і набування ними магнітних властивостей.

Тобто, при дотриманні співвідношення концентрацій іонів заліза (II) та міді (II) в початкових розчинах  $K_1 = [\text{Fe}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}] = 3,15-7,76$  отримані осади мали кристалічну структуру та магнітні властивості. Максимальну магнітну сприйнятність мали частинки, що отримані при  $K_1 = 3.5$ , при цьому їх склад відповідав формулі  $\text{CuFe}(\text{FeO}_2)_3$ . Окислювально-відновлювальну реакцію між іонами міді та заліза можна описати наступним чином [107]:



В цій формулі стехіометричне співвідношення  $K_1 = 3.53$ . В такому випадку загальне рівняння процесу осадження матиме вигляд:



Таким чином, наявність іонів  $\text{Fe}^{2+}$  та  $\text{Fe}^{3+}$  робить можливим протікання реакції феритоутворення. Для отримання часток з максимальними магнітними властивостями витрата міді (II) складає 0.2-0.33 мг на 1 мг іонів  $\text{Fe}^{2+}$ .

Принципову екологічно безпечну технологічну схему переробки відходів гальванічного виробництва представлено на рис. 3.9. З приймальної камери 1

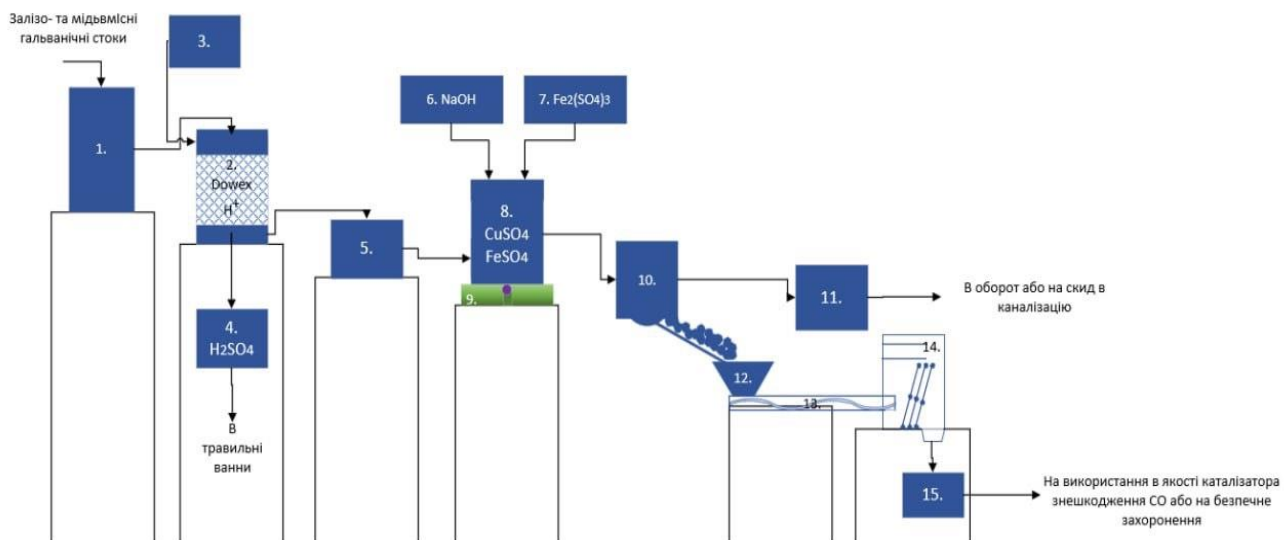


Рис. 3.9. Екологічно безпечна принципова технологічна схема переробки відходів гальванічного виробництва: 1 – приймальна камера залізо- та мідьмісних гальванічних стоків; 2 – катіонообмінні фільтри (DOWEX в  $\text{H}^+$ -формі); 3 – витратний бак розчину для регенерації катіоніту (5, 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); 4 – бак концентрування  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в процесі іонного обміну; 5 – бак регенераційного розчину сульфатів заліза (II) та міді; 6 – витратний бак розчину  $\text{NaOH}$ ; 7 – витратний бак розчину  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; 8 – реактор-феритизатор; 9 – електрична мішалка; 10 – магнітний сепаратор; 11 – резервуар очищеної води; 12 – приймальна ємність феритного осаду; 13 – шнек; 14 – сушарка феритного осаду; 15 – кульовий млин для подрібнення феритного осаду.

залізо- та/або мідьмісні гальванічні стічні води окремо чи в сукупності подаються на іонообмінні фільтри з катіонітом DOWEX HCR S/S в  $\text{H}^+$ -формі, в яких відбувається сорбція іонів заліза (II) та міді (II) і утворення  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , яка в подальшому після концентрування використовується в процесах травлення

гальванічного виробництва. В результаті регенерації катіоніту 5 %- або 10 %-вим розчином  $\text{H}_2\text{SO}_4$  утворені залізо- та/або мідьвмісні концентрати змішуються в реакторі-феритизаторі 8 з мішалкою 9 з розчином сульфату заліза (III) та гідроксидом натрію з утворенням феритного осаду, який видаляється в магнітному сепараторі 10. Надалі феритний шлам направляється на сушіння в сушарку 14, після чого подрібнюється до необхідних розмірів в кульовому млині 15 з метою використання в якості каталізатора знешкодження монооксиду вуглецю або безпечного захоронення.

Після завершення процесів сепарації феритного шламу очищена вода зливається в каналізацію або використовується повторно в технологічному процесі нанесення гальванічного покриття.

### **3.2 Електрохімічна переробка відходів**

Для дослідження процесу електролізу залізовмісних сульфатних розчинів гальванічного виробництва необхідно було провести дослідження впливу концентрацій розчину сульфату заліза (II) в катодній камері та сульфатної кислоти в анодній камері в двокамерному електролізері на процес розділення домішок з врахуванням заміни анодного матеріалу з титану на свинець; оцінити можливість використання трикамерного електродіалізатора з аніонообмінними мембранами для розділення домішок з розчином гідроксиду натрію в катодній камері, розчином сульфатної кислоти в анодній камері та залізосульфатвмісними водами в проміжній камері; дослідити можливість окиснення іонів заліза (II) в анодній камері двокамерного електролізера в присутності сульфатної кислоти в катодній камері [7].

***3.2.1 Результати досліджень електродіалізного знешкодження відпрацьованих залізосульфатвмісних гальванічних стоків з отриманням товарного продукту***

### 3.2.1.1 Вплив концентрацій заліzosульфатвмісних гальванічних стоків на процес розділення домішок в двокамерному електролізері

При електродіалізному очищенні стічних вод в двокамерному електролізері в катодній камері спостерігалось концентрування розчину сульфату заліза, в анодній – сульфатної кислоти. Процес електролізу проходив при різному відношенні вихідних концентрацій сульфатної кислоти в анодній та катодній зоні. Як видно з рис. 3.10, процес електролізу проходив при мінімальній концентрації сульфатної кислоти в анодній зоні на рівні 50 мг-екв/дм<sup>3</sup>, а в катодній зоні сульфат заліза та сульфатна кислота була в 20 разів більша на рівні 1050 мг-екв/дм<sup>3</sup> при використанні свинцевого аноду та 1150 мг-екв/дм<sup>3</sup> при використанні титанового аноду, концентрація заліза на рівні 5 г/дм<sup>3</sup>, в якості катоду використовувався нержавіючий електрод [7].

Сигналом для закінчення процесу була відсутність в катодній зоні сульфатної кислоти. Згідно рис. 3.10, процес електролізу тривав 4,5 години при використанні

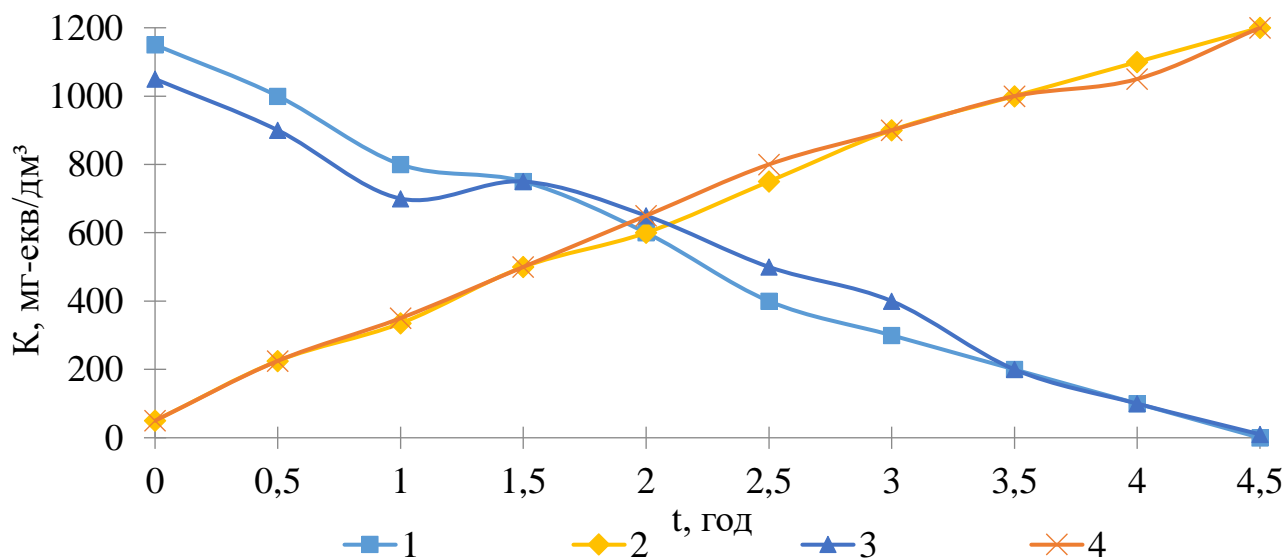


Рис. 3.10. Зміна кислотності (К) в двокамерному електролізері (катод – сталь, сила струму – 1 А,  $[\text{FeSO}_4]_{\text{катод}}=5 \text{ г/дм}^3$ ):

- 1 - К, мг-екв/дм<sup>3</sup> в катодній зоні при застосуванні свинцевого аноду;
- 2 - К, мг-екв/дм<sup>3</sup> в анодній зоні при застосуванні свинцевого аноду;
- 3 - К, мг-екв/дм<sup>3</sup> в катодній зоні при застосуванні титанового аноду;
- 4 - К, мг-екв/дм<sup>3</sup> в анодній зоні при застосуванні титанового аноду.

свинцевого та титанового анодів. Як показано на рис 3.11, середній вихід за струмом для обох анодів складає 68,5%, коливання виходу за струмом спостерігалося в діапазоні від 54 до 94 %. Також слід відмітити, що найвищі показники спостерігалися протягом перших 3 годин процесу.

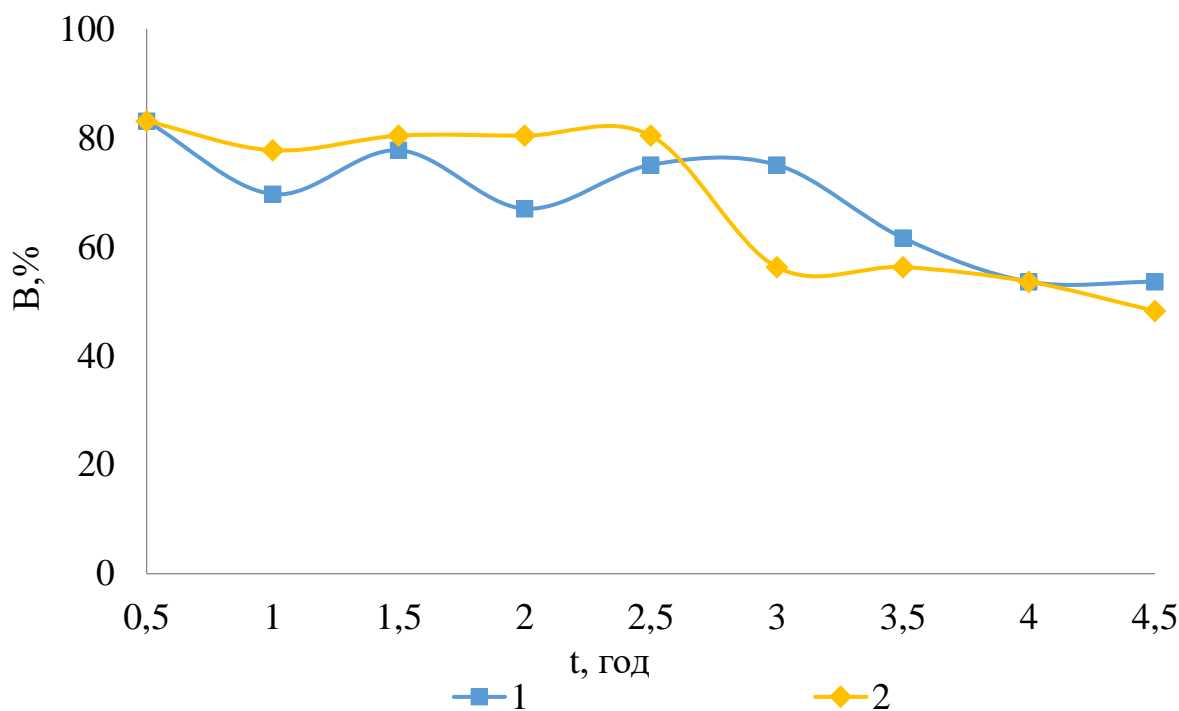


Рис. 3.11. Залежність виходу за струмом (В) (катод – сталь, сила струму – 1 А,  $[\text{FeSO}_4]_{\text{катод}}=5 \text{ г/дм}^3$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{катод}}=1050 \text{ мг-екв/дм}^3$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{анод}}=50 \text{ мг-екв/дм}^3$ ):

1 - свинцевий анод,  $V_{\text{сер}}=68,5 \text{ \%}$ ;

2 - титановий анод,  $V_{\text{сер}}=68,5 \text{ \%}$ .

Як видно з рис. 3.12, процес електролізу проходив при рівноважній концентрації сульфатної кислоти в анодній зоні та катодній зоні на рівні 1150 мг-екв/дм<sup>3</sup>, концентрація заліза в катодній зоні на рівні 5 г/дм<sup>3</sup>, в якості анодів використовувалися свинцевий та титановий електроди, в якості катода використовувався нержавіючий електрод. Сигналом для закінчення процесу є відсутність в катодній зоні сульфатної кислоти. Згідно рис 3.12, процес електролізу тривав 4,5 години при титанову аноді та на годину більше при використанні свинцевого аноду, сила струму була однакова 1 А [7].

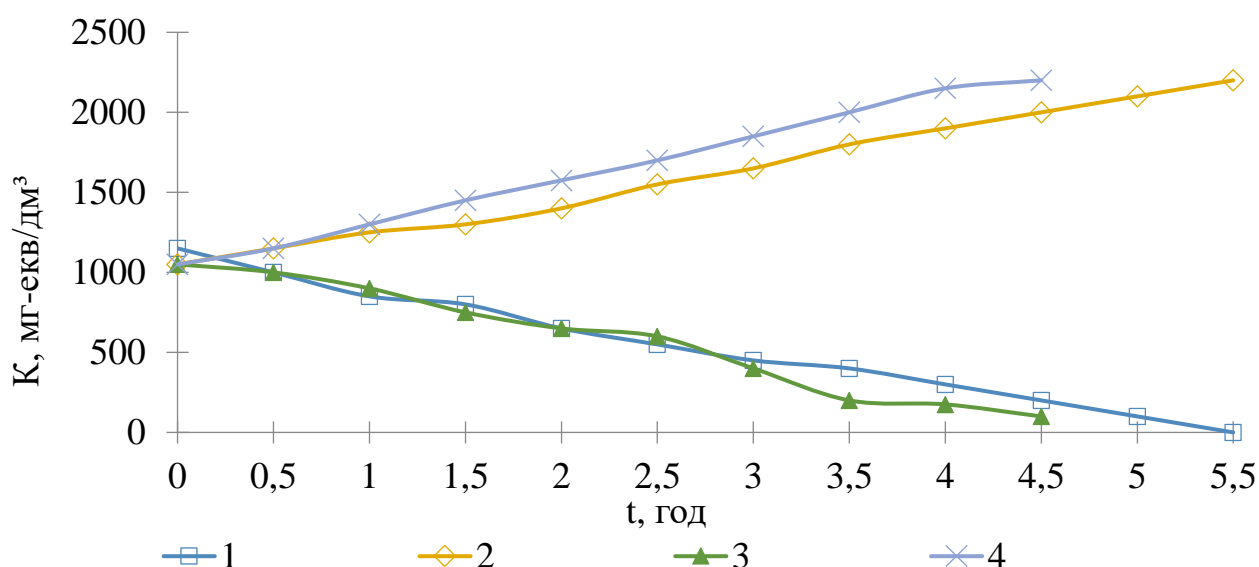


Рис. 3.12. Зміна кислотності (К) в двокамерному електролізері (катод – сталь, сила струму – 1 А,  $[\text{FeSO}_4]_{\text{катод}}=5 \text{ г/дм}^3$ ):

- 1 - К, мг-екв/дм<sup>3</sup> в катодній зоні при застосуванні свинцевого аноду;
- 2 - К, мг-екв/дм<sup>3</sup> в анодній зоні при застосуванні свинцевого аноду;
- 3 - К, мг-екв/дм<sup>3</sup> в катодній зоні при застосуванні титанового аноду;
- 4 - К, мг-екв/дм<sup>3</sup> в анодній зоні при застосуванні титанового аноду.

Як показано на рис 3.13, середній вихід за струмом для свинцевого аноду складає 56 %, коливання виходу за струмом спостерігалось в діапазоні від 26 до 80 %, для титанового аноду складає 68 %, коливання виходу за струмом спостерігалось в діапазоні від 26 до 80 %. Слід відмітити, що при використанні титанового електроду після початку процесу електролізу вихід за струмом тримався у високому значенні показника, а зниження до 26 % відбулося тільки в кінцевій пробі [7].

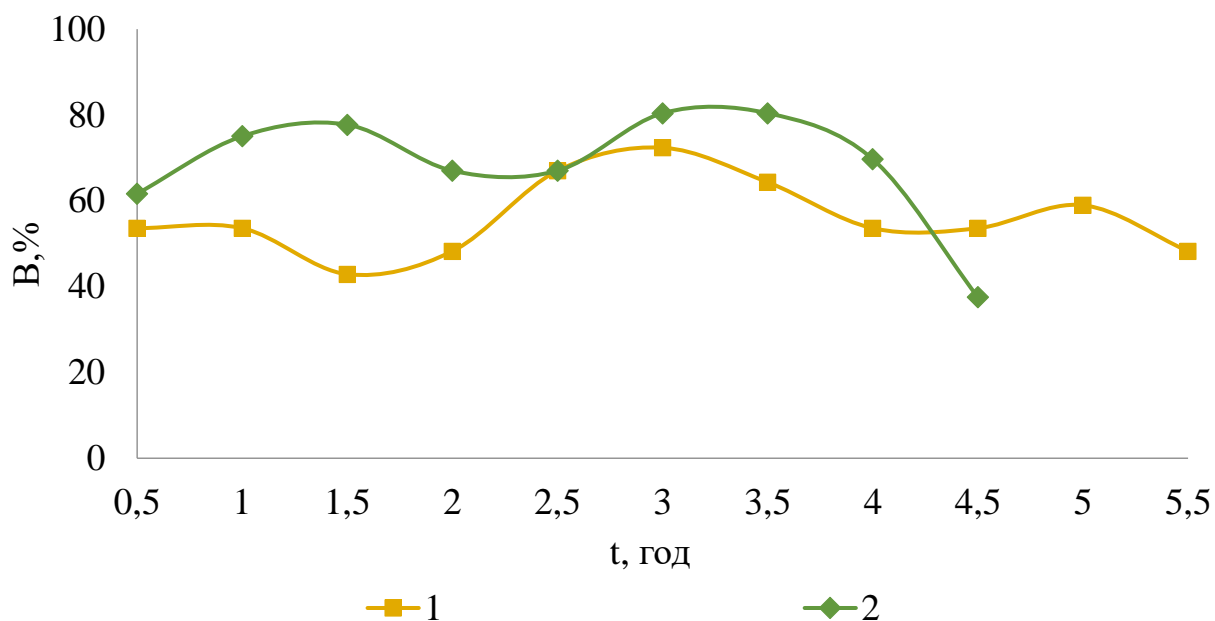


Рис. 3.13. Залежність виходу за струмом (B) (катод – сталь, сила струму – 1 А,  $[\text{FeSO}_4]_{\text{катод}}=5 \text{ г/дм}^3$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{катод}}=1100 \text{ мг-екв/дм}^3$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{анод}}=1100 \text{ мг-екв/дм}^3$ ):

1 - свинцевий анод,  $B_{\text{сер}}=56 \text{ \%}$ ;

2 - титановий анод,  $B_{\text{сер}}=68,5 \text{ \%}$ .

Відповідно рис. 3.14, процес електролізу проходив при початковій рівноважній концентрації сульфатної кислоти в анодній зоні та катодній зоні на рівні  $550 \text{ мг-екв/дм}^3$ , концентрація заліза в катодній зоні на рівні  $5 \text{ г/дм}^3$ , в якості анодів використовувалися свинцевий та титановий електроди, в якості катоду використовувався нержавіючий електрод. Але на відміну від процесу електролізу відповідно рис. 3.12, розчин в катодній зоні після зменшення кислотності до нуля, змінювали на новий з початковою концентрацією у  $550 \text{ мг-екв/дм}^3$  сульфатної кислоти, розчин в анодній зоні не змінювали, продовжували концентрування сульфатної кислоти. Згідно рис 3.14, процес електролізу тривав 22,5 години при титановому аноді та на годину менше при використанні свинцевого аноду, сила струму була однакова 1 А [7].



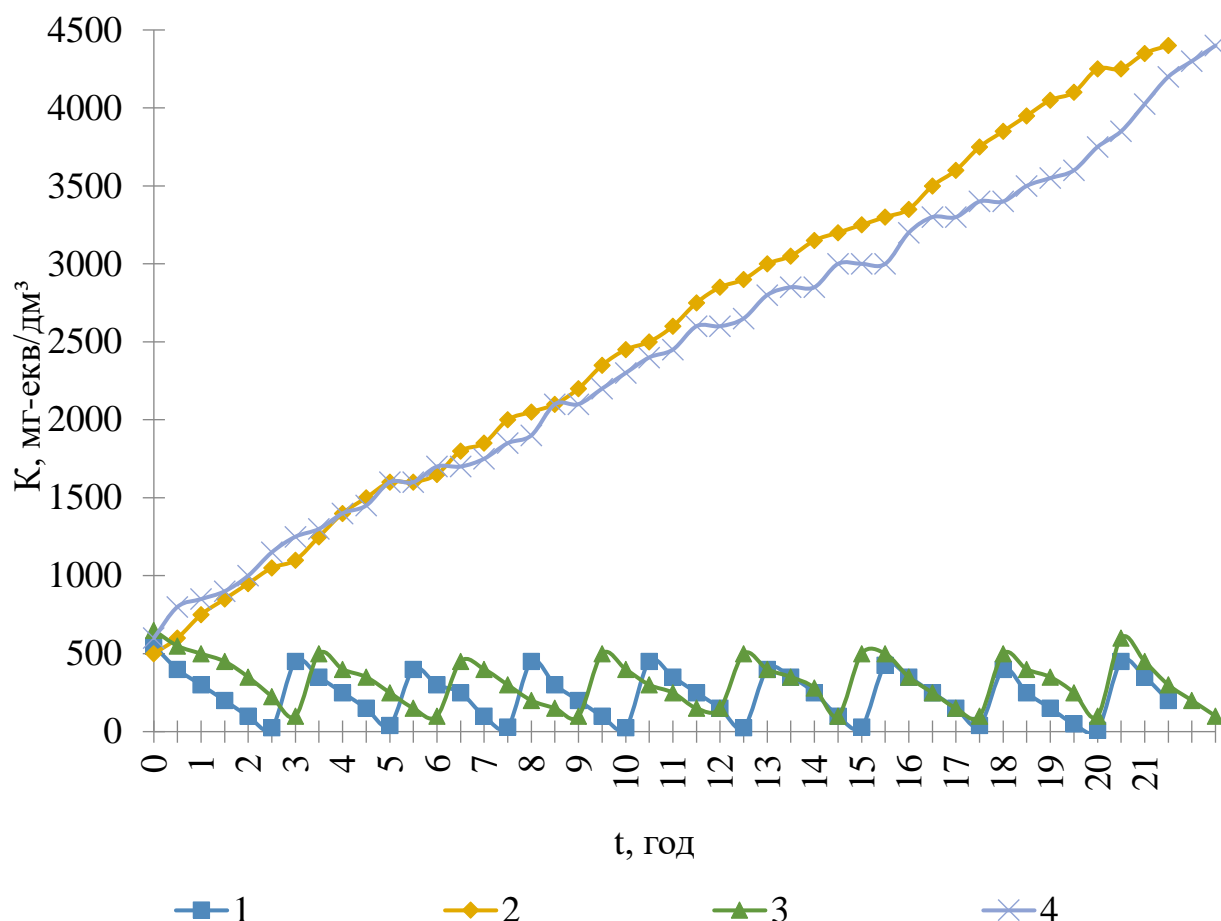


Рис. 3.14. Зміна кислотності (K) в двокамерному електролізері (катод – сталь, сила струму – 1 А,  $[\text{FeSO}_4]_{\text{катод}}=5 \text{ г/дм}^3$   $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{катод}}=550 \text{ мг-екв/дм}^3$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{анод}}=$  від 550 мг-екв/дм<sup>3</sup>):

- 1 - K, мг-екв/дм<sup>3</sup> в катодній зоні при застосуванні свинцевого аноду;
- 2 - K, мг-екв/дм<sup>3</sup> в анодній зоні при застосуванні свинцевого аноду;
- 3 - K, мг-екв/дм<sup>3</sup> в катодній зоні при застосуванні титанового аноду;
- 4 - K, мг-екв/дм<sup>3</sup> в анодній зоні при застосуванні титанового аноду.

Як показано на рис 3.15, середній вихід за струмом для свинцевого аноду складає 48,62 %, коливання виходу за струмом спостерігалось в діапазоні від 0 до 81 %, для титанового аноду складає 45,27 %, коливання виходу за струмом спостерігалось в діапазоні від 0 до 100 %. Слід відмітити, що відміну від показників відповідно рис. 3.11 та 3.13, показники процесу згідно рис 3.15, виход по струму не є такими рівномірними, що обумовлено зупинкою процесу на заміну розчину в катодній зоні.

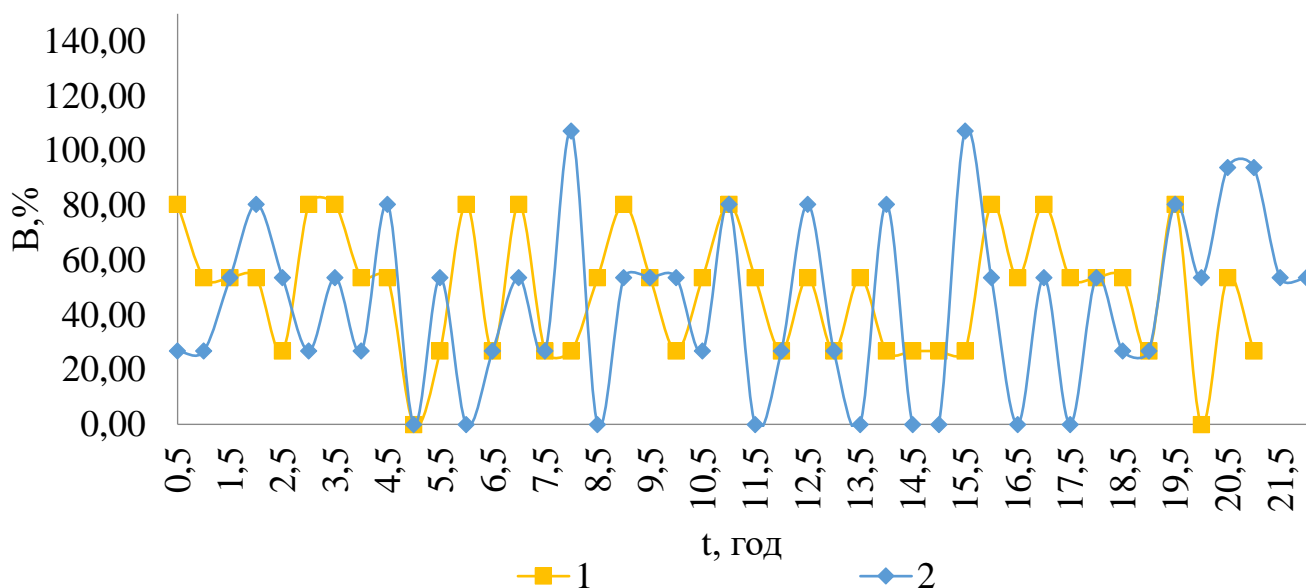


Рис. 3.15. Залежність виходу за струмом (В) (катод – сталь, сила струму – 1 А,  $[\text{FeSO}_4]_{\text{катод}}=5 \text{ г/дм}^3$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{катод}}=550 \text{ мг-екв/дм}^3$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{анод}}=$  від  $550 \text{ мг-екв/дм}^3$ ):

1 – свинцевий анод,  $V_{\text{сер}}=48,62 \text{ \%}$ ;

2 – титановий анод,  $V_{\text{сер}}=45,27 \text{ \%}$ .

Як видно з рис. 3,10, 3,12, 3,14, концентрування сульфатної кислоти можна досягти в діапазоні  $1200\text{--}2200\text{--}4400 \text{ мг-екв/дм}^3$  або  $5\text{--}9,16\text{--}18,3 \text{ \%}$  при щільності струму  $8,3 \text{ А/дм}^2$ . Максимального концентрування кислоти було отримано в випадку застосування свинцевого аноду  $4400 \text{ мг-екв/дм}^3$  або  $18,3 \text{ \%}$  сульфатної кислоти (рис. 3.14) за 21,5 години. Окрім того, даний електрод характеризується більшою довговічністю та дешевизною [7].

Швидкість процесу електролізу залежала від різниці концентрацій вихідних розчинів і суттєво зростала при її збільшенні. Такий вплив пояснюється зростанням градієнту концентрації, який в даному випадку є рушійною силою процесу міграції іонів крізь мембрану. Додатковим підтвердженням цьому слугувало і збільшення виходу за струмом основного продукту – сульфатної кислоти від  $35,7$  до  $72 \text{ \%}$  (рис. 3.16, 3.17). Крім того, заміна анодного матеріалу з титану на свинець для

нівелювання поляризаційного впливу струму на мембрану не впливало на вихід продуктів за струмом та кінетику перебігу електролізу (рис. 3.11, 3.13, 3.15), при цьому процес електролізу проводили при сталій силі струму в 1 А та при різних початкових концентраціях сірчаної кислоти.

Відомо, що в технологічних процесах обробки металів для операцій травлення сталей перед нанесенням гальванічних покриттів використовують розчини 15–20 %-вої сульфатної кислоти, або суміш 15 %-вої хлоридної та 10 %-вої сульфатної кислот у співвідношенні 1:1 [100, 101]. Тож можна цілком справедливо стверджувати про можливість отримання в результаті електролізу промислового концентрованого продукту для використання в травильних ваннах.

В випадку збільшення концентрації сульфатної кислоти в катодній зоні та анодній зоні (рис. 3.16, 3.17) вдалося досягти концентрування кислоти до 2200 та 3700 мг-екв/дм<sup>3</sup> або відповідно 9,2 та 15,4 % при значно меншій тривалості процесу електролізу – 8 та 12 годин [7].

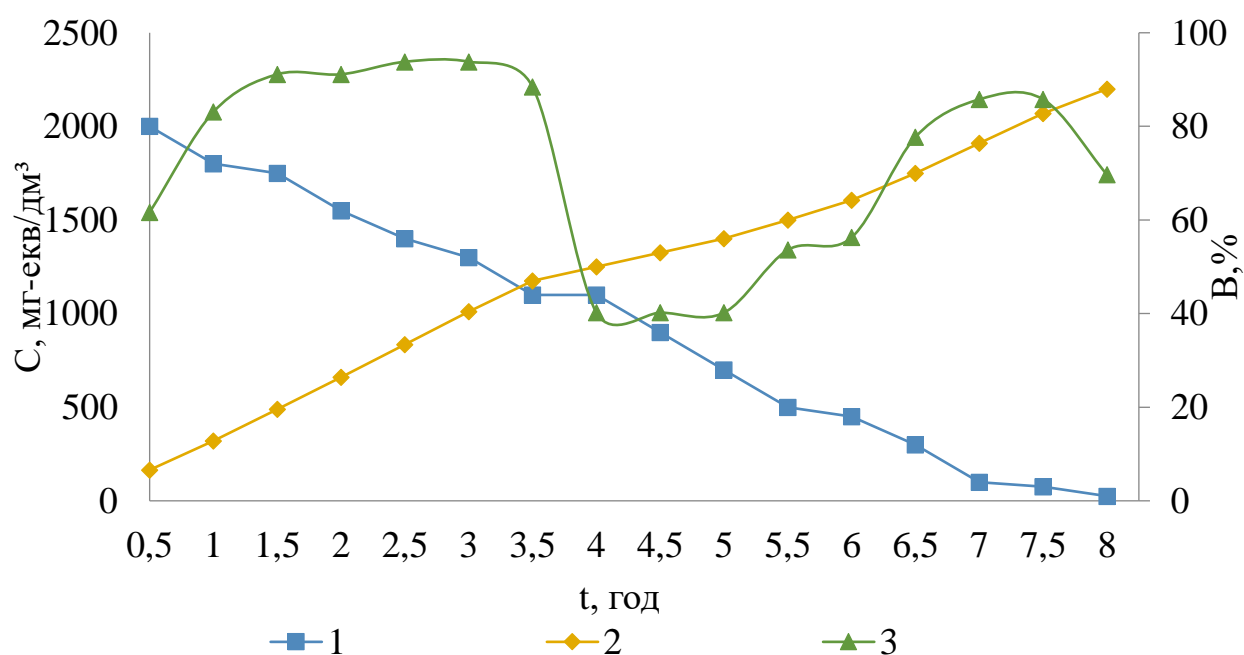


Рис. 3.16. Зміна кислотності (К) та виходу за струмом (В) в двокамерному електролізері (катод – сталь, сила струму – 1 А,  $[\text{FeSO}_4]_{\text{катод}}=5$  г/дм<sup>3</sup>, анод – титан):

1 - К, мг-екв/дм<sup>3</sup> в катодній зоні;

2 - К, мг-екв/дм<sup>3</sup> в анодній зоні

3 - В, %;  $B_{\text{сер}}=72$  %.

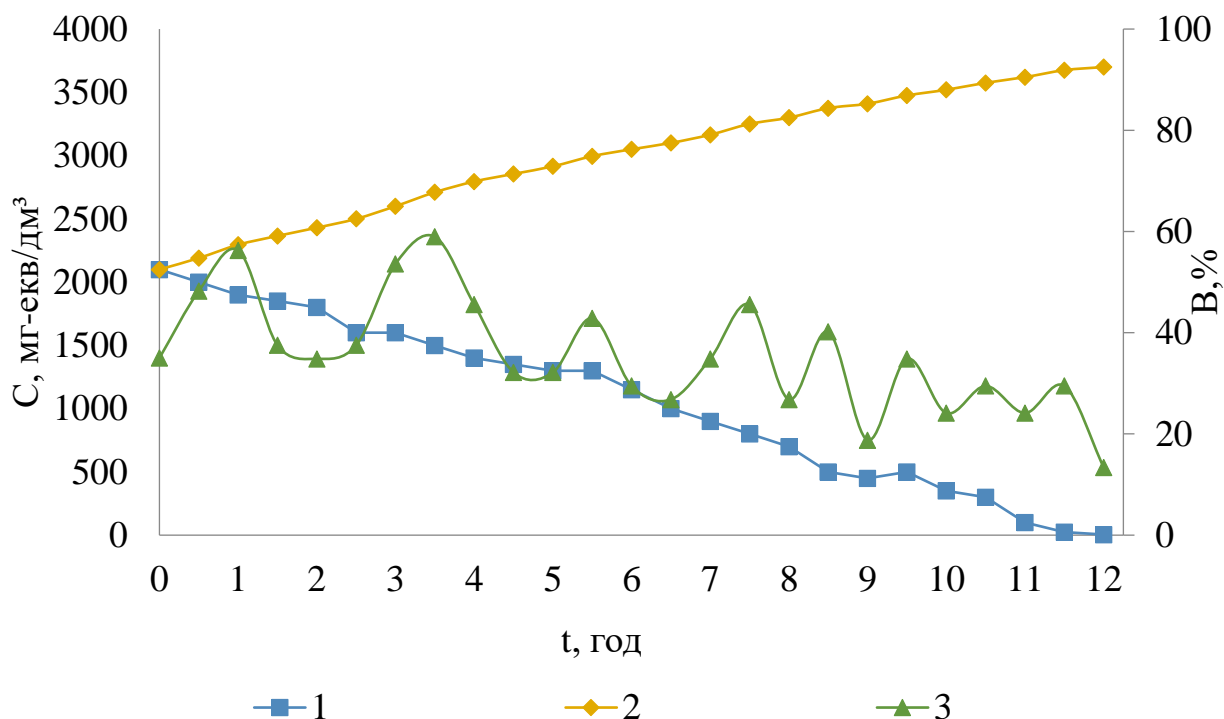


Рис. 3.17. Зміна кислотності (К) та виходу за струмом (В) в двокамерному електролізері (катод – сталь, сила струму – 1 А,  $[\text{FeSO}_4]_{\text{катод}}=5 \text{ г/дм}^3$ ):

1 - К, мг-екв/дм³ в катодній зоні;

2 - К, мг-екв/дм³ в анодній зоні;

3 - В, %;  $V_{\text{сер}}=35,7 \text{ \%}$ .

### 3.2.1.2 Використання двох аніонообмінних мембран для розділення домішок в трикамерному електролізері

При електролізі в трикамерному електролізері (рис. 3.18) саме використання двох аніонообмінних мембран дозволило пришвидшити процес очищення стічних вод. При цьому були застосовані більш низькі значення густини струму в порівнянні з електролізерами, де використовувались і аніоно- і катіонообмінні мембрани для розділення камер [110].

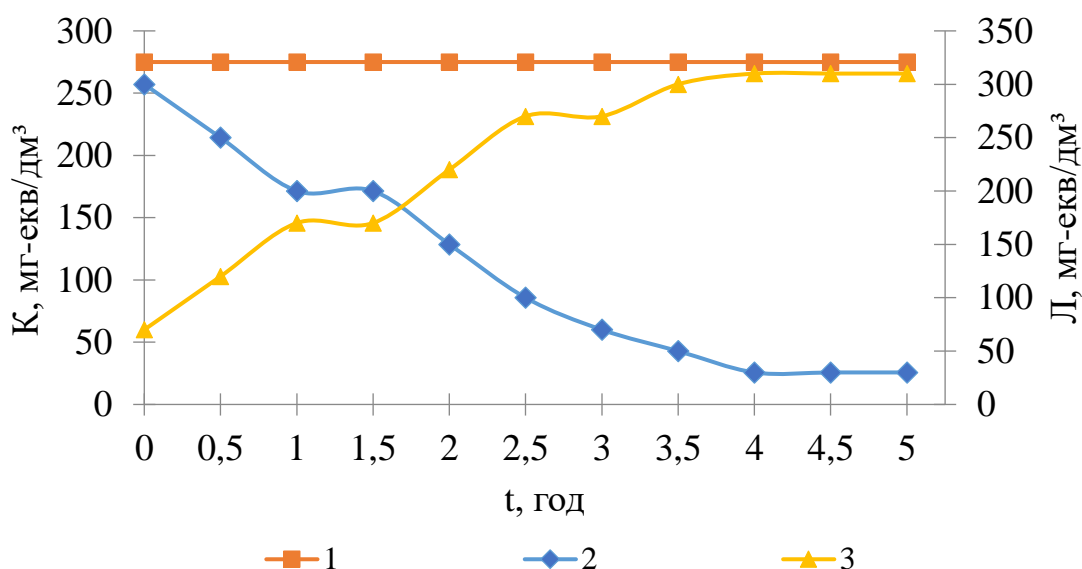


Рис. 3.18. Зміна кислотності (К) в анодній та проміжній зонах, лужності (Л) в катодній зоні при електродіалізі стічних вод в трикамерному електролізері:

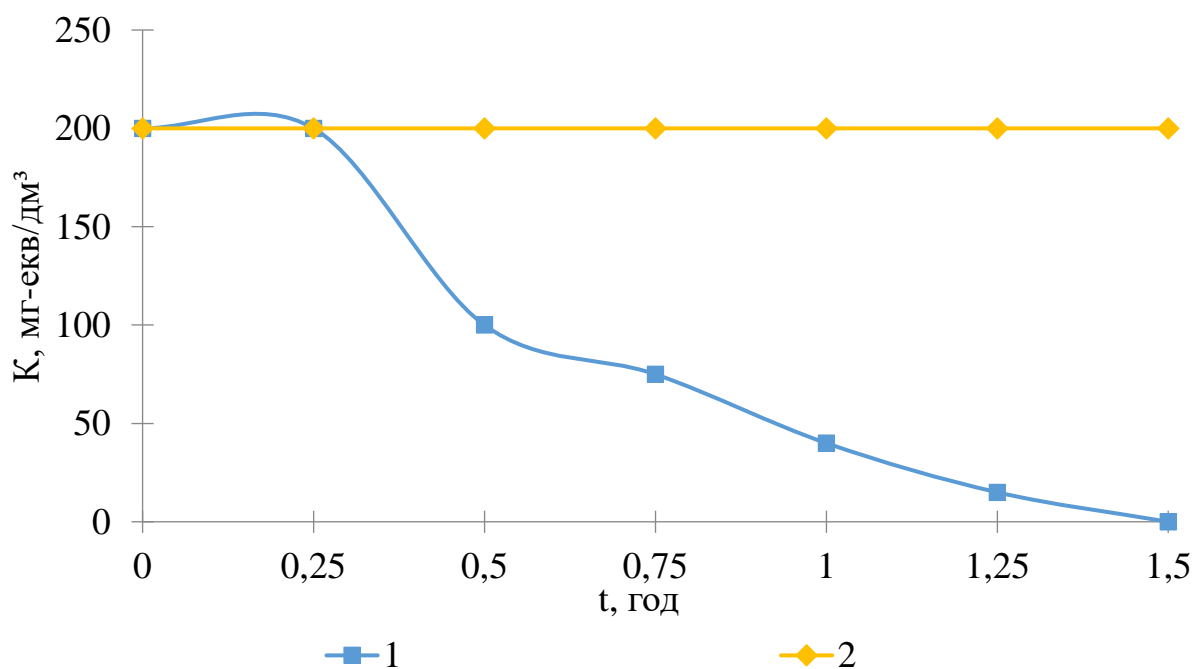
- 1 - Л, мг-екв/дм³ в катодній зоні;
- 2 - К, мг-екв/дм³ в проміжній зоні;
- 3 - К, мг-екв/дм³ в анодній зоні.

В трикамерному електролізері катодна камера заповнюється розчином гідроксиду натрію, проміжна робоча камера – заліzosульфатвмісними стоками гальванічного виробництва, а в анодній концентрується розчин сульфатної кислоти з виходом за струмом до 84,5 %. В даному випадку була отримана сульфатна кислота з концентрацією 310 мг-екв/дм³ або 1,3 % за 5 годин концентрування з густиною струму 1,7 А/дм², що підтвердило можливість використання трикамерного електролізера з аніонообмінними мембранами для розділення домішок. Подальшими дослідженнями планується змістовно вивчити розділення сульфату залізу (II) та сульфатної кислоти в трикамерному електролізері з застосуванням різних концентрацій реагентів, матеріалу аноду та сили струму.

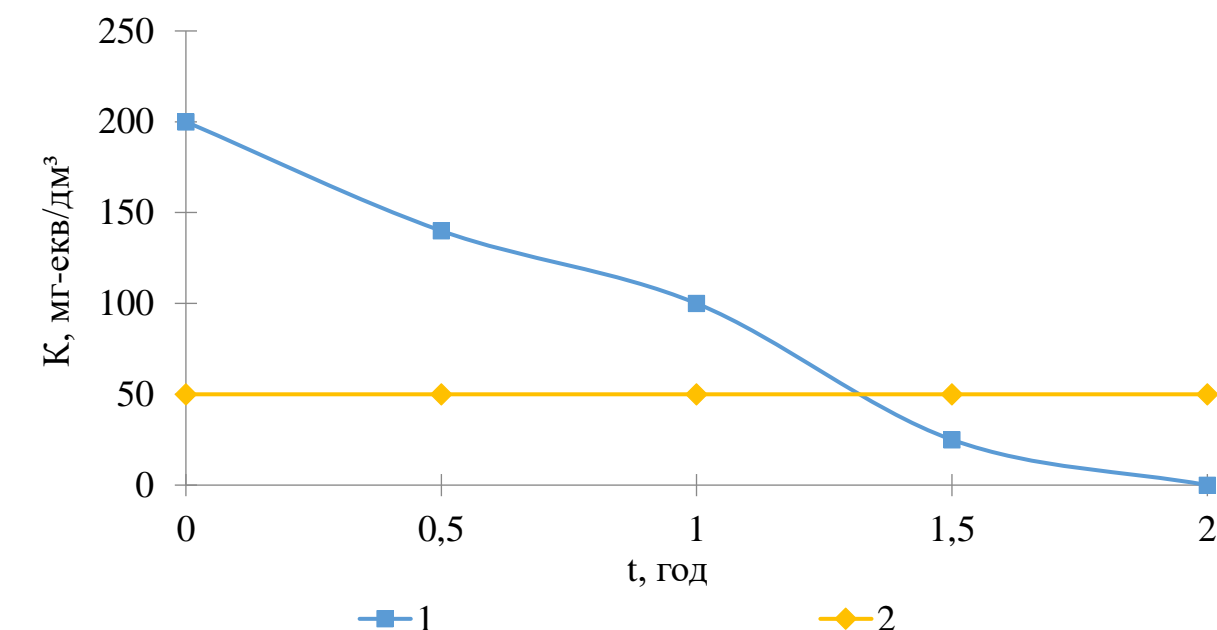
### 3.2.1.3 Окиснення іонів заліза (II) в анодній камері двокамерного електролізера в присутності сульфатної кислоти в катодній камері

Концентрування сульфату заліза (II) та наступне його окиснення в анодній області електролізера проводилось для отримання концентрованого розчину сульфату заліза (III). Подальше цілеспрямоване застосування сульфату заліза (III) визначалось в напрямку отримання фериту або використання в якості коагулянту для очищення промислових стічних вод [111]. Звісно, використання меншого об'єму реагенту з вищою концентрацією знижує матеріальні витрати на отримання фериту.

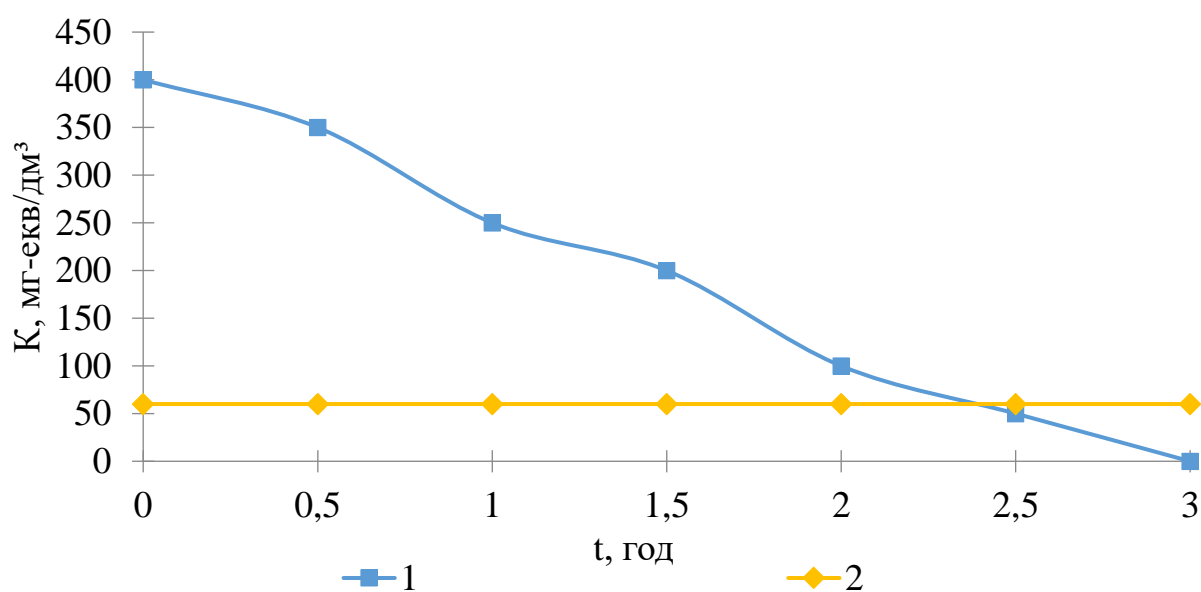
Під час операцій подальшого окиснення залізовмісного сульфатного розчину застосовували двокамерний електролізер з аніонообмінною мембраною з накладанням струму величиною 0,5 А. Треба зауважити, що в даному випадку збільшення різниці концентрацій розчинів в катодній та анодній камерах не призводило до пришвидшення процесу концентрування. Більший градієнт концентрацій навпаки сприяв механічному закупорюванню пор мембрани іонами заліза (рис. 3.19) і зростанню напруги на електролізері.



а



б



в

Рис. 3.19. Зміна кислотності (K) в катодній та анодній зоні розчинів стічної води при очищенні в двокамерному електролізері (катод – сталь, анод – Ti, сила струму – 0,5 А): а –  $[\text{FeSO}_4]_{\text{анод}}=5 \text{ г/дм}^3$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{катод}}=200 \text{ мг-екв/дм}^3$ ; б –  $[\text{FeSO}_4]_{\text{анод}}=10 \text{ г/дм}^3$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{катод}}=200 \text{ мг-екв/дм}^3$ ; в –  $[\text{FeSO}_4]_{\text{анод}}=20 \text{ г/дм}^3$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{катод}}=400 \text{ мг-екв/дм}^3$ :

1 - K, мг-екв/дм³ в катодній зоні;

2 - K, мг-екв/дм³ в анодній зоні.

Проте одержані в такий спосіб концентрати сульфату заліза (II) з подальшим окисненням до трьохвалентного заліза є чудовою дешевою сировиною, отриманою як побічний продукт знешкодження залізовмісних гальванічних стоків для використання при феритних методах очищення [7].

### ***3.2.2 Фізико-хімічний стан феритного наноматеріалу, одержаного з концентрованого розчину сульфату заліза (III)***

Як видно з рис. 3.20, отриманий феритний матеріал – магнетит має кристалічну структуру з розмірами часток 2–20 мкм, що цілком підтверджує результати досліджень по одержанню магнітних часток феритним методом [45]. Частки магнетиту відповідно вказаного розміру також були отримані шляхом водної конденсації з розчинів залізовмісних солей з співвідношенням іонів заліза (II) до іонів заліза (III), рівного 0,5.

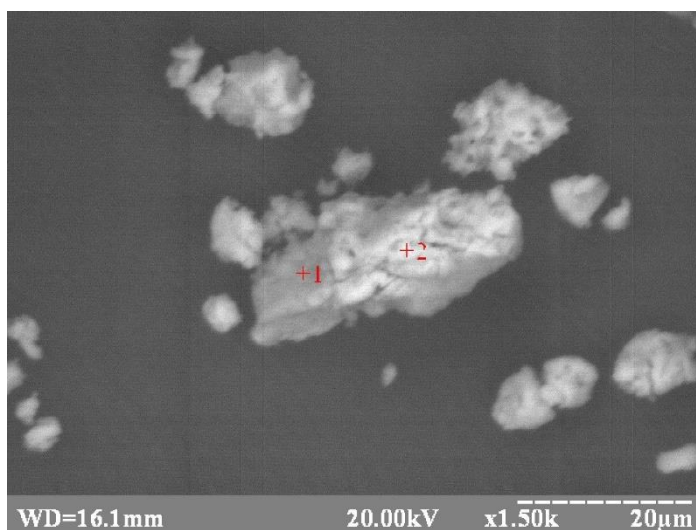


Рис. 3.20. Зображення поверхні очищеного від солей феритного матеріалу – магнетиту, отриманого з використанням скануючого електронного мікроскопу з енергодисперсійним мікроаналізатором РЕМ 106И

На рис. 3.21, 3.22 представлені результати встановлення якісного і кількісного елементного (хімічного) складу феритного матеріалу в 2 локаціях максимально нарощеної частки магнетиту.





Рис. 3.21. Рентгенівський спектр 1 очищеного від солей феритного матеріалу – магнетиту, отриманого з використанням скануючого електронного мікроскопу з енергодисперсійним мікроаналізатором РЕМ 106И

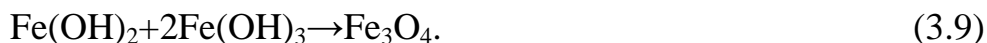


Рис. 3.22. Рентгенівський спектр 2 очищеного від солей феритного матеріалу – магнетиту, отриманого з використанням скануючого електронного мікроскопу з енергодисперсійним мікроаналізатором РЕМ 106И

Отримані рентгенівські спектри доводять наявність чистого залізооксидного матеріалу з переважанням вмісту залізного компоненту без домішок сульфату

натрію з певними відмінностями у ваговому та атомному співвідношенні. Отримані результати можна пояснити неоднорідністю нанесення часток магнетиту на липку стрічку при фіксуванні дослідного матеріалу для досліджень (рис. 3.21, 3.22) [7].

Відомо, що умовами застосування феритного методу є чітке дотримання концентрацій іонів заліза (II) та (III) в розчині та досягнення відповідного рН. Задля цього треба враховувати, що при осадженні суміші солей заліза розчином NaOH при температурі 20 °C магнетит утворюється вже при рН=4, хоча рН повного осадження магнетиту сягає  $9.5 \pm 1.5$  [45]. Утворення його проходить завдяки наявності високих локальних концентрацій іонів  $\text{OH}^-$ . При перемішуванні суспензії свіжесформований магнетит переходить в  $\alpha\text{-FeOOH}$ . В інтервалі рН=4-8 утворення магнетиту проходить згідно рівнянь:



Процес утворення магнітної фази в описаних технологіях не є миттєвим [104]. При цьому інкубаційний період триває 8–10 сек. Після цього періоду в розчині утворюються кристали магнетиту з мінімально можливим розміром 38–40 А°, котрі з часом нарощуються до розмірів 70 А°. Процеси утворення часток та їх нарощування проходять в розчині незалежно один від одного. Через 10 хв після осадження процеси формування та росту розміру часток практично припиняються, при цьому ступінь переходу аморфних сполук заліза в кристали магнетиту наближається до 100 %, при цьому середній розмір часток оцінюється в 9 мкм.

Таким чином, при дотриманні вимог щодо водної конденсації частинок магнетиту в результаті проведення досліджень було отримано феритний матеріал  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  з кристалічною структурою, що має переважний розмір часточок 2–20 мкм [7].

### 3.2.3 Розробка технологічної схеми процесу комплексного знешкодження промислових розчинів

Принципову екологічно безпечну технологічну схему комплексного знешкодження промислових залізовмісних сульфатних розчинів гальванічного виробництва з отриманням продуктів, придатних для повторного використання, представлено на рис. 3.23.

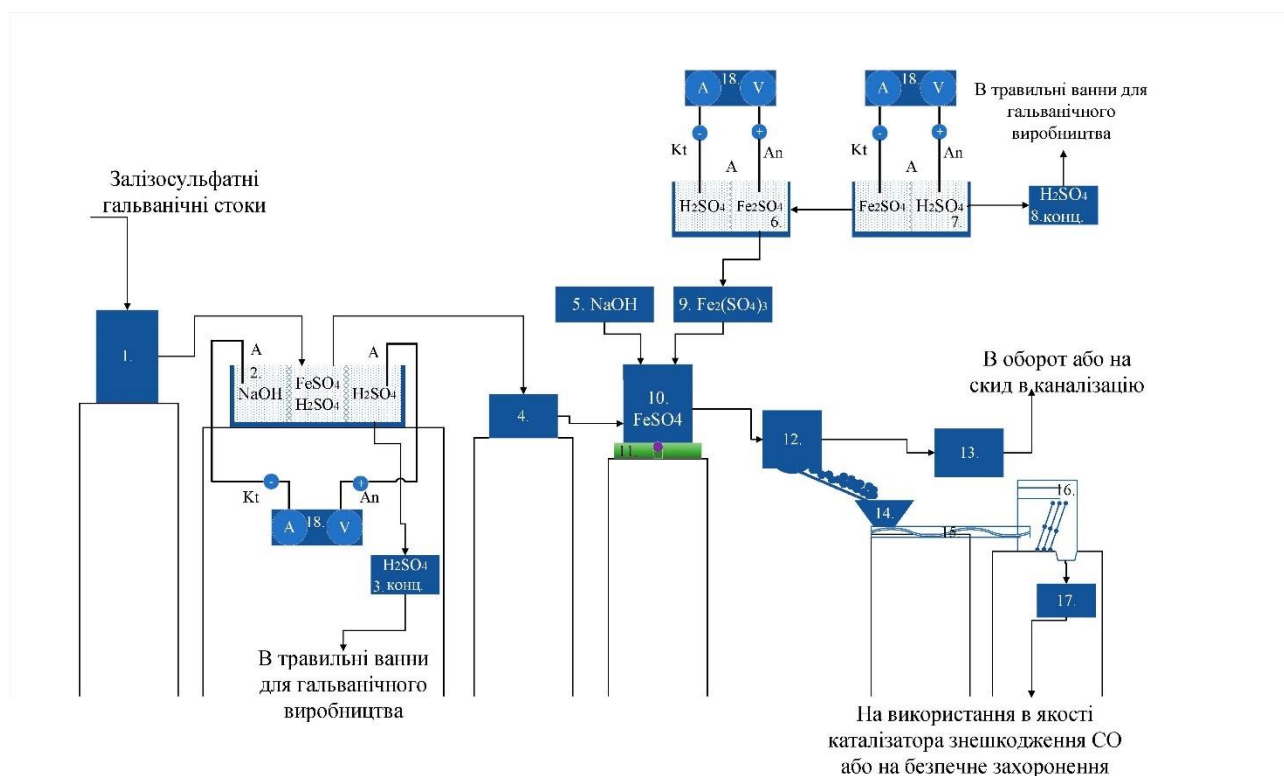


Рис. 3.23. Екологічно безпечна принципова технологічна схема переробки відходів гальванічного виробництва: 1 – приймальна камера залізульфатних гальванічних стоків; 2 – трикамерний електролізер з аніонообмінними мембранами; 3 – бак концентрування  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в процесі електролізу в трикамерному електродіалізаторі; 4 – бак накопичення розчину сульфату заліза (II); 5 – витратний бак розчину  $\text{NaOH}$ ; 6 – двокамерний електролізер окиснення заліза (II) з аніонообмінною мембраною; 7 – двокамерний електролізер з аніонообмінною мембраною; 8 – бак концентрування  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в процесі електролізу в двокамерному електролізері; 9 – витратний бак розчину  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; 10 – реактор-феритизатор; 11 – електрична мішалка; 12 – магнітний сепаратор; 13 – резервуар очищеної води; 14

– приймальна ємність феритного осаду; 15 – шнек; 16 – сушарка феритного осаду; 17 – кульовий млин для подрібнення феритного осаду; 18 – джерело постійного струму.

Як видно з рис. 3.23, з приймальної камери 1 залізосульфатні гальванічні стічні води подаються в проміжну камеру трикамерного електролізера 2, в анодній камері якого відбувається концентрування  $H_2SO_4$ , яка в подальшому використовується в процесах травлення гальванічного виробництва. В двокамерному електролізері 7 в катодній камері проходить концентрування та в анодній камері двокамерного електролізера 6 проходить окиснення сульфату заліза (II) з переходом в сульфат заліза (III). Утворені залізовмісні концентрати з баків 4 та 9 змішуються в реакторі-феритизаторі 10 з мішалкою 11 з розчином гідроксидом натрію з витратного баку 5 з утворенням феритного осаду, який видаляється в магнітному сепараторі 12. Надалі феритний шлам після транспортування направляється на сушіння в сушарку 16. Після процесу видалення вологи феритний матеріал подрібнюється до необхідних розмірів в кульовому млині 17 з метою використання в якості каталізатора знешкодження монооксиду вуглецю або безпечного захоронення [112]. Після завершення процесів сепарації феритного шламу очищена вода зливається в каналізацію або використовується повторно в технологічному процесі нанесення гальванічних покриттів.

### **3.3 Застосування магнетиту, отриманого з залізосульфатвмісних розчинів, як сорбенту для видалення хроматів із стічних вод**

Широке використання металів у народному господарстві передбачає покриття виробів з них різноманітними захисними речовинами. Значну частину таких покриттів складають гальванічні плівки, осаджені на поверхні виробів у середовищі електролітів. Гарні захисні властивості мають покриття з хрому. При використанні хрому у процесах пасивації та освітлення на машинобудівних підприємствах утворюється велика кількість стічних вод, забруднених хроматами.

Так, ГДК на скид шестивалентного хрому у каналізаційну систему м. Києва становить 0,1 мг/дм<sup>3</sup>. Згубний вплив іонів Cr(VI) на флору і фауну призводить до гальмування процесів самоочищення водних джерел, також від його впливом погіршується утворення осадів у відстійниках і підсилює утворення плівок на біофільтрах на станція водоочищення. Хром (VI) акумулюється в тканинах рослин і негативно впливає на їх розвиток, тому не можна використовувати для поливу воду, яка містить навіть сліди хрому. Проблема знешкодження хроматів ускладнюється надзвичайною токсичністю цих сполук, так як вони відносяться до найбільш екологічно небезпечних з загальнотоксичною, кумулятивною, алергенною, канцерогенною та окиснювальною дією. Тому залишається актуальним питання попередження попадання токсичного шестивалентного хрому в водні ресурси України [6,115].

Незважаючи на гостроту проблеми знешкодження методом феритизації хроматів та публікацій на цю тему [45,113,114], процеси видалення їх сполуками заліза з магнітними властивостями з водних розчинів не можна визнати достатньо вивченими в випадку використання магнетиту, утвореного з сульфатів заліза (II) та (III) [6].

Стехіометричний склад магнетиту описується формулою  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , і при відсутності окиснення поверхневих іонів  $\text{Fe}^{2+}$  розчиненим у воді киснем співвідношення концентрацій  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]=0,5$ . В реальних умовах це співвідношення буде ще нижчим, а кількість  $\text{Fe}^{2+}$  на поверхні часточок магнетиту буде меншою. Кількість  $\text{Cr}^{6+}$ , які можуть бути відновлені поверхневими іонами  $\text{Fe}^{2+}$ , також буде незначною. Проблема може бути вирішена завдяки збільшенню концентрації  $\text{Fe}^{2+}$  у поверхневому шарі при застосовуванні для видалення з води іонів  $\text{Cr}^{6+}$  часточок магнетиту з магнітними властивостями в діапазоні  $K=0-3,0$ , причому максимум магнітних характеристик відповідає стехіометричному складу ( $K=0,5$ ). При відхиленні від стехіометрії у будь-якій бік магнітні властивості знижуються. Збільшення  $K$  від стехіометричного супроводжується відповідним збільшенням кількості поверхневих іонів  $\text{Fe}^{2+}$  в частках магнетиту. Найбільше ефективність видалення іонів  $\text{Cr}^{6+}$  зростає при  $K>1,8$ . При цьому необхідно

враховувати відповідне зниження магнітних властивостей, особливо у випадку застосування для відділення відпрацьованих часточок від магнітних чи електромагнітних фільтрів. Детальні дослідження, проведені в діапазоні  $\text{pH}=3\text{--}11$  для різних зразків магнетиту, підтвердили практично однакову швидкість знешкодження хроматів у кислому і лужному середовищах. Незначне підвищення спостерігається при  $\text{pH}\leq 3$ , але оскільки при таких значеннях магнетит починає розчинятися, то з практичної точки зору цей факт значення не має, а пояснюється простим розчиненням часточок, що супроводжується переходом у розчин іонів заліза. Для очищення стічних вод з однаковою концентрацією хроматів у залежності від умов необхідні різні концентрації магнетиту. Встановлено (рис. 3.24), що при  $K=2,0$  для видалення 100 % хроматів достатньо використовувати

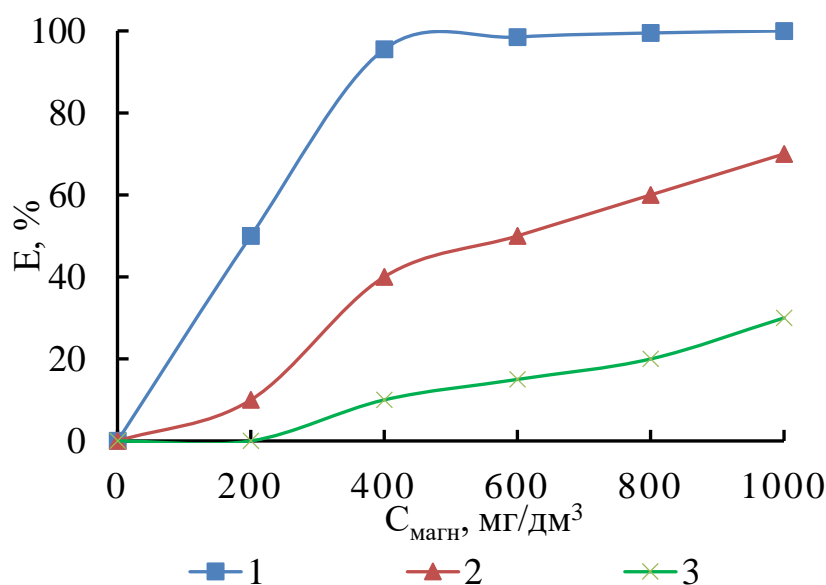


Рис. 3.24. Залежність ефективності видалення хроматів від концентрації магнетиту при  $C_{\text{Cr}^{6+}}=20 \text{ мг/дм}^3$ ,  $\text{pH}=8$ ,  $t=25^\circ\text{C}$  і різних  $K$ : 1 – 2; 2 – 1; 3 – 0,5

20 мг магнетиту на 1 мг  $\text{Cr}^{6+}$ , при  $K=1,0$  при застосуванні 50 мг магнетиту на 1 мг  $\text{Cr}^{6+}$  досягається 70 % ефективність очищення, а при  $K=0,5$  навіть при концентрації 50 мг магнетиту на 1 мг  $\text{Cr}^{6+}$  ефективність очистки не перевищує 30 %. Таким чином, ефективне співвідношення  $[\text{магнетит}]/[\text{Cr}^{6+}]$  при використанні магнетиту з  $K=2$  знаходяться на рівні 20 [6].

Концентрація хроматів у початкових розчинах також суттєво впливає на ефективність їх видалення. Як видно з рис. 3.25, зі збільшенням концентрації хроматів у розчині для зразків магнетитів з постійним  $K$  ефективність їх вилучення також зростає. Зростає вона і при збільшенні  $K$ . Раніше передбачалося, що процес вилучення хроматів частками магнетиту базується на відновленні  $\text{Cr(VI)}$  поверхневими іонами  $\text{Fe}^{2+}$  та сорбції відновлених іонів  $\text{Cr}^{3+}$  чи їх гідролізованих форм поверхнею магнетиту. Однак, як видно з ізотерми сорбції (рис. 3.25), ефективність вилучення хроматів зростає при збільшенні рівноважної концентрації. При цьому кількість поверхневих іонів  $\text{Fe}^{2+}$  в частках магнетиту залишається постійною. Очевидно, що в процес включаються додатково інші механізми, а під сорбційною здатністю необхідно розуміти сукупність усіх механізмів, які беруть участь у процесі вилучення хроматів [6].

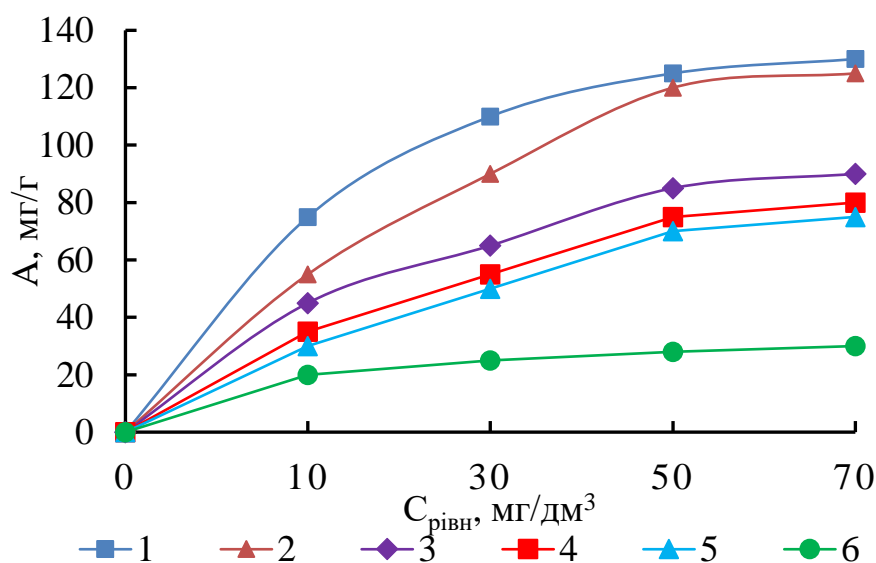


Рис. 3.25. Залежність сорбційної здатності зразків магнетиту від рівноважної концентрації хроматів при  $\text{pH}=8$ ,  $t=25^\circ\text{C}$  і різних  $K$ : 1 – 2,6; 2 – 2,2; 3 – 1,8; 4 – 1,4; 5 – 1,0; 6 – 0,5

При надлишку хроматів у розчині всі поверхневі іони частинок магнетиту представлені іонами  $\text{Fe}^{3+}$ . В системі  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CrO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  можуть утворюватися різноманітні малорозчинні хімічні сполуки, найбільш поширені з яких  $\text{FeOHCrO}_4$

та  $\text{Fe}_2(\text{CrO}_4)_3$ . У присутності  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ti}^{3+}$  (Me) можуть кристалізуватися подвійні хромати  $\text{MeFe}_3(\text{OH})_6(\text{CrO}_4)_2$ ,  $\text{MeFe}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MeFe}(\text{CrO}_4)_2$  та інші сполуки. В обґрунтуванні хімічної концепції сорбції хроматів на гідроксиді заліза (III) відмічено прямолінійну залежність сорбційної ємності гідроксиду  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  від рівноважної концентрації хроматів. Очевидно, і в нашому випадку, крім процесу відновлення хроматів та сорбції гідроксиду, матиме місце утворення малорозчинних хімічних сполук за участю хроматів та сорбція хроматів поверхневими частками  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Нами було встановлено, що зі збільшенням температури сорбційна здатність магнетиту зростає (рис. 3.26). Це може вважатися підтвердженням існування сорбційного механізму видалення хроматів. За нормальних умов іони  $\text{OH}^-$ , що знаходяться на поверхні часточок, здатні обмінюватися на аніони. При підвищенні температури кінетична енергія часточок зростає настільки, що стає можливим обмін  $\text{OH}^-$  на хромат-аніони [6].

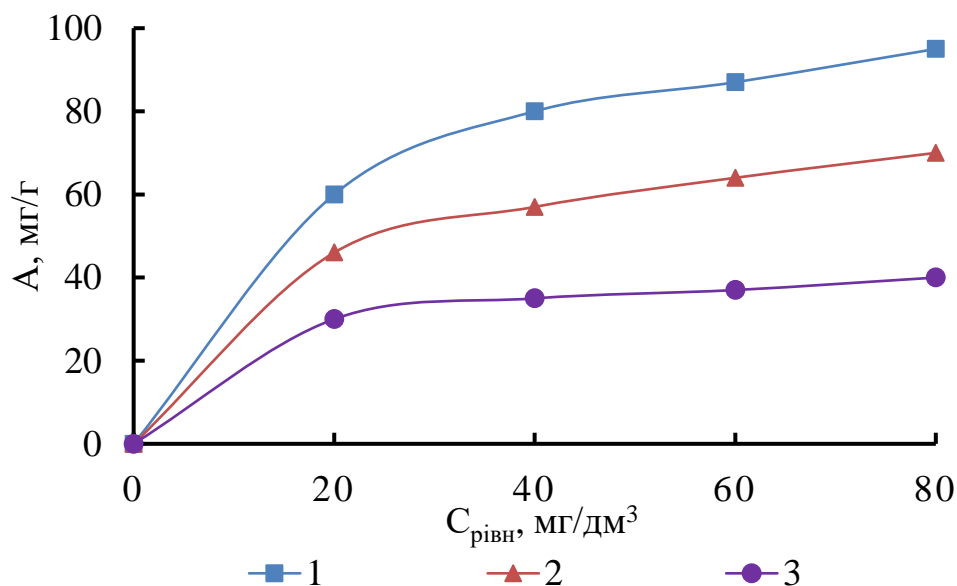


Рис. 3.26. Залежність сорбційної здатності зразків магнетиту з  $K=1,0$  від рівноважної концентрації хроматів при  $\text{pH}=8$  і різних температурах,  $^{\circ}\text{C}$ : 1 – 80, 2 – 60, 3 – 40

Однак використання значних рівноважних концентрацій при очищенні стічних вод недопустиме внаслідок значних залишкових концентрацій хроматів в



обробленій воді, що заважає її скиду в каналізацію, та наявності малорозчинних хроматів в осадах, що передбачає додаткову обробку для їх відновлення. Тому в практичних технологіях необхідно виходити з умови відновлення всіх хроматів часточками магнетиту. Варіант технологічної схеми такого процесу представлено на рис. 3.27.

У блок приготування магнетиту подається суміш іонів  $\text{Fe}^{2+}$  та  $\text{Fe}^{3+}$  у відповідних співвідношеннях або  $\text{Fe}^{2+}$  з подальшими окисненням частини його до  $\text{Fe}^{3+}$ . У присутності  $\text{NaOH}$  в обробленій таким чином суміш спостерігається утворення часточок магнетиту. Утворену суспензію дозують у реактор, куди одночасно подають стічну воду, яка містить хромати. Оскільки в більшості випадків хроматвмісні стічні води мають кислу реакцію, то одночасно проходить їх нейтралізація. Під час контакту часточок магнетиту зі стічною водою відбувається відновлення хроматів та сорбція утворених сполук поверхнею часточок.



Рис. 3.27. Технологічна схема очищення води від хроматів магнетитом, отриманих з заліzosульфатних розчинів

Частинки відпрацьованого сорбенту відділяють від води на магнітних фільтрах. Шлам можна використовувати в металургії для знешкодження монооксиду вуглецю димових газів.

### ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

1. Досліджено процеси очищення імітаційних розчинів гальванічного виробництва методом іонного обміну від іонів  $\text{Fe}^{2+}$  з кислих розчинів. Для підкислювання розчинів використовували сірчану кислоту в різних концентраціях, для концентрації 1 г/дм<sup>3</sup> заліза концентрація сірчаної кислоти варіювалася від чистої проби без кислоти до 3,5 г/дм<sup>3</sup> сірчаної кислоти, для розчинів з концентрацією заліза 5 г/дм<sup>3</sup> дослідження проводили в більшому діапазоні концентрації сірчаної кислоти від 0,5 г/дм<sup>3</sup> до 13 г/дм<sup>3</sup>. Збільшення показнику ПОДЕ фіксувалося при зниженні концентрації сірчаної кислоти 0,3 – 0,46 г-екв/дм<sup>3</sup> при концентрації сірчаної кислоти на рівні 3 – 1 г/дм<sup>3</sup> і до 1,9 г-екв/дм<sup>3</sup> при повній відсутності сірчаної кислоти в розчині.

2. Визначено, що збільшення концентрації іонів  $\text{Fe}^{2+}$  приводило до суттєвого збільшення ПОДЕ, навіть при концентрації сірчаної кислоти 8 – 13 г/дм<sup>3</sup> ПОДЕ була на рівні 1,35 г-екв/дм<sup>3</sup>, що відповідає рівню сорбції розведених розчинів навіть при відсутності кислоти. При дослідженні сорбції іонів міді були зафіксовані ті самі залежності, що і при сорбції іонів заліза, такі результати можливо обґрунтувати тим, що іони міді (II) мають такий же розмір іонного радіусу, що і іони заліза (II).

3. Основним показником, на який орієнтувалися при виборі катіоннообміного матеріалу, була здатність до регенерації. Показник регенерації мав мінімальне значення 95,5 % при регенерації 5 % сірчаною кислотою, а при використанні 10 % розчину сірчаної кислоти показник регенерації був 100 % при однаковій питомій витраті в 5 см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup>. Як побічний продукт іонного обміну було отримано концентровані регенераційні розчини, які були оброблені та переведені у ферити з максимальними магнітними властивостями.

4. Дослідження процесу концентрування сірчаної кислоти успішно підтвердили можливість використання для вказаного процесу двокамерного електролізера та використання різних типів анодів, таких як титан та свинець. Результати по виходу за струмом показали кращу ефективність титанового аноду, проте певною перевагою свинцевого аноду є його відносна дешевизна та довговічність порівняно з титановим анодом. В процесі окиснення залізовмісного сульфатного розчину в двокамерному електролізері з аніонообмінною мембраною збільшення різниці концентрацій розчинів в катодній та анодній камерах не призводило до пришвидшення процесу концентрування. Більший градієнт концентрацій навпаки сприяв механічному закупорюванню пор мембрани іонами заліза і зростанню напруги на електролізері. При цьому в двокамерному електролізері вдалося отримати сульфатну кислоту з концентрацією 18,3 %, цілком придатну до застосування як товарного продукту для оберненого використання в ваннах травлення гальванічного виробництва.

5. При дослідженні процесу електролізу в трикамерному електролізері саме використання двох аніонообмінних мембран дозволило пришвидшити процес очищення стічних вод. При цьому були застосовані більш низькі значення густини струму. При застосуванні трикамерного електролізера суттєвий вплив на процес розділення домішок чинить градієнт концентрації, величина якого прямо пропорційна різниці концентрацій вихідних розчинів, якими заповнені приелектродні камери. При цьому вдається досягти виходу за струмом товарних продуктів, придатних до застосування до 84,5 %, в порівнянні з цим же показником для двокамерного електролізера – 72 %.

6. Розроблена принципова технологічна схема переробки відходів гальванічного виробництва комбінованим використанням іонообмінного, електрохімічного і феритного методів з подальшим використанням феритних осадів в якості каталізаторів для знешкодження СО або з можливістю безпечного захоронення. Окрім отримання феритів іншим напрямком використання отриманого сульфату заліза (III) з концентрацією 20 г/дм<sup>3</sup> є його застосування в якості товарного продукту – коагулянту в водоочищенні, що має екологічну

доцільність як беззаперечну перевагу ефективної утилізації відходів гальванічного виробництва.

7. При знешкодженні хроматвмісних вод синтетичним магнетитом, утвореним з залізусульфатвмісних відпрацьованих розчинів травлення сталі, крім процесів відновлення хромат-іонів, окиснення поверхневих іонів  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$ , сорбції іонів  $\text{Cr}^{3+}$  чи гідроксидів  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , спостерігається відновлення поверхнею його часточок хромат-аніонів, в основі якого може бути як утворення хімічних сполук, так і сорбційний механізм. Оптимальними умовами проведення процесу видалення з модельних розчинів сполук хрому (VI) за допомогою високодисперсних часточок магнетиту, отриманих з залізусульфатвмісного розчину при співвідношенні концентрацій  $K=[\text{Fe}^{2+}]:[\text{Fe}^{3+}]=2$ , є проведення процесу за підвищеної температури та використанні магнетиту з витратою 20 мг на 1 мг  $\text{Cr}^{6+}$ .

## РОЗДІЛ 4

### ЗНЕШКОДЖЕННЯ НЕБЕЗПЕЧНИХ ГАЗОПОДІБНИХ ВІДХОДІВ ЗА ДОПОМОГОЮ ФЕРИТНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ

Екологічні проблеми, пов'язані з викидами в атмосферу газоподібних відходів, залишаються актуальними вже протягом кількох десятиліть. Однією з найбільш токсичних і багатотоннажних сполук, які у газових викидах, є монооксид вуглецю. Дослідження знешкодження СО спрямовані на зниження його концентрації при переведенні в менш токсичний продукт – діоксид вуглецю. Для вирішення даного питання було продовжено розробку феритних каталізаторів на доступному природному цеолітовому та термостійкому волокнистому носіях для цільового використання для окиснення монооксиду вуглецю від печей випалу та графітування вуглецевих електродів на ПрАТ «Укрграфіт».

#### 4.1 Визначення фазового складу зразків цеоліту Сокирницького родовища без та після термообробки

З дифрактограм, наведених на рис. 4.1, 4.2, видно, що цеоліт Сокирницького родовища без (додаток В.1) та після термообробки (додаток В.2) складається з головного породотворюючого мінералу Са-клиноптилоліту загальної хімічної формули  $Al_{1.2}Ca_{1.58}H_{30}O_{46.9}Si_{16.8}$ . Домішкою в зразках клиноптилоліту є кварц  $SiO_2$ , що не протирічить результатам попередніх досліджень [116].

Після термообробки відбувається видалення каркасоутворюючих молекул води та відповідне схлопування цеолітних каналів, тож на рис. 4.2 помітно збільшена кількість рефлексів Са-клиноптилоліту.

Отже, в результаті проведених досліджень фазового складу зразків цеоліту Сокирницького родовища без та після термообробки при температурі 450 °С на протязі 2 годин можна констатувати факт незмінності породотворюючого мінералу, тобто стабільності складу Са-клиноптилоліту, а також наявності мінімальної кількості домішок кварцу. Проведення термообробки фактично



призводить тільки до зниження внутрішньої поверхні клиноптилоліту внаслідок незворотної кристалічної деструкції, відповідно деяка частина носія каталізатора стає недоступною для адсорбції молекул монооксиду вуглецю.

#### 4.2. Мікрорентгеноспектральний аналіз поверхні та зламу зразків модифікованого $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , $^1\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , $^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$ цеоліту

Для підтвердження модифікації цеоліту був проведений мікрорентгеноспектральний аналіз поверхні та зламу зразків модифікованого  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $^1\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$  цеоліту після термообробки за температури 450 °C на протязі 2 год.

Для отримання  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  використовувались розчини солей заліза (II) та (III), що підтверджується результатами мікрорентгеноспектрального аналізу поверхні модифікованого  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  цеоліту після термообробки (рис. 4.3).

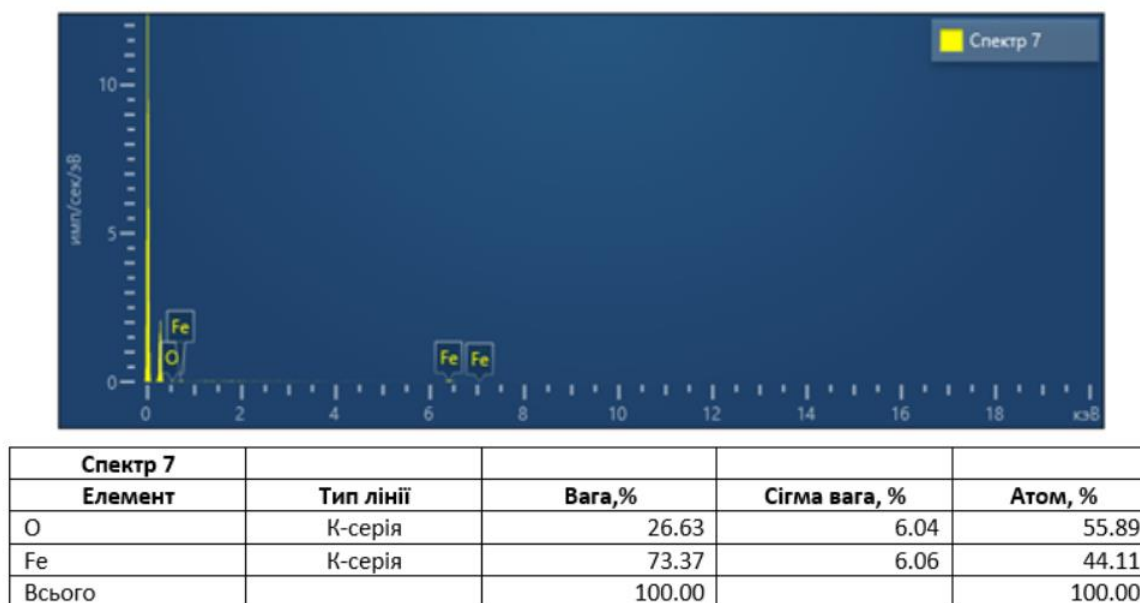


Рис. 4.3. Результати мікрорентгеноспектрального аналізу поверхні модифікованого  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  цеоліту після термообробки

Виходячи з рис. 4.3, на поверхні цеоліту знаходяться залізо та кисень з співвідношенням  $\text{Fe}:\text{O}=44,11\%:55,89\%$ . Якщо врахувати, що в магнетиті атомне співвідношення заліза і кисню  $\text{Fe}:\text{O}=3:4=42,86\%:57,14\%$ , то можна зробити висновок про осадження магнетиту на поверхні цеоліту.

Для отримання  ${}^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$  використовувались розчини ферату калію та сульфату заліза (II), що підтверджується результатами мікрорентгеноспектрального аналізу поверхні модифікованого  ${}^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$  цеоліту після термообробки (рис. 4.4).

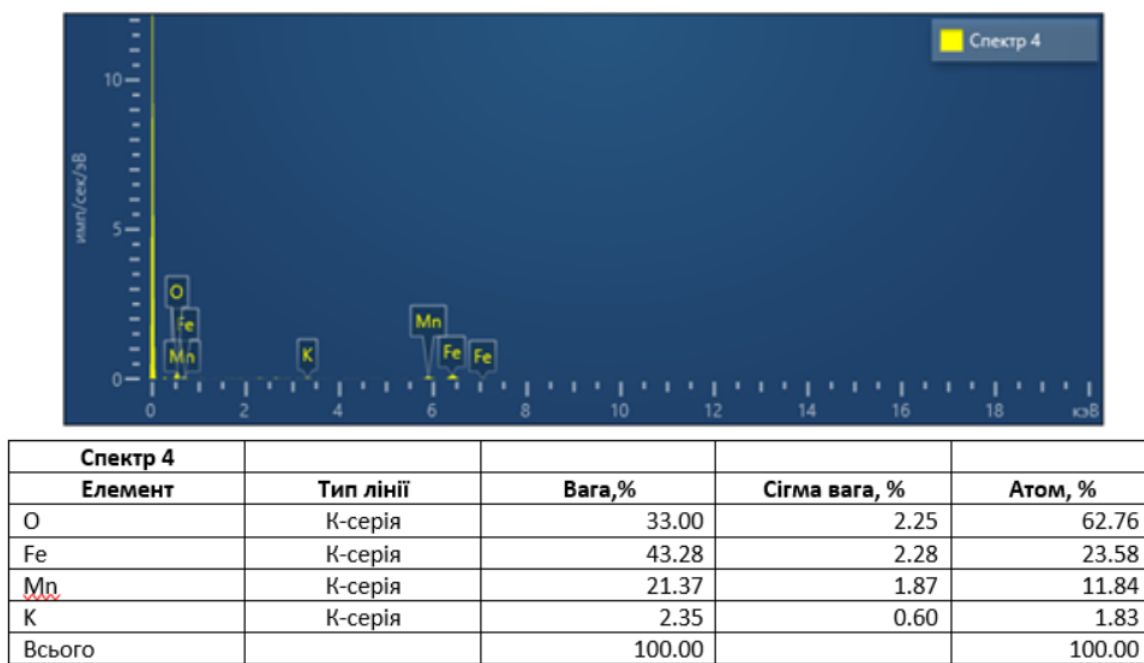


Рис. 4.4. Результати мікрорентгеноспектрального аналізу поверхні модифікованого  ${}^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$  цеоліту після термообробки

Виходячи з рис. 4.4, на поверхні цеоліту знаходяться залізо, марганець та кисень з співвідношенням  $\text{Mn}:\text{Fe}:\text{O}=11,84\%:23,58\%:62,76\%$ . Якщо врахувати, що в фериті марганцю атомне співвідношення марганцю, заліза і кисню  $\text{Fe}:\text{O}=1:2:4=14,28\%:28,57\%:57,14\%$ , то можна зробити висновок про осадження фериту марганцю на поверхні цеоліту. Підтвердженням цього факту є співвідношення якраз марганцю і заліза  $11,84\%:23,58\%=1:2$ , як в формулі сполуки  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .

В результаті аналізу мікрофотографій модифікованих  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  ${}^1\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  ${}^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$  зразків цеоліту після термообробки зафіксовано практично повне покриття поверхні цеолітових гранул полями кристалізації з присутністю локальних багаточисельних спікань феритних центрів, хімічний склад яких



визначався в результаті мікрорентгеноспектрального аналізу зламів модифікованого цеоліту (рис. 4.5, 4.6, 4.7).

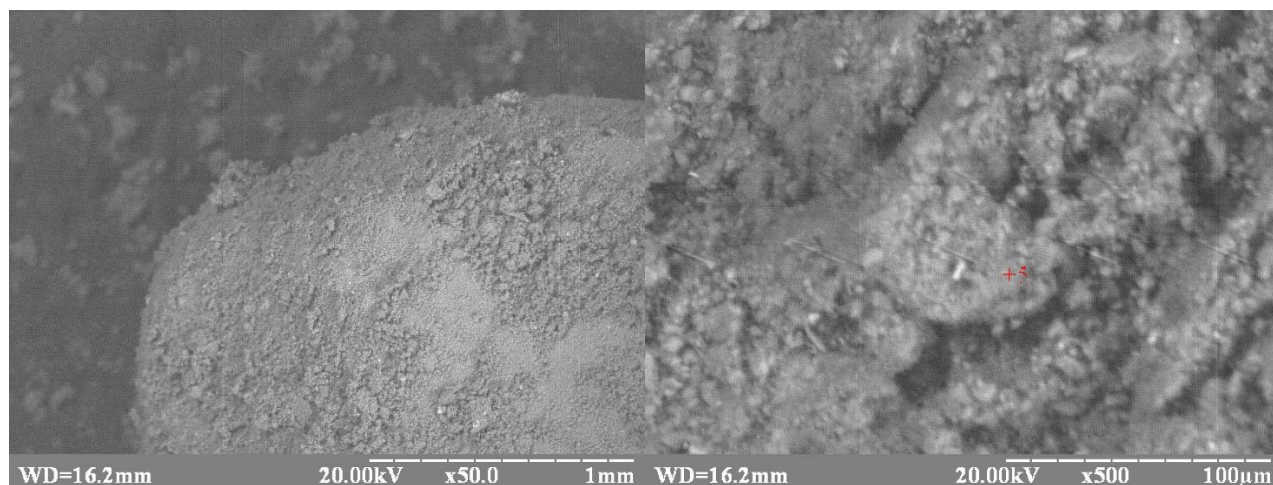


Рис. 4.5. СЕМ-зображення зразка поверхні модифікованого  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  цеоліту після термообробки

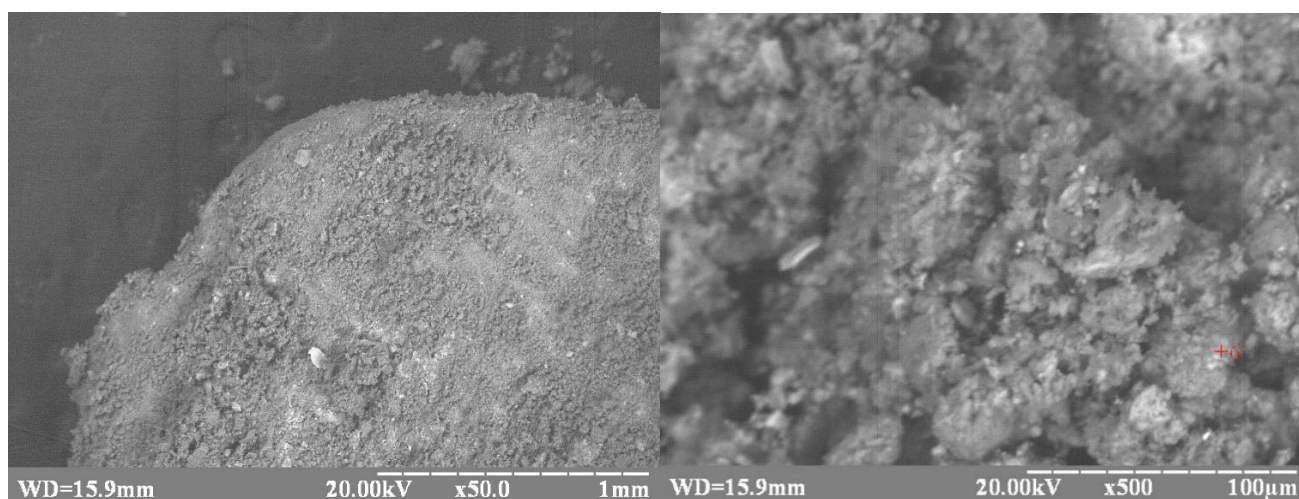


Рис. 4.6. СЕМ-зображення зразка поверхні модифікованого  $^1\text{MnFe}_2\text{O}_4$  цеоліту після термообробки

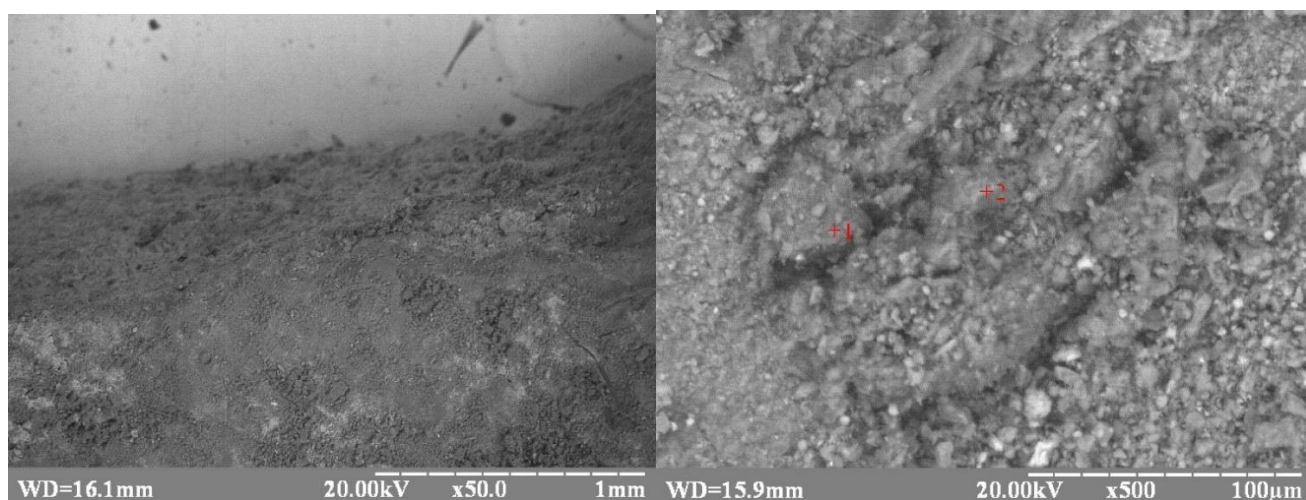
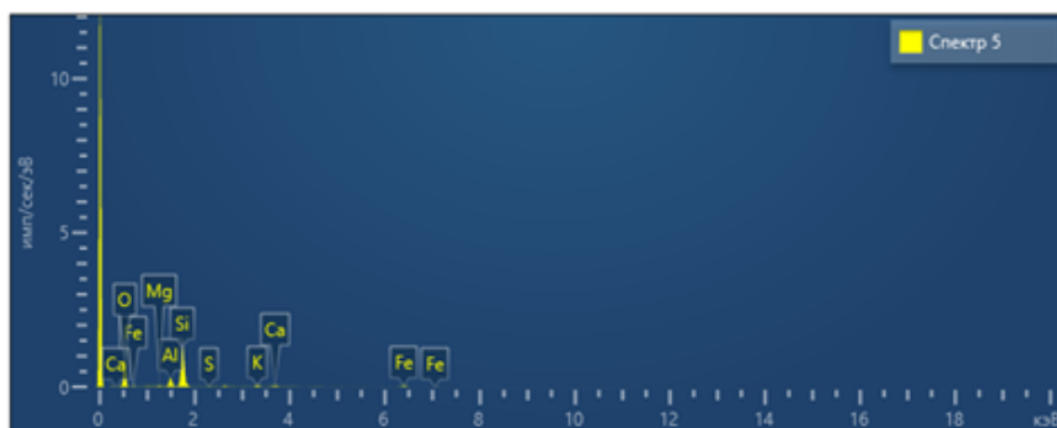


Рис. 4.7. СЕМ-зображення зразка поверхні модифікованого  $^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$  цеоліту після термообробки

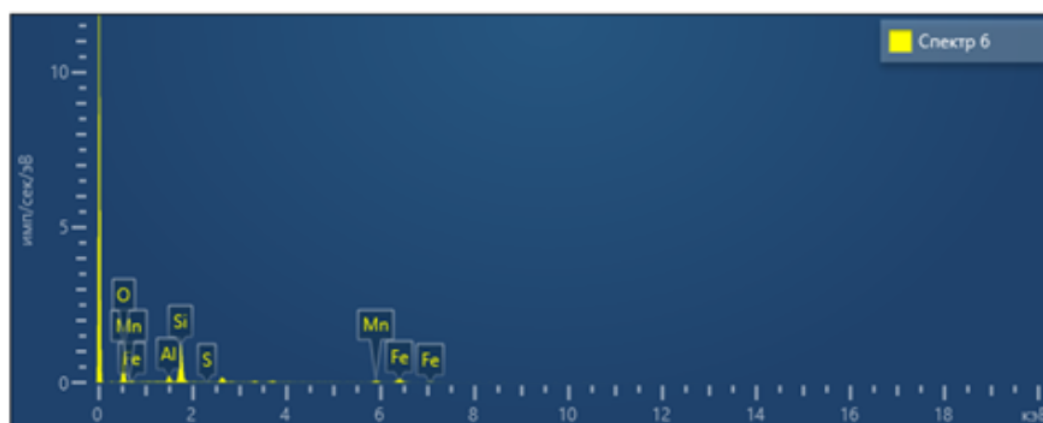
В результаті проведення мікрорентгеноспектрального аналізу зламу зразка модифікованого  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  можна сказати, що в зламі присутні елементи клиноптилоліту, а також залізо та сірка, тобто ті елементи хімічних сполук, що входять в склад розчинів сульфату заліза (II) та (III) для отримання магнетиту на поверхні цеоліту (рис. 4.8).



Спектр 5				
Елемент	Тип лінії	Вара, %	Сігма вара, %	Атом, %
O	K-серія	58.49	0.62	72.32
Si	K-серія	28.07	0.48	19.77
Al	K-серія	6.14	0.23	4.50
Fe	K-серія	3.21	0.28	1.14
K	K-серія	1.69	0.14	0.85
Ca	K-серія	1.39	0.15	0.69
S	K-серія	0.50	0.10	0.31
Mg	K-серія	0.51	0.12	0.42
Всього		100.00		100.00

Рис. 4.8. Результати мікрорентгеноспектрального аналізу зламу модифікованого  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  цеоліту після термообробки

Як видно з рис. 4.9, в зламі модифікованого  $^1\text{MnFe}_2\text{O}_4$  цеоліту після термообробки присутні всі хімічні елементи сполук для отримання фериту марганцю з використанням сульфату заліза (III) та сульфату марганцю. Окрім того, спостерігається співвідношення марганцю до заліза  $\text{Mn}:\text{Fe} = 1,99:4,13 = 0,48$ , що відповідає заданому  $\text{Mn}^{2+}:\text{Fe}^{6+}=1:2 = 0,5$ .



Спектр 6				
Елемент	Тип лінії	Вага, %	Сігма вага, %	Атом, %
O	K-серія	52.56	0.92	60.90
Si	K-серія	26.68	0.64	20.21
Al	K-серія	4.77	0.31	3.76
Fe	K-серія	10.85	0.63	4.13
S	K-серія	5.13	0.46	1.99
Mg	K-серія	0.00	0.14	0.00
Всього		100.00		100.00

Рис. 4.9. Результати мікрорентгеноспектрального аналізу зламу модифікованого  $^1\text{MnFe}_2\text{O}_4$  цеоліту після термообробки

Виходячи з рис. 4.10, в зламі модифікованого  $^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$  цеоліту після термообробки також присутні всі хімічні елементи сполук для отримання фериту марганцю з використанням ферату калію та сульфату марганцю. Окрім того, спостерігається співвідношення марганцю до заліза  $\text{Mn}:\text{Fe} = 0,81:1,26 = 0,64$ , що практично відповідає заданому  $\text{Mn}^{2+}:\text{Fe}^{6+}=1:2 = 0,5$ .

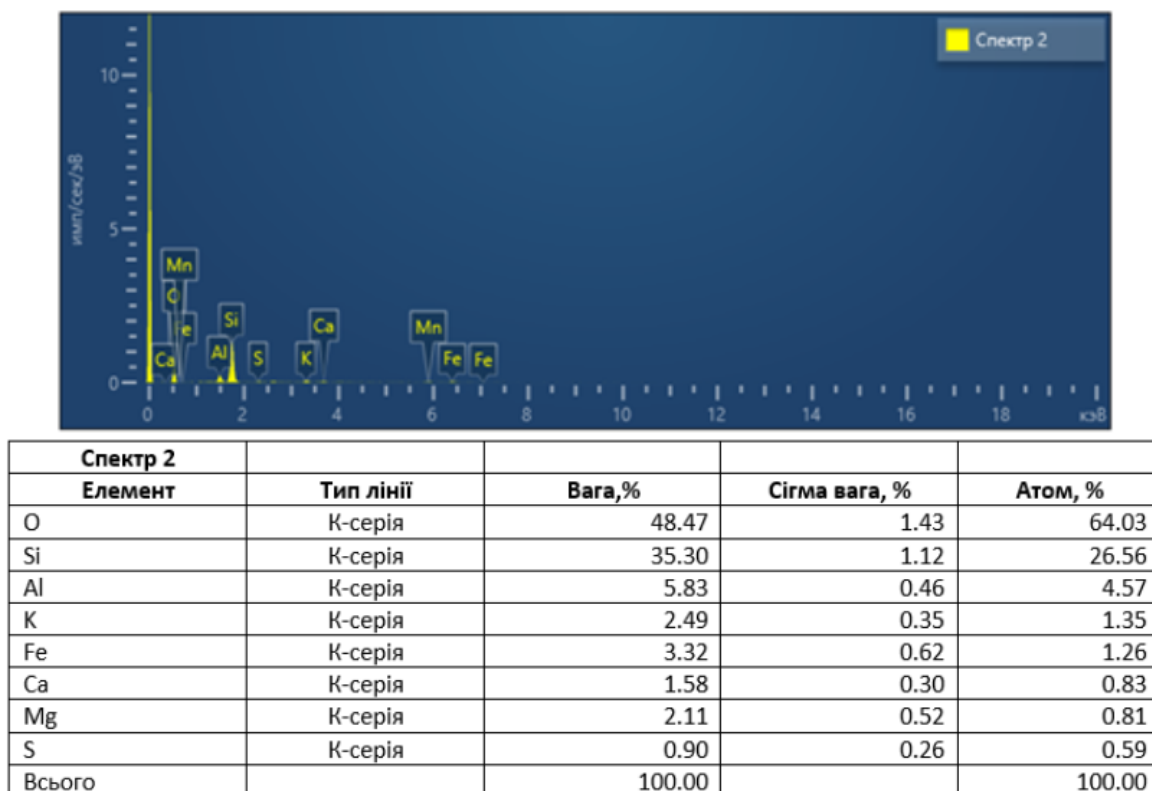


Рис. 4.10. Результати мікрорентгеноспектрального аналізу зламу модифікованого  $^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$  цеоліту після термообробки

Отже, проведеними дослідженнями мікрорентгеноспектрального аналізу поверхні та зламу зразків було підтверджено факт модифікації цеоліту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $^1\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$  цеоліту після термообробки за температури  $450\text{ }^\circ\text{C}$  на протязі 2 год.

#### 4.3. Дослідження процесу окиснення CO з використанням модифікованого $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , $^1\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , $^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$ цеоліту в якості каталізатора

Дослідження процесу окиснення CO в газовій суміші в порожньому реакторі показало, що в усьому інтервалі температур ( $50\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$ ) ступінь перетворення монооксиду вуглецю за відсутності каталізатора дорівнювала 0.

Втрата маси каталізаторів під час термообробки складала 8-10 %, що не протирічить даним про вміст води в цеоліті Сокирницького родовища [118-119].

З наведених на рис. 4.11 температурних залежностей конверсії монооксиду

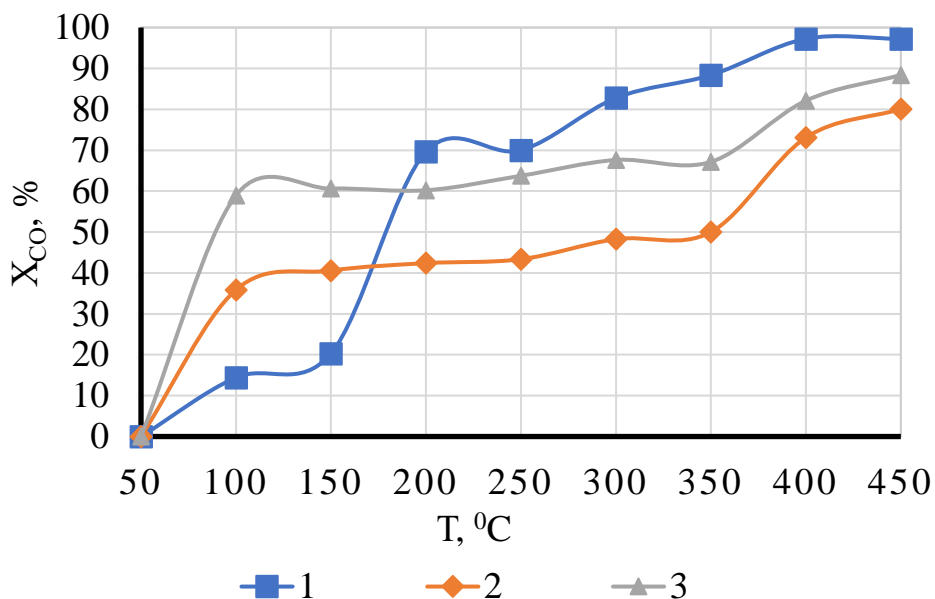


Рис. 4.11. Температурні залежності ступеня перетворення монооксиду вуглецю з 1 % - вою початковою концентрацією на каталізаторах на цеолітовому носії: 1 - марганець-феритний каталізатор  $^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ; 2 - марганець-феритний каталізатор  $^1\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ; 3 - феритний каталізатор  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

вуглецю з концентрацією 1 % ( $12500 \text{ мг/м}^3$ ) на досліджених каталізаторах видно, що 100 %-ва конверсія монооксиду вуглецю не досягається навіть за температури  $450^\circ\text{C}$  у разі використання отриманих каталізаторів. У разі використання марганець-феритного каталізатора  $^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$  ступінь перетворення CO складає 97,25 % та виявляється найвищою з запропонованих каталізаторів. При цьому залишкова концентрація CO в газі сягає  $344 \text{ мг/м}^3$ . Конверсія монооксиду вуглецю на  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та  $^1\text{MnFe}_2\text{O}_4$  каталізаторах дорівнює відповідно 88,40 % та 80,07 % з вихідними концентраціями монооксиду вуглецю відповідно  $1450$  та  $2491 \text{ мг/м}^3$  (рис. 4.12).



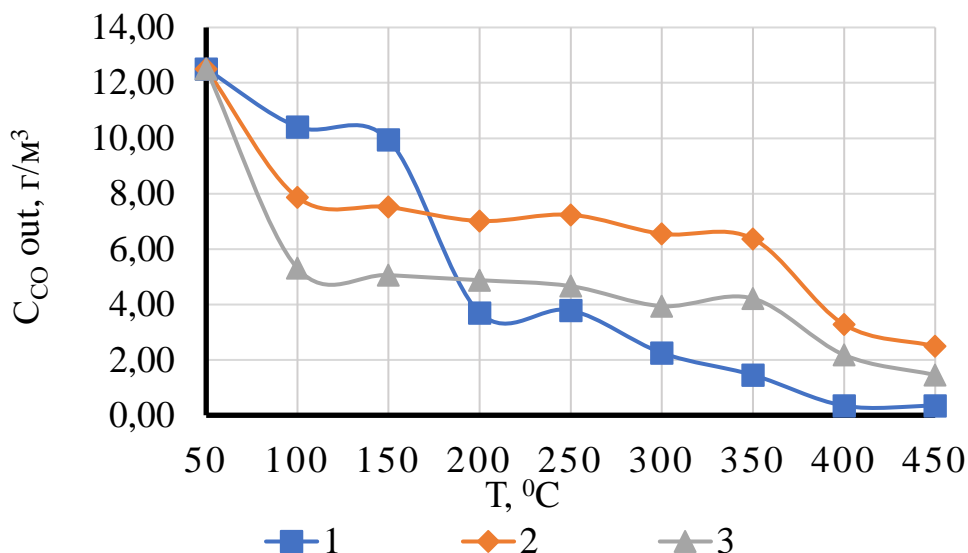


Рис. 4.12. Зміна концентрації монооксиду вуглецю з 1 % - вою початковою концентрацією в залежності від температури на катализаторах на цеолітовому носії: 1 - марганець-феритний катализатор  $^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ; 2 - марганець-феритний катализатор  $^1\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ; 3 - феритний катализатор  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

При порівнянні активності катализаторів при конверсії 1 % ( $12500 \text{ мг/м}^3$ ) та 2 % ( $25000 \text{ мг/м}^3$ ) монооксиду вуглецю спостерігається висока ефективність застосування марганець-феритного катализатора  $^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , що складає 98,62 % та забезпечує знешкодження CO до залишкової концентрації  $345 \text{ мг/м}^3$  (рис. 4.13), тобто можна констатувати стабільну активність при різних початкових концентраціях. В випадку конверсії монооксиду вуглецю на  $^1\text{MnFe}_2\text{O}_4$  катализаторі також відмічена практично постійна ступінь перетворення CO – 79,30 %, що відповідає залишковій концентрації CO в кількості  $5175 \text{ мг/м}^3$ . В випадку конверсії монооксиду вуглецю на  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  катализаторі зафіксовано зниження активності катализатора при збільшенні концентрації CO в два рази. Відповідно ступінь конверсії складає 72,48 % з вихідною концентрацією монооксиду вуглецю  $6880 \text{ мг/м}^3$  (рис. 4.14).

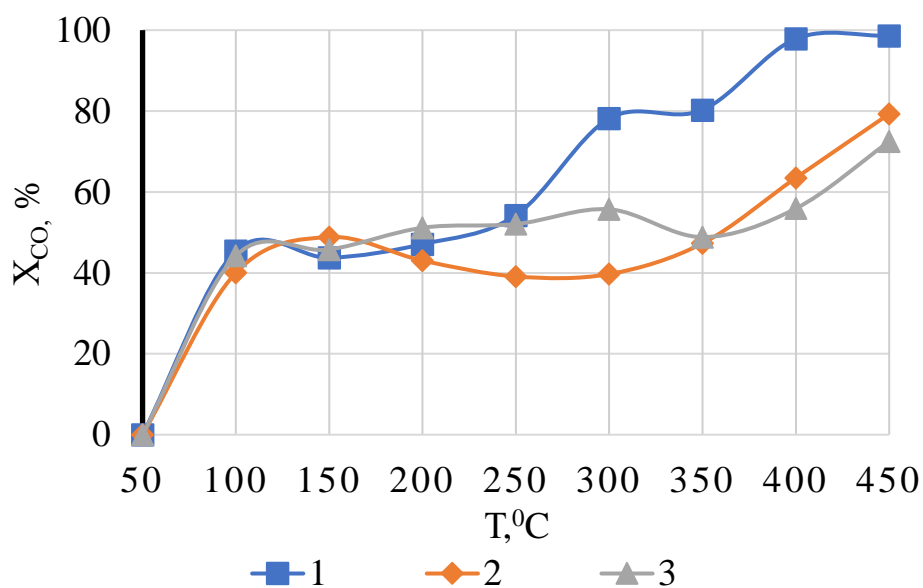


Рис. 4.13. Температурні залежності ступеня перетворення монооксиду вуглецю з 2 % - вою початковою концентрацією на каталізаторах на цеолітовому носії: 1 - марганець-феритний каталізатор  $^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ; 2 - марганець-феритний каталізатор  $^1\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ; 3 - феритний каталізатор  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

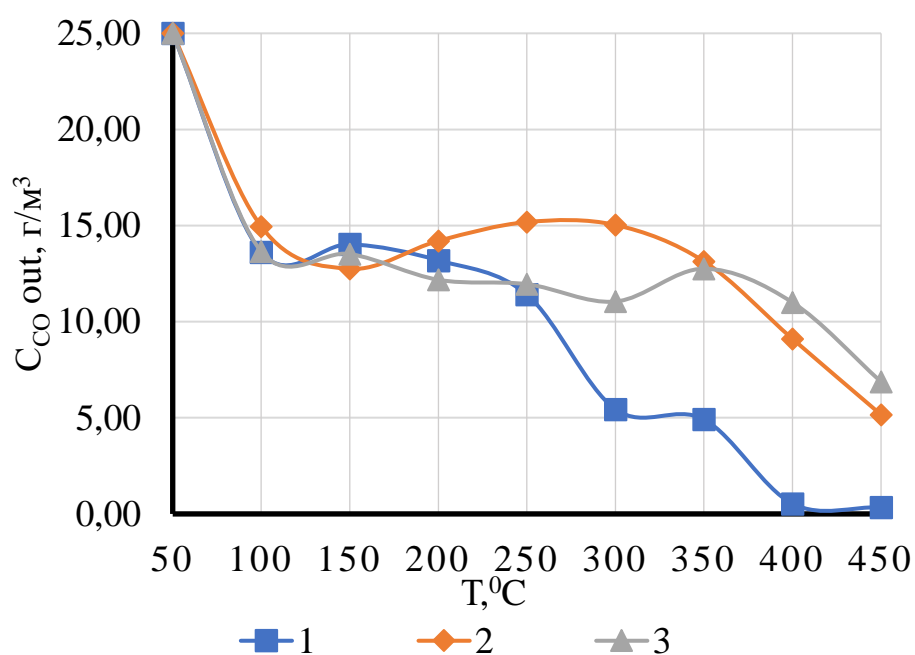
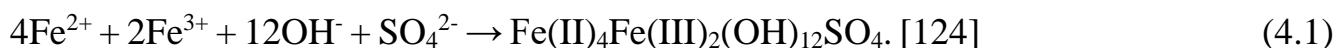


Рис. 4.14. Зміна концентрації монооксиду вуглецю з 2 % - вою початковою концентрацією в залежності від температури на каталізаторах на цеолітовому носії: 1 - марганець-феритний каталізатор  $^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ; 2 - марганець-феритний каталізатор  $^1\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ; 3 - феритний каталізатор  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Зниження ефективності магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  як найбільш активного оксиду заліза можна обґрунтувати тим, що у фериті залізо присутнє тільки у двох валентних станах (+2 і +3). Аналогічно, марганець в оксидах існує у вигляді ряду стехіометричних і нестехіометричних фаз ( $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  і  $\text{MnO}_2$ ), у яких валентність марганцю змінюється з +2 до +4 [119]. До того ж за даними публікації [120], у ряду оксидів марганцю каталітично-окислювальна активність зростає зі збільшенням валентності марганцю. До того ж, оксиди марганцю є структурно гнучкими і можуть переходити з однієї форми в іншу при нагріванні [121], що підтверджує стабільну активність марганець-феритних каталізаторів при різних температурах і концентраціях  $\text{CO}$ , що не характерно для магнетиту.

Проте порівняно з раніше проведеними нами дослідженнями [122], де ефективність магнетиту, отриманого з сульфату заліза (II) та хлориду заліза (III), при окисленні  $\text{CO}$  складала 48,5 %, в випадку отримання магнетиту з залізосульфатвмісних розчинів спостерігається досить висока активність  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  на рівні 72,48-88,40 %. Основна причина такого факту вбачається в позитивній гідратації сульфат-іону на відміну від негативної гідратації хлорид-аніону, що полегшує гідратацію катіонів і забезпечує отримання магнетиту більш досконалої, впорядкованої структури [123].

Отриманими результатами інших авторів щодо колоїдно-хімічного механізму формування ферум-оксигенвмісних сполук в водних системах [124] було доведено, що утворення магнетиту в розчинах сульфату заліза(II) та (III) при регулюванні рН за допомогою  $\text{NaOH}$  та  $\text{HCl}$  відбувається шляхом формування проміжної сполуки - гідроксисульфатного  $\text{Fe(II)-Fe(III)}$  шаруватого подвійного гідроксиду феруму  $\text{Fe(II)}_4\text{Fe(III)}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ :

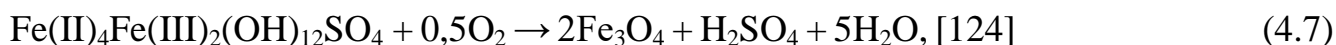
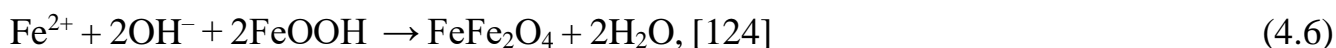
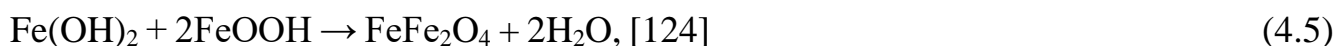


В подальшому відбувається реакція окиснення шаруватого подвійного гідроксиду феруму з утворенням гідроксид-оксиду заліза (III) лепідокрокіту  $\gamma\text{-FeOOH}$  або гетиту  $\alpha\text{-FeOOH}$ :





Згідно досліджень процесів формування феритів в системах гідроксидів та гідроксид-оксидів заліза проходження процесу утворення магнетиту надалі відбувається за рахунок взаємодії більш основного гідроксиду заліза з більш кислотним гідроксид-оксидом за реакціями:



Отже, враховуючи вищезазначене, можна цілком вірогідно зробити висновок про більш впорядкований стан кристалічної структури оберненої шпінелі магнетиту, утвореного тільки з сульфатвмісних розчинів. Це обумовлює наявність значно більшої кількості активних центрів на поверхні каталізатора, що приймають участь в окисненні монооксиду вуглецю та покращують конверсію CO.

Вид аніонів в початкових розчинах впливає і на магнітну сприйнятність частинок магнетиту. Відомо, що при отриманні магнетиту з сульфат-хлоридних розчинів та хлорид-хлоридних розчинів вищою намагніченістю характеризується наноманетит, отриманий в присутності сульфат-аніонів [125]. При осадженні магнетиту з хлоридних розчинів магнітна сприйнятність в 1,6 рази нижча при 40 °С, ніж при використанні сульфатно-хлоридних.

Отже, нашими дослідженнями доведено отримання кращих експлуатаційних характеристик та вищу каталітичну активність магнетиту, отриманого з

сульфатвмісних розчинів, в порівнянні магнетитом водної конденсації з сульфат-хлоридвмісних розчинів.

#### 4.4 Модель реактора ідеального витіснення з нерухомим шаром каталізатора

При отриманні моделі реактора ідеального витіснення з нерухомим шаром каталізатора для розрахунку аеродинамічних параметрів течії для каталітичного окиснення СО використовувалась технологічна схема, представлена на рис. 4.15. Теплообмінник 2 в схемі умовно введений для нагріву газу до необхідної температури.

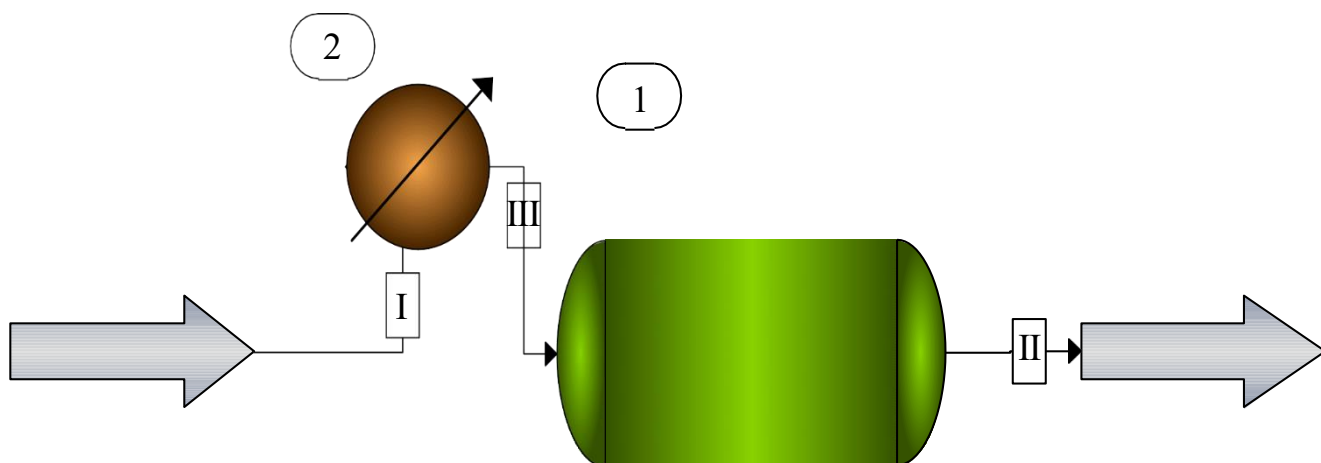
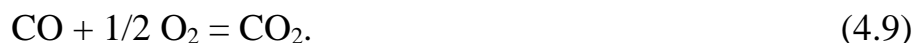


Рис. 4.15. Технологічна схема каталітичного окиснення

Обладнання: 1 – кінетичний реактор; 2 – теплообмінник

Процеси: I – склад газу при нормальних умовах до подачі в кінетичний реактор; II – склад газу після каталізатора; III – склад газу на виході з теплообмінника при температурі 350 °С

Відомо, що реакція окиснення монооксиду вуглецю є екзотермічною ( $\Delta H^{\circ}_{298} = -282,6$  кДж/моль) і є практично незворотною до 1500 К ( $\Delta G^{\circ}_{298} = -256,7$  кДж/моль;  $\Delta S^{\circ}_{298} = -86,5$  Дж/(моль·К):



Реактори з нерухомим шаром каталізатора складаються з двох фаз - твердих частинок каталізатора та проміжків між ними. У цих проміжках рухається реакційна суміш, що може бути у вигляді газу або рідини. У реакторі відбуваються хімічні перетворення на поверхні каталізатора, а також фізичні процеси, такі як перенесення реагуючих речовин і продуктів реакції в шарі, передача тепла, рух потоку газу тощо.

Мікроелементом шару каталізатора є об'єм, який займає приблизно одне зерно каталізатора. Така елементарна комірка багаторазово повторюється в шарі, і характер процесів, що відбуваються в цій комірці, багато в чому визначає характер процесів у шарі. Якщо розміри елементарного осередку багато менші за розміри шару, то елементарні процеси, що відбуваються в ньому, можна усереднити і користуватися усередненими величинами для кожного елемента шару. При цьому флуктуації значень коефіцієнтів швидкостей перенесення по висоті та радіусу шару відносно їхніх усереднених значень, які залежать від фізичних властивостей середовища, можуть бути невеликими, ними можна нехтувати і коефіцієнти можна вважати постійними. У повній математичній моделі реактора з нерухомим шаром каталізатора враховуються хімічні процеси та процеси перенесення маси й тепла, що з'являються внаслідок виникнення градієнтів концентрацій і температур:

- 1) конвективне перенесення тепла і компонентів;
- 2) реакційної суміші;
- 3) процеси перенесення речовини і тепла всередині пористої частинки каталізатора;
- 4) адсорбцію реагентів і хімічне перетворення на внутрішній поверхні каталізатора, десорбцію продуктів у газову фазу;
- 5) масо- і теплообмін між потоком газу і зовнішньою поверхнею частинок каталізатора;
- 6) процеси перенесення в поздовжньому і радіальному напрямку (тепла по твердих частинках, тепла і речовини по газовій фазі);
- 7) відведення тепла через стінку (від потоку і зерен каталізатора).

Для багатьох середньоекзотермічних процесів масо- і теплообмін між газовим потоком та зовнішньою поверхнею зерен каталізатора досить інтенсивний, температура і концентрації на зовнішній поверхні зерна каталізатора дорівнюють температурі і концентраціям у потоці. У цьому випадку для опису каталітичного процесу в реакторі достатньо використовувати квазігомогенну однофазну модель.

Механізм поздовжнього і радіального перенесення маси та тепла в шарі каталізатора, а також механізм перенесення маси і тепла всередині гранули описується в рамках дифузійної моделі з використанням основних законів молекулярного перенесення в нерухомому газовому середовищі - законів Фіка і Фур'є з ефективними коефіцієнтами дифузії і теплопровідності.

Каталітичний процес у реакторі може бути розглянутий за таких припущень:

- поздовжнє перенесення маси й тепла не чинить істотного впливу на градієнти концентрацій і температур по висоті шару;
- коефіцієнти дифузії та теплопровідності змінюються незначно за радіусом шару;
- швидкість газового потоку і теплоємність газового середовища постійна по висоті та перерізу реактора.

Математична модель реактора в цьому випадку має такий вигляд.

Рівняння для концентрацій ключових речовин:

$$\frac{D_r^e}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial x_i}{\partial r} \right) - u \frac{\partial x_i}{\partial l} - (1 - \varepsilon) \sum_{j=1}^{N_r} \mu_{ij} \frac{M_i}{\rho_g} W_j = 0, i = \overline{1, N_k} \quad (4.10)$$

Рівняння по температурі:

$$\frac{\lambda_r^e}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) - u c_p \rho_g \frac{\partial T}{\partial l} - (1 - \varepsilon) \sum_{j=1}^{N_r} Q_j W_j = 0 \quad (4.11)$$

Граничні умови:

$$\begin{aligned} r = 0: \frac{\partial T}{\partial r} &= \frac{\partial x_i}{\partial r} = 0 \\ r = R: \lambda_r^e &= \frac{\partial T}{\partial r} = \alpha_w (T_w - T), D_r^e \frac{\partial x_i}{\partial r} = 0 \\ l = 0: T &= T_{ix}, x_i = x_i^{in} \end{aligned} \quad (4.12)$$

де  $D_r^e$  – ефективний коефіцієнт дифузії по радіусу трубки;

$u$  – лінійна швидкість на повний розріз трубки;

$\varepsilon$  – пористість слою;

$M_i$  – молекулярна вага речовини;

$\mu_{ij}$  – стехіометричний коефіцієнт речовини рідини в реакції;

$\rho_g$  – густина газової суміші;

$N_r$  – число реакцій;

$N_k$  – число ключових речовин;

$W_i$  – спостережувана швидкість утворення (витрачання) речовини, віднесена до одиниці об'єму зерна (з урахуванням дифузійного гальмування реакції);

$x_i, x_i^{\text{in}}$  – концентрація речовини в шарі та на вході в шар;

$\lambda_r^e$  – ефективний коефіцієнт теплопровідності по радіусу трубки;

$c_p$  – теплоємність газової суміші;

$Q_j$  – тепловий ефект  $j$ -ї реакції;

$T, T_w, T_{\text{in}}$  – температура шару каталізатора, холодоагента та вихідної реакційної суміші відповідно;

$\alpha_w$  – коефіцієнт теплообміну з холодильником;

$l$  – координата по довжині трубки;

$r$  – координата по радіусу трубки;

$R$  – радіус трубки.

У рівнянні матеріального балансу (4.10) перший член характеризує дифузійне перенесення  $i$ -ї речовини по радіусу шару, другий - перенесення речовини з потоком, третій - швидкість хімічного перетворення на зерні каталізатора (з урахуванням внутрішньодифузійного гальмування). Рівняння (4.11) - рівняння теплового балансу. Перший член у цьому рівнянні описує перенесення тепла по радіусу шару в рамках дифузійної моделі, другий - перенесення тепла потоком, третій - тепловиділення, або теплопоглинання, що супроводжує хімічне перетворення на поверхні каталізатора.

У математичній моделі використовується спостережувана кінетика:

$$W_j = \eta W_j^*, \quad (4.13)$$

де  $\eta$  - ступінь використання внутрішньої поверхні каталізатора;

$W_j^*$  - швидкість утворення (витрачання)  $i$ -ї речовини в кінетичній області.

На практиці для шарів із гранулами каталізатора невеликого розміру реакція протікає в кінетичній області, і можна прийняти  $\eta = 1$ . Для умов, за яких присутнє внутрішньодифузійне гальмування в гранулі каталізатора,  $\eta$  оцінюють на основі даних про активність каталізатора, розмір гранул і фізичні властивості реакційної суміші та усереднюють по висоті шару.

Математичний опис (4.10-4.12) дає змогу отримати основні закономірності протікання каталітичного процесу в реакторі з нерухомим шаром, вивчити вплив гідродинамічних умов і робочих параметрів на поля концентрацій та температур у реакторі, визначити основні характеристики процесу, оптимальні розміри реактора, робочі умови для заданої продуктивності тощо.

Реактор ідеального витіснення являє собою довгий канал, через який реакційна суміш рухається в поршневому режимі (рис. 4.16). Кожен елемент потоку, умовно виділений двома площинами, перпендикулярними до вісі каналу, рухається через нього як твердий поршень, витісняючи попередні елементи потоку і не перемішуючись ні з попередніми ні з наступними за ним елементами.

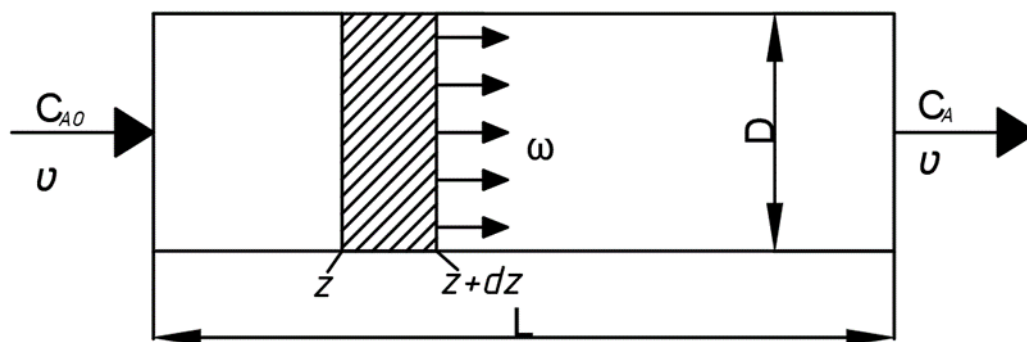


Рис. 4.16. Реактор ідеального витіснення

Під час проведення хімічної реакції, в якій беруть участь два або більше реагентів, перемішування учасників реакції є необхідною умовою її здійснення. У реакторі ідеального витіснення перемішування є локальним: воно відбувається в

кожному елементі потоку, а між сусідніми по вісі реактора елементами перемішування немає.

Для реактора ідеального витіснення приймають такі допущення:

- 1) потік, що рухається, має плоский профіль лінійних швидкостей;
- 2) відсутнє обумовлене будь-якими причинами перемішування в напрямку вісі потоку;
- 3) у кожному окремо взятому перерізі, перпендикулярному вісі потоку, параметри процесу повністю вирівняні.

У реальному реакторі можна наблизитися до режиму ідеального витіснення, якщо реакційний потік турбулентний і при цьому довжина каналу істотно перевищує його поперечний розмір.

Відповідно до прийнятих допущень, загальне рівняння матеріального балансу для елементарного об'єму проточного реактора можна спростити. Як елементарний об'єм у цьому разі можна розглядати об'єм, обмежений двома паралельними площинами, які розташовані одна від одної на нескінченно малій відстані  $dz$  і перпендикулярні до осі каналу  $z$ . У цьому елементарному об'ємі відповідно до третього допущення:

$$\frac{dC_i}{dx} = 0 \text{ і } \frac{dC_i}{dy} = 0. \quad (4.14)$$

Таким чином, конвективне перенесення відбувається тільки в напрямку осі  $z$ . Відповідно до другого і третього припущень дифузійне перенесення в реакторі ідеального витіснення відсутнє. Таким чином, рівняння матеріального балансу для реактора ідеального витіснення в нестационарному режимі роботи матиме вигляд:

$$-\omega_z \cdot \frac{dC_i}{dz} - r_i = \frac{dC_i}{d\tau}. \quad (4.15)$$

При стаціонарному режимі роботи реактора:

$$-\omega_z \cdot \frac{dC_i}{dz} - r_i = 0. \quad (4.16)$$

У реакторі з постійною площею поперечного перерізу каналу лінійна швидкість потоку  $\omega_z$  буде величиною постійною, що дорівнює відношенню об'ємної витрати  $v$  до площі перерізу  $F$  ( $\omega_z = v/F$ ). Тоді, з урахуванням того, що:

$$F \cdot \frac{z}{v} = \frac{V}{v} = \tau, \quad (4.17)$$

останнє рівняння можна подати у вигляді:

$$-\frac{dC_i}{d\bar{\tau}} - r_i = 0. \quad (4.18)$$

Його можна проінтегрувати відносно  $\bar{\tau}$ .

$$\bar{\tau} = - \int_{C_{i0}}^{C_i} \frac{dC_i}{-r_i \cdot C_i}. \quad (4.19)$$

Якщо  $i$  - вихідний реагент,

$$\bar{\tau} = C_{i0} \int_0^{x_i} \frac{dX_i}{r_i \cdot X_i}. \quad (4.20)$$

Остання рівність дає змогу розрахувати час контакту реагентів з каталізатором з урахуванням того, що кінетика процесу описується рівнянням першого порядку за СО:

$$r = k_2 C_{CO}. \quad (4.21)$$

Час контакту  $\tau$  розраховується за рівнянням:

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-x}. \quad (4.22)$$

Використовуючи модель реактора ідеального витіснення з нерухомим шаром каталізатора, було розраховано параметри течії газової суміші через реактор, завантажений феритним каталізатором на цеолітовому носії, у процесі каталітичного окиснення СО.

Згідно проведених раніше досліджень [116], для очистки димових газів від монооксиду вуглецю з концентрацією 1620 мг/м<sup>3</sup> (0,13 %) багатокамерних печей випалювання Рідгамера електродних заготовок на ПрАТ «Український графіт» було запропоновано розміщення контейнерів з каталізатором у вогневих каналах камер при температурах 300-400 °С (рис. 4.17).

Використовуючи реальні розміри, для наглядності було створено 3D – модель багатокамерної печі випалу типу Рідгамера з конструкційні особливостями розташування каталітичних реакторів у вогневих каналах печі Рідгамера (рис. 4.18, 4.19).



При застосуванні у реакторах  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  каталізатора, отриманого з сульфатних розчинів, при  $400\text{ }^\circ\text{C}$  з ефективність  $82,11\%$  буде досягнуто кінцевої концентрації  $290\text{ мг/м}^3$   $\text{CO}$ , що дещо вище нормативу на викиди монооксиду вуглецю з димовими газами в кількості  $250\text{ мг/м}^3$  [126].

В випадку використання марганець-феритних каталізаторів буде забезпечено очищення димових газів від  $\text{CO}$  при  $400\text{ }^\circ\text{C}$  до рівня  $45\text{ мг/м}^3$  та  $323\text{ мг/м}^3$  при застосуванні відповідно  $^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$  (ступінь конверсії  $97,25\%$ ) і  $^1\text{MnFe}_2\text{O}_4$  (ступінь конверсії  $80,07\%$ ).

Таким чином, проведеними ґрунтовними дослідженнями конверсії  $\text{CO}$  було визначено, що застосування марганець-феритного каталізатора, отриманого з сульфату марганцю та ферату калію, гарантує дотримання вимог щодо нормативу на викиди монооксиду вуглецю з димовими газами та забезпечує успішне вирішення проблеми емісії токсичних газів в технології виробництва електродів (рис. 4.20).

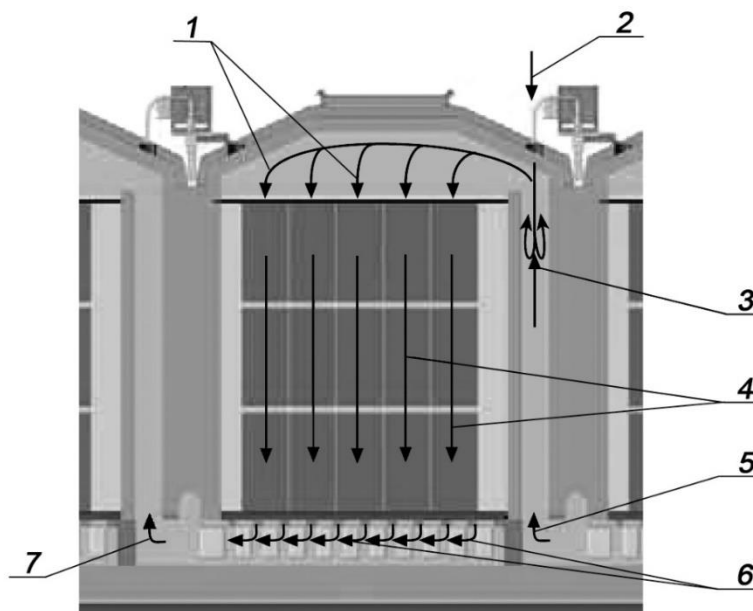


Рис.4.17. Схема руху газів камери печі випалювання:

1 – гарячі димові гази під склепінням, 2 – подача газоподібного палива (природного газу), 3 – горіння, 4 – гарячі димові гази у муфельних каналах, 5, 7 – нагріте повітря і димові гази, відповідно, 6 – рух димових газів під подиною

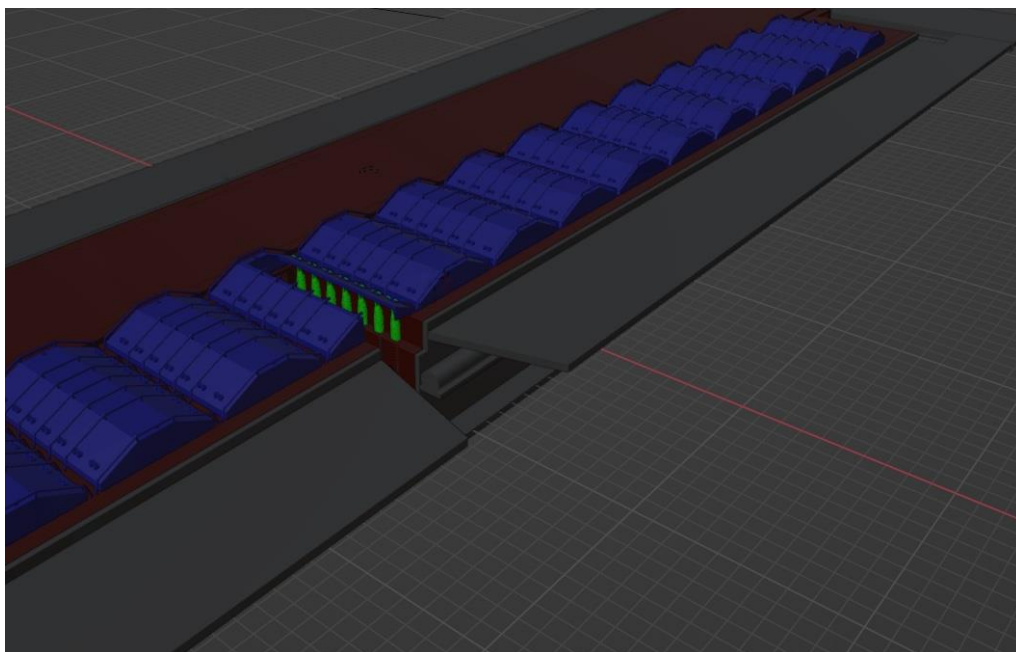


Рис. 4.18. 3D –модель багатокамерної печі випалу типу Рідгамера

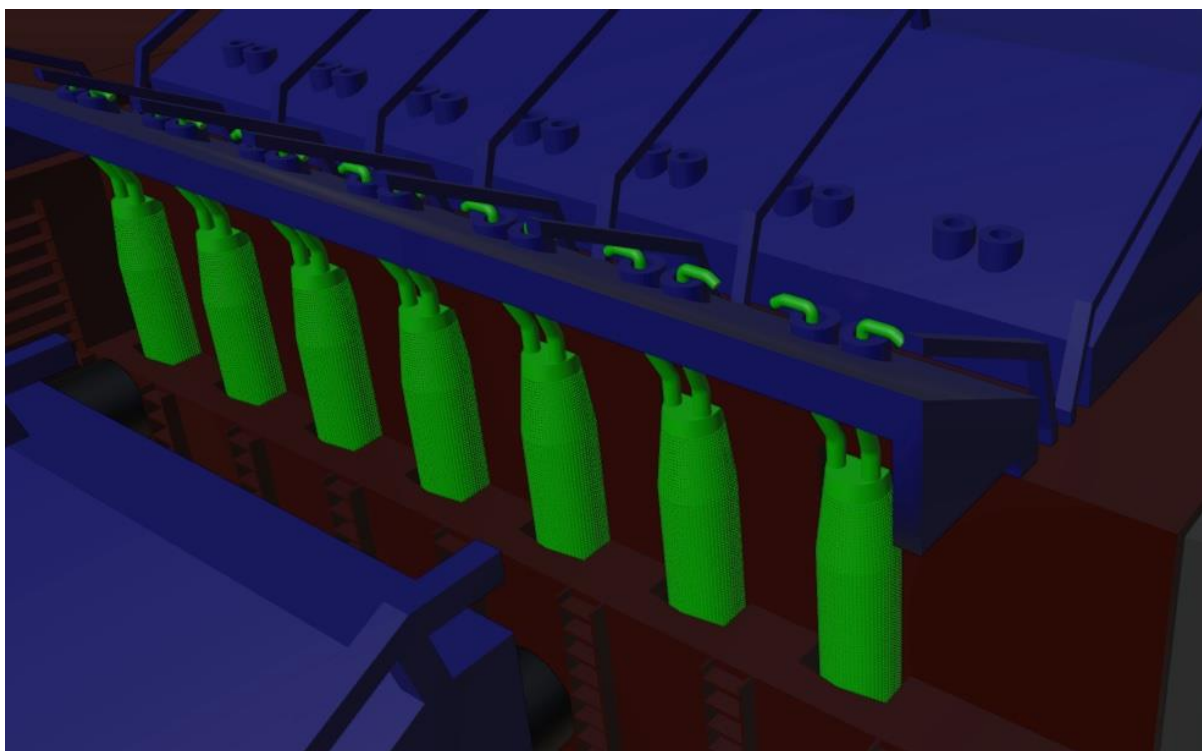


Рис. 4.19. Конструкційні особливості розташування каталітичних реакторів у вогневих каналах печі Рідгамера



Рис. 4.20. Зовнішній вигляд природного цеоліту Сокирницького родовища, модифікованого  $^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$

В даний час отримання ферату калію обмежене в Україні, тож його використання буде малодоступне для отримання високоефективного каталізатора. Проте з врахуванням доступності цеолітової сировини для носія та відпрацьованих залізовмісних травильних розчинів [7] для каталітично активного компонента каталізатора окиснення CO, інертності та стійкості магнетиту та фериту марганцю в довкіллі використання вказаних каталізаторів на цеолітовому носії дозволить комплексно вирішувати складну екологічну проблему знешкодження стічних вод та токсичних газів металургійного виробництва.

#### **4.5 Використання модифікованого феритами керамоволокна для очищення димових газів печей графітування електродів**

Газоподібні викиди промислових підприємств внаслідок здійснення ними господарської діяльності несприятливо впливають на екологічну ситуацію, і навіть погіршують санітарно-гігієнічні умови праці персоналу [127-130]. Проведення хімічних реакцій у різних енергетичних установках, як правило, призводять до утворення газів, що містять різні токсичні домішки, у тому числі – монооксиду вуглецю, знешкодження якого є важливим екологічним завданням. Одним з ефективних напрямків в області очищення промислових газових викидів від токсичного монооксиду вуглецю є застосування каталітичних технологій за

рахунок використання композицій на основі перехідних металів, особливо феритних матеріалів [131].

Незважаючи на відносно високі початкові витрати, каталітичний спосіб очищення має багато переваг, у тому числі і в порівнянні з термічним допалюванням: робоча температура каталітичного процесу істотно нижча за температуру термічного допалювання; м'якіші умови експлуатації обладнання, і, як наслідок, триваліший термін його служби; можливість регенерації каталізатора [132].

Традиційні технологічні підходи в даному випадку полягають у використанні як каталізаторів значних мас гранул-носіїв з відповідними нанесеними активними покриттями, які завантажуються у спеціальні апарати висотою в кілька метрів [3]. При цьому маса каталізатора може становити тонни. Для нейтралізації повітряних потоків також можна застосовувати блочні каталізатори [7]. Як показано в дослідженні [133], переваги блочних каталізаторів порівняно з гранульованими складаються в нижчому гідравлічному опорі, малих розмірах реактора. Проте блокові каталізатори мають певні недоліки, пов'язані з тепло- та масообміном в каналі блоку, зниженням фільтраційної здатності [134], які обмежують їх застосування у багатьох процесах, що мають екологічну спрямованість [135].

Останнім часом широку популярність набувають системи знешкодження токсичних газів, що включають скловолокнисті каталізатори [136]. Ці системи можуть бути використані в будь-якій промисловості, при цьому їх перевагами є висока активність, можливість тривалої стабільної роботи у широкому інтервалі температур, стійкість активного компонента до «каталітичних отрут», низький гідравлічний опір. Крім того, геометрична форма скловолокнистих каталізаторів дозволяє створювати оптимальні та економічні варіанти їх упаковок у різних пристроях та реакторах, що дозволяє оптимізувати капітальні та експлуатаційні витрати під час оформлення технологічних процесів.

Велику увагу привертають каталізатори, що містять благородні метали (Pt і Pd), нанесені на плетену основу зі скловолокна, які відрізняються високою ефективністю та значною вартістю [137].

Можливі активні компоненти можуть включати також оксиди перехідних металів залежно від вимог цільового каталітичного процесу [138]. Для нанесення шляхом просочування каталізаторів з благородних металів основи з скловолокна попередньо оброблювали розчином соляної кислоти для активації поверхні [139].

У роботі було проведено дослідження активності скловолокнистих каталізаторів у реакції окиснення СО залежно від нанесеного каталітично активного компонента - феритного матеріала без попередньої обробки.

На рис. 4.21 представлено зовнішній вигляд вологих феритних каталізаторів на керамоволокнистому носії.



Рис. 4.21. Фото отриманих вологих феритних каталізаторів на керамоволокнистому носії

#### ***4.5.1 Мікрорентгеноспектральний аналіз поверхні зразків модифікованого хром-феритним каталізатором керамоволокна***

Для підтвердження модифікації цеоліту був проведений мікрорентгеноспектральний аналіз поверхні зразків модифікованого

$\text{Fe}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$  керамоволокна після термообробки за температури 450 °C протягом 2 год.

Для отримання  $\text{Fe}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$  використовувались розчини сульфату заліза (II) та біхромат калію, що підтверджується результатами мікрорентгеноспектрального аналізу поверхні модифікованого  $\text{Fe}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$  керамоволокна після термообробки (рис. 4.22, 4.23).

Як видно з рис. 4.22, 4.23, на поверхні модифікованого  $\text{Fe}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$  керамоволокна після термообробки присутні всі хімічні елементи сполук для отримання фериту хрому з використанням сульфату заліза (II) та біхромату калію. Окрім того, спостерігається співвідношення хрому до заліза в зразку 1  $\text{Cr}:\text{Fe} = 2,29:34,31 = 1:14,98$  та в зразку 2  $\text{Cr}:\text{Fe} = 1,94:29,13 = 1:15,02$ , що відповідає заданому  $\text{Cr}^{6+}:\text{Fe}^{2+} = 1:15$ .

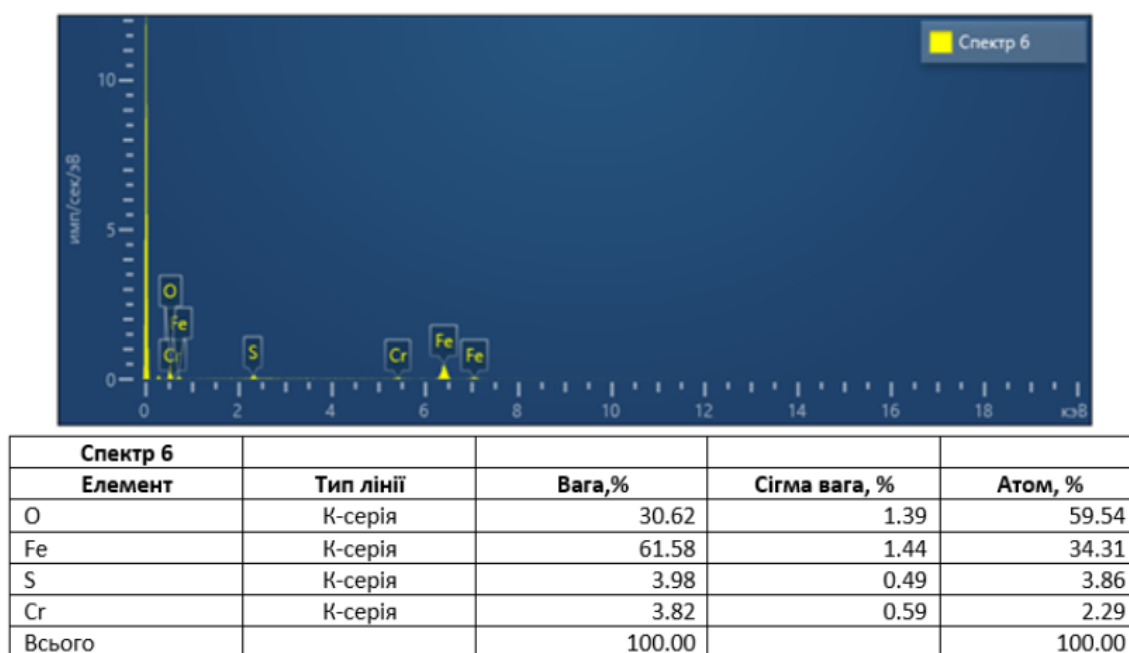


Рис. 4.22. Результати мікрорентгеноспектрального аналізу зразка 1 поверхні модифікованого  $\text{Fe}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$  керамоволокна після термообробки



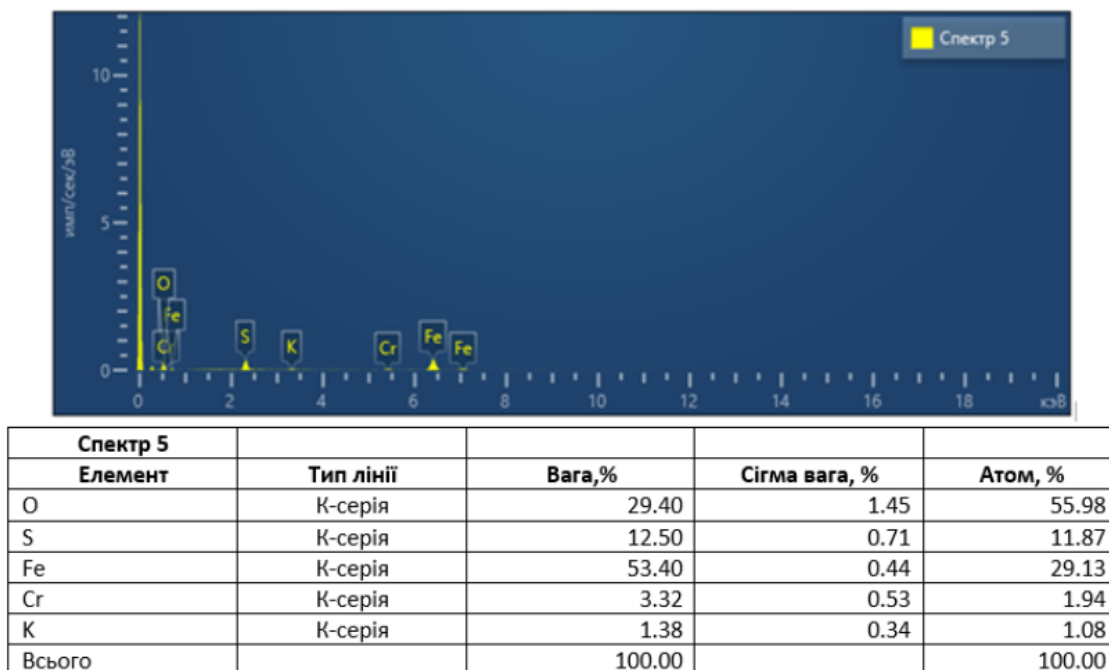


Рис. 4.23. Результати мікрорентгеноспектрального аналізу зразка 2 поверхні модифікованого  $\text{Fe}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$  керамоволокна після термообробки

#### ***4.5.2 Ефективність каталітичного окиснення монооксиду вуглецю при застосуванні керамоволокна, модифікованого феритами та їх сумішшю***

З наведених на рис. 4.24 температурних залежностей конверсії монооксиду вуглецю з концентрацією 1 % ( $12500 \text{ мг/м}^3$ ) на досліджених каталізаторах на керамоволокнистому носії видно, що 100 %-ва конверсія монооксиду вуглецю не досягається навіть за температури  $450^\circ\text{C}$  у разі використання отриманих каталізаторів. У разі використання суміші феритів 50 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 50 %  $(\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$  ступінь перетворення CO складає 97,17 % за температури  $300^\circ\text{C}$ . 97,17 %-ва ефективність окиснення монооксиду вуглецю досягається і за температури  $450^\circ\text{C}$  у випадку використання фериту хрому  $\text{Fe}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$  та суміші феритів 50 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 50 %  $\text{Fe}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$  та 33,3 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 33,3 %  $(\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$ , 33,3 %  $\text{Fe}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$ . При цьому залишкова концентрація CO в газі сягає  $354 \text{ мг/м}^3$  (рис. 4.25). При застосуванні магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та фериту міді  $(\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$  ступінь конверсії

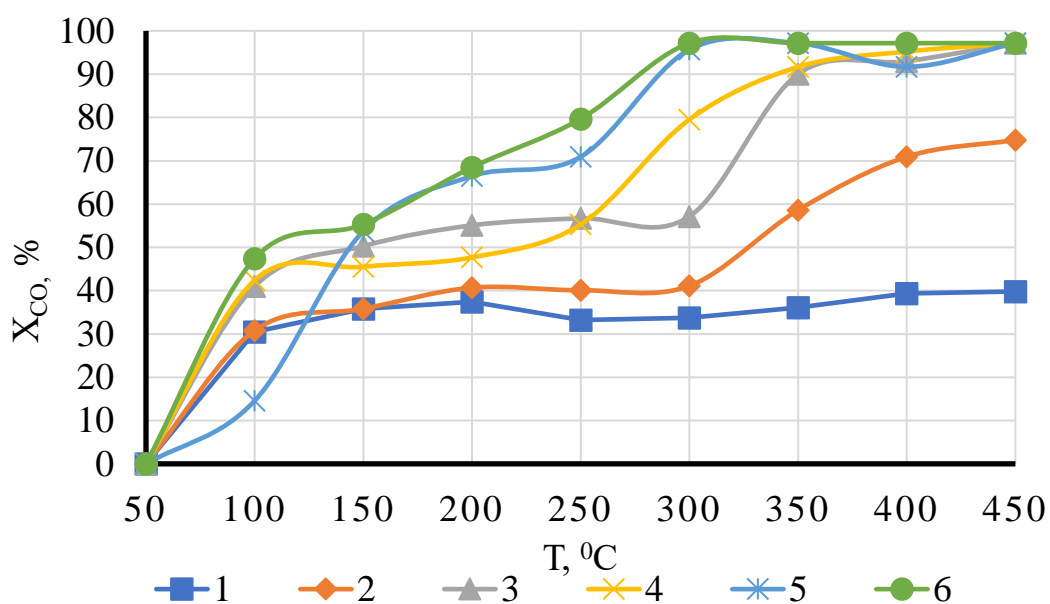


Рис. 4.24. Температурні залежності ступеня перетворення монооксиду вуглецю з 1 % - вою початковою концентрацією на каталізаторах на керамоволокнистому носії: 1 -  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 2 -  $(\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ; 3 -  $\text{Fe}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$ ; 4 - 50 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 50 %  $\text{Fe}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$ ; 5 - 33,3 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 33,3 %  $(\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$ , 33,3 %  $\text{Fe}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$ ; 6 - 50 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 50 %  $(\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$

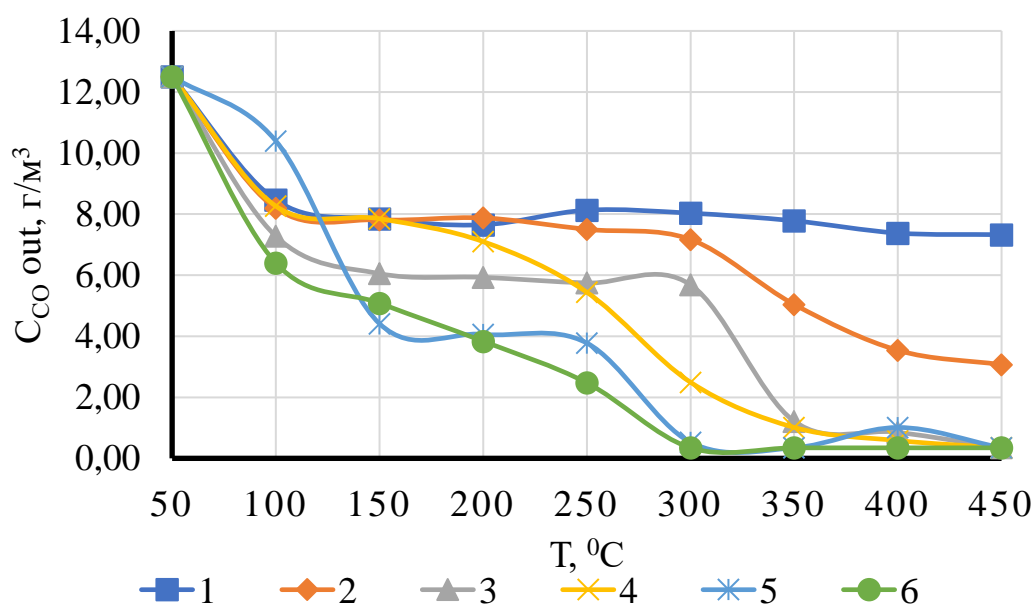


Рис. 4.25. Зміна концентрації монооксиду вуглецю з 1 % - вою початковою концентрацією в залежності від температури на каталізаторах на керамоволокнистому носії: 1 -  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 2 -  $(\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ; 3 -  $\text{Fe}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$ ; 4 - 50 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 50 %  $\text{Fe}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$ ; 5 - 33,3 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 33,3 %  $(\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$ , 33,3 %  $\text{Fe}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$ ; 6 - 50 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 50 %  $(\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$



CO складає 39,81 % та 74,80 % відповідно з вихідними концентраціями 7524 та 3150 мг/м<sup>3</sup>.

При порівнянні активності каталізаторів при конверсії 1 % (12500 мг/м<sup>3</sup>) та 2 % (25000 мг/м<sup>3</sup>) монооксиду вуглецю спостерігається висока ефективність застосування суміші магнетиту та фериту міді 50 % Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 50 % (Fe<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, що складає 96,14 % за температури 300 °C (рис. 4.26) та стабільно забезпечує знешкодження CO до досягнення ступеня конверсії CO 98,27 % за температури 450 °C і залишкової концентрації 433 мг/м<sup>3</sup> (рис. 4.27). За температури 450 °C при використанні фериту хрому Fe(Fe<sub>y</sub>Cr<sub>1-y</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> також можна констатувати високу ступінь конверсії, що

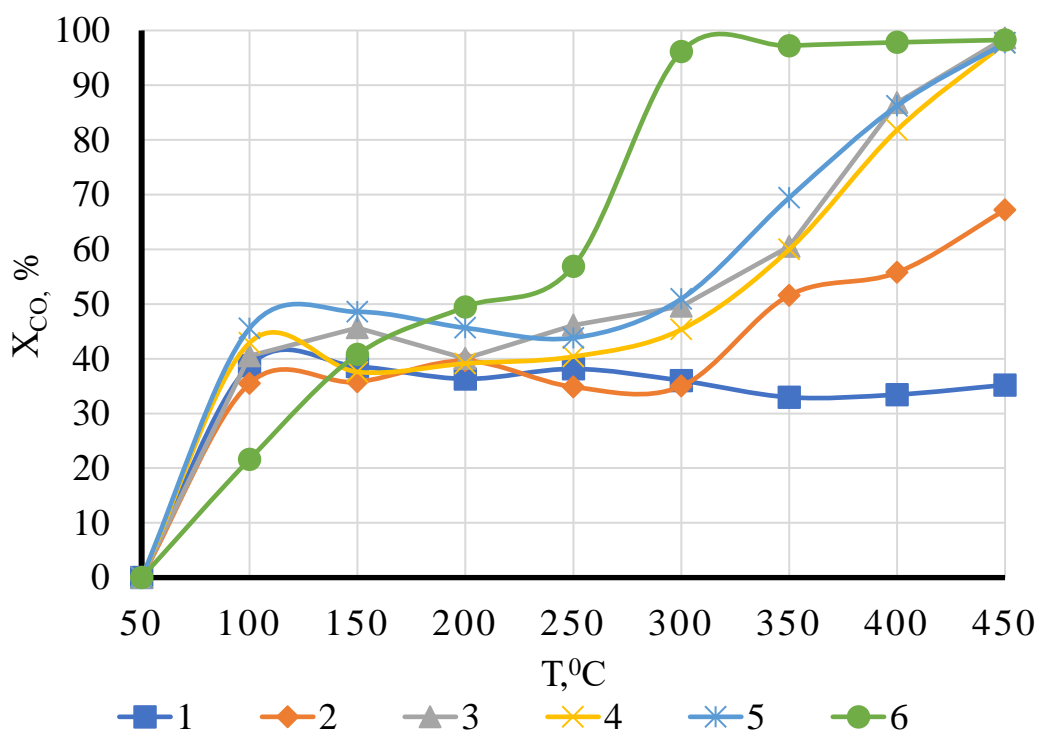


Рис. 4.26. Температурні залежності ступеня перетворення монооксиду вуглецю з 2 % - вою початковою концентрацією на каталізаторах на керамоволокнистому носії: 1 - Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 2 - (Fe<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 3 - Fe(Fe<sub>y</sub>Cr<sub>1-y</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 4 - 50 % Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 50 % Fe(Fe<sub>y</sub>Cr<sub>1-y</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 5 - 33,3 % Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 33,3 % (Fe<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 33,3 % Fe(Fe<sub>y</sub>Cr<sub>1-y</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 6 - 50 % Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 50 % (Fe<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

становить 98,62 % та забезпечує 345 мг/м<sup>3</sup> вихідної концентрації CO. Проте вказаний хром-феритний каталізатор за температури 400 °C забезпечує

ефективність окиснення 86,79 %, тобто має менші переваги для застосування при деяких коливаннях температури газів в промислових умовах. Щодо інших каталізаторів, то суміші феритів 50 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 50 %  $\text{Fe}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$  та 33,3 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 33,3 %  $(\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$ , 33,3 %  $\text{Fe}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$  забезпечують 97,73 % очищення за температури 450 °C (залишкова концентрація CO 568 мг/м<sup>3</sup>). При застосуванні магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та фериту міді  $(\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$  ступінь конверсії CO складає відповідно 35,20 % та 67,19 %, та спостерігається зниження активності каталізаторів в порівнянні з конверсією 1 % CO (39,81 % та 74,80 % відповідно).

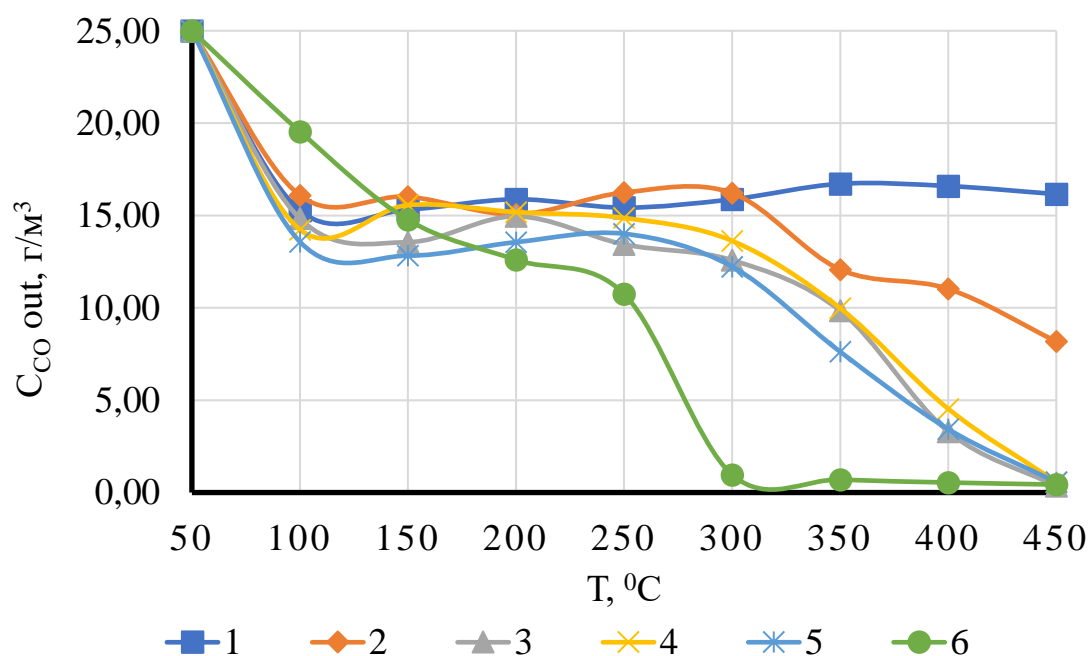


Рис. 4.27. Зміна концентрації монооксиду вуглецю з 2 % - вою початковою концентрацією в залежності від температури на каталізаторах на керамоволокнистому носії: 1 -  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 2 -  $(\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ; 3 -  $\text{Fe}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$ ; 4 - 50 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 50 %  $\text{Fe}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$ ; 5 - 33,3 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 33,3 %  $(\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$ , 33,3 %  $\text{Fe}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$ ; 6 - 50 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 50 %  $(\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$

Раніше проведеними дослідженнями застосування блочного каталізатора на газобетонному носії було визначено [3], що при використанні суміші магнетиту та фериту хрому в співвідношенні 1:1 ступінь окиснення сягав 85,2 % та забезпечував кращу ефективність ніж при застосуванні фериту хрому з ефективністю 70,6 %. В

даних дослідженнях можна прослідкувати таку ж кореляцію. За температури 400 °С при використанні суміші магнетиту та фериту хрому в співвідношенні 1:1 досягається ступінь конверсії 1 % СО на рівні 95,22 %, фериту хрому – 92,98 %.

Окрім вказаних каталізаторів даними дослідженнями показано стабільно високу ефективність застосування при різних концентраціях монооксиду вуглецю суміші магнетиту та фериту міді 50 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 50 %  $(\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$  в інтервалі температур 300-450 °С. Якщо враховувати, що самі частинки феритів можуть бути отримані з відпрацьованих розчинів травлення та міднення гальванічного виробництва, то даний каталізатор буде рекомендовано при використанні модифікованого керамічного волокна для знешкодження СО димових газів печей графітування.

Як зазначено [140], концентрація СО на виході з печей графітування Ачесона може сягати 14000 мг/м<sup>3</sup>, об'єм газів - 80 тис м<sup>3</sup>/год. При врахуванні [141], що максимальна температура поверхні верхнього шару пересипки печі графітування складає близько 1250 °С, використання керамоволокна LYTX-512 є цілком прийнятним, так як робоча температура застосування 1350 °С. Як видно з рис. 4.28, металевий каркас з міцно закріпленим в ній модифікованим волокнистим каталізатором планується розташовувати по всій площі поверхні теплової ізоляції печі графітування, щоб забезпечити повномірне знешкодження СО. Окрім окиснення монооксиду вуглецю, укладання керамоволокна на поверхні пересипки знизить надходження в пористий простір пересипки кисню повітря та утворення монооксиду вуглецю, що також буде сприяти поліпшенню екологічної ситуації на електродному виробництві та покращить санітарно-гігієнічні умови праці персоналу.

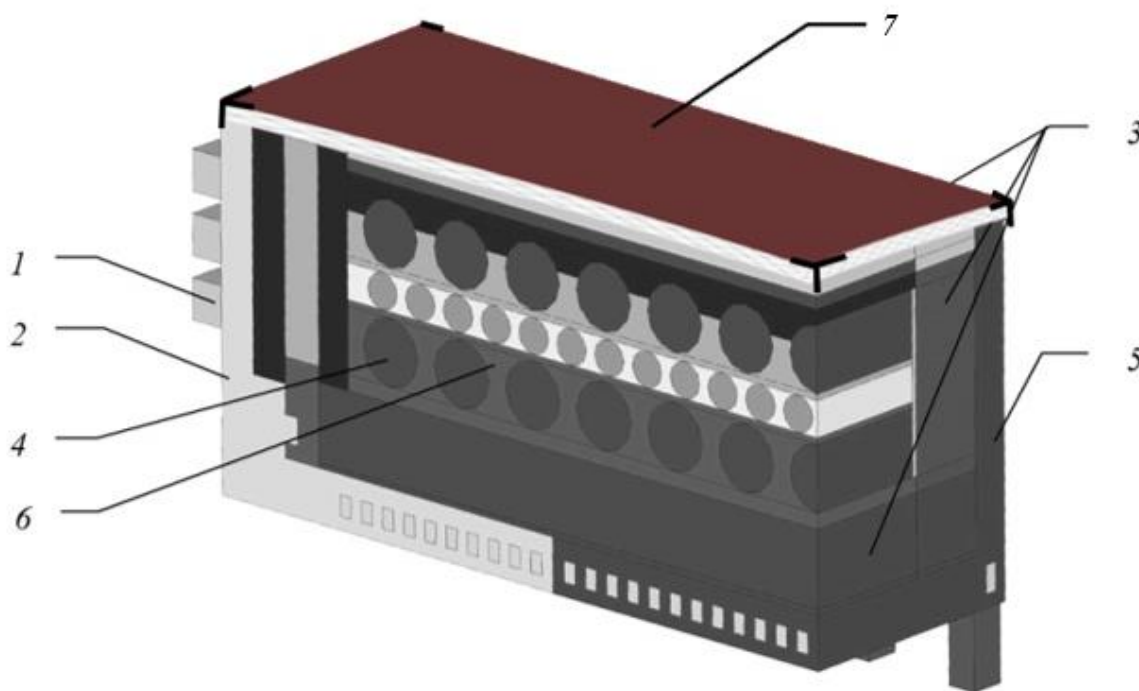


Рис. 4.28. Схема укладення модифікованого керамоволокна LYTX-512 в металевому каркасі поверх теплової ізоляції печі графітації Ачесона: 1 – струмопровідні електроди, 2 – торцеві стіни, 3 – теплоізоляційна шихта, 4 – кернова пересипка, 5 – бічні стінки, 6 – заготовки (електроди), 7 – каталітичний матеріал

#### **4.6 Комплексне використання феритного методу для створення екологічно безпечної технології переробки рідких відходів металургійного виробництва**

Отже, проведена багатогранна дослідна робота переробки рідких залізо-, мідь-сульфатвмісних і хроматвмісних відходів металургійного та металообробного виробництва феритним методом дозволяє говорити про створення екологічно безпечної технології з подальшим використанням твердих відходів водоочищення для каталітичного знешкодження небезпечних викидів монооксиду вуглецю (рис. 4.29).

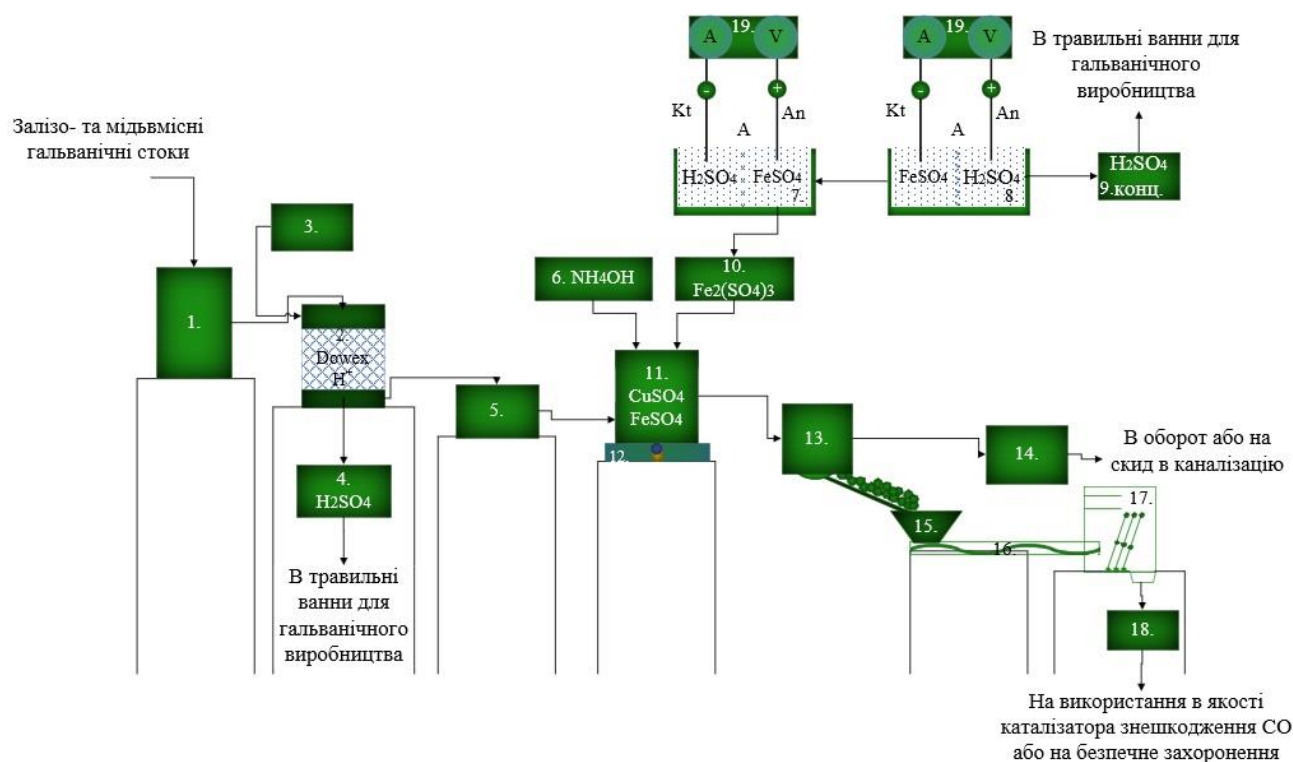


Рис. 4.29. Комплексна технологія переробки гальваностоків з одержанням багатофункціональних феритних матеріалів промислового використання в галузі водо- та газоочищення: 1 – приймальна камера залізо- або/та мідьсульфатних гальванічних стоків; 2 – катіонообмінні фільтри (DOWEX в  $H^+$ -формі); 3 – витратний бак розчину для регенерації катіоніту (5, 10 %  $H_2SO_4$ ); 4 – бак концентрування  $H_2SO_4$  в процесі іонного обміну; 5 – бак накопичення концентрованого розчину сульфату заліза (II) або/та міді; 6 – витратний бак розчину  $NH_4OH$ ; 7 – двокамерний електролізер окиснення заліза (II) з аніонообмінною мембраною; 8 – двокамерний електролізер з аніонообмінною мембраною; 9 – бак концентрування  $H_2SO_4$  в процесі електролізу в двокамерному електролізері; 10 – витратний бак розчину  $Fe_2(SO_4)_3$ ; 11 – реактор-феритизатор; 12 – електрична мішалка; 13 – магнітний сепаратор; 14 – резервуар очищеної води; 15 – приймальна ємність феритного осаду; 16 – шнек; 17 – сушарка феритного осаду; 18 – кульовий млин для подрібнення феритного осаду; 19 – джерело постійного струму.

В разі необхідності після відділення феритного осаду на магнітному сепараторі (13) твердий відхід можна застосовувати для магнітосорбційного очищення хроматвмісних стічних вод.

## ВИСНОВКИ ДО 4 РОЗДІЛУ

1. Як підсумок, в результаті проведених досліджень було запропоновано інноваційне високоефективне та ресурсобезпечне рішення каталітичного знешкодження монооксиду вуглецю багатоканальних печей випалу електродних заготовок з застосуванням марганець-феритного каталізатору  $^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , отриманого з ферату калію та сульфату марганцю без застосування лужного реагенту, марганець-феритного каталізатору  $^1\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , отриманого з сульфату заліза (III) та сульфату марганцю з застосуванням лужного реагенту, та феритного каталізатору  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , отриманого з сульфату заліза (II) та заліза (III) на основі доступного природного цеоліту-клинотиліту Сокирницького родовища. Також показано, що використання модифікованого феритами керамоволокна може бути ефективно застосовано для очищення димових газів печей графітування електродів, зокрема знешкодження токсичного монооксиду вуглецю.

Даний результат підтверджується такими висновками:

- за результатами мікрорентгеноспектрального аналізу зламу зразків цеоліту Сокирницького родовища доведено, що цеоліт без та після термообробки складається з головного породотворюючого мінералу Са-клинотиліту загальної хімічної формули  $\text{Al}_{1.2}\text{Ca}_{1.58}\text{H}_{30}\text{O}_{46.9}\text{Si}_{16.8}$ . Домішкою в зразках клинотиліту є кварц  $\text{SiO}_2$ , що не протирічить результатам попередніх досліджень. Проведення термообробки при температурі  $450^\circ\text{C}$  на протязі 2 годин фактично призводить тільки до зниження внутрішньої поверхні клинотиліту внаслідок незворотної кристалічної деструкції, відповідно деяка частина носія каталізатора стає недоступною для адсорбції молекул монооксиду вуглецю;

- за результатами мікрорентгеноспектрального аналізу зламу та поверхні зразків підтверджено факт модифікації цеоліту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $^1\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$  після

термообробки за температури 450 °C на протязі 2 год, причому співвідношення заліза, марганцю та кисню відповідно в структурі та на поверхні цеоліту відповідають співвідношенню іонів металів в хімічних сполуках;

- в результаті аналізу СЕМ-зображень модифікованих  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $^1\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$  зразків цеоліту після термообробки зафіксовано практично повне покриття поверхні цеолітових гранул полями кристалізації з присутністю локальних багаточисельних спікань феритних центрів, хімічний склад яких визначався в результаті мікрорентгеноспектрального аналізу зламів та поверхні модифікованого цеоліту;

- з температурних залежностей конверсії монооксиду вуглецю з концентрацією 1 % (12500 мг/м<sup>3</sup>) на досліджених каталізаторах видно, що 100 %-ва конверсія монооксиду вуглецю не досягається навіть за температури 450 °C у разі використання отриманих каталізаторів. У разі використання марганець-феритного каталізатора  $^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$  ступінь перетворення CO складає 97,25 % та виявляється найвищою з запропонованих каталізаторів. При цьому залишкова концентрація CO в газі сягає 344 мг/м<sup>3</sup>. Конверсія монооксиду вуглецю на  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та  $^1\text{MnFe}_2\text{O}_4$  каталізаторах дорівнює відповідно 88,40 % та 80,07 % з вихідними концентраціями монооксиду вуглецю відповідно 1450 та 2491 мг/м<sup>3</sup>;

- при порівнянні активності каталізаторів при конверсії 1 % (12500 мг/м<sup>3</sup>) та 2 % (25000 мг/м<sup>3</sup>) монооксиду вуглецю спостерігається висока ефективність застосування марганець-феритного каталізатора  $^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , що складає 98,62 % та забезпечує знешкодження CO до залишкової концентрації 345 мг/м<sup>3</sup>, тобто можна констатувати стабільну активність при різних початкових концентраціях. В випадку конверсії монооксиду вуглецю на  $^1\text{MnFe}_2\text{O}_4$  каталізаторі також відмічена практично постійна ступінь перетворення CO – 79,30 %, що відповідає залишковій концентрації CO в кількості 5175 мг/м<sup>3</sup>. В випадку конверсії монооксиду вуглецю на  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  каталізаторі зафіксовано зниження активності каталізатора при збільшенні концентрації CO в два рази. Відповідно ступінь конверсії складає 72,48 % з вихідною концентрацією монооксиду вуглецю 6880 мг/м<sup>3</sup>;

- результати моделювання реактора ідеального витіснення з нерухомим шаром каталізатора для розрахунку аеродинамічних параметрів течії газової суміші та проектування 3D-моделі експериментальної установки конверсії CO з димових газів дозволяють проводити розміщення реакторів на виробництві у вогневих каналах печі випалу типу Рідгамера на ПрАТ «Укрграфіт»;

- застосування марганець-феритного каталізатора  $^2\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , отриманого з сульфату марганцю та ферату калію, гарантує дотримання вимог щодо нормативу на викиди монооксиду вуглецю з димовими газами до рівня  $45 \text{ мг/м}^3$  та забезпечує успішне вирішення проблеми емісії токсичних газів в технології виробництва електродів;

- отримання модифікованого феритним матеріалом керамоволокна LYTX-512 не вимагає значних капіталовкладень, так як засновано на використанні рідких відходів травлення, міднення та хромування гальванічного виробництва;

- укладення керамоволокна поверх теплової ізоляції печей графітування Ачесона також знизить надходження в пористий простір пересипки кисню повітря та утворення монооксиду вуглецю, що буде сприяти поліпшенню екологічної ситуації на електродному виробництві;

- запропонований спосіб закріплення модифікованого волокнистого каталізатору в металевий каркас дозволить без труднощів розташовувати його по всій площі поверхні теплової ізоляції печі графітування Ачесона, щоб забезпечити повномірне знешкодження CO, та в подальшому після закінчення кампанії термообробки вуглецевих електродів знімати каркас з каталізатором з подальшим використанням в наступній кампанії без регенерації. В випадку механічного руйнування волокнистий каталізатор можна легко замінити на новий;

- переробка рідких залізо-, мідь- сульфатвмісних і хроматвмісних відходів металургійного та металообробного виробництв феритним методом дозволяє говорити про створення екологічно безпечної «зеленої» технології з подальшим використанням твердих відходів водоочищення для каталітичного знешкодження небезпечних викидів монооксиду вуглецю.



## РОЗДІЛ 5

### ОЦІНКА ЕКОЛОГІЧНИХ РИЗИКІВ ЗАБРУДНЕННЯ ТОКСИЧНИМИ ВИКИДАМИ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ ВІД ПЕЧЕЙ ВИПАЛУ ТА ГРАФІТУВАННЯ

#### 5.1. Характеристика та опис технологічних процесів для організації реконструкції шляхом впровадження каталітичної системи окиснення монооксиду вуглецю

На території виробничого майданчика ПрАТ «Укрграфіт» розташовані цехи випалу та цехи графітації, де були впроваджені інноваційні технології каталітичного знешкодження газів з використанням хром-феритного каталізатора на цеолітовому на волокнистому носіях.

##### 5.1.1 Цех випалу

У цеху проводиться випал пресованих вугільних й нафтових заготовок для алюмінієвих електролізерів, для футеровки металевих печей, для електродів графітованих для магнієвої промисловості, для доменних печей.

Кількість заготовок, що випалюються, становить:

- вугільних - 17000 т/рік;
- нафтових - 50000 т/рік.

Випалювальні печі № 7, 8 (11), 10, 12 призначені для випалу пресованих вуглеграфітованих заготовок при температурі 1050-1250 °С. Печі випалу - багатокамерні кільцеві закритого типу з газовим обігрівом.

Процес коксування в'язучих у заготовках відбувається без доступу повітря під шаром вуглевмісного пересипання. Кожна камера печі працює по періодичному циклу, а піч в цілому по безперервному циклу. Випалювальні печі складаються з парного числа окремих камер, з'єднаних між собою каналами для перерозподілу технологічних газів, що відходять, з однієї камери в іншу. Уздовж кожного ряду камер вбудовані димові борова, які конструктивно з'єднані через смоляні електрофільтри й димососи в один пічний борів. Зоною

спалювання природного газу є підсводовий простір. Режим випалу здійснюється за графіком і триває протягом 200-504 годин для печей № 7, 8 (11), 12 та протягом 341÷528 годин для печі № 10.

Випалені заготівлі охолоджують під сводом печі й розбраковують на площадці. На печах № 7, 8 (11), 12 (дж. 326), 10 (дж. 347) здійснюють випалювання вугільних і нафтових просочених заготовок.

Витрата природного газу на:

- печі № 7 - 50-250 м<sup>3</sup>/год;
- печі № 8 (11) - 200-320 м<sup>3</sup>/год;
- печі № 10 - 90 ÷ 250 м<sup>3</sup>/год;
- печі № 12 - 50-130 м<sup>3</sup>/год.

Очищення аспіраційного повітря від забруднюючих речовин, що утворюються при роботі печей випалу, проводиться в смоляних електрофільтрах типу СК-180. Видалення забруднюючих речовин від печей 7, 8 (11), 12 (дж. 326) та 10 (дж. 347) після очистки в електрофільтрах здійснюється через димові труби - 326 та 347.

Очікувані забруднюючі речовини в викидах при роботі випалювальних печей: оксиди азоту (оксид та діоксид азоту) у перерахунку на діоксид азоту; діоксид сірки (діоксид та триоксид) в перерахунку на діоксид сірки; монооксид вуглецю; бензол; стирол; бенз(а)пірен; нафталін; аценафтен; фенол; дибутилфталат; диметилсульфід; вуглецю діоксид.

### ***5.1.2 Цех графітації***

Основним напрямком діяльності цеху графітації є графітування обпалених заготовок різних перетинів, що надходять з цеху випалу.

Кількість оброблюваних заготовок становить - 35 000 т/рік.

До складу цеху входять два відділення: шихтове відділення і пічне відділення. У шихтовому відділенні проводиться виготовлення теплоізоляційної шихти для печей графітації і розсів зворотної шихти для отримання графітованого коксу. Шихта застосовується для набивання подини,

засипки боків і верхів печей графітації. Графітований і сирий горішок коксовий застосовується в печах графітації як пересипний матеріал при завантаженні в піч обпалених заготовок. Печі графітації представляють собою печі опору, де нагрівачем є кернове пересипання (сирий або графітований кокс), що знаходиться між заготовками. При проходженні по керну електричного струму в пересипанні виділяється тепло, яке нагріває заготовки. Під час процесу графітації в печі досягається температура 2500 - 3000 °С.

Фізичний зміст процесу графітації - під дією високих температур відбувається перетворення вуглецевого матеріалу в графіт. В результаті різко змінюються властивості обпалених заготовок: підвищується їх щільність, хімічна стійкість, електро- і теплопровідність. Відведення газоповітряної суміші від печей Ачесона організоване за допомогою витяжних зонтів - джерела № 403-405. Витяжка від печей Кастнера з цеху здійснюється за допомогою витяжних зонтів - № 610, 611; 2-ма дефлекторами - джерела № 612, 613; 30-ма стіновими вентиляторами - джерела № 614 - 643; 8-ма даховими вентиляторами - джерела № 644 - 651.

Очікувані забруднюючі речовини в викидах при графітації випалених заготовок: діоксид сірки (діоксид та триоксид) в перерахунку на діоксид сірки; сірководень; оксид вуглецю; бензол; стирол; бенз(а)пірен; нафталін; аценафтен; фенол; дибутилфталат; речовини у вигляді суспендованих твердих частинок, недиференційованих за складом.

## **5.2. Оцінка ризику діяльності для здоров'я експонованого населення**

Вихідні дані та результати розрахунку наведені у таблицях 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6.

Кліматологічні, метеорологічні коефіцієнти і показники, прийняті для машинного розрахунку розсіювання забруднюючих речовин в атмосфері, зроблений з використанням автоматизованої системи розрахунку забруднення атмосфери «ЕОЛ 2000», рекомендованої до використання Міністерством охорони навколишнього природного середовища, що реалізує «Методику розрахунку

концентрацій в атмосферному повітрі шкідливих речовин, що утримуються у викидах підприємств», ОНД-86, приведені в таблиці 5.1. Інформація надана Державною гідрометеорологічною службою Запорізького обласного центру з гідрометеорології.

Таблиця 5.1. Метеорологічні характеристики і коефіцієнти, що визначають умови розсіювання забруднюючих речовин в атмосфері м. Запоріжжя

Найменування характеристики	Величина
Коефіцієнт А, що залежить від температурної стратифікації атмосфери	200
Середня максимальна температура зовнішнього повітря найбільш холодного місяця року, °С	- 4,2
Середня максимальна температура зовнішнього повітря найбільш жаркого місяця року, °С	+ 33,2
Середньорічна роза вітрів, %	
Півн.	17,2
Півн.-Східн.	14,0
Східн.	11,7
Півден.-Східн.	12,5
Півден.	12,0
Півден.-Зах.	10,4
Зах.	11,2
Півн.-Зах.	11,0
Швидкість вітру (W), повторюваність перевищення якої становить 5%, м/с .	10-11

Характеристика джерел викидів забруднюючих речовин в атмосферне повітря та їх параметри наведені у додатку Г.

### 5.3 Результати етапу ідентифікації небезпеки щодо оцінки токсичності викидів від стаціонарних джерел ПрАТ «Укрграфіт»

Відповідно до представлених ПАТ «Укрграфіт» вихідних даних, встановлено, що до атмосферного повітря від стаціонарних джерел викидів діючого підприємства надходять 25 забруднюючих речовин (табл. 5.2).

Таблиця 5.2. Перелік забруднюючих речовин з джерел викидів ПрАТ «Укрграфіт»

№ п/п	Код	Найменування речовин
1	123	Залізо та його сполуки (у перерахунку на залізо)
2	143	Манган та його сполуки в перерахунку на діоксид мангану
3	183	Ртуть та її сполуки в перерахунку на ртуть
4	184	Свинець та його сполуки в перерахунку на свинець
5	203	Хром та його сполуки в перерахунку на триоксид хрому
6	301	Оксиди азоту (оксид та діоксид) у перерахунку на діоксид азоту
7	303	Аміак
8	330	Діоксид сірки (діоксид та триоксид) в перерахунку на діоксид сірки
9	333	Сірководень
10	337	Оксид вуглецю
11	342	Фтор та його пароподібні та газоподібні сполуки у перерахунку на фтористий водень
12	410	Метан
13	602	Бензол
14	620	Стирол
15	703	Бенз(а)пірен
16	708	Нафталін
17	714	Аценафтен
18	1071	Фенол
19	1215	Дибугилфталат
20	1707	Диметилсульфід
21	2735	Масло мінеральне нафтове
22	2754	Вуглеводні граничні C12-C19
23	2902	Речовини у вигляді суспендованих твердих частинок недиференційованих за складом
24		Азоту (1) оксид [N2O]
25	11811	Діоксид вуглецю

Враховуючи критерії відбору забруднюючих речовин, що викидають в атмосферне повітря стаціонарні джерела діючого підприємства ПАТ «Укрграфіт» після впровадження каталітичних систем на печах, а саме:

- аналізу обсягів (г/с) надходження забруднюючих речовин в атмосферне повітря;
  - оцінки токсичності забруднюючих речовин хімічних речовин, здатних впливати на здоров'я населення;
  - аналізу даних відносно параметрів небезпеки та залежностей „доза-відповідь” (референтні концентрації; фактори канцерогенного потенціалу; чинні вітчизняні нормативи: гранично допустимі концентрації максимально разові та середньодобові (ГДК м.р., ГДК с.д.);
  - оцінки направленості впливу на органи та системи людського організму;
  - чисельності населення, яке зазнає впливу від викидів підприємства,
- було сформовано перелік забруднюючих речовин, необхідних для проведення подальших досліджень з оцінки ризику для здоров'я населення від забруднення повітря викидами стаціонарних джерел діючого підприємства ПАТ «Укрграфіт» (табл. 5.3).

Таблиця 5.3. Загальний перелік викидів забруднюючих речовин по підприємству після реконструкції

№ п/п	Найменування речовин	Код	ГДК м.р., ОБРД, мг/м <sup>3</sup>	Клас небезпеки	Потужність викиду забруднюючих речовин,	
					г/с	т/рік
1	Залізо та його сполуки (у перерахунку на залізо)	123	0,04 (с.д.)	3	0,03062	0,18563
2	Манган та його сполуки в перерахунку на діоксид мангану	143	0,01	2	0,002900	0,013970
3	Ртуть та її сполуки в перерахунку на ртуть	183	0,0003 (с.д.)	1	0,000004	0,00008
4	Свинець та його сполуки в перерахунку на свинець	184	0,001	1	0,000002	0,000013

5	Хром та його сполуки в перерахунку на триоксид хрому	203	0,002	1	0,000003	0,000003
6	Оксиди азоту (оксид та діоксид) у перерахунку на діоксид азоту	301	0,2	3	7,646110	124,31626
7	Аміак	303	0,2	4	4,00E-07	4,00E-06
8	Діоксид сірки (діоксид та триоксид) в перерахунку на діоксид сірки	330	0,5	3	16,7639	302,50543
9	Сірководень	333	0,008	2	0,140820	4,867920
10	Моноксид вуглецю	337	5,0	4	19,91226	1206,1003
11	Фтор та його пароподібні та газоподібні сполуки у перерахунку на фтористий водень	342	0,02	2	0,000600	0,002230
12	Метан	410	50 ОБРД	-	0,058500	0,979230
13	Бензол	602	1,5	2	0,146932	4,53886
14	Стирол	620	0,04	2	0,199898	3,269660
15	Бенз(а)пірен	703	0,1 мкг на 100 м³	1	0,001383	0,010293
16	Нафталін	708	0,003	4	0,235334	9,238560
17	Аценафтен	714	0,07	-	2,802001	53,57626
18	Фенол	1071	0,01	2	0,274862	5,045590
19	Дибутилфталат	1215	0,1	-	0,170112	4,84293
20	Диметилсульфід	1707	0,08	4	0,633460	19,20096
21	Масло мінеральне нафтове	2735	0,05 ОБРД	-	0,00001	0,00018
22	Вуглеводні граничні C12-C19	2754	1,0	4	0,00524	0,05394
23	Речовини у вигляді суспендованих твердих частинок недиференційованих за складом	2902	0,5	3	8,44289	111,11265
24	Азоту (I) оксид [N <sub>2</sub> O]		ГДК відсутнє	-	0,02871	0,38667
25	Діоксид вуглецю	11811	ГДК відсутнє	-	5107,231	98942,758
	Усього:				5164,727	100793,00
	Без врахування парникових газів				57,46784	1849,8609

Згідно діючих «Державних санітарних правил планування та забудови населених пунктів», затверджених Наказом Міністерства охорони здоров'я

України від 19 червня 1996 р. № 173, основне виробництво ПАТ «Укрграфіт» відноситься до хімічних підприємств (підприємства по переробці кам'яного вугілля) з санітарно-захисною зоною 1000 м.

Координати нормативної СЗЗ визначались в автоматичному режим з урахуванням рози вітрів за допомогою програми "ЕОЛ".

Розрахунок розсіювання забруднюючих речовин в атмосфері зроблений з використанням автоматизованої системи розрахунку забруднення атмосфери «ЕОЛ 2000», рекомендованої до використання Міністерством охорони навколишнього природного середовища, що реалізує «Методику розрахунку концентрацій в атмосферному повітрі шкідливих речовин, що втримуються у викидах підприємств», ОНД-86.

Розрахунок розсіювання забруднюючих речовин проводився без урахування фонових концентрацій з метою визначення безпосереднього впливу викидів підприємства на стан повітряного середовища.

Матеріалами «Обґрунтування встановленого розміру санітарно-захисної зони ПАТ «Укрграфіт» розмір встановленої санітарно-захисної зони від крайніх основних джерел викидів становить: 944 м - у північно-східному та західному напрямках, 800 м - у південно-західному напрямку, 520 м - у північно-західному та північному напрямках та нормативна СЗЗ 1000 м - у всіх інших напрямках (висновок державної санітарно-епідеміологічної експертизи від 12.11.2014 р. за № 05.03.02-07/68937).

Для дотримання на встановлюваних межах гігієнічних нормативів вмісту забруднюючих речовин в атмосферному повітрі - встановлені розрахункові контрольні точки № 1 - 11. Контрольні точки характеризують розрахункову якість атмосферного повітря в житловій забудові.

При машинному розрахунку забрудненості атмосфери на картах розсіювання забруднюючих речовин в атмосферному повітрі визначені значення приземних концентрацій на межі найближчої житлової забудови в заданій точці, яка прийнята як рецепторна (табл. 5.4).



Таблиця 5.4. Координати контрольних точок

Точка № 1	X = 13934;	Y= 17232;
Точка № 2	X = 14008;	Y= 17230;
Точка № 3	X= 14112;	Y= 17224;
Точка № 4	X = 14202;	Y= 17174;
Точка № 5	X = 12514;	Y= 15220;
Точка № 6	X = 12020;	Y= 15480;
Точка № 7	X = 12098;	Y= 16430;
Точка № 8	X = 12156;	Y= 16496;
Точка № 9	X = 12478;	Y= 16768;
Точка № 10	X = 12800;	Y= 16906;
Точка № 11	X = 13480;	Y= 16820.

Результати моделювання та розрахунку приведені в додатку Г. Значення усереднених річних концентрацій приведено в табл. 5.5.

Розрахунок розсіювання забруднюючих речовин в атмосфері для метану та вуглеводнів граничних C12-C19 не проводився, так як сума максимальних приземних концентрацій в долях ГДК менше 0,1.

Перелік пріоритетних хімічних речовин, що викидають стаціонарні джерела ПАТ «Укрграфіт» після реконструкції, представлений в табл. 5.6, де обумовлена направленість впливу на ОЗ (органи зору), ІС (імунна система), КС (кісткова система), НС (нервова система), ОД (органи дихання), РС (репродуктивна система), ПО (паренхіматозні органи), ССС (серцево-судинна система), ЦНС (центральна нервова система), КЕ (канцерогенні ефекти), ВВР (вроджені вади розвитку), П (печінка), Н (нирки), НП (носова порожнина), К (кров), ДП (демографічні показники) - підвищення рівня смертності.

Таблиця 5.5. Усереднені річні концентрації забруднень повітря після реконструкції

№ п\п	Код CAS	Назва забруднюючої речовини	Усереднена річна концентрація (Ci), мг/м <sup>3</sup>
1	TSP	Речовини у вигляді суспендованих твердих часток	0,05859362
2	7439-97-6	Ртуть та її сполуки в перерахунку на ртуть	3,712E-10
3	7664-41-7	Аміак	0,00000003
4	7664-39-3	Фтор та його пароподібні та газоподібні сполуки у перерахунку на фтористий водень	0,00001477
5	71-43-2	Бензол	0,00025415
6	100-42-5	Стирол	0,00017315
7	108-95-2	Фенол	0,00046636
8	10102-44-0	Оксиди азоту (оксид та діоксид азоту) в перерахунку на діоксид азоту	0,00330166
9	630-08-0	Монооксид вуглецю	0,01295109
10	7446-09-5	Діоксид сірки (діоксид та триоксид) в перерахунку на діоксид сірки	0,07545244
11	7439-96-5	Манган та його сполуки в перерахунку на діоксид мангану	0,00003778
12	7439-92-1	Свинець та його сполуки в перерахунку на свинець	0,00000015
13	18540-29-9	Хром та його сполуки в перерахунку на триоксид хрому	0,00000101
14	50-32-8	Бенз(а)пірен	0,00000257
15	-	Сірководень	0,00120000
16	-	Метан	-
17	-	Нафталін	0,00171000
18	-	Аценафтен	0,01330000
19	-	Дибутилфталат	0,00100000
20	-	Диметилсульфід	0,00320000
21	-	Вуглеводні граничні C12-C19	-
22	-	Залізо та його сполуки (у перерахунку на залізо)	0,00000100

Таблиця 5.6 Перелік пріоритетних хімічних речовин, що викидають стаціонарні джерела ПрАТ «Укрграфіт»

№	CAS	Код	Назва речовини	RfC, мг/м <sup>3</sup>	SFi, (мг/кг- доба) <sup>-1</sup>	ГДКм.р., мг/м <sup>3</sup>	ГДКс.д., мг/м <sup>3</sup>	Вплив на органи та системи
1	TSP	2902	Речовини у вигляді суспендованих твердих часток	0,1	-	0,5	0,15	ОД
2	10102-44-0	301	Оксиди азоту (оксид та діоксид азоту) у перерахунку на діоксид азоту	0,04	-	0,2	-	ОД
3	630-08-0	337	Монооксид вуглецю	5,0	-	5,0	3,0	ЦНС, ССС
4	7446-09-5	330	Діоксид сірки (діоксид та триоксид) в перерахунку на діоксид сірки	0,08	-	0,5	0,05	ОД
5	7439-96-5	143	Манган та його сполуки в перерахунку на діоксид мангану	0,00005	-	0,01	-	ЦНС
6	7439-92-1	184	Свинець та його сполуки в перерахунку на свинець	0,00015	0,042	0,001	-	ЦНС, ССС, К, ВВР
7	18540-29-9	203	Хром та його сполуки в перерахунку на триоксид хрому	0,0001	42	0,002	-	ОД
8	50-32-8	703	Бенз(а)пірен	-	3,1	-	0,00001	-
9	7439-97-6	183	Ртуть та її сполуки в перерахунку на ртуть	0,003	-	-	0,0003	ЦНС
10	7664-41-7	303	Аміак	0,1	-	0,2	-	ОД
11	7664-39-3	342	Фтор та його пароподібні та газоподібні сполуки у перерахунку на фтористий водень	0,03	-	0,02	-	КС, ОД
12	71-43-2	602	Бензол	0,06	0,027	1,5	-	ВВР, К, ЦНС
13	100-42-5	620	Стирол	1,0	-	0,04	-	ЦНС
14	108-95-2	1071	Фенол	0,006	-	0,01	-	ССС, Н, ЦНС, П
15		333	Сірководень	-	-	0,008	-	-

16		410	Метан	-	-	50 ОБРД	-	-
17		708	Нафталін	-	-	0,003	-	-
18		714	Аценафтен	-	-	0,07	-	-
19		1215	Дибутилфталат	-	-	0,1	-	-
20		1707	Диметилсульфід	-	-	0,08	-	-
21		2735	Масло мінеральне нафтове	-	-	0,05 ОБРД	-	-
22		2754	Вуглеводні граничні C12-C19	-	-	1,0	-	-
23		123	Залізо та його сполуки (у перерахунку на залізо)	-	-	-	0,04	-

На основі розрахованих рівнів експозиції були встановлені характеристики ризику від забруднення атмосферного повітря, обумовленого викидами діючого підприємства ПрАТ «Укрграфіт», які включали розрахунки індексів небезпеки для окремих речовин HQ (неканцерогенні ризики) та при комбінованій дії ПІ (табл. 5.7) та розрахунки канцерогенних індивідуальних ризиків ICR та за комбінованою дією CR<sub>a</sub> (табл. 5.8).

Оцінка неканцерогенних ризиків проводилася на основі розрахунку індексів небезпеки HQ, які є співвідношенням між величинами експозиції і безпечним (референтним) рівнем дії.

Оцінка довгострокових впливів на рівні усередненої річної концентрації на здоров'я людини досліджуваних речовин, що дозволять оцінити хронічний інгаляційний вплив виникнення негативних ефектів у здоров'я експонованого населення протягом життя для оцінки та характеристики мультистадійного ризику, показали, що індекси небезпеки HQ не перевищують норму.

Таблиця 5.7. Ризики розвитку неканцерогенних ефектів

Межа житлової забудови	Референтна (безпечна) концентрація (RfCi), мг/м³	Усереднена річна концентрація (Ci), мг/м³	Критичні органи/ системи	Коефіцієнт небезпеки (HQ)	Критерії неканцерогенного ризику	
Зважені речовини						
TSP	0,1	0,05859362	ОД	0,5859362	<1	Ризик виникнення шкідливих ефектів вкрай малий
Ртуть та її сполуки в перерахунку на ртуть						
7439-97-6	0,003	3,712E-10	ЦНС	1,24E-7	<1	Ризик виникнення шкідливих ефектів вкрай малий
Аміак						
7664-41-7	0,1	0,00000003	ОД	3,00E-7	<1	Ризик виникнення шкідливих ефектів вкрай малий
Фтор та його пароподібні та газоподібні сполуки у перерахунку на фтористий водень						
7664-39-3	0,03	0,00001477	КС, ОД	0,00049233	<1	Ризик виникнення шкідливих ефектів вкрай малий
Стирол						
100-42-5	1,0	0,00017315	ЦНС	0,00017315	<1	Ризик виникнення шкідливих ефектів вкрай малий
Фенол						
108-95-2	0,006	0,00046636	ССС, П, Н, ЦНС	0,07772667	<1	Ризик виникнення шкідливих ефектів вкрай малий
Оксиди азоту (оксид та діоксид азоту) у перерахунку на діоксид азоту						
10102-44-0	0,04	0,00330166	ОД	0,0825415	<1	Ризик виникнення шкідливих ефектів вкрай малий
Монооксид вуглецю						
630-08-0	3,0	0,01295109	ЦНС, СССР, К	0,00431703	<1	Ризик виникнення шкідливих ефектів вкрай малий

Сірки діоксид (діоксид та триоксид) в перерахунку на діоксид сірки						
7446-09-5	0,08	0,07545244	ОД	0,9431555	<1	Ризик виникнення шкідливих ефектів вкрай малий
Манган та його сполуки в перерахунку на діоксид мангану						
7439-96-5	0,00005	0,00003778	ЦНС	0,7556	<1	Ризик виникнення шкідливих ефектів вкрай малий
Сірководень						
-	0,008	0,00120000	-	0,15	<1	Ризик виникнення шкідливих ефектів вкрай малий
Нафталін						
-	0,003	0,00171000	-	0,57	<1	Ризик виникнення шкідливих ефектів вкрай малий
Аценафтен						
-	0,07	0,01330000	-	0,19	<1	Ризик виникнення шкідливих ефектів вкрай малий
Дибутилфталат						
-	0,1	0,00100000	-	0,01	<1	Ризик виникнення шкідливих ефектів вкрай малий
Диметилсульфід						
-	0,08	0,00320000	-	0,04	<1	Ризик виникнення шкідливих ефектів вкрай малий
Залізо та його сполуки ( у перерахунку на залізо)						
-	0,04	0,00000100	-	0,000025	<1	Ризик виникнення шкідливих ефектів вкрай малий

Таблиця 5.8. Ризики розвитку канцерогенних ефектів

Межа житлової забудови	Канцерогенний ризик ЗР SF, мг/(кг·доба)	Одиночний канцерогенний ризик ЗР UR, мг/м <sup>3</sup>	Усереднена річна концентрація Сі, мг/м <sup>3</sup>	Критичні органи/системи	Ризик розвитку індивідуальних ефектів ICR	Рівень ризику
Бензапірен						
50-32-8	3,1	0,002214	0,00000257	-	5,69E-9	прийнятний
Бензол						
71-43-2	0,027	1,93E-5	0,00025415	ВВР, К, ЦНС	4,91E-9	прийнятний
Свинець та його сполуки в перерахунку на свинець						
7439-92-1	0,042	3,0E-5	0,00000015	ЦНС, ВВР, К	4,50E-12	прийнятний
Хром та його сполуки в перерахунку на триоксид хрому						
18540-29-9	42	0,03	0,00000101	ОД	3,03E-8	прийнятний

Проведені розрахунки індексів небезпеки гострих та хронічних інгаляційних впливів, що обумовлені викидами від діючого підприємства ПрАТ «Укрграфіт» після впровадження каталітичного очищення показали, що індекси небезпеки HQ при впливі речовин у вигляді суспендованих твердих частинок, недиференційованих за складом, ртуті та сполук в перерахунку на ртуть, аміаку, фтору та його пароподібних та газоподібних сполук у перерахунку на фтористий водень, стиролу, фенолу, оксидів азоту (оксид та діоксид) у перерахунку на діоксид азоту, монооксиду вуглецю, діоксиду сірки (діоксид та триоксид) у перерахунку на діоксид сірки, мангану та його сполук в перерахунку на діоксид мангану, сірководню, нафталіну, аценафтену, дибутилфталату, диметилсульфіду, заліза та його сполук (у перерахунку на залізо), вуглеводнів граничних C12-C19 та масла мінерального нафтового в

атмосферному повітрі можна вважати допустимим, існування виникнення ризику шкідливих ефектів вкрай малий.

При аналізі рівнів забруднення атмосферного повітря хімічними канцерогенами, які викидаються в атмосферне повітря джерелами підприємства ПрАТ «Укрграфіт» після реконструкції, а саме: бенз(а)пірен, бензол, свинець та його сполуки в перерахунку на свинець, хром та його сполуки в перерахунку на триоксид хрому, було встановлено, що величини індивідуального канцерогенного ризику ICR протягом всього перебування людини на території найближчої житлової забудови дорівнює для:

- бенз(а)пірен  $ICR = 5,69 \cdot 10^{-9}$ ;
- бензол  $ICR = 4,91 \cdot 10^{-9}$ ;
- свинець та його сполуки в перерахунку на свинець  $ICR = 4,50 \cdot 10^{-12}$ ;
- хром та його сполуки в перерахунку на триоксид хрому  $ICR = 3,03 \cdot 10^{-8}$ .

Подібні ризики не потребують додаткових заходів щодо їх зниження.

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5

Аналізуючи вищевикладене, необхідно зазначити, що оцінка викидів ПАТ «Укрграфіт», з урахуванням їх токсичності, яка використовується у методології оцінки ризику для здоров'я населення, дозволяє визначити екологічну ситуацію, надати достатньо обгрунтовану, об'єктивну оцінку шкідливості викидів в атмосферу, виробити раціональний, науково-обгрунтований підхід до пом'якшення впливу викидів на здоров'я населення щодо першочерговості та нагальності виконання природоохоронних завдань, що стоять перед підприємством та місцевою владою міста.



## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі виконано комплексні дослідження з метою створення екологічно безпечної технології переробки рідких залізо-, мідь-сульфатвмісних і хроматвмісних відходів металургійного та металообробного виробництва феритним методом з подальшим використанням твердих відходів водоочищення для каталітичного знешкодження небезпечних викидів монооксиду вуглецю та отримано наступні результати:

1. В результаті роздільного і сумісного іонообмінного вилучення іонів заліза й міді з кислих розчинів травлення та міднення гальванічного виробництва доведено доцільність застосування іонного обміну для концентрування рідких залізо- та мідь-сульфатвмісних відходів як початкового етапу комплексної «зеленої» технології переробки гальваностоків з одержанням багатофункціональних феритних матеріалів промислового використання;

2. На прикладі електролізу кислих залізосульфатвмісних відходів в дво- та трикамерних електролізерах з аніонообмінними мембранами МА-41 визначено вплив концентрації іонів заліза, кислотності, сили струму, виду аноду на ефективне концентрування сульфатної кислоти до досягнення 18,3 %-концентрації, яка є цілком придатною для застосування як товарного продукту для оберненого використання в ваннах травлення гальванічного виробництва; доведено, що застосування отриманих в результаті електродіалізного розділення і додаткового окиснення концентрованих розчинів сульфату заліза (III) ( $20 \text{ г/дм}^3$ ) окрім знешкодження гальванічних стоків феритним методом мають екологічну доцільність для використання в якості товарного продукту – коагулянту як беззаперечну перевагу ефективної утилізації рідких відходів металургії;

3. В результаті різнобічного аналізу отриманого з концентрованих залізосульфатвмісних розчинів феритним методом твердого осаду магнетиту, фериту марганцю та хрому гарантовано одержання часточок кристалічної структури розмірами часток 2–20 мкм, що надає можливості використання феритного матеріалу для вискоефективного магнітосорбційного вилучення

іонів важких металів, каталітичного знешкодження токсичного монооксиду вуглецю або безпечного захоронення в напрямку поліпшення екологічної безпеки галузі машинобудування;

4. Розроблено новітні марганець-феритні каталізатори на доступному Са-клиноптилолітовому носії, отримані з ферату калію, сульфату марганцю та залізу сульфатвмісних відходів, що забезпечують найвищий ступінь конверсії монооксиду вуглецю; використовуючи модель реактора ідеального витіснення з нерухомим шаром каталізатора для розрахунку параметрів течії газової суміші через реактор, завантажений феритним каталізатором на цеолітовому носії, створено 3D-модель розташування каталітичних реакторів у промисловому обладнанні;

5. Отримано каталітичні системи на керамоволокнистому носії багаторазового використання з нанесеними шляхом просочування феритними матеріалами, що включають магнетит, ферит міді, ферит хрому, для окиснення монооксиду вуглецю з застосуванням рідких відходів травлення, міднення та хромування гальванічного виробництва, впровадження яких відповідає актуальним тенденціям розвитку економіки замкненого циклу в Україні;

6. Показано, що з врахуванням впровадження каталітичного очищення монооксиду вуглецю (через його комбіновану та комплексну дію) на печах випалу та графітування при розрахунку індексів небезпеки гострих та хронічних інгаляційних впливів, що обумовлені викидами підприємства ПрАТ «Укрграфіт», виникнення неканцерогенного та канцерогенного шкідливих ефектів вкрай мале та не потребує додаткових заходів щодо їх зниження.

## ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Dovholap S. Block catalytic system for neutralization of carbon monoxide based on aerated concrete / O. Ivanenko, V. Radovenchyk, A. Karvatskii, I. Mikulionok, S. Plashykhin, T. Overchenko, Y. Nosachova, S. Dovholap // Вісник НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського». Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». – 2021. – № 4 (20). – С. 39–49. DOI: 10.20535/2617-9741.4.2021.248942
2. Dovholap S. Innovative technologies of flue gas neutralization in carbon graphite producing units / O.I. Ivanenko, MD. Gomelya, Y. M. Panov, G.G. Trokhymenko, S.V. Plashykhin, T.A. Overchenko, T.V. Krysenko, S.D. Dovholap // Збірник наукових праць НУК. – 2021. – № 4 (487). – С. 82–91. [https://doi.org/10.15589/znp2021.4\(487\).13](https://doi.org/10.15589/znp2021.4(487).13) ISSN 2311–3405
3. Dovholap S. The development of carbon monoxide oxidation reactor for multi-chamber furnaces for baking electrode blanks / O. Ivanenko, A. Trypolskyi, O. Khokhotva, I. Mikulionok, A. Karvatskii, V. Radovenchyk, S. Plashykhin, T. Overchenko, S. Dovholap, P. Strizhak // EUREKA: Physics and Engineering. – 2023. – № 1. – P. 13–23. <https://doi.org/10.21303/2461-4262.2023.002747>
4. Довголап С.Д. Застосування феритного методу для знешкодження токсичних газових відходів / Іваненко О.І., Довголап С.Д. // Екологічні науки. – 2023. – № 2(47). – С. 228–231. <https://doi.org/10.32846/2306-9716/2023.eco.2-47.37>
5. Довголап С. Застосування синтетичного магнетиту, отриманого з залізусульфатвмісних розчинів, як сорбенту для видалення хроматів із стічних вод / С. Довголап, В. Радовенчик, О. Отрох, О. Іваненко, Т. Оверченко // Вісник Хмельницького національного університету. – 2023. – №6 (329). – С.111–117. DOI 10.31891/2307-5732-2023-329-6-111-117 ISSN 2307-5732
6. Довголап С. Зміна дисперсності частинок синтетичного магнетиту від умов осадження з залізусульфатвмісних розчинів / С. Довголап, В. Радовенчик, О. Отрох, О. Іваненко, Т. Оверченко // Проблеми водопостачання,

водовідведення та гідравліки. – 2023. – № 45. – С. 15–23.  
<https://doi.org/10.32347/2524-0021.2023.45.15-23>

7. Dovholap S. Devising a comprehensive technology for treating industrial iron sulfate-containing effluents of galvanic production / S. Dovholap, N. Gomelya, O. Ivanenko, S. Frolenkova, T. Shabliy // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2023. – № 6/10(126). – P. 17–26. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2023.291383>

8. Довголап С. Д. Отримання ферратів лужних металів та їх використання у процесах водопідготовки та водоочищення / О. І. Іваненко, Т.О. Шаблій, Т.А. Оверченко, А.О. Гаркушина, С. Д. Довголап // *Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»*. Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». – 2018. – № 1(17). – С. 78–85. <https://doi.org/10.20535/2306-1626.1.2018.143387>

9. Довголап С.Д. Використання хром-феритного каталізатора для очищення димових газів металургійного виробництва / С.Д. Довголап, О.І. Іваненко // *Матеріали XXII Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство»* (18 червня 2021 р., Київ). – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. – С. 161–163.

10. Ярошевич О., Осійський Е., Скоблей М. Визначення основних антропогенних навантажень та їхній вплив на стан поверхневих вод (методичні рекомендації). Київ, 2018. 58 с.

11. Крамаренко Л. В. Спецкурс по очищенню природних вод / Л. В. Крамаренко; Хар. нац. акад. міськ. госп-ва. – Х.: ХНАМГ, 2010. 122с.

12. Мальований М. С. Очищення стічних вод природними дисперсними сорбентами: монографія / М. С. Мальований, І. М. Петрушка; М-во освіти і науки, молоді та спорту України, Нац. ун-т «Львів. політехніка». – Львів : Вид-во Львів. політехніки, 2012. – 180 с.: іл. Бібліогр.: с. 160 -174 (171). ISBN 978-617-607-306-2

13. Айрапетян Т. С. Очистка побутових стічних вод. Споруди та обладнання водовідведення / Т. С. Айрапетян; Харк. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. Х.: ХНУМГ, 2014. 33 с.
14. Джигирей В.С. Основи екології та охорона навколишнього середовища / В.С. Джигирей. - 5-те вид., виправл. і допов. - К. : Т-во "Знання", КОО, 2007. 422 с.
15. Iron oxide red wastewater treatment and recycling of iron-containing sludge / Z. Chen et al. *Journal of Cleaner Production*. 2015. Vol. 87. P. 558–566. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.10.057> (date of access: 09.02.2024).
16. Su C., Ludwig R. D. Treatment of Hexavalent Chromium in Chromite Ore Processing Solid Waste Using a Mixed Reductant Solution of Ferrous Sulfate and Sodium Dithionite. *Environmental Science & Technology*. 2005. Vol. 39, no. 16. P. 6208–6216. URL: <https://doi.org/10.1021/es050185f> (date of access: 09.02.2024).
17. Іванченко Л.В. Технологія соди та лугів / Л.В. Іванченко, В.Я. Кожухар, В.В. Брем, І.В. Шаповал. Одеса: ОП, 2021. 119 с
18. Porozhnyuk L. A., Lupandina N. S., Porozhnyuk E. V. Reagent precipitation of copper ions from wastewater of machine-building factories. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018. Vol. 327. P. 042085. URL: <https://doi.org/10.1088/1757-899x/327/4/042085> (date of access: 09.02.2024).
19. Albrecht, T. W. J., Addai-Mensah, J., & Fornasiero, D. (2011). Effect of pH, concentration and temperature on copper and zinc hydroxide formation/precipitation in solution. In *Chemeca 2011: Engineering a Better World*: Sydney Hilton Hotel, NSW, Australia, 18-21 September 2011. Engineers Australia. <https://search.informit.org/doi/10.3316/informit.177133266985459>
20. Efficient removal of copper from wastewater by using mechanically activated calcium carbonate / H. Hu et al. *Journal of Environmental Management*. 2017. Vol. 203. P. 1–7. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.07.066> (date of access: 09.02.2024).

21. Гомеля М., Трус І., Глушко О. Очистка води від іонів міді під час використання магнетиту. Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: технічні науки. 2019. Т. 30 (69) Ч. 2. С. 92–97.
22. Treatment of industrial wastewater Water treatment from heavy metal ions / N.P. Shapkin; applicant and patent holder Federal State Budgetary Educational Institution higher professional education institution "Far East State Technical Fishery University". Technical Fishery University" Pat. 2525902 RF, MPC C02F1/62.- No. 2013111556/05; application. 14.03.2013; published 20.08.2014, Bulletin No. 23.
23. Ivanenko O. Integrated use of magnetite in environmental protection measures / O. Ivanenko, V. Radovenchyk, T. Overchenko, I. Radovenchyk // ScienceRise. – 2020. – № 5. – P. 57 – 65. doi: <http://doi.org/10.21303/2313-8416.2020.001462>.
24. Очищення промислових сульфатумісних стоків від іонів заліза магнітосорбційним методом / С. Довголап, В. Радовенчик, О. Отрох, О. Іваненко, Т. Оверченко // Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського. – 2023. – № 5/(142) . – С. 27-34. <https://doi.org/10.32782/1995-0519.2023.5.3>
25. Liu, W., et al. Combined Production of Synthetic Rutile in the Sulfate  $\text{TiO}_2$  process. Journal of Alloys and Compounds, vol. 705, 2017, pp. 572–580, DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.02.195.
26. Baba, A.A., et al. “Mineralogical Characterization and Leaching Behavior of Nigerian Ilmenite Ore.” Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition), vol. 23, no. 9, The Nonferrous Metals Society of China, 2013, pp. 2743–2750, DOI:10.1016/S1003-6326(13)62792-2
27. Krause A., Borkowska A. O utlenianiu  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  tlenem powietrza w zaleznosci od stezenia jonow  $\text{H}^+$  i  $\text{OH}^-$  // Roczniki Chemii. - 1955. - 29, №5. - С.999 - 1004.
28. Елементи VIIIВ групи Періодичної системи. Кафедра хімії – Факультет природничих наук. URL: <https://kc.pnu.edu.ua/wp->

content/uploads/sites/11/2021/02/Inorganic-chemistry-L15.pdf (дата звернення: 03.01.2024).

29. Khatri N., Tyagi S., Rawtani D. Recent strategies for the removal of iron from water: A review // *Journal of Water Process Engineering*. 2017. 19. P. 291–304.

30. Гомеля М. Д., Твердохліб М. М., Мігранова В. О. Застосування магнетиту для прискорення процесу окиснення заліза / *Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»*. Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». 2020. № 4 (19) с. 57-63.

31. Затовський І.В., Кочетов Г.М, Самченко Д.М., Тугай А.М. Очистка стічних вод, які містять нікель, феритизацією: вплив електромагнітної обробки // *Комунальне господарство міст*, 2014, випуск 114 – с. 114-117.

32. Кочетов Г. М., Олександренко О. П. Удосконалення очищення відпрацьованих електролітів хромування методом феритизації // *Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки*, 2016. Вип. 27. с. 210-207.

33. Kochetov G., Prikhna T., Kovalcheuk O., Samchenko D. Research of the treatment of depleted Nickel-plating electrolytes by the ferritization method // *East-European journal of enterprise technologies*, 2018, 6 (93). 52-60.

34. Очистка промстоків від важких металів. Envitec. URL: <https://envitec.com.ua/services-and-solutions/ochischennya-promislovikh-ta-pobutovikh-stichnikh-vod/ochistka-promstokiv-vid-vazhkikh-metaliv> (дата звернення: 01.01.2024).

35. Айрапетян Т. С. Технологія очистки стічних вод / Т. С. Айрапетян; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2021. 35 с.

36. Айрапетян Т. С. Технологія очистки промислових стічних вод – Гідротехніка (Водні ресурси), фахове спрямування «Раціональне використання і охорона водних ресурсів» / Т. С. Айрапетян ; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків: ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2017. 19 с.

37. Гивлюд А. М. Знешкодження забруднень стічних вод молокопереробних комплексів сорбційними методами : автореф. Дисертація. Львів, 2016. 147 с.

38. "Технології захисту водного середовища" для спеціальностей 101"Екологія", 183 «Технології захисту навколишнього середовища» всіх форм навчання / Полтава: НУ «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», Миколаїв: Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова. 2022. – 306 с

39. A critical review on latest innovations and future challenges of electrochemical technology for the abatement of organics in water / C. A. Martínez-Huitle et al. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2023. P. 122430. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122430> (date of access: 09.02.2024).

40. Research into ion exchange softening of highly mineralized waters / Gomelya M., Hrabitchenko V., Trokhymenko A., Shablii T. // *Easten-Europen journal of Enterprise Technologies*. 2016. № 4/10(82). P. 4–9. DOI: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.75338>

41. Application of Electrodialysis in Waste Water Treatment and Impact of Fouling on Process Performance / Akhter M., Habib G., Qamar S. // *Journal of Membrane. Science&Technology*. 2018. № 8(2). P. 1–8. DOI: 10.4172/2155-9589.1000182 URL: <https://www.walshmedicalmedia.com/open-access/application-of-electrodialysis-in-waste-water-treatment-and-impact-of-fouling-on-process-performance-2155-9589-1000182.pdf> (date of access: 15.01.2024).

42. Gomelya, M., Kryzhanovska, Y., Shablii, T., Levytska, O. (2020). Utilization of Sodium Chloride Solutions to Obtain Ferrous Chlorides. *Journal of Ecological Engineering*, 21(8), 177–184. <https://doi.org/10.12911/22998993/126966> Application of Electrodialysis in

43. New Approaches to Comprehensive Electrochemical Processing of Sulfate-Chloride High-Mineralized Wastewater Treatment Residues / Shablii T., Ivanenko O., Plashykhin S., Pavliuk N., Safiants A., Sidorov D. // *Architecture, Civil*



Engineering, Environment. 2023. № 16(3). P. 171–180. URL: <https://doi.org/10.2478/acee-2023-0044> (date of access: 04.01.2024).

44. Utilization of Sodium Chloride Solutions to Obtain Ferrous Chlorides / Gomelya M., Kryzhanovska Y., Shabliy T., Levytska O. // Journal of Ecological Engineering. 2020. № 21(8). P. 177–184. URL: <https://doi.org/10.12911/22998993/126966v> (date of access: 01.12.2023).

45. Застосування феритних матеріалів в процесах очищення води: монографія / Радовенчик В. М., Іваненко О. І., Радовенчик Я. В., Крисенко Т. В. // Біла Церква: Видавництво О. В. Пшонківський. 2020. 215 с. URL: [https://eco-paper.kpi.ua/CONTENT/literatyra/ferity\\_mono.pdf](https://eco-paper.kpi.ua/CONTENT/literatyra/ferity_mono.pdf) (дата звернення: 01.01.2024).

46. Neutralization of carbon monoxide by magnetite-based catalysts / Ivanenko O., Radovenchyk V., Radovenchyk I. // Technology Audit and Production Reserves. 2020. № 5/3(55). P. 24–28.

47. Використання модифікованих і композиційних феритних сорбентів для селективного вилучення  $\text{Cu}^{2+}$  / Хохотва О., Бутченко Л., Гомеля М. // Технічні науки та технології. 2018. № 1. С. 264–272. URL: <http://tst.stu.cn.ua/article/view/134785> (дата звернення: 03.01.2024).

48. Development of technology of industrial wastes treatment products disposal by ferritization in the matrix of alkali-activated cements / Kochetov G., Samchenko D., Kolodko A., Kovalchuk O., Pasko A. // Technology Audit and Production Reserves. 2018. № 6/3(44). P. 31–35.

49. Енергоощадна технологія переробки відпрацьованих травильних розчинів з одержанням феромагнітних сполук / Самченко Д., Кочетов Г., Васильєв О., Дереча Д., Скирта Ю., Ластівка О. // Екологічна безпека та природокористування. 2022. № 43(3). С. 22–34. URL: <https://doi.org/10.32347/2411-4049.2022.3.22-34> (дата звернення: 15.12.2023).

50. Дослідження кінетики процесу вилучення іонів цинку зі стічних вод феритизацією / Ємчура Б., Кочетов Г., Самченко Д., Пахомов Д., Пузанов А. //

Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. 2023. № 42. Р. 13–18.  
URL: <http://wateruse.org.ua/article/view/277580> (дата звернення: 13.12.2023).

51. Research of the treatment of depleted Nickel-plating electrolytes by the ferritization method / Kochetov G., Prikhna T., Kovalcheuk O., Samchenko D. // East-European jornal of enterprise technologies. 2018. № 93. Р. 54–59. URL: <https://journals.uran.ua/eejet/article/view/133797> (date of access: 09.12.2023).

52. Xu Feina. Electrodialysis with ion exchange membranes in organic media / Xu Feina, Innocent Christophe, Pourelly Gerald // Separ. and Purif. Technol. – 2005. – 43, №1. – Р. 17-24.

53. Suchano Izuru, Hayashi Saburo “Removal of heavy metals from wastewater by ferrites”, RRM, 1976, 7, No.2, P. 61-72.

54. Який метод очищення стічних вод необхідно застосовувати на підприємстві? | Журнал ECOBUSINESS. Журнал ECOBUSINESS. Екологія підприємства | [ecolog-ua.com](http://ecolog-ua.com). URL: <https://ecolog-ua.com/news/yakyy-metod-ochyshchennya-stichnyh-vod-neobhidno-zastosovuvaty-na-pidpryyemstvi> (дата звернення: 09.02.2024).

55. Сорбційні технології | Блог Ecosoft. ➤ Фільтри для води • Купити фільтр для очистки води ECOSOFT. URL: <https://ecosoft.ua/ua/blog/sorbtsionnye-tekhnologii/> (дата звернення: 09.02.2024).

56. Левицька І.М., Степова К.В., Мовчан І.О. Природні мінерали – сорбенти важких металів. «хімічна технологія: наука та виробництво» : І Всеукр. науково-техн. конф., м. Шостка, 7 листоп. 2024 р. С. 49–59.

57. "Технології захисту водного середовища" для спеціальностей 101"Екологія", 183 «Технології захисту навколишнього середовища» всіх форм навчання / Полтава: НУ «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», Миколаїв: Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова. 2022. – 306 с

58. Василенко І.А., Скиба М.І., Півоваров О.А., Воробйова В.І. Теоретичні основи охорони навколишнього середовища / Дніпро: Акцент ПП, 2017. – 78-90 с
59. Podol'skaya Z. V., Buzaeva M. V., Klimov E. S. Adsorption of heavy metal ions on galvanic sludges and disposal of the sludges in soil. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2011. Vol. 84, no. 1. P. 40–43. URL: <https://doi.org/10.1134/s107042721101006x> (date of access: 09.02.2024).
60. Helesh, A., Mudrynets, P., Kalymon, Y., Kindzera, D., & Hnativ, V. (2023). Establishment of technologically feasible modes of electrocoagulation purification of wastewater from nickel ions. *Technology Audit and Production Reserves*, 2(3(70), 25–30. <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2023.278006>
61. Хохотва, А. П., & Аветисян, Ю. И. (2015). Синтез композиційного сорбенту для видалення іонів важких металів із стічних вод. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4(10(76), 4–8. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.46497>
62. Roza AubakirovaRoza AubakirovaGulzhan DaumovaGulzhan DaumovaNatalya SerayaNatalya SerayaIrina Afanasenkova. Sorption Extraction of Heavy Metal Ions from Wastewater by Natural and Synthetic Sorbents. *Chemical Engineering Transactions*. 2020. P. 81.
63. Al-Enezi G., Hamoda M. F., Fawzi N. Ion Exchange Extraction of Heavy Metals from Wastewater Sludges. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 2004. Vol. 39, no. 2. P. 455–464. URL: <https://doi.org/10.1081/ese-120027536> (date of access: 09.02.2024).
64. Kovtun D., Dushkin S. (2023). Analysis of existing methods for improving the physical and chemical conditions of the ion exchange process in water treatment. *Technogenic and ecological safety*, 14(2/2023), 92–97. doi: 10.52363/2522-1892.2023.2.9
65. Іонний обмін та іонообмінна хроматографія / В. О. Мінаєва. – Черкаси: Вид. від. ЧНУ імені Богдана Хмельницького, 2013. – 128 с

66. URL: [http://enresurs.com/mat\\_keram.html](http://enresurs.com/mat_keram.html) (дата звернення: 09.01.2024).
67. Чуб І. М. Водопідготовка в системах теплогазопостачання і вентиляції : /І. М. Чуб, В. О. Ткачов ; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. –Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2022. – 115 с
68. Назаренко О.С. Вивчення процесу регенерації відпрацьованого катіоніту з установки пом'якшення води у виробництві бензену на РКХЗ «Заря». Вісник східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. 2015. № 7(224). С. 32–26.
69. Ion Exchange & Water Demineralization Handbook | Veolia. Industrial Water & Process Treatment Technologies & Solutions | Veolia. URL: <https://www.watertechnologies.com/handbook/chapter-08-ion-exchange> (date of access: 09.02.2024).
70. Теоретичні основи технологій захисту навколишнього середовища: / Одеськ. держ. екол. ун-т. Одеса: ТЕС, 2018. 94 с.
71. Ion-exchange filtration units for water from dissolved impurities. "Jurbi WaterTech" is a manufacturer of chemicals for water treatment and installations for water treatment and purification. URL: <https://jwtech.ru/product/ustanovki-vodopodgotovki-i-ochistki-vody/ustanovki-filtratsii-i-ionnogo-obmena/ustanovki-ionoobmennoy-filtratsii-serii-i/#features> (date of access: 09.02.2024).
72. Викиди забруднюючих речовин і парникових газів у атмосферне повітря від стаціонарних джерел забруднення, 2021. URL: [https://ukrstat.gov.ua/operativ/operativ2018/ns/vzap/arch\\_vzrap\\_u.htm](https://ukrstat.gov.ua/operativ/operativ2018/ns/vzap/arch_vzrap_u.htm) (дата звернення: 5.01.2024).
73. Екологічний паспорт Запорізької області за 2020 р. Офіційний портал Запорізької обласної державної адміністрації, 2020. 173 с. URL: <https://www.zoda.gov.ua/article/2557/ekologichniy-pasport-zaporizkoji-oblasti-za-2020-rik.html> (дата звернення: 25.01.2024).

74. Royer S., Duprez D. Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides. *ChemCatChem*, 2011, № 3, P. 24-65. URL: <https://doi.org/10.1002/cctc.201000378> (date of access: 07.01.2024).
75. Patel D. M., Kodgire P., Dwivedi A. H. Low temperature oxidation of carbon monoxide for heat recuperation: A green approach for energy production and a catalytic review. *Journal of Cleaner Production*, 2020, № 245, 118838. URL: <http://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118838> (date of access: 04.01.2024).
76. Zulkernain, N.H., Basant, N., Ng, C.C. et al. Recovery of precious metals from e-wastes through conventional and phytoremediation treatment methods: a review and prediction. *J Mater Cycles Waste Manag* **25**, 2726–2752 (2023). <https://doi.org/10.1007/s10163-023-01717-5>
77. Dhivya Bharathi S., Rajan Babu D. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of Manganese ferrite nanoparticles. *Materials Science and Engineering: B*. 2024. Vol. 300. 117051. URL: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.117051> (date of access: 14.12.2023).
78. Khushnuma Asghar, Mohd Qasim, Dibakar Das. Preparation and characterization of mesoporous magnetic MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@mSiO<sub>2</sub> nanocomposite for drug delivery application. *Materials Today: Proceedings*. 2020. Vol. 26(1). P. 87-93. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.05.380> (date of access: 06.01.2024).
79. Прокопенко В.А., Лавриненко Е.Н., Мамуня С.В., Буданкова С.Н. Влияние значений рН среды на формирование структур в системе FeO-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>. *Наноструктурное материаловедение*. 2008. № 1. С. 59-72. Довкілля для Європи: 5-а Пан-Європейська конференція Міністрів / UNDP. Київ, 2004. С. 56 - 61.
80. Chandunika R. Kalaiselvan, Suvra S. Laha, Sandeep B. Somvanshi, Tanveer A. Tabish, Nanasaheb D. Thorat, Niroj Kumar Sahu. Manganese ferrite (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) Nanostructures For Cancer Theranostics. *Coordination Chemistry Reviews*. 2022. Vol. 473. 214809. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214809> (date of access: 18.01.2024).

81. Горбик П.П., Дубровін І.В., Абрамов М.В. Синтез, структура і магнітні характеристики однодоменних наночастинок твердих розчинів ((Fe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Поверхность. 2015. № 7(22). С. 186–195.
82. Neda Akhlaghi, Ghasem Najafpour-Darzi. Manganese ferrite (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) Nanoparticles: From synthesis to application -A review. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2021. Vol. 103, P. 292-304, Harshal B. Desai, Laxmi J. Hathiya, Hiren H. Joshi, Ashish R. Tanna. Synthesis and Characterization of Photocatalytic MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles. Materials Today: Proceedings. 2020. Vol. 21(4). P. 1905-1910. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.248>. (date of access: 13.01.2024).
83. Lou J.C., Chang C.K. 2006. Catalytic oxidation of CO over a catalyst produced in the ferrite process. Environmental Engineering Science, 23(6), P. 1024–1032.
84. Ivanenko O. Development of a Catalyst for Flue Gas Purification from Carbon Monoxide of Multi-Chamber Furnaces for Baking Electrode Blanks / O. Ivanenko, A. Trypolskyi, N. Gomelya, A. Karvatskii, A. Vahin, O. Didenko, V. Konovalova, P. Strizhak // Journal of Ecological Engineering. 2020. № 22(1). P. 174–187. URL: <https://doi.org/10.12911/22998993/128857> (date of access: 14.12.2023).
85. Ivanenko O., Shabliy T., Nosachova Yu. Application of potassium ferrate in water treatment processes. Journal of Ecological Engineering. 2020. № 21(7). P. 134–140. URL: <https://doi.org/10.12911/22998993/125438> (date of access: 10.12.2023).
86. Shabliy T., Ivanenko O., Plashykhin S., Pavluk N., Safiants A., Sidorov D. New approaches to comprehensive electrochemical processing of sulfate-chloride high-mineralized wastewater treatment residues // Architecture, Civil Engineering, Environment. 2023. № 16(3). P. 171-180. <https://sciendo.com/article/10.2478/acee-2023-0044>

87. Оцінка ризику для здоров'я населення від забруднення атмосферного повітря: методичні рекомендації / МОЗ: наказ № 184 від 13.04.2007 р. - к., 2007. 28 с.

88. Наказ від 13.04.2007 № 184, «Про затвердження методичних рекомендацій "Оцінка ризику для здоров'я населення від забруднення атмосферного повітря"».

89. Про затвердження Положення про Державну санітарно-епідеміологічну службу: постанова Кабінету Міністрів України від 24 вересня 2004 р. № 1272 // Офіційний вісник України. 2004. 15 жовтня. 43 с.

90. Про внесення змін до Положення про державну санітарно-епідеміологічну службу України: постанова Кабінету Міністрів України від 24 вересня 2004 р. № 1273 // Офіційний вісник України. 2004. 15 жовтня. 48 с.

91. Довкілля для Європи: 5-а Пан-Європейська конференція Міністрів /UNDP. - Київ, 2004. - С. 56 - 61

92. Методичні рекомендації з оцінки ризику для здоров'я населення від забруднення атмосферного повітря викидами промислових джерел / А. М. Сердюк, О. І. Турос, О. М. Картавцев та інш. - Київ, 2005.- 38 с.

93. Іонообмінна смола dowex hcr-s/s. Фільтри для води в Одесі - Аквадом мережа магазинів. URL: <https://www.akvadam.od.ua/ua/filter/ionoobmennaya-smola-dowex-hcr-ss> (дата звернення: 05.09.2023).

94. Electrodialysis of solutions containing Mn (II) ions / Melnyk L., Goncharuk V. // Desalination. 2009. № 241(1-3). P. 49–56. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.11.082>

95. Турос О. І. Аналіз ризику для здоров'я населення від забруднення атмосферного повітря промисловими підприємствами м. Запоріжжя / О.І. Турос // Медичні перспективи. - 2008. - Т. XIII, №1. - С. 93 - 97.

96. Звіту з інвентаризації джерел викидів забруднюючих речовин в атмосферу від стаціонарних джерел ПАТ «Укрграфіт».

97. Оцінка впливу на навколишнє середовище (ОВНС) «Реконструкція існуючого цеху №6 корпусу №1 ПАТ «Укрграфіт» з улаштуванням печей поздовжньої гравітації» 2014 року.

98. Council Directive 96/61/EC of 24 September 1996 concerning Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Official Journal L 257 p. URL: <https://www.eea.europa.eu/policy-documents/council-directive-96-61-ec-ippc> (date of access: 27.12.2023).

99. Yatskov M., Korchyk N., Prorok O. Developing a technology for processing cuprum containing wastes from galvanic production aimed at their further use // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2019. № 6/10(102). С. 32–41. URL: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.186620> (date of access: 23.12.2023).

100. Донченко М. І., Фроленкова С. В., Мотронюк Т. І. Екологічна безпека гальванотехніки. Стічні води. Механічна та сорбційна очистка: підручник / Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. 202 с. URL: [https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/24936/3/Ekologichna\\_bezpeka\\_galvanotekhniky.doc](https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/24936/3/Ekologichna_bezpeka_galvanotekhniky.doc) (дата звернення: 17.01.2024).

101. Сакалова Г. В., Василінич Т. М. Дослідження ефективності очищення стічних вод від іонів важких металів з використанням природних адсорбентів: монографія / Вінниця: ТОВ «Твори», 2019. 92 с.

102. Гомеля М. Д., Оверченко Т. А., Іваненко О. І. Більш чисті виробництва: підручник / Біла Церква: Вид. Пшонківський О. В., 2020. 248 с.

103. Jamrack W. D. Rare Metal Extraction by Chemical Engineering Techniques: International Series of Monographs on Chemical Engineering / Oxford: Pergamon Press, 1963. – 360 p. URL: <https://www.sciencedirect.com/book/9780080098685/rare-metal-extraction-by-chemical-engineering-techniques> (date of access: 29.12.2023).



104. Bashir A., Malik L.A., Ahad S., Manzoor T., Bhat M. A., Dar G. N., Pandith A. H. Removal of heavy metal ions from aqueous system by ion-exchange and biosorption methods // *Environmental Chemistry Letters*. 2019. Vol.17. P. 729–754.
105. Qasem N.A.A., Mohammed R.H., Lawal D.U. Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review // *npj Clean Water*. 2021. № 4. Article 36. P. 1-15.
106. Носачова Ю. В., Макаренко І. М., Іваненко О. І. Вплив іонів твердості на ефективність очистки води від іонів міді // *Вісник НТУУ «КПІ» Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження*. 2014. №1(12). С. 54-60.
107. Іваненко О. І., Носачова Ю. В., Оверченко Т. А., Наконечна М. В. Особливості застосування каталізаторів різних типів в процесах знешкодження монооксиду вуглецю димових газів // *Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»*. Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. 2020. №1(19). С. 22–42. URL: <http://chemengine.kpi.ua/article/view/207808> (дата звернення: 17.01.2024).
108. Kochetov G., Samchenko D., Kolodko A., Kovalchuk O., Pasko A. Development of technology of industrial wastes treatment products disposal by ferritization in the matrix of alkali-activated cements // *Technology Audit and Production Reserves*. 2018. № 6/3(44). P. 31–35. URL: <https://doi.org/10.15587/2312-8372.2018.152615> (date of access: 28.12.2023).
109. Гончарук В. В., Радовенчик В. М., Гомеля М. Д. Отримання та використання високодисперсних сорбентів з магнітними властивостями: Монографія. – Київ: Графіка, 2003. 264 с.
110. Shabliy, T., Ivanenko, O., Plashykhin, S., Pavliuk, N., Safiants, A., Sidorov, D. (2023). New Approaches to Comprehensive Electrochemical Processing of Sulfate-Chloride High-Mineralized Wastewater Treatment Residues. *Architecture, Civil Engineering, Environment*, 16(3), 171–180. URL: <https://doi.org/10.2478/acee-2023-0044> (date of access: 24.01.2024).

111. Shkavro, Z. M., Antonyuk, N. H. (2014). Teoriya ta praktyka vykorystannya koahulyantiv u tekhnolohiyi vodoochyshchennya. NaUKMA Research Papers. Chemical sciences and technologies, 157, P. 65-78. URL: [http://www.irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis\\_nbuv/cgiirbis\\_64.exe?I21DBN=LINK&P21DBN=UJRN&Z21ID=&S21REF=10&S21CNR=20&S21STN=1&S21FMT=ASP\\_meta&C21COM=S&2\\_S21P03=FILA=&2\\_S21STR=NaUKMAchem\\_2014\\_157\\_13](http://www.irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.exe?I21DBN=LINK&P21DBN=UJRN&Z21ID=&S21REF=10&S21CNR=20&S21STN=1&S21FMT=ASP_meta&C21COM=S&2_S21P03=FILA=&2_S21STR=NaUKMAchem_2014_157_13) (date of access: 03.01.2024).
112. Khokhotva, O., Butchenko, L., Homelya, M. (2018). Vykorystannya modyfikovanykh i kompozytsiynykh ferytnykh sorbentiv dlya selektyvnoho vyluchennya Cu<sup>2+</sup>. Technical Sciences and Technologies, 1, P. 264-272.
113. Кочетов Г. М. Удосконалення очищення відпрацьованих електролітів хромування методом феритизації / Г. М. Кочетов, О. П. Олександренко // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки : наук.-техн. зб. / Київ. нац. ун-т буд-ва і архіт. ; гол. ред. А. М. Кравчук. – Київ : КНУБА, 2016. – Вип. 27. – С. 201-207. – Бібліогр. : 5 назв
114. Reagent decontamination of liquid chrome-containing industrial wastes / O. N. Tsybul'skaya et al. Environmental Technology & Innovation. 2019. Vol. 13. P. 1–10. URL: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.10.003> (date of access: 09.02.2024).
115. Skab O. Biological and toxicological effects of chrome (VI) in the organism of animals and human beings. Вісник Л'вівського національного аграрного університету. Agronomiâ. 2019. No. 23. P. 268–271. URL: <https://doi.org/10.31734/agronomy2019.01.268> (date of access: 09.02.2024).
116. Ivanenko O. Development of a Catalyst for Flue Gas Purification from Carbon Monoxide of Multi-Chamber Furnaces for Baking Electrode Blanks / O. Ivanenko, A. Trypolskyi, N. Gomelya, A. Karvatskii, A. Vahin, O. Didenko, V. Konovalova, P. Strizhak // Journal of Ecological Engineering. – 2020. – № 22(1). – P. 174–187. URL: <https://doi.org/10.12911/22998993/128857> (date of access: 29.01.2024).

117. Василечко В., Гришук Г., Вітер М., Каличак Я. Концентрування Sm(III) на Закарпатському кліноптилоліті. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2016. Вип. 57. Ч. 1. С. 232–241.
118. Гев'юк І. М., Кропивницька Т.П., Саницький М. А. Композиційні портландцементи з добавками природного цеоліту та вапняку // Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди. 2015. № 31. С. 149–156.
119. Iablokov V., Frey K., Geszti O., Kruse N. High Catalytic Activity in CO Oxidation over MnO<sub>x</sub> Nanocrystals // Catalysis Letters. 2010. № 134(3–4). P. 210–216.
120. Ramesh K., Chen L., Chen F., Liu Y., Wang Z., Han Y. Re-investigating the CO oxidation mechanism over unsupported MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MnO<sub>2</sub> catalysts // Catalysis Today. 2008. № 131(1–4). P. 477–482.
121. Stobbe E. R., De Boer B. A., Geus J. W. The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides // Catalysis Today. 1999. № 47(1–4). P. 161–167.
122. Іваненко О. І. Застосування феритного методу для знешкодження токсичних газових відходів / О. І. Іваненко, С. Д. Довголап // Екологічні науки. – 2023. – № 2(47). – С. 228-231. URL: <https://doi.org/10.32846/2306-9716/2023.eco.2-47.37> (дата звернення: 03.02.2024).
123. Буклів Р.Л., Яремко З.М. Аналіз кореляційної залежності між типом гідратації катіонів другої групи головної підгрупи та одно-, дво- і тризарядних аніонів та утворенням кристалогідратів. Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. 2008. № 609. С. 39-42.
124. Kinetic Regularity of the Formation of Fe(II)–Fe(III) LDH Structures (Green Rust) on the Steel Surface in Presence of the FeSO<sub>4</sub> and Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Water Solutions / O.M. Lavrynenko, Ya.D. Korol, S.V. Netreba, V.A. Prokopenko // Хімія, фізика та технологія поверхні. 2010. Т. 1, № 3. P. 338-342. URL: <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/29004> (date of access: 20.12.2023).

125. Дудченко Н.О. Магнітні властивості наномагнетиту, синтезованого в температурному діапазоні 40-90 °С. Мінералогічний журнал. 2011. № 33(2). С. 38-41.

126. The Order no. 309 of the Ministry of Ecology and Natural Resources of Ukraine dated June 27, 2006 «The Standards of Maximum Permissible Emissions of Polluting Substances from Stationary Sources». № 912/12786. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0912-06#Text> (date of access: 06.12.2023).

127. Panov Ye. Determination of the conditions for carbon materials oxidation with carbon monoxide formation at high temperatures / Ye. Panov, N. Gomelia, O. Ivanenko, A. Vahin, S. Leleka // Chemistry & Chemical Technology. – 2020. – № 14(4). P. 545–552. URL: <https://doi.org/10.23939/chcht14.04.545> (date of access: 30.12.2023).

128. Panov Ye. Estimation of the effect of temperature, the concentration of oxygen and catalysts on the oxidation of the thermoanthracite carbon material / Ye. Panov, N. Gomelia, O. Ivanenko, A. Vahin, S. Leleka // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2019. № 2/6 (98). P. 43-50. URL: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.162474> (date of access: 17.12.2023).

129. Ivanenko O. Development of a Catalyst for Flue Gas Purification from Carbon Monoxide of Multi-Chamber Furnaces for Baking Electrode Blanks / O. Ivanenko, A. Trypolskyi, N. Gomelya, A. Karvatskii, A. Vahin, O. Didenko, V. Konovalova, P. Strizhak // Journal of Ecological Engineering. 2020. № 22(1). P. 174–187. URL: <https://doi.org/10.12911/22998993/128857> (date of access: 30.12.2023).

130. Ivanenko O. Use of metal oxide-modified aerated concrete for cleaning flue gases from carbon monoxide / O. Ivanenko, N. Gomelya, T. Shablii, A. Trypolskyi, Yu. Nosachova, S. Leleka, I. Trus, P. Strizhak // Journal of Ecological Engineering. – №22(5). – 2021, P. 104–113. URL: <https://doi.org/10.12911/22998993/135873> (date of access: 12.01.2024).

131. Lou, Jie-Chung & Chang, Chien-Kuei. (2006). Catalytic Oxidation of CO Over a Catalyst Produced in the Ferrite Process. *Environmental Engineering Science*. 23. 1024-1032. 10.1089/ees.2006.23.1024.

132. Kuznetsov M., Safonov A. Catalytic Purification of Industrial Gas Emissions From Organic Pollutants Using Fiberglass Woven Catalytic (FGWC) Materials. *Civil Security Technology*, 2018, Vol. 15, No. 2 (56)/ P. 14-18. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/kataliticheskaya-ochistka-industrialnyh-gazovyh-vybrossov-ot-organicheskikh-zagryazneniy-s-pomoschyu-steklovoloknistyh-tkanyh> (date of access: 13.01.2024).

133. Groppi G., Tronconi E. Honeycomb supports with high thermal conductivity for gas/solid chemical processes // *Catalysis Today*. 2005. Vol. 105. P. 297-304

134. Matatov-Meytal Yu., Sheintuch M. Catalytic fibers and cloths. *Applied Catalysis A: General*. 2002. Vol. 231, Issues 1–2. P. 1-16. URL: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00963-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00963-2) (date of access: 15.12.2023).

135. Chub O.V., Noskov A.S. Possibilities of glass-fiber catalysts for oxydation of carbon oxide in the worked out gases of power plants. *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology* 2009 № 3 (71). P. 105-106. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/vozmozhnosti-steklotkanyh-katalizatorov-dlya-okisleniya-okside-ugleroda-v-othodyaschih-gazah-energeticheskikh-ustanovok/viewer> (date of access: 26.12.2023).

136. Zagoruiko A. N., Lopatin S. A. Structured glass-fiber catalists. Boca Raton: CRC Press, 2019. 158 p. URL: <https://doi.org/10.1201/9780429317569> (date of access: 07.01.2024).

137. Zagoruiko A.N., Veniaminov S.A., Veniaminova I.N., Balzhinimaev B.S. Kinetic instabilities and intra-thread diffusion limitations in CO oxidation reaction at Pt/fiber-glass catalysts. *Chemical Engineering Journal*. 2007. Vol. 134, Issues 1–3. P. 111-116. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.03.037> (date of access: 28.12.2023).

138. Lopatin S., Mikenin P., Pisarev D., Baranov D., Zazhigalov S., Zagoruiko A. Pressure drop and mass transfer in the structured cartridges with fiber-glass catalyst. *Chemical Engineering Journal*. 2015. Vol. 282. P. 58-65. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.026> (date of access: 30.12.2023).

139. Kiwi-Minsker L., Yuranov I., Siebenhaar B., Renken A. Glass fiber catalysts for total oxidation of CO and hydrocarbons in waste gases. *Catalysis Today*. 1999. Vol. 54, Issue 1. P. 39-46. URL: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00165-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00165-0) (date of access: 04.01.2024).

140. Kutuzov S. V., Buryak V. V., Derkach V. V., Matvienko A. A., Panov E. N., Gomelya N. D., Karvatsky A. Ya., Shilovich I. L., Vasilchenko G. N., Danilenko S. V., Leleka S. V., Pulinets I. V., Chirka T. V., Lazarev T. V. Measures to reduce carbon monoxide emissions during the production of electrode products at PJSC "Ukrgrafit". Kyiv: NTUU "KPI", VPI MIC "Politekhnik". 2013. 138 p.

141. Лелека С. В., Панов Є. М., Карвацький А. Я., Васильченко Г. М., Мікульонок І. О., Борщик С. О., Вагін А. В. Розробка енергоефективних та екологічно безпечних футерівок і теплоізоляції печей електродного виробництва // *Енерготехнологии и ресурсосбережение*. 2020. № 3. С. 21–34.

## **ДОДАТОК А**

### **АКТ ВПРОВОДЖЕННЯ**

Затверджую  
 Директор виробництва  
 НТП "ЕкПО", м. Бровари  
 Мозирський Віктор Ільч



2023 р.

### АКТ

промислового випробування  
 технології отримання феритних каталізаторів  
 на цеолітовому та волокнистому носіях  
 для окиснення монооксиду вуглецю

Ми, що нижче підписалися, представники:

Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» - професор кафедри екології та технології рослинних полімерів, доктор технічних наук, доцент Іваненко О. І., аспірант кафедри екології та технології рослинних полімерів Довголап С. Д.;

НТП "ЕкПО" - директор по виробництву Мозирський Віктор Ільч

склали цей акт про те, що в лабораторії та цеховому приміщенні виробництва були проведені дослідження випробувань технології отримання каталізаторів окиснення монооксиду вуглецю газових викидів шляхом нанесення їх на різні носії, такі як цеоліт та волокнистий вогнетрив.

Каталізатори, що нанесені на:

- цеолітовий носій Сокирницького родовища Закарпатської області виробництва ТОВ «Закарпатський цеолітовий завод» розміром 3-5-8 мм згідно технічних умов ТУ У 19.5-00292540.001-2001:

1.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  з відпрацьованого розчину травлення сульфату заліза (II) шляхом змішування з розчином сульфату заліза (III) з співвідношенням концентрацій іонів заліза (II) та заліза (III)  $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{Fe}^{3+}]=1:2$ ;

- на вогнетривкий фетр з керамоволокна LYTX-512 виробника Shandong Luyang Share, Китай:

2.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  з відпрацьованого розчину травлення сульфату заліза (II) шляхом змішування з розчином сульфату заліза (III) з співвідношенням концентрацій іонів заліза (II) та заліза (III)  $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{Fe}^{3+}]=1:2$ ;

3.  $(\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$  з відпрацьованого розчину травлення сульфату заліза (II) шляхом змішування з відпрацьованим електролітом міднення - розчином



сульфату міді (II) з співвідношенням концентрацій іонів міді (II) та заліза (II)  $[\text{Cu}^{2+}]:[\text{Fe}^{2+}]=1:4$ ;

4.  $\text{Fe}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$  з відпрацьованого розчину травлення сульфату заліза (II) шляхом змішування з відпрацьованим електролітом хромування - розчином біхромату калію з співвідношенням концентрацій іонів хрому (VI) та заліза (II)  $[\text{Cr}^{6+}]:[\text{Fe}^{2+}]=1:15$ ;

5. 50 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 50 %  $(\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$ , отриманих відповідно п. 2, 3;

6. 50 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 50 %  $\text{Fe}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$ , отриманих відповідно п. 2, 4;


7. 33,3 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 33,3 %  $(\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$ , 33,3 %  $\text{Fe}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$ , отриманих відповідно п. 2, 3, 4;

були отримані згідно наданої нижче методики.


Для отримання вказаних феритних каталізаторів зразок цеоліту наважкою 1004 г та 6 зразків вогнетривкого фетру товщиною 2,5 см щільністю 128 кг/м<sup>3</sup> розміром 56 см × 56 см (маса зразка фетру 1004 г) занурювались до повного просякнення розчином в реакційну суміш з загальною концентрацією 16,76 г/дм<sup>3</sup> іонів заліза (II), заліза (III), міді (II), хрому (VI) згідно стехіометричних співвідношень, вказаних в п. 1-7. Надалі в реактор при перемішуванні додавали 20 %-вий розчин NaOH до досягнення pH=9,5. Зразки утворених феритних каталізаторів на твердих носіях виймали з розчинів та без віджимання розташовували на піддонах до повного висихання для подальшого використання.

Приведені в Акті дані підтверджуємо:

Національний технічний університет  
України «Київський політехнічний  
інститут імені Ігоря Сікорського»

 Іваненко О.І.

Національний технічний університет  
України «Київський політехнічний  
інститут імені Ігоря Сікорського»

 Довголап С.Д.

НТП «ЕкПО»



Мозирський В.І.

## ДОДАТОК Б

## Результати математичної обробки експериментальних даних

Таблиця Б.1 – Результати математичної обробки даних методом варіаційної статистики

Номер табл. (рис.)	Величина, що досліджу- ється	Одиниці вимі- рювання	$\Delta X$	$E_x$ , %
1	2	3	4	5
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,025	2,851
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,014	0,957
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,085	1,954
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,067	0,985
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,125	0,524
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,078	0,241
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,064	0,854
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,175	5,247
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,052	1,521
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,048	0,874
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,031	2,547
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,102	3,845
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,068	5,214
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,014	5,320
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,085	2,357
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,067	1,574
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,214	4,214
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,106	5,247
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,201	2,547
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,064	2,617
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,037	4,139
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,075	4,294
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,013	0,516
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,117	4,216
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,027	0,257
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,023	0,241
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,264	4,512
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,053	2,571
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,010	0,457
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,115	4,316
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,015	0,615
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,045	0,465

Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,051	0,647
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,116	4,312
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,027	0,267
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,114	4,105
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,012	0,134
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,064	3,852
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,102	3,845
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,014	5,320
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,085	1,964
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,098	3,752
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,032	4,034
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,026	0,264
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,115	1,754
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,026	1,124
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,094	1,534
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,077	3,846
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,213	0,845
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,029	1,245
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,047	3,216
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,164	4,216
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,095	2,314
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,106	0,456
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,047	3,216
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,135	3,215
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,072	1,965
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,036	4,031
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,112	2,164
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,134	2,315
Рис. 3.1.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,014	0,369
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,124	2,154
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,097	3,214
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,102	2,167
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,123	2,147
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,014	0,645
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,314	4,265
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,068	2,314
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,147	2,369
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,124	2,154
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,113	1,315
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,077	2,545
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,029	0,348
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,132	2,245
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,156	0,346

Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,165	1,316
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,024	0,145
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,174	2,045
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,042	0,254
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,270	3,365
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,026	0,396
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,124	2,314
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,214	3,785
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,019	0,348
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,093	3,155
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,037	3,034
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,056	1,264
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,159	2,554
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,096	1,624
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,091	0,534
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,017	1,846
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,262	2,845
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,029	3,245
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,047	1,216
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,124	2,216
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,195	4,314
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,126	0,457
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,047	3,243
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,135	2,215
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,072	2,965
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,166	4,031
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,019	0,348
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,093	3,155
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,037	3,034
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,056	1,264
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,159	2,554
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,096	1,624
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,091	0,534
Рис. 3.2.	$[Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,017	1,846
Рис. 3.5.	$[Cu^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,175	4,459
Рис. 3.5.	$[Cu^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,052	2,357
Рис. 3.5.	$[Cu^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,048	1,574
Рис. 3.5.	$[Cu^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,031	4,214
Рис. 3.5.	$[Cu^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,102	5,247
Рис. 3.5.	$[Cu^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,025	1,521
Рис. 3.5.	$[Cu^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,125	0,874
Рис. 3.5.	$[Cu^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,078	0,985
Рис. 3.5.	$[Cu^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,064	0,524

Рис. 3.5.	$[Cu^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,025	0,241
Рис. 3.5.	$[Cu^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,075	0,854
Рис. 3.5.	$[Cu^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,105	2,051
Рис. 3.5.	$[Cu^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,028	3,852
Рис. 3.5.	$[Cu^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,098	2,851
Рис. 3.5.	$[Cu^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,115	0,957
Рис. 3.5.	$[Cu^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,068	1,954
Рис. 3.5.	$[Cu^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,014	2,547
Рис. 3.5.	$[Cu^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,085	3,845
Рис. 3.5.	$[Cu^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,067	5,214
Рис. 3.5.	$[Cu^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,214	5,320
Рис. 3.5.	$[Cu^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,028	1,054
Рис. 3.5.	$[Cu^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,098	1,068
Рис. 3.5.	$[Cu^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,115	4,025
Рис. 3.7.	$[Cu^{2+} + Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,078	2,065
Рис. 3.7.	$[Cu^{2+} + Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,051	0,647
Рис. 3.7.	$[Cu^{2+} + Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,116	4,312
Рис. 3.7.	$[Cu^{2+} + Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,027	0,267
Рис. 3.7.	$[Cu^{2+} + Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,114	4,105
Рис. 3.7.	$[Cu^{2+} + Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,012	0,134
Рис. 3.7.	$[Cu^{2+} + Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,064	3,852
Рис. 3.7.	$[Cu^{2+} + Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,102	3,845
Рис. 3.7.	$[Cu^{2+} + Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,014	5,320
Рис. 3.7.	$[Cu^{2+} + Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,085	1,964
Рис. 3.7.	$[Cu^{2+} + Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,098	3,752
Рис. 3.7.	$[Cu^{2+} + Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,032	4,034
Рис. 3.7.	$[Cu^{2+} + Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,026	0,264
Рис. 3.7.	$[Cu^{2+} + Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,115	1,754
Рис. 3.7.	$[Cu^{2+} + Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,026	1,124
Рис. 3.7.	$[Cu^{2+} + Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,094	1,534
Рис. 3.7.	$[Cu^{2+} + Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,077	3,846
Рис. 3.7.	$[Cu^{2+} + Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,213	0,845
Рис. 3.7.	$[Cu^{2+} + Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,029	1,245
Рис. 3.7.	$[Cu^{2+} + Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,047	3,216
Рис. 3.7.	$[Cu^{2+} + Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,124	2,154
Рис. 3.7.	$[Cu^{2+} + Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,097	3,214
Рис. 3.7.	$[Cu^{2+} + Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,102	2,167
Рис. 3.7.	$[Cu^{2+} + Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,123	2,147
Рис. 3.7.	$[Cu^{2+} + Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,014	0,645
Рис. 3.7.	$[Cu^{2+} + Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,314	4,265
Рис. 3.7.	$[Cu^{2+} + Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,068	2,314
Рис. 3.7.	$[Cu^{2+} + Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,147	2,369
Рис. 3.7.	$[Cu^{2+} + Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,124	2,154

Рис. 3.7.	$[Cu^{2+} + Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,113	1,315
Рис. 3.7.	$[Cu^{2+} + Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,014	1,521
Рис. 3.7.	$[Cu^{2+} + Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,085	0,874
Рис. 3.7.	$[Cu^{2+} + Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,067	2,547
Рис. 3.7.	$[Cu^{2+} + Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,125	3,845
Рис. 3.7.	$[Cu^{2+} + Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,078	5,214
Рис. 3.7.	$[Cu^{2+} + Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,064	5,320
Рис. 3.7.	$[Cu^{2+} + Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,175	2,357
Рис. 3.7.	$[Cu^{2+} + Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,052	1,574
Рис. 3.7.	$[Cu^{2+} + Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,047	4,214
Рис. 3.7.	$[Cu^{2+} + Fe^{2+}]$	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,161	5,247
Рис. 3.10.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,185	0,874
Рис. 3.10.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,070	0,985
Рис. 3.10.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,096	0,524
Рис. 3.10.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,047	0,241
Рис. 3.10.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,105	0,854
Рис. 3.10.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,028	2,051
Рис. 3.10.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,098	3,852
Рис. 3.10.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,115	2,851
Рис. 3.10.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,068	0,957
Рис. 3.10.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,014	1,954
Рис. 3.10.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,085	2,547
Рис. 3.10.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,067	3,845
Рис. 3.10.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,214	5,214
Рис. 3.10.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,028	5,320
Рис. 3.10.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,098	2,357
Рис. 3.10.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,115	1,574
Рис. 3.10.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,078	4,214
Рис. 3.10.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,214	3,457
Рис. 3.10.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,014	0,657
Рис. 3.10.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,029	0,978
Рис. 3.10.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,123	3,214
Рис. 3.10.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,014	0,369
Рис. 3.10.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,214	2,324
Рис. 3.10.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,025	2,314
Рис. 3.10.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,165	4,025
Рис. 3.10.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,075	2,369
Рис. 3.10.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,015	2,036
Рис. 3.10.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,265	3,657
Рис. 3.10.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,017	0,657
Рис. 3.10.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,214	0,998
Рис. 3.10.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,142	2,345
Рис. 3.10.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,025	0,685

Рис. 3.10.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,014	0,126
Рис. 3.10.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,148	2,318
Рис. 3.10.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,026	0,396
Рис. 3.10.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,124	2,314
Рис. 3.10.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,214	3,785
Рис. 3.10.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,019	0,348
Рис. 3.10.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,093	3,155
Рис. 3.10.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,037	3,034
Рис. 3.10.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,056	1,264
Рис. 3.10.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,159	2,554
Рис. 3.12.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,096	1,624
Рис. 3.12.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,091	0,534
Рис. 3.12.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,017	1,846
Рис. 3.12.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,262	2,845
Рис. 3.12.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,029	3,245
Рис. 3.12.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,047	1,216
Рис. 3.12.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,124	2,216
Рис. 3.12.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,195	4,314
Рис. 3.12.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,126	0,457
Рис. 3.12.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,047	3,243
Рис. 3.12.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,135	2,215
Рис. 3.12.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,072	2,965
Рис. 3.12.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,166	4,031
Рис. 3.12.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,132	4,164
Рис. 3.12.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,134	3,315
Рис. 3.12.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,124	1,369
Рис. 3.12.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,038	0,321
Рис. 3.12.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,098	3,852
Рис. 3.12.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,115	2,851
Рис. 3.12.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,068	0,957
Рис. 3.12.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,014	1,954
Рис. 3.12.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,085	2,547
Рис. 3.12.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,067	3,845
Рис. 3.12.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,214	5,214
Рис. 3.12.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,028	5,320
Рис. 3.12.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,098	2,357
Рис. 3.12.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,115	1,574
Рис. 3.12.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,078	4,214
Рис. 3.12.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,096	5,247
Рис. 3.12.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,047	2,851
Рис. 3.12.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,105	0,957
Рис. 3.12.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,028	1,954
Рис. 3.12.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,098	2,547



Рис. 3.12.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,087	3,845
Рис. 3.12.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,159	2,554
Рис. 3.12.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,096	1,624
Рис. 3.12.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,091	0,534
Рис. 3.12.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,017	1,846
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,041	0,248
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,113	1,315
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,077	2,545
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,014	1,236
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,113	2,315
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,048	0,398
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,026	1,247
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,015	0,285
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,129	2,214
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,134	3,315
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,124	1,369
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,014	0,645
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,314	4,265
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,068	2,314
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,147	2,369
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,011	0,354
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,016	0,325
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,129	2,214
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,129	2,214
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,156	0,346
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,064	1,645
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,194	0,264
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,025	2,748
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,041	0,248
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,124	2,154
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,097	3,214
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,102	2,167
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,123	2,147
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,014	0,645
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,314	4,265
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,068	2,314
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,075	4,294
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,013	0,516
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,117	4,216
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,027	0,257
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,023	0,241
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,264	4,512
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,053	2,571



Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,010	0,457
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,115	4,316
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,015	0,615
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,045	0,465
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,051	0,647
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,116	4,312
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,027	0,267
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,114	4,105
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,012	0,134
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,064	3,852
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,102	3,845
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,014	5,320
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,085	1,964
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,098	3,752
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,032	4,034
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,026	0,264
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,115	1,754
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,026	1,124
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,094	1,534
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,077	3,846
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,213	0,845
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,029	1,245
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,047	3,216
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,164	4,216
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,095	2,314
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,106	0,456
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,125	0,874
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,078	0,985
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,064	0,524
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,025	0,241
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,075	0,854
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,105	2,051
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,028	3,852
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,098	2,851
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,115	0,957
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,068	1,954
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,014	2,547
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,085	3,845
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,067	5,214
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,214	5,320
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,028	1,054
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,098	1,068
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,115	4,025

Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,078	2,065
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,095	2,314
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,106	0,456
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,125	0,874
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,078	0,985
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,064	0,524
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,025	0,241
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,075	0,854
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,105	2,051
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,095	2,314
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,106	0,456
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,125	0,874
Рис. 3.14.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,078	0,985
Рис. 3.15.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,064	0,524
Рис. 3.15.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,025	0,241
Рис. 3.15.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,075	0,854
Рис. 3.15.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,105	2,051
Рис. 3.15.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,028	3,852
Рис. 3.15.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,098	2,851
Рис. 3.15.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,115	0,957
Рис. 3.15.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,115	4,316
Рис. 3.15.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,015	0,615
Рис. 3.15.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,045	0,465
Рис. 3.15.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,051	0,647
Рис. 3.15.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,116	4,312
Рис. 3.15.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,027	0,267
Рис. 3.15.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,114	4,105
Рис. 3.15.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,012	0,134
Рис. 3.15.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,064	3,852
Рис. 3.15.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,102	3,845
Рис. 3.15.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,014	5,320
Рис. 3.15.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,085	1,964
Рис. 3.15.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,098	3,752
Рис. 3.16.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,032	4,034
Рис. 3.16.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,026	0,264
Рис. 3.16.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,116	1,764
Рис. 3.16.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,026	1,124
Рис. 3.16.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,094	1,634
Рис. 3.16.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,077	3,846
Рис. 3.16.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,213	0,846
Рис. 3.16.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,029	1,246
Рис. 3.16.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,047	3,216
Рис. 3.16.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,164	4,216

Рис. 3.16.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,096	2,314
Рис. 3.16.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,106	0,466
Рис. 3.16.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,047	3,216
Рис. 3.16.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,136	3,216
Рис. 3.16.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,072	1,966
Рис. 3.16.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,036	4,031
Рис. 3.16.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,112	2,164
Рис. 3.16.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,134	2,316
Рис. 3.16.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,014	0,369
Рис. 3.16.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,129	2,214
Рис. 3.17.	Лужність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,129	2,214
Рис. 3.17.	Лужність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,156	0,346
Рис. 3.17.	Лужність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,064	1,645
Рис. 3.17.	Лужність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,194	0,264
Рис. 3.17.	Лужність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,025	2,748
Рис. 3.17.	Лужність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,041	0,248
Рис. 3.17.	Лужність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,124	2,154
Рис. 3.17.	Лужність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,097	3,214
Рис. 3.17.	Лужність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,102	2,167
Рис. 3.17.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,123	2,147
Рис. 3.17.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,014	0,645
Рис. 3.17.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,314	4,265
Рис. 3.17.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,068	2,314
Рис. 3.17.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,147	2,369
Рис. 3.17.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,124	2,154
Рис. 3.17.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,113	1,315
Рис. 3.17.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,077	2,545
Рис. 3.17.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,029	0,348
Рис. 3.17.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,132	2,245
Рис. 3.18.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,214	0,998
Рис. 3.18.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,142	2,345
Рис. 3.18.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,025	0,685
Рис. 3.18.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,014	0,126
Рис. 3.18.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,148	2,318
Рис. 3.18.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,026	0,396
Рис. 3.18.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,124	2,314
Рис. 3.18.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,214	3,785
Рис. 3.18.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,019	0,348
Рис. 3.18.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,093	3,155
Рис. 3.18.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,037	3,034
Рис. 3.18.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,056	1,264
Рис. 3.18.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,159	2,554
Рис. 3.18.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,096	1,624

Рис. 3.18.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,091	0,534
Рис. 3.18.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,017	1,846
Рис. 3.18.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,262	2,845
Рис. 3.18.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,029	3,245
Рис. 3.18.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,047	1,216
Рис. 3.19.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,124	2,216
Рис. 3.19.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,195	4,314
Рис. 3.19.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,126	0,457
Рис. 3.19.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,047	3,243
Рис. 3.19.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,135	2,215
Рис. 3.19.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,072	2,965
Рис. 3.19.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,052	1,574
Рис. 3.19.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,047	4,214
Рис. 3.19.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,161	5,247
Рис. 3.19.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,185	0,874
Рис. 3.19.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,070	0,985
Рис. 3.19.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,096	0,524
Рис. 3.19.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,047	0,241
Рис. 3.19.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,105	0,854
Рис. 3.19.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,028	2,051
Рис. 3.19.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,098	3,852
Рис. 3.19.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,115	2,851
Рис. 3.19.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,068	0,957
Рис. 3.20.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,014	1,954
Рис. 3.20.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,085	2,547
Рис. 3.20.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,067	3,845
Рис. 3.20.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,214	5,214
Рис. 3.20.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,028	5,320
Рис. 3.20.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,098	2,357
Рис. 3.20.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,115	1,574
Рис. 3.20.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,078	4,214
Рис. 3.20.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,096	5,247
Рис. 3.20.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,047	2,851
Рис. 3.20.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,105	0,957
Рис. 3.20.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,028	1,954
Рис. 3.20.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,098	2,547
Рис. 3.20.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,087	3,845
Рис. 3.20.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,026	0,396
Рис. 3.20.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,124	2,314
Рис. 3.20.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,214	3,785
Рис. 3.20.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,019	0,348
Рис. 3.20.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,093	3,155
Рис. 3.20.	Кислотність	мг*екв/дм <sup>3</sup>	0,037	3,034

## **ДОДАТОК В**

**Результати мікрорентгеноспектрального аналізу зразків цеоліту  
Сокирницького родовища як носія для каталізатора без та після  
термообробки**

## ДОДАТОК В.1

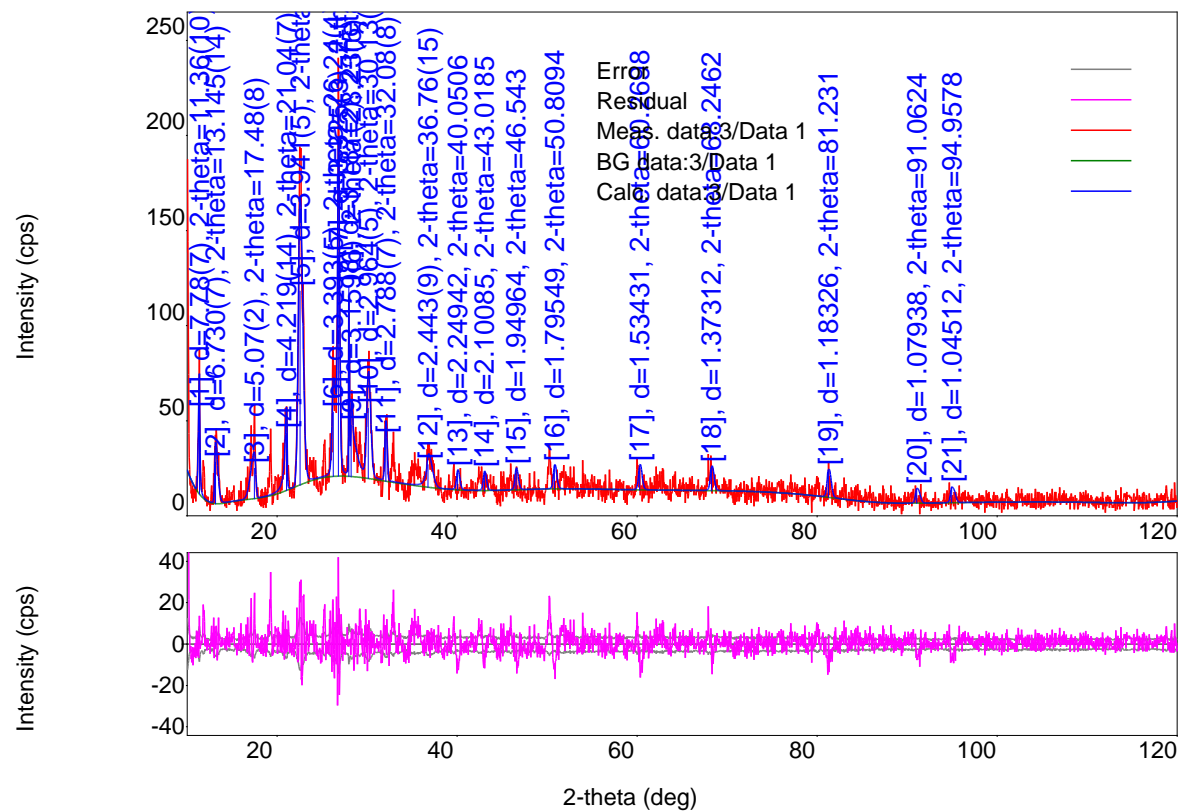
**Результати мікрорентгеноспектрального аналізу зразку цеоліту сокирницького родовища як носія для каталізатора без термообробки**

### Analysis Results

#### General Information

Analysis date	2023/10/20 11:04:26	Measurement date	2023/10/04 15:16:10
Sample name		Operator	User1
File name	3.raw		
Comment			

#### Measurement profile



### Measurement conditions

X-Ray	30 kV , 30 mA	Scan speed / Duration time	2.0000 deg./min.
Goniometer		Step width	0.0400 deg.
Attachment	-	Scan axis	2theta/theta
Filter		Scan range	10.0000 - 120.0000 deg.
CBO selection slit	-	Incident slit	1/2deg.

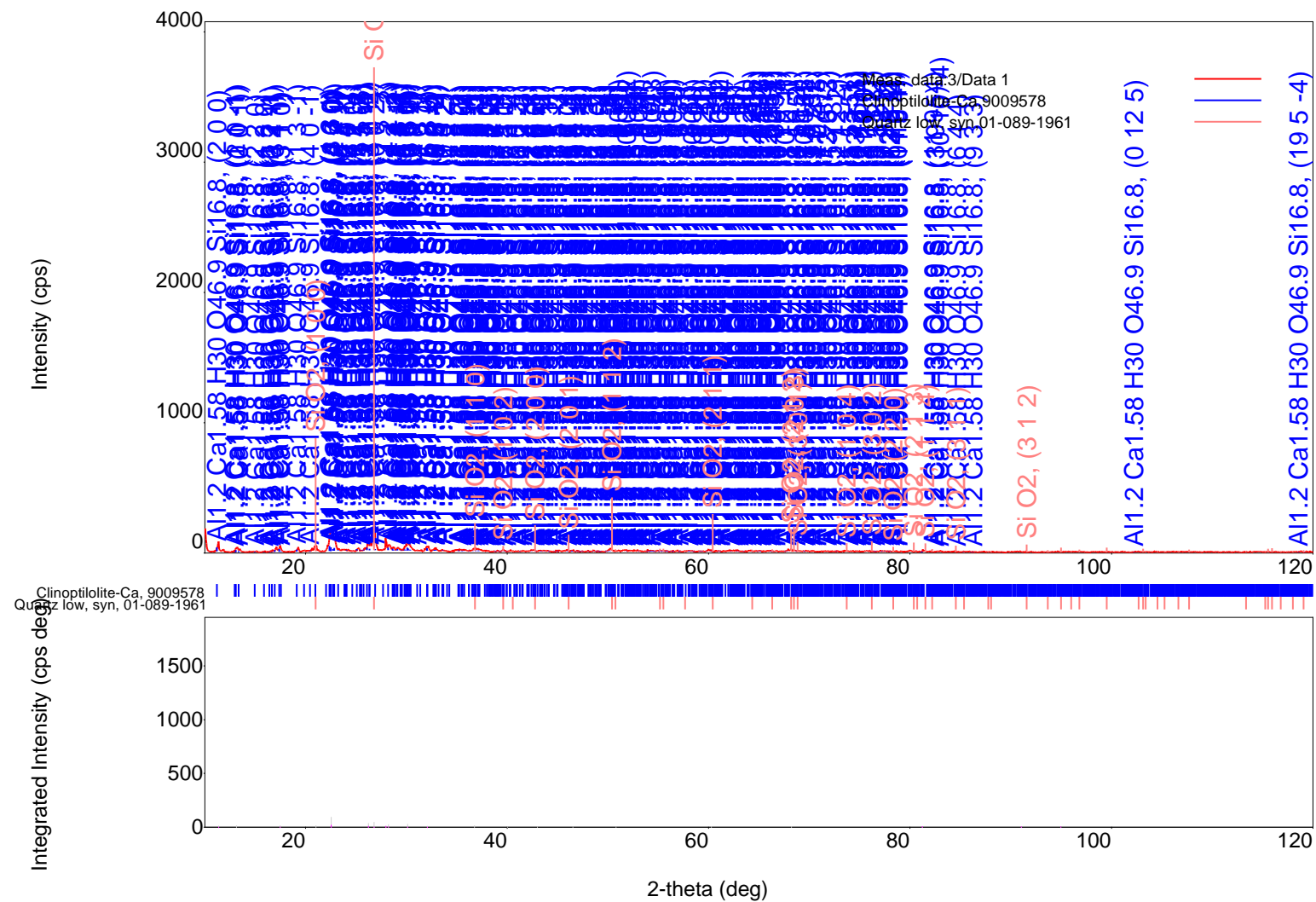
Diffrected beam mono.	Fixed Monochro.(U4)	Length limiting slit	-
Detector	Scintillation counter	Receiving slit #1	1/2deg.
Scan mode	CONTINUOUS	Receiving slit #2	0.45mm

## Qualitative analysis results

Phase name	Formula	Figure of merit	Phase reg. detail	DB card number
Clinoptilolite-Ca	Al1.2 Ca1.58 H30 O46.9 Si16.8	0.636	User (COD)	9009578
Quartz low, syn	Si O2	1.177	ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB)	01-089-1961

Phase name	Formula	Space group	Phase reg. detail	DB card number
Clinoptilolite-Ca	Al1.2 Ca1.58 H30 O46.9 Si16.8	12 : C12/m1,unique-b,cell-1	User (COD)	9009578
Quartz low, syn	Si O2	180 : P6222	ICDD (PDF-2/Release 2011	01-089-1961





## Peak list

No.	2-theta(deg)	d(ang.)	Height(cps)	FWHM(deg)	Size(ang.)	Phase name
1	11.36(10)	7.78(7)	43(6)	0.17(12)	477(316)	Clinoptilolite-Ca(2,0,0)
2	13.145(14)	6.730(7)	22(4)	0.40(4)	211(22)	Clinoptilolite-Ca(1,1,-1)
3	17.48(8)	5.07(2)	16(4)	0.64(8)	132(16)	Clinoptilolite-Ca(3,1,-1)
4	21.04(7)	4.219(14)	30(5)	0.25(6)	338(84)	Clinoptilolite-
5	22.54(3)	3.941(5)	102(9)	0.57(2)	147(6)	Clinoptilolite-Ca(3,3,-1)
6	26.24(4)	3.393(5)	34(5)	0.62(17)	138(37)	Clinoptilolite-Ca(5,1,-1)
7	26.79(2)	3.325(3)	116(10)	0.23(2)	367(32)	Clinoptilolite-
8	27.97(2)	3.187(2)	100(9)	0.048(14)	1764(510)	Unknown
9	28.23(5)	3.159(6)	27(5)	0.34(8)	251(62)	Clinoptilolite-Ca(4,2,-2)
10	30.13(5)	2.964(5)	37(6)	0.50(4)	171(15)	Clinoptilolite-Ca(3,5,-1)
11	32.08(8)	2.788(7)	23(4)	0.27(6)	325(70)	Clinoptilolite-Ca(5,3,0)
12	36.76(15)	2.443(9)	12(3)	0.70(15)	125(27)	Clinoptilolite-
13	40.0506	2.24942	10.21	0.395688	223.183	Clinoptilolite-Ca(6,4,0)
14	43.0185	2.10085	9.81717	0.395688	225.386	Clinoptilolite-
15	46.543	1.94964	11.0501	0.395688	228.26	Clinoptilolite-Ca(5,7,-2)
16	50.8094	1.79549	12.1569	0.395688	232.137	Clinoptilolite-Ca(4,2,-
17	60.2698	1.53431	12.6462	0.395688	242.459	Clinoptilolite-
18	68.2462	1.37312	12.2515	0.395688	253.299	Clinoptilolite-Ca(8,10,-
19	81.231	1.18326	14.1958	0.395688	276.236	Clinoptilolite-Ca(8,12,-
20	91.0624	1.07938	7.76386	0.395688	299.334	Clinoptilolite-Ca(7,13,-4)
21	94.9578	1.04512	8.29211	0.395688	310.256	Clinoptilolite-Ca(6,12,-

## Parameters used for WPPF

### Profile parameters

Common parameter	Background	Data	3
		Function name	B-spline
		param0	24.175237545219701
		param1	3.0425529890145131
		param2	8.6089943083022078
		param3	8.8827427917123316
		param4	23.558208742432132
		param5	17.911010078465608
		param6	11.934227596101106
		param7	14.65780957556767
		param8	13.563262153931831
		param9	13.307455278928705
		param10	12.425999866159469
		param11	6.0444985145241263
		param12	6.7973283195737277
		param13	7.2860633611359242
		param14	7.1695518007528998
		param15	6.4100496045499558
		param16	7.7284443615859955
		node0	10
		node1	14.800000000000001
		node2	19.600000000000001
		node3	24.399999999999999
		node4	31.600000000000001
		node5	40.640000000000001
		node6	49.68
		node7	58.719999999999999
		node8	67.879999999999995
		node9	78.760000000000005
		node10	86.439999999999998
		node11	94.120000000000005

		node12	101.8
		node13	109.59999999999999
		node14	120
Common parameter	Peak shift		
		Function name	Shift axial displacement
		param0	0
		param1	0
		param2	0
Clinoptilolite-Ca	Scale factor	s	0.502(7)
	FWHM	U	0.0000
		V	0.0000
		W	0.1566
	Asym. factor	A0	-0.4779
		A1	0.0000
	Decay rate factor	etaL0/mL0	0.2511
		etaL1/mL1	0.0927
		etaL2/mL2	0.0000
		etaH0/mH0	0.3755
		etaH1/mH1	-0.1797
		etaH2/mH2	0.0000
	Preferred orientationMarch-Dollase	h	0
		k	0
		l	0
		March coefficient	1.000000
Quartz low, syn	Scale factor	s	0.59(3)
	FWHM	U	0.0000
		V	0.0000
		W	0.0001
	Asym. factor	A0	0.0000
		A1	0.0000
	Decay rate factor	etaL0/mL0	0.0000
		etaL1/mL1	0.0000
		etaL2/mL2	0.0000
		etaH0/mH0	0.0000
		etaH1/mH1	0.0000
		etaH2/mH2	0.0000
	Preferred orientationMarch-Dollase	h	0

k	0
l	0
March coefficient	1.000000

### Structure parameters

Data set name	Phase Name	Element	x	y	z	Occupancy	Temperature factor
3	Clinoptilolite-Ca	Ca	0.141800	0.000000	0.667300	0.340	5.866
3	Clinoptilolite-Ca	Ca	0.038200	0.500000	0.208800	0.340	2.159
3	Clinoptilolite-Ca	Ca	0.000000	0.000000	0.000000	0.220	20.500
3	Clinoptilolite-Ca	Si	0.179500	0.169200	0.095600	1.000	1.063
3	Clinoptilolite-Ca	Al	0.211700	0.410300	0.503400	0.300	1.105
3	Clinoptilolite-Ca	Si	0.211700	0.410300	0.503400	0.700	1.105
3	Clinoptilolite-Ca	Si	0.209100	0.190300	0.715300	1.000	1.057
3	Clinoptilolite-Ca	Si	0.065900	0.297500	0.413500	1.000	1.057
3	Clinoptilolite-Ca	Si	0.000000	0.214600	0.000000	1.000	1.121
3	Clinoptilolite-Ca	O	0.194500	0.500000	0.455400	1.000	2.139
3	Clinoptilolite-Ca	O	0.234600	0.122000	0.613200	1.000	2.719
3	Clinoptilolite-Ca	O	0.185300	0.154600	0.884500	1.000	2.875
3	Clinoptilolite-Ca	O	0.235500	0.105600	0.252800	1.000	2.166
3	Clinoptilolite-Ca	O	0.000000	0.321800	0.500000	1.000	3.414
3	Clinoptilolite-Ca	O	0.080900	0.160400	0.056700	1.000	2.087
3	Clinoptilolite-Ca	O	0.127700	0.232600	0.546100	1.000	2.861
3	Clinoptilolite-Ca	O	0.012300	0.268200	0.185900	1.000	2.630
3	Clinoptilolite-Ca	O	0.212600	0.251800	0.184200	1.000	2.462
3	Clinoptilolite-Ca	O	0.117600	0.370900	0.412900	1.000	2.545
3	Clinoptilolite-Ca	O	0.233200	0.500000	0.033300	1.000	3.400
3	Clinoptilolite-Ca	O	0.086500	0.000000	0.813300	0.490	15.700
3	Clinoptilolite-Ca	O	0.079200	0.417500	0.962200	0.910	8.100
3	Clinoptilolite-Ca	O	0.000000	0.500000	0.500000	1.000	7.700
3	Clinoptilolite-Ca	O	0.022600	0.089700	0.465500	0.480	20.900
3	Clinoptilolite-Ca	O	0.079400	0.000000	0.257000	0.680	16.400

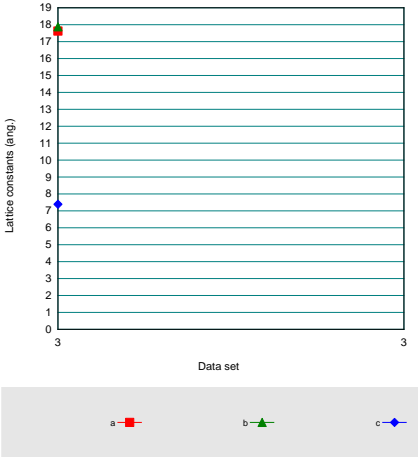
Data set name	Rwp	Rp	Re	S	Chi^2	Maximum shift/e.s.d.
3	0	0	0	0	0	0

Angular correction

Analysis results

Data set name	a(A)	b(A)	c(A)	alpha(deg)	beta(deg)	gamma(deg)
3	17.623164	17.874838	7.387427	90.000000	116.370003	90.000000
3	4.877648	4.877648	5.391856	90.000000	90.000000	120.000000

Phase name	a(A)	b(A)	c(A)	alpha(deg)	beta(deg)	gamma(deg)	V(A^3)
Clinoptilolite-Ca	17.623164	17.874838	7.387427	90.000000	116.370003	90.000000	2084.972263
Quartz low, syn	4.877648	4.877648	5.391856	90.000000	90.000000	120.000000	111.093808



## Crystallinity

Data set name	Crystallinity(%)
---------------	------------------

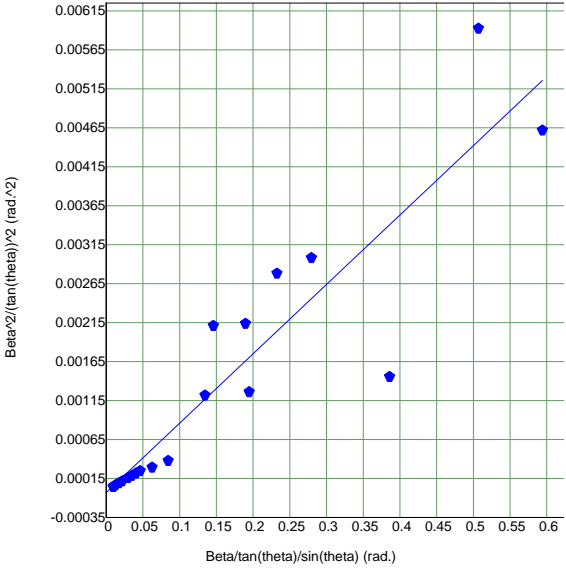
CrystallinityGraph.emf

## Crystallite size and lattice strain

### Williamson-Hall method

Data set name	Crystallite size(A)	Strain(%)
3	182(19)	0.000000
3	-	-

Phase name	Crystallite size(A)	Size distribution	Strain(%)	Distribution type
Clinoptilolite-Ca	182(19)	-	0.000000	-
Quartz low, syn	-	-	-	-





## ДОДАТОК В.2

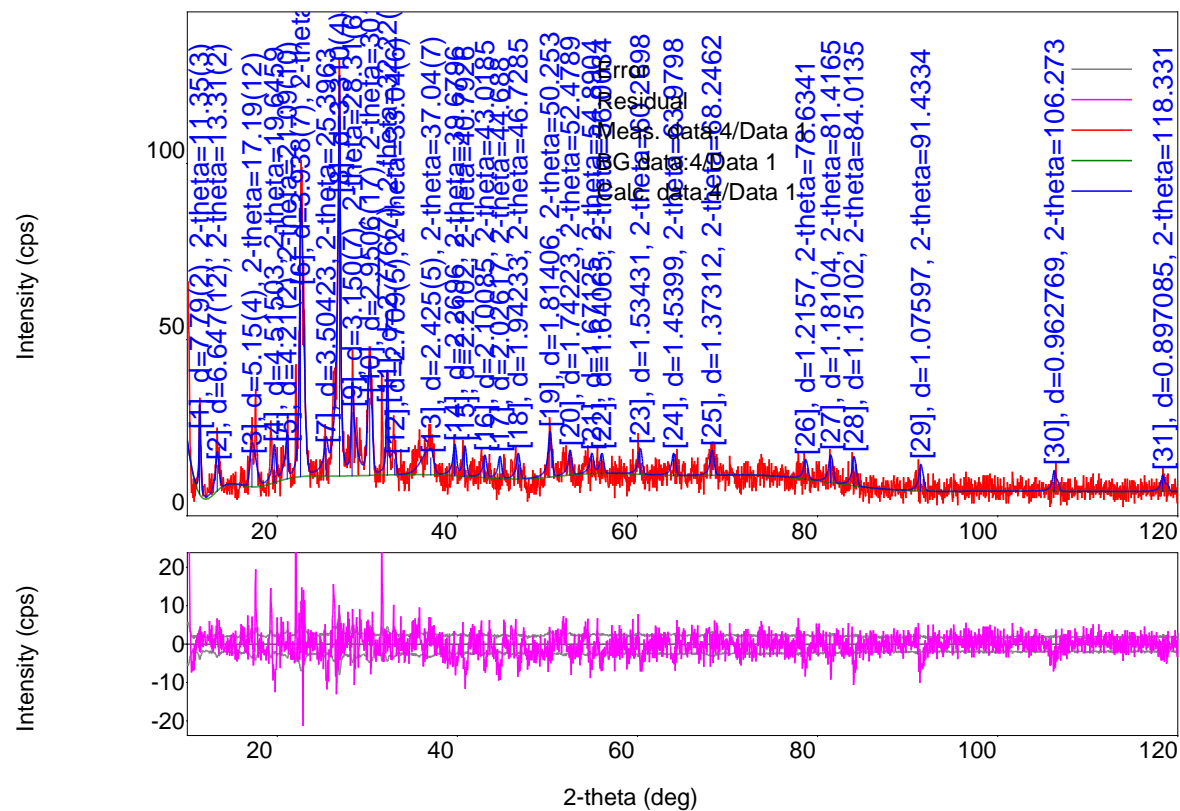
**Результати мікрорентгеноспектрального аналізу зразку цеоліту сокирницького родовища як носія для каталізатора після термообробки**

### Analysis Results

#### General Information

Analysis date	2023/10/20 11:06:49	Measurement date	2023/10/19 15:35:07
Sample name		Operator	User1
File name	4.raw		
Comment			

#### Measurement profile



### Measurement conditions

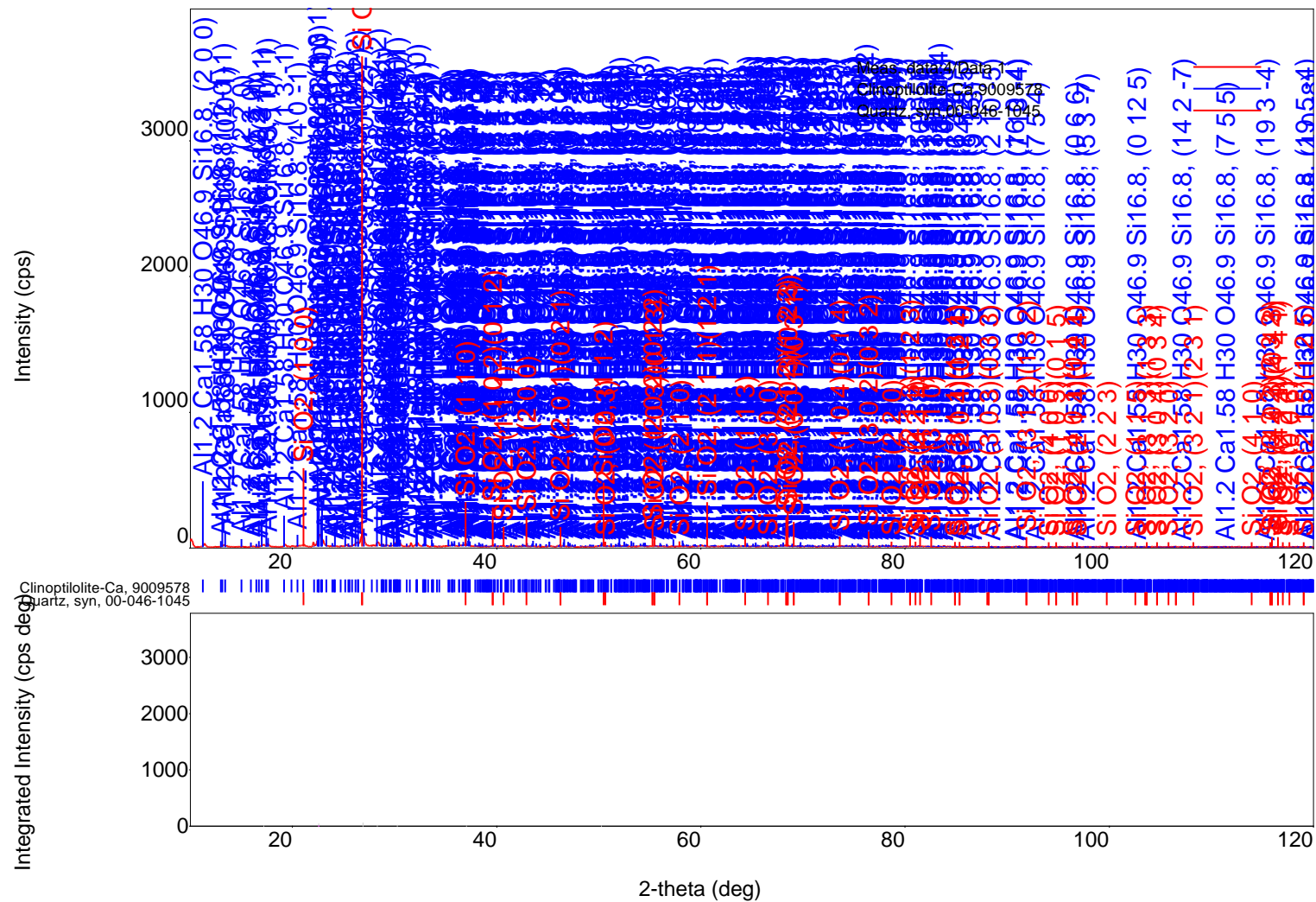
X-Ray	30 kV , 30 mA	Scan speed / Duration time	2.0000 sec
Goniometer		Step width	0.0400 deg.
Attachment	-	Scan axis	2theta/theta
Filter		Scan range	10.0000 - 120.0000 deg.
CBO selection slit	-	Incident slit	1/2deg.

Diffrected beam mono.	Fixed Monochro.(U4)	Length limiting slit	-
Detector	Scintillation counter	Receiving slit #1	1/2deg.
Scan mode	STEP	Receiving slit #2	0.45mm

## Qualitative analysis results

Phase name	Formula	Figure of merit	Phase reg. detail	DB card number
Clinoptilolite-Ca	Al <sub>1.2</sub> Ca <sub>1.58</sub> H <sub>30</sub> O <sub>46.9</sub> Si <sub>16.8</sub>	0.702	User (COD)	9009578
Quartz, syn	Si O <sub>2</sub>	0.934	ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB)	00-046-1045

Phase name	Formula	Space group	Phase reg. detail	DB card number
Clinoptilolite-Ca	Al <sub>1.2</sub> Ca <sub>1.58</sub> H <sub>30</sub> O <sub>46.9</sub> Si <sub>16.8</sub>	12 : C12/m1,unique-b,cell-1	User (COD)	9009578
Quartz, syn	Si O <sub>2</sub>	154 : P3221	ICDD (PDF-2/Release 2011	00-046-1045



## Peak list

No.	2-theta(deg)	d(ang.)	Height(cps)	FWHM(deg)	Size(ang.)	Phase name
1	11.35(3)	7.79(2)	17(3)	0.20(3)	409(63)	Clinoptilolite-Ca(2,0,0)
2	13.31(2)	6.647(12)	7.5(19)	0.43(6)	195(29)	Clinoptilolite-Ca(1,1,-1)
3	17.19(12)	5.15(4)	8(2)	0.74(11)	113(16)	Clinoptilolite-Ca(2,2,-1)
4	19.6459	4.51503	10.0849	0.427693	196.884	Clinoptilolite-Ca(0,4,0)
5	21.09(10)	4.21(2)	9(2)	0.30(14)	281(135)	Clinoptilolite-
6	22.56(4)	3.938(7)	53(5)	0.50(4)	170(15)	Clinoptilolite-Ca(3,3,-1)
7	25.3963	3.50423	7.90609	0.427693	198.862	Clinoptilolite-Ca(3,1,-2)
8	26.91(3)	3.310(4)	79(6)	0.30(5)	284(46)	Clinoptilolite-
9	28.31(6)	3.150(7)	18(3)	0.33(9)	257(73)	Clinoptilolite-Ca(4,2,-2)
10	30.265(18)	2.9506(17)	22(3)	0.52(5)	165(15)	Clinoptilolite-Ca(3,5,-1)
11	32.22(8)	2.776(7)	19(3)	0.21(6)	420(118)	Clinoptilolite-Ca(5,3,0)
12	33.04(6)	2.709(5)	4.5(15)	0.9(2)	95(25)	Clinoptilolite-Ca(4,2,1)
13	37.04(7)	2.425(5)	4.9(16)	1.5(2)	59(9)	Clinoptilolite-Ca(1,5,-
14	39.6796	2.2696	8.37115	0.427693	206.239	Clinoptilolite-
15	40.7926	2.2102	8.42498	0.427693	206.974	Clinoptilolite-
16	43.0185	2.10085	6.20254	0.427693	208.52	Clinoptilolite-Ca(2,8,-
17	44.688	2.02617	6.07892	0.427693	209.746	Clinoptilolite-Ca(3,7,1)
18	46.7285	1.94233	7.12194	0.427693	211.326	Clinoptilolite-Ca(5,7,-2)
19	50.253	1.81406	12.6454	0.427693	214.274	Clinoptilolite-Ca(5,1,-
20	52.4789	1.74223	6.83854	0.427693	216.285	Clinoptilolite-Ca(2,4,3)
21	54.8904	1.67125	5.38009	0.427693	218.601	Clinoptilolite-Ca(10,2,-
22	56.0034	1.64065	5.56402	0.427693	219.72	Clinoptilolite-Ca(10,2,-3)
23	60.2698	1.53431	7.1317	0.427693	224.315	Clinoptilolite-Ca(11,1,-
24	63.9798	1.45399	6.15063	0.427693	228.733	Clinoptilolite-Ca(4,0,-
25	68.2462	1.37312	6.96915	0.427693	234.344	Clinoptilolite-
26	78.6341	1.2157	5.53459	0.427693	250.756	Clinoptilolite-Ca(9,7,-
27	81.4165	1.18104	7.76286	0.427693	255.921	Clinoptilolite-Ca(5,13,-
28	84.0135	1.15102	8.22745	0.427693	261.078	Clinoptilolite-Ca(4,12,-4)
29	91.4334	1.07597	7.59468	0.427693	277.852	Clinoptilolite-Ca(7,13,-4)
30	106.273	0.962769	5.95629	0.427693	323.379	Clinoptilolite-Ca(1,1,-7)
31	118.331	0.897085	4.70672	0.427693	378.486	Clinoptilolite-Ca(9,17,0)

## Parameters used for WPPF

### Profile parameters

Common parameter	Background	Data	4
		Function name	B-spline
		param0	21.56910956078805
		param1	-1.8503950711958821
		param2	12.097381079249505
		param3	6.5271098231635429
		param4	11.685087131798163
		param5	11.0268293611548
		param6	11.821627869618494
		param7	11.584963177406802
		param8	9.6431965134528426
		param9	12.903542657490284
		param10	10.754023586685895
		param11	12.598129339754301
		param12	6.5101730591331943
		param13	7.1102797637853321
		param14	6.831222957994421
		param15	6.8659855521587394
		param16	6.9039224647971569
		node0	10
		node1	13.6
		node2	17.199999999999999
		node3	20.800000000000001
		node4	26.239999999999998
		node5	33.240000000000002
		node6	40.240000000000002
		node7	47.240000000000002
		node8	54.240000000000002
		node9	64.159999999999997
		node10	74.079999999999998
		node11	87.799999999999997

		node12	98.519999999999996
		node13	109.23999999999999
		node14	120
Common parameter	Peak shift		
		Function name	Shift axial displacement
		param0	0
		param1	0
		param2	0
Clinoptilolite-Ca	Scale factor	s	0.258(3)
	FWHM	U	0.0000
		V	0.0000
		W	0.0001
	Asym. factor	A0	0.0000
		A1	0.0000
	Decay rate factor	etaL0/mL0	0.0000
		etaL1/mL1	0.0000
		etaL2/mL2	0.0000
		etaH0/mH0	0.0000
		etaH1/mH1	0.0000
		etaH2/mH2	0.0000
	Preferred orientationMarch-Dollase	h	0
		k	0
		l	0
		March coefficient	1.000000
Quartz, syn	Scale factor	s	0.575(14)
	FWHM	U	0.0000
		V	0.0000
		W	0.0001
	Asym. factor	A0	0.0000
		A1	0.0000
	Decay rate factor	etaL0/mL0	0.0000
		etaL1/mL1	0.0000
		etaL2/mL2	0.0000
		etaH0/mH0	0.0000
		etaH1/mH1	0.0000
		etaH2/mH2	0.0000
	Preferred orientationMarch-Dollase	h	0



k	0
l	0
March coefficient	1.000000

### Structure parameters

Data set name	Phase Name	Element	x	y	z	Occupancy	Temperature factor
4	Clinoptilolite-Ca	Ca	0.141800	0.000000	0.667300	0.340	5.866
4	Clinoptilolite-Ca	Ca	0.038200	0.500000	0.208800	0.340	2.159
4	Clinoptilolite-Ca	Ca	0.000000	0.000000	0.000000	0.220	20.500
4	Clinoptilolite-Ca	Si	0.179500	0.169200	0.095600	1.000	1.063
4	Clinoptilolite-Ca	Al	0.211700	0.410300	0.503400	0.300	1.105
4	Clinoptilolite-Ca	Si	0.211700	0.410300	0.503400	0.700	1.105
4	Clinoptilolite-Ca	Si	0.209100	0.190300	0.715300	1.000	1.057
4	Clinoptilolite-Ca	Si	0.065900	0.297500	0.413500	1.000	1.057
4	Clinoptilolite-Ca	Si	0.000000	0.214600	0.000000	1.000	1.121
4	Clinoptilolite-Ca	O	0.194500	0.500000	0.455400	1.000	2.139
4	Clinoptilolite-Ca	O	0.234600	0.122000	0.613200	1.000	2.719
4	Clinoptilolite-Ca	O	0.185300	0.154600	0.884500	1.000	2.875
4	Clinoptilolite-Ca	O	0.235500	0.105600	0.252800	1.000	2.166
4	Clinoptilolite-Ca	O	0.000000	0.321800	0.500000	1.000	3.414
4	Clinoptilolite-Ca	O	0.080900	0.160400	0.056700	1.000	2.087
4	Clinoptilolite-Ca	O	0.127700	0.232600	0.546100	1.000	2.861
4	Clinoptilolite-Ca	O	0.012300	0.268200	0.185900	1.000	2.630
4	Clinoptilolite-Ca	O	0.212600	0.251800	0.184200	1.000	2.462
4	Clinoptilolite-Ca	O	0.117600	0.370900	0.412900	1.000	2.545
4	Clinoptilolite-Ca	O	0.233200	0.500000	0.033300	1.000	3.400
4	Clinoptilolite-Ca	O	0.086500	0.000000	0.813300	0.490	15.700
4	Clinoptilolite-Ca	O	0.079200	0.417500	0.962200	0.910	8.100
4	Clinoptilolite-Ca	O	0.000000	0.500000	0.500000	1.000	7.700
4	Clinoptilolite-Ca	O	0.022600	0.089700	0.465500	0.480	20.900
4	Clinoptilolite-Ca	O	0.079400	0.000000	0.257000	0.680	16.400

Data set name	Rwp	Rp	Re	S	Chi^2	Maximum shift/e.s.d.
4	0	0	0	0	0	0

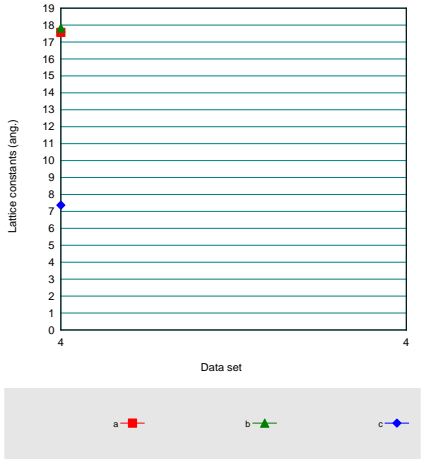
Lattice constants

Angular correction

Analysis results

Data set name	a(A)	b(A)	c(A)	alpha(deg)	beta(deg)	gamma(deg)
4	17.568374	17.819266	7.364460	90.000000	116.370003	90.000000
4	4.861143	4.861143	5.401728	90.000000	90.000000	120.000000

Phase name	a(A)	b(A)	c(A)	alpha(deg)	beta(deg)	gamma(deg)	V(A^3)
Clinoptilolite-Ca	17.568374	17.819266	7.364460	90.000000	116.370003	90.000000	2065.586389
Quartz, syn	4.861143	4.861143	5.401728	90.000000	90.000000	120.000000	110.545249



Crystallinity

Data set name	Crystallinity(%)
---------------	------------------

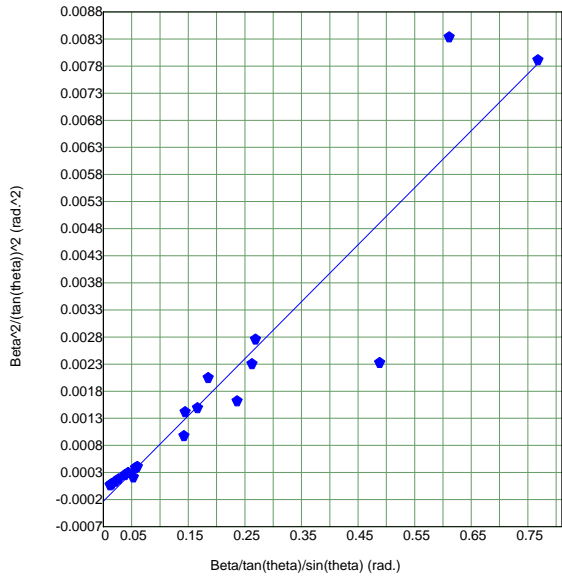
CrystallinityGraph.emf

Crystallite size and lattice strain

Williamson-Hall method

Data set name	Crystallite size(A)	Strain(%)
4	154(13)	0.000000
4	-	-

Phase name	Crystallite size(A)	Size distribution	Strain(%)	Distribution type
Clinoptilolite-Ca	154(13)	-	0.000000	-
Quartz, syn	-	-	-	-



## **ДОДАТОК Г**

**Характеристика джерел викидів забруднюючих речовин в атмосферне  
повітря та їх параметрів**

Виробництво , процес, установка, устаткування	Ном ер дже рел а вик иду	Найме нуванн я джерел а викиду	Параметр и джерела викиду		Координати джерела на карті- схемі				Місце відбор у проб	Параметри газопилового потоку у місці вимірюванні			Код забруд нюючої речови ни	Найменува ння забрудню ючої речовини	Макси мальна масова концен трація забруд нюючої речови ни, мг/м*к уб	Потужність викиду		
			Вис ота , м	Діам етр вихі дног о отво ру, м	Точково го або початок лінійног о центра симетрії площин ного		Другого кінця лінійног о; ширина і довжин а площин ного			Вит рата , м*к уб/с	Швид кість, м/с	Темпер атура,С				г/се к	кг/г од	т/рі к
					X1, м	У1, м	X2, м	У2, м										
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
210411- графіт Корпус №2 Випалюванн я пресованих вуглеграфіто ваних заготівель, просочення випалених заготівель,ба гатокамерні кільцеві випалюваль ні печі закритого типу	326	труба	80	2	13 20 8	15 84 3	-	-	Газохід вертик альний	16,3 1	5,83	49	04001/ 301	Оксиди азоту у перерахун ку на діоксид азоту	9,2	0,1 684 5	0,6 064 2	7,3 0
													05001/ 330	Діоксид сірки у перерахун ку на діоксид сірки	11,2	0,2 050	0,7 382	9,8 494
													06000/ 337	Оксид вуглецю	2502	4,5 7	16, 47	419 ,45 8
													11008/ 602	бензол	4,27	0,0 781	0,2 814	2,7 771

№7,8(11), 12-3 шт.,ємності пека- 5 шт., автоклави-2 шт., смоляні ел.фільтри - 3шт													11037/620	стирол	7,48	0,1369	0,49306	1,57
													13101/703	Бенз(а)пірен	0,0311	0,00057	0,00205	0,00614
													11034/708	Нафталін	3,54	0,648	0,2333	4,9414
													-/714	Аценафтен	77	1,40	5,07	34,04
													11048/1071	фенол	9,8	0,179	0,645	2,996
													-/1215	Дибутилфтлат		0,063	0,2994	2,6186
													-/1707	диметилсульфід		0,4453	1,6032	14,038
													07000/-	Вуглецю діоксид (CO2)	-	872,87	3142,34	27526,9
210411-графіт Корпус №2 завантаження заготівель у камери печей, їх пересипання, вивантаження випалених заготівель і видалення пересипання	327	Ліхтар аерац	18	0,99	13210	15730	13251	15706	Ліхтар аерац	0,64	0,83	33,2	04001/301	Оксиди азоту у перерахунку на діоксид азоту	0,29	0,00019	0,00066	0,015
					05001/330	Діоксид сірки у перерахунку на діоксид сірки	0,00032	0,0011					0,020					
					06000/337	Оксид вуглецю	13,8	0,0083					0,031	0,8827				



з камер печей випалюванн я №7, 8(11),12												11008/ 602	бензол	Н.м.ч.	0,0 001 8	0,0 006	0,0 058
												11037/ 620	стирол	Н.м.ч.	0,0 001	0,0 003 6	0,0 032
												13101/ 703	Бенз(а)пір ен	Н.м.ч.	0,0 000 1	0,0 000 6	0,0 001
												11034/ 708	Нафталін	0,0020	0,0 000 1	0,0 000 1	0,0 20
												-/714	Аценафтен	0,0500	0,0 000 3	0,0 001 1	0,0 71
												11048/ 1071	фенол	0,0120	0,0 000 1	0,0 000 4	0,0 062
												-/1215	Дибутилфт алат	-	0,0 000 1	0,0 000 6	0,0 054
												-/1707	диметилсу льфід	-	0,0 000 9	0,0 033	0,0 029
												03000/ 2902	Речовини у вигляді суспендов аних твердих частинок недиферен ційованих за складом	Н.м.ч.	0,0 002	0,0 009	0,0 08

210411- графіт Корпус №2 завантаженн я заготівель у камери печей, їх пересипання , вивантаженн я випалених заготівель і видалення пересипання з камер печей випалюванн я №7, 8(11),12	326	Ліхтар аерац	15	1	13	15	13	15	Ліхтар аерац	0,65	0,83	33,2	04001/ 301	Оксиди азоту у перерахун ку на діоксид азоту	0,488	0,0 003 2	0,0 001 1	0,0 15
					21	74	30	89					05001/ 330	Діоксид сірки у перерахун ку на діоксид сірки	0,50	0,0 003 3	0,0 011	0,0 20
					9	4	7	6					06000/ 337	Оксид вуглецю	13,8	0,0 089	0,0 32	0,8 827
													11008/ 602	бензол	Н.м.ч.	0,0 001 8	0,0 006	0,0 058
													11037/ 620	стирол	Н.м.ч.	0,0 001	0,0 003 6	0,0 032
													13101/ 703	Бенз(а)пір ен	Н.м.ч.	0,0 000 1	0,0 000 6	0,0 001
													11034/ 708	Нафталін	0,0020	0,0 000 1	0,0 000 1	0,0 20
													-/714	Аценафтен	0,0500	0,0 000 3	0,0 001 1	0,0 71
													11048/ 1071	фенол	0,0120	0,0 000 1	0,0 000 4	0,0 062
													-/1215	Дибутилфт алат	-	0,0 000 1	0,0 000 6	0,0 054

													-/1707	диметилсульфід	-	0,0 000 9	0,0 033	0,0 029
													03000/ 2902	Речовини у вигляді суспендованих твердих частинок недиференційованих за складом	Н.м.ч.	0,0 002	0,0 009	0,0 08
210411-графіт Корпус №2 завантаження заготівель у камери печей, їх пересипання, вивантаження випалених заготівель і видалення пересипання з камер печей випалювання №7, 8(11),12	329	Ліхтар аерац	15	1	13 23 8	15 73 3	13 32 6	15 88 5	Ліхтар аерац	0,62	0,79	33,2	04001/ 301	Оксиди азоту у перерахунку на діоксид азоту	0,492	0,0 003 1	0,0 001 2	0,0 15
													05001/ 330	Діоксид сірки у перерахунку на діоксид сірки	0,50	0,0 003 1	0,0 012	0,0 207
													06000/ 337	Оксид вуглецю	13,8	0,0 085	0,0 30	0,8 827
													11008/ 602	бензол	Н.м.ч.	0,0 001 8	0,0 006	0,0 058
													11037/ 620	стирол	Н.м.ч.	0,0 001	0,0 003 6	0,0 032
													13101/ 703	Бенз(а)пірен	Н.м.ч.	0,0 000 1	0,0 000 6	0,0 001

													11034/ 708	Нафталін	0,0020	0,0 000 3	0,0 000 1	0,0 208
													-/714	Аценафтен	0,0500	0,0 000 3	0,0 001 1	0,0 71
													11048/ 1071	фенол	0,0120	0,0 000 1	0,0 000 4	0,0 062
													-/1215	Дибутилфт алат	-	0,0 000 1	0,0 000 6	0,0 054
													-/1707	диметилсу льфід	-	0,0 000 9	0,0 033	0,0 029
													03000/ 2902	Речовини у вигляді суспендов аних твердих частинок недиферен ційованих за складом	Н.м.ч.	0,0 002 7	0,0 009 7	0,0 086 7
130326- Зварювання металів Корпус №2 завантаженн я заготівель у камери печей, їх пересипання вивантаженн я випалених	330	Ліхтар верац	15	1	13 25 3	15 72 4	13 34 1	15 89 6	Ліхтар верац	0,06 3	0,8	33,2	011003 /123	Залізо та його сполуки в перерахун ку на залізо	7,3	0,0 046	0,0 16	0,0 11
													01104/ 143	Манган та його сполуки в перерахун ку на	0,68	0,0 004 3	0,0 015 5	0,0 007 1

заготівель і видалення пересипання з камер печей, ручне зварювання штучними електродами МР-3, газове різання печі випалювання №7,8(11),12, пост зварювання														діоксид мангану				
													04001/301	Оксиди азоту у перерахунку на діоксид азоту	0,500	0,00032	0,00115	0,087
													06000/337	Оксид вуглецю	13,8	0,0086	0,03128	0,0235
													16001/342	Фтор і його пароподібні та газоподібні і сполуки в перерахунку на фтористий водень	0,150	0,0009	0,00032	0,0001
130326-Зварювання металів Корпус №2 завантаження заготівель у камери печей, їх пересипання вивантаження випалених заготівель і видалення	334	Ліхтар верац	18	1	13157	15761	13306	15899	Ліхтар верац	0,65	0,83	33,2	011003/123	Залізо та його сполуки в перерахунку на залізо	7,3	0,0047	0,017	0,011
													01104/143	Манган та його сполуки в перерахунку на діоксид мангану	0,68	0,00044	0,00155	0,00071

пересипання з камер печей, ручне зварювання штучними електродами МР-3,газове різання печі випалювання №7,8(11),12, пост зварювання													04001/301	Оксиди азоту у перерахунку на діоксид азоту	0,500	0,00033	0,00119	0,019
													05001/330	Діоксид сірки у перерахунку на діоксид сірки	0,50	0,00033	0,0011	0,0207
													06000/337	Оксид вуглецю	13,8	0,0086	0,0322	0,88
													16001/342	Фтор і його пароподібні та газоподібні сполуки в перерахунку на фтористий водень	0,150	0,0001	0,00036	0,0001
210411-графіт Корпус №3 випалювання вуглеграфітових заготовель багатокамерна кільцева випалювальна піч	347	труба	80	2,5	13661	15733	13326	15885	Газохід вертикальний	10,55	2,15	0	04001/301	Оксиди азоту у перерахунку на діоксид азоту	16,4	0,17	0,62	1,82
													05001/330	Діоксид сірки у перерахунку на діоксид сірки	19,4	0,204	0,073	2,46

закритого типу №10, площадка пальників для спалювання смоли та масла нафтовго													06000/337	Оксид вуглецю	250	2,63	9,45	104,8
													11008/602	бензол	2,36	0,0249	0,089	0,68
													11037/620	стирол	3,12	0,032	0,118	0,386
													13101/703	Бенз(а)пірен	0,061	0,0006	0,0023	0,0015
													11034/708	Нафталін	5,39	0,056	0,2047	1,22
													-/714	Аценафтен	88	0,92	3,44	8,46
													11048/1071	фенол	3,69	0,03	0,14	0,74
													-/1215	Дибутилфталат	-	0,02	0,07	0,64
													-/1707	диметилсульфід	-	0,11	0,39	3,49
													07000/-	Вуглецю діоксид (CO2)	-	218,2	785,5	6881,7
130326-Зварювання металів Корпус №3 завантаження заготівель у камери печей, їх пересипання вивантаження випалених заготівель і видалення	350	Ліхтар верац	23	1	13568	16163	13656	16299	Ліхтар верац	0,68	0,87	33,2	011003/123	Залізо та його сполуки в перерахунку на залізо	6,3	0,0042	0,015	0,011
													01104/143	Манган та його сполуки в перерахунку на діоксид мангану	0,56	0,0042	0,0155	0,011

пересипання з камер печей, ручне зварювання штучними електродами МР-3,газове різання печі випалювання													04001/301	Оксиди азоту у перерахунку на діоксид азоту	0,500	0,00034	0,00122	0,019
													05001/330	Діоксид сірки у перерахунку на діоксид сірки	1,02	0,00069	0,0024	0,0207
													06000/337	Оксид вуглецю	13,8	0,0093	0,033	0,88
													16001/342	Фтор і його пароподібні та газоподібні сполуки в перерахунку на фтористий водень	0,128	0,00009	0,00032	0,0001
210411-графіт Пічне відділення графітації випалених заготовель піч графітації: секція№4(зонт)-10 шт	403	труба	40	2,5	12870	15903	-	-	Газохід горизонт.	14,8	3,02	60	05001/330	Діоксид сірки у перерахунку на діоксид сірки	59,7	0,883	3,180	9,0360
													05002/333	сірководень	4,80	0,07	0,25	1,20
													06000/337	Оксид вуглецю	246	3,64	13,10	160,64
													11008/602	бензол	0,24	0,003	0,01	0,16



													11037/620	стирол	0,402	0,005	0,021	0,27
													13101/703	Бенз(а)пірен	0,0006	0,00001	0,00004	0,0002
													11034/708	Нафталін	0,72	0,010	0,038	0,49
													-/714	Аценафтен	2,72	0,040	0,14	1,50
													11048/1071	фенол	0,271	0,00401	0,0144	0,18
													-/1215	Дибутилфталат	-	0,008	0,03	0,16
													03000/2902	Речовини у вигляді суспендованих твердих частинок недиференційованих за складом	26,3	0,38	1,14	5,52
210411-графіт Пічне відділення графітації випалених заготівель піч графітації: секція №5(зонт)-7 шт	404	труба	35	1,8	12947	15965	-	-	Газохід горизонт.	6,1	2,4	75	05001/330	Діоксид сірки у перерахунку на діоксид сірки	40,1	0,24	0,88	9,0360
													05002/333	сірководень	4,60	0,02	0,101	1,20
													06000/337	Оксид вуглецю	248	1,51	5,44	160,64
													11008/602	бензол	0,158	0,0009	0,0034	0,16

													11037/ 620	стирол	0,276	0,0 01	0,0 060	0,2 7
													13101/ 703	Бенз(а)пір ен	0,0002	0,0 000 6	0,0 000 6	0,0 002
													11034/ 708	Нафталін	0,48	0,0 029	0,0 10	0,4 9
													-/714	Аценафтен	1,79	0,0 1	0,0 3	1,5 0
													11048/ 1071	фенол	0,178	0,0 010 9	0,0 03	0,1 8
													-/1215	Дибутилфт алат	-	0,0 06	0,0 3	0,1 6
													03000/ 2902	Речовини у вигляді суспендов аних твердих частинок недиферен ційованих за складом	18,8	0,1 1	0,4 1	5,5 2
210411- графіт Пічне відділення графітації випалених заготівель піч графітації: секція№6,7(з онти)-10 шт	405	труба	35	1,8	12 99 3	16 03 9	-	-	Газохід горизо нт.	8,7	3,42	55	05001/ 330	Діоксид сірки у перерахун ку на діоксид сірки	61,5	0,5 3	1,9 2	18, 07
													05002/ 333	сірководен ь	4,5	0,0 4	0,1 4	2,4 0
													06000/ 337	Оксид вуглецю	248	2,1 5	7,7 6	321 ,2
													11008/ 602	бензол	0,222	0,0 019	0,0 069	0,3 3

													11037/ 620	стирол	0,304	0,0 02	0,0 095	0,5 5
													13101/ 703	Бенз(а)пір ен	0,0003	0,0 000 6	0,0 000 1	0,0 005
													11034/ 708	Нафталін	0,680	0,0 059	0,0 21	0,9 6
													-/714	Аценафтен	2,62	0,0 2	0,0 8	3,0 1
													11048/ 1071	фенол	0,265	0,0 02	0,0 08	0,3 6
													-/1215	Дибутилфт алат	-	0,0 08	0,0 3	0,3 3
													03000/ 2902	Речовини у вигляді суспендов аних твердих частинок недиферен ційованих за складом	25,4	0,2 2	0,7 9	11, 04
130326- Зварювання металів. Пічне відділення графітація випалених заготовок;ру чне дугове щварюванн я штучними електродами , газове	406	Ліхтар аерац	20	1	12 88 5	15 88 7	-	-	Ліхтар аерац	0,63	0,8	55	011003 /123	Залізо та його сполуки в перерахун ку на залізо	7,4	0,0 04	0,0 16	0,0 30
													01104/ 143	Манган та його сполуки в перерахун ку на діоксид мангану	0,60	0,0 003 8	0,0 16	0,0 30

різання піч графітації: №4,5,6,7,(зо нти) зварювальни й пост												04001/ 301	Оксиди азоту у перерахун ку на діоксид азоту	0,500	0,0 003 2	0,0 015	0,0 10
												05001/ 330	Діоксид сірки у перерахун ку на діоксид сірки	1,6	0,0 01	0,0 030	0,3 6
												05002/ 333	сірководен ь	Н.м.ч	0,0 027	0,0 092	0,0 46
												06000/ 337	Оксид вуглецю	82,5	0,0 51	0,1 8	8,5 0
												16001/ 342	Фтор і його пароподіб ні та газоподібн і сполуки в перерахун ку на фтористий водень	0,130	0,0 000 8	0,0 002 9	0,0 004



															Бенз(а)пірен	0,00001	0,001
															Нафталін	0,016	1,57
															Аценафтен	0,040	4,83
															фенол	0,004	0,58
															Дибутилфталат	0,0075	0,53
															диметилсульфід	0,389	17,715
															Речовини у вигляді суспендованих твердих частинок недиференційованих за складом	0,389	17,715
															Вуглецю діоксид (CO2)	19,236	1385
Цех № 6	Приміщення цеху	1	дефлектор	1	61223	1	0,5	0,39	33,2	13089	16468	-	-	-	Діоксид сірки у перерахунку на діоксид сірки	0,00047	0,014
															сірководень	0,00006	0,002
															Оксид вуглецю	0,0042	0,13
															бензол	0,000009	0,0003
															стирол	0,000014	0,0004
															Бенз(а)пірен	0,000000013	0,0000004
															Нафталін	0,00003	0,0008
															Аценафтен	0,00008	0,0024
															фенол	0,00001	0,0003
															Дибутилфталат	0,00001	0,0003
															Речовини у вигляді суспендованих твердих частинок недиференційованих за складом	0,00029	0,0089
															Залізо та його сполуки в перерахунку на залізо	0,00012	0,00077
															Манган та його сполуки в перерахунку на діоксид мангану	0,00001	0,00006

														Оксиди азоту у перерахунку на діоксид азоту	0,00001	0,00027
														Фтор та його пароподібні та газоподібні сполуки у перерахунку на фтористий водень	0,000002	0,00001
														Вуглецю діоксид (CO <sub>2</sub> )	0,0223	0,6995
Цех № 6	Приміщення цеху	1	дефлектор	1	61323	1	0,5	0,39	33,2	13096	16466	-	-	Діоксид сірки у перерахунку на діоксид сірки	0,00047	0,014
														сірководень	0,00006	0,002
														Оксид вуглецю	0,0042	0,13
														бензол	0,000009	0,0003
														стирол	0,000014	0,0004
														Бенз(а)пірен	0000000013	0,0000004
														Нафталін	0,00003	0,0008
														Аценафтен	0,00008	0,0024
														фенол	0,00001	0,0003
														Дибутилфталат	0,00001	0,0003
														Речовини у вигляді суспендованих твердих частинок недиференційованих за складом	0,00029	0,0089
														Залізо та його сполуки в перерахунку на залізо	0,00012	0,00077
														Манган та його сполуки в перерахунку на діоксид мангану	0,00001	0,00006
														Оксиди азоту у перерахунку на діоксид азоту	0,00001	0,00027
														Фтор та його пароподібні та газоподібні сполуки у	0,000002	0,00001

														перерахунку на фтористий водень		
														Вуглецю діоксид (CO2)	0,0223	0,6995
Цех № 6	Приміщення цеху	1	Стінові вент	1	614	18	0,6	24,8	7	33,2	13071	16469	-	Діоксид сірки перерахунку на діоксид сірки	0,00047	0,014
														сірководень	0,00006	0,002
														Оксид вуглецю	0,0042	0,13
														бензол	0,000009	0,0003
														стирол	0,000014	0,0004
														Бенз(а)пірен	0000000013	0,0000004
														Нафталін	0,00003	0,0008
														Аценафтен	0,00008	0,0024
														фенол	0,00001	0,0003
														Дибутилфталат	0,00001	0,0003
														Речовини у вигляді суспендованих твердих частинок недиференційованих за складом	0,00029	0,0089
														Залізо та його сполуки в перерахунку на залізо	0,00012	0,00077
														Манган та його сполуки в перерахунку на діоксид мангану	0,00001	0,00006
														Оксиди азоту у перерахунку на діоксид азоту	0,00001	0,00027
														Фтор та його пароподібні та газоподібні сполуки у перерахунку на фтористий водень	0,000002	0,00001
														Вуглецю діоксид (CO2)	0,0223	0,6995



Цех № 6	Приміщення цеху	1	Стінові вент	1	615	18	0,6	24,8	7	33,2	13068	16475	-	-	Діоксид сірки у перерахунку на діоксид сірки	0,00047	0,014
															сірководень	0,00006	0,002
															Оксид вуглецю	0,0042	0,13
															бензол	0,000009	0,0003
															стирол	0,000014	0,0004
															Бенз(а)пірен	0,00000013	0,0000004
															Нафталін	0,00003	0,0008
															Аценафтен	0,00008	0,0024
															фенол	0,00001	0,0003
															Дибутилфталат	0,00001	0,0003
															Речовини у вигляді суспендованих твердих частинок недиференційованих за складом	0,00029	0,0089
															Залізо та його сполуки в перерахунку на залізо	0,00012	0,00077
															Манган та його сполуки в перерахунку на діоксид мангану	0,00001	0,00006
															Оксиди азоту у перерахунку на діоксид азоту	0,00001	0,00027
															Фтор та його пароподібні та газоподібні сполуки у перерахунку на фтористий водень	0,000002	0,00001
															Вуглецю діоксид (CO2)	0,0223	0,6995
Цех № 6	Приміщення цеху	1	Стінові вент	1	616	18	0,6	24,8	7	33,2	13065	16479	-	-	Діоксид сірки у перерахунку на діоксид сірки	0,00047	0,014
															сірководень	0,00006	0,002
															Оксид вуглецю	0,0042	0,13

														бензол	0,000009	0,0003
														стирол	0,000014	0,0004
														Бенз(а)пірен	0000000013	0,0000004
														Нафталін	0,00003	0,0008
														Аценафтен	0,00008	0,0024
														фенол	0,00001	0,0003
														Дибутилфталат	0,00001	0,0003
														Речовини у вигляді суспендованих твердих частинок недиференційованих за складом	0,00029	0,0089
														Залізо та його сполуки в перерахунку на залізо	0,00012	0,00077
														Манган та його сполуки в перерахунку на діоксид мангану	0,00001	0,00006
														Оксиди азоту у перерахунку на діоксид азоту	0,00001	0,00027
														Фтор та його пароподібні та газоподібні сполуки у перерахунку на фтористий водень	0,000002	0,00001
														Вуглецю діоксид (CO2)	0,0223	0,6995
Цех № 6	Приміщення цеху	1	Стінові вент	1	617	18	0,6	24,8	7	33,2	13062	16484	-	Діоксид сірки у перерахунку на діоксид сірки	0,00047	0,014
														сірководень	0,00006	0,002
														Оксид вуглецю	0,0042	0,13
														бензол	0,000009	0,0003
														стирол	0,000014	0,0004
														Бенз(а)пірен	0000000013	0,0000004
														Нафталін	0,00003	0,0008

														Аценафтен	0,00008	0,0024
														фенол	0,00001	0,0003
														Дибутилфталат	0,00001	0,0003
														Речовини у вигляді суспендованих твердих частинок недиференційованих за складом	0,00029	0,0089
														Залізо та його сполуки в перерахунку на залізо	0,00012	0,00077
														Манган та його сполуки в перерахунку на діоксид мангану	0,00001	0,00006
														Оксиди азоту у перерахунку на діоксид азоту	0,00001	0,00027
														Фтор та його пароподібні та газоподібні сполуки у перерахунку на фтористий водень	0,000002	0,00001
														Вуглецю діоксид (CO <sub>2</sub> )	0,0223	0,6995
Цех № 6	Приміщення цеху	1	Стінові вент	1	618	18	0,6	24,8	7	33,2	13063	16488	-	Діоксид сірки у перерахунку на діоксид сірки	0,00047	0,014
														сірководень	0,00006	0,002
														Оксид вуглецю	0,0042	0,13
														бензол	0,000009	0,0003
														стирол	0,000014	0,0004
														Бенз(а)пірен	0,000000013	0,0000004
														Нафталін	0,00003	0,0008
														Аценафтен	0,00008	0,0024
														фенол	0,00001	0,0003
														Дибутилфталат	0,00001	0,0003
														Речовини у вигляді суспендованих твердих	0,00029	0,0089

															частинок недиференційованих за складом		
															Залізо та його сполуки в перерахунку на залізо	0,00012	0,00077
															Манган та його сполуки в перерахунку на діоксид мангану	0,00001	0,00006
															Оксиди азоту у перерахунку на діоксид азоту	0,00001	0,00027
															Фтор та його пароподібні та газоподібні сполуки у перерахунку на фтористий водень	0,000002	0,00001
															Вуглецю діоксид (CO <sub>2</sub> )	0,0223	0,6995
Цех № 6	Приміщення цеху	1	Стінові вент	1	619	18	0,6	24,8	7	33,2	13068	16491	-	-	Діоксид сірки у перерахунку на діоксид сірки	0,00047	0,014
															сірководень	0,00006	0,002
															Оксид вуглецю	0,0042	0,13
															бензол	0,000009	0,0003
															стирол	0,000014	0,0004
															Бенз(а)пірен	0,000000013	0,0000004
															Нафталін	0,00003	0,0008
															Аценафтен	0,00008	0,0024
															фенол	0,00001	0,0003
															Дибутилфталат	0,00001	0,0003
															Речовини у вигляді суспендованих твердих частинок недиференційованих за складом	0,00029	0,0089
															Залізо та його сполуки в перерахунку на залізо	0,00012	0,00077

														Манган та його сполуки в перерахунку на діоксид мангану	0,00001	0,00006
														Оксиди азоту у перерахунку на діоксид азоту	0,00001	0,00027
														Фтор та його пароподібні та газоподібні сполуки у перерахунку на фтористий водень	0,000002	0,00001
														Вуглецю діоксид (CO <sub>2</sub> )	0,0223	0,6995
Цех № 6	Приміщення цеху	1	Стінові вент	1	62018	0,6	24,8	7	33,2	13073	16494	-	-	Діоксид сірки у перерахунку на діоксид сірки	0,00047	0,014
														сірководень	0,00006	0,002
														Оксид вуглецю	0,0042	0,13
														бензол	0,000009	0,0003
														стирол	0,000014	0,0004
														Бенз(а)пірен	0,000000013	0,0000004
														Нафталін	0,00003	0,0008
														Аценафтен	0,00008	0,0024
														фенол	0,00001	0,0003
														Дибутилфталат	0,00001	0,0003
														Речовини у вигляді суспендованих твердих частинок недиференційованих за складом	0,00029	0,0089
														Залізо та його сполуки в перерахунку на залізо	0,00012	0,00077
														Манган та його сполуки в перерахунку на діоксид мангану	0,00001	0,00006

														Оксиди азоту у перерахунку на діоксид азоту	0,00001	0,00027
														Фтор та його пароподібні та газоподібні сполуки у перерахунку на фтористий водень	0,000002	0,00001
														Вуглецю діоксид (CO <sub>2</sub> )	0,0223	0,6995
Цех № 6	Приміщення цеху	1	Стінові вент	1	621	18	0,6	24,8	7	33,2	13078	16497	-	Діоксид сірки у перерахунку на діоксид сірки	0,00047	0,014
														сірководень	0,00006	0,002
														Оксид вуглецю	0,0042	0,13
														бензол	0,000009	0,0003
														стирол	0,000014	0,0004
														Бенз(а)пірен	0,00000013	0,0000004
														Нафталін	0,00003	0,0008
														Аценафтен	0,00008	0,0024
														фенол	0,00001	0,0003
														Дибутилфталат	0,00001	0,0003
														Речовини у вигляді суспендованих твердих частинок недиференційованих за складом	0,00029	0,0089
														Залізо та його сполуки в перерахунку на залізо	0,00012	0,00077
														Манган та його сполуки в перерахунку на діоксид мангану	0,00001	0,00006
														Оксиди азоту у перерахунку на діоксид азоту	0,00001	0,00027
														Фтор та його пароподібні та газоподібні сполуки у	0,000002	0,00001

														перерахунку на фтористий водень		
														Вуглецю діоксид (CO2)	0,0223	0,6995
Цех № 6	Приміщення цеху	1	Стінові вент	1	622	18	0,6	24,8	7	33,2	13083	16500	-	Діоксид сірки перерахунку на діоксид сірки	0,00047	0,014
														сірководень	0,00006	0,002
														Оксид вуглецю	0,0042	0,13
														бензол	0,000009	0,0003
														стирол	0,000014	0,0004
														Бенз(а)пірен	0000000013	0,0000004
														Нафталін	0,00003	0,0008
														Аценафтен	0,00008	0,0024
														фенол	0,00001	0,0003
														Дибутилфталат	0,00001	0,0003
														Речовини у вигляді суспендованих твердих частинок недиференційованих за складом	0,00029	0,0089
														Залізо та його сполуки в перерахунку на залізо	0,00012	0,00077
														Манган та його сполуки в перерахунку на діоксид мангану	0,00001	0,00006
														Оксиди азоту у перерахунку на діоксид азоту	0,00001	0,00027
														Фтор та його пароподібні та газоподібні сполуки у перерахунку на фтористий водень	0,000002	0,00001
														Вуглецю діоксид (CO2)	0,0223	0,6995