

УДК 547.412:628.474

*Олена Мацьків, Зеновій Знак, Віктор Васійчук, Олег Нагурський, Оксана Курилець***ВИЗНАЧЕННЯ СКЛАДУ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВИЛУЧЕННЯ СПОЛУК ЗАЛІЗА ІЗ ХЛОРООРГАНІЧНИХ ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА ВІНІЛХЛОРИДУ****Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна**

Проаналізовано джерела утворення хлороорганічних відходів (ХОВ) у виробництві вінілхлориду, їхню токсичність та вплив на довкілля. Зазначено, що ХОВ здебільшого утилізують термічним знешкодженням. Розглянуто методи ідентифікування хлороорганічних сполук та методи їх розділення і концентрування окремих речовин. Встановлено, що одним із ефективних методів їх вилучення є рідинна екстракція з використанням оксалатної та хлоридної кислот як екстрагентів. У результаті аналізу складу нерозчинних сполук у кубових залишках стадії ректифікації вінілхлориду перед подачею їх на спалювання встановлено наявність двох сполук: Fe_2O_3 і Fe_3O_4 з переважаючим вмістом фази Fe_3O_4 . Визначено раціональні умови екстракції сполук заліза з ХОВ, а саме: вид екстрагента (хлоридна кислота), відношення ХОВ:екстрагент; число циклів екстракції, температуру. Зменшення вмісту сполук заліза у ХОВ сприятиме збільшенню терміну експлуатації установки спалювання з 20 днів до трьох і більше місяців.

Ключові слова: хлороорганічні відходи, токсичність, знешкодження, спалювання, кубові залишки, шлам, нерозчинні сполуки, сполуки заліза(III), екстракція.

DOI: 10.32434/0321-4095-2023-147-2-99-107**Вступ**

Однією з провідних галузей хімічної промисловості є виробництво хлороорганічних продуктів: полівінілхлориду, полівініліденхлориду, хлоропренового каучуку та їх кополімерів, пластичних мас і синтетичних смол, які широко використовуються у різних напрямках національної економіки – фармацевтичній, електронній та металообробній промисловості, виробництві засобів побутової хімії, сільському господарстві та інших. Їхнє тримання супроводжується утворенням великої кількості хлороорганічних відходів (ХОВ). У світовому масштабі у процесі синтезу хлороорганічних продуктів утворюється близько 1,2–1,5 мільйони тон ХОВ на рік [1]. Найбільші кількості цих речовин утворюються на стадії одержання хлороорганічних метану та етилену, наприклад, хлороформу, 1,2-дихлоретану (ДХЕ), вінілхлориду (ВХ), які потрапляють у навколишнє середовище. Зокрема, вільний хлор, фосген, поліхлоровані діоксини та дибензо-*p*-діоксини надзвичайно токсичні та

біологічно-активні, достатньо стійкі у довкіллі та до дії високих температур [2]. Дослідження статистичних даних показали зростання ризику захворюваності на онкологічні захворювання працівників хлороорганічної галузі, зокрема, ангіосаркоми.

Проблемним є те, що хлороорганічні відходи не мають сталого хімічного складу. На нього, переважно, впливають склад сировини, технологічні параметри процесів та режими роботи устаткування. Під час знешкодження ХОВ виникають труднощі саме через їх високу хімічну стійкість, токсичність і гострий дефіцит корозійностійких матеріалів та обладнання для монтажу установок утилізації [3]. Тому витрати на їхнє знешкодження значно більші, ніж на утилізацію звичайних органічних відходів. Для утилізації хлороорганічних відходів використовують такі методи, як регенерація, окиснення, термічне знешкодження (спалювання), хлороліз, окисне хлорування, електрохімічна деградація [4], плазмохімічне перероблення, електрокрекінг,

© Олена Мацьків, Зеновій Знак, Віктор Васійчук, Олег Нагурський, Оксана Курилець, 2023

This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).*Determination of the composition and study of the extraction of iron compounds from organochlorine wastes of vinyl chloride production*

гідрування, захоронення [2]. У вітчизняній та світовій промисловій практиці досить поширеним є метод термічного знешкодження ХОВ. Під час спалювання цих відходів, за певних умов, можна досягнути 100% повноти їх згоряння з утворенням тільки вуглецю у вигляді сажі та твердих агломератів і водню хлориду. До недоліків цього методу належать складні умови експлуатації основного обладнання: печей, котлів-утилізаторів, систем охолодження газів, а також труднощі, пов'язані з отриманням на цих установках концентрованої і вільної від органічних домішок хлоридної кислоти. Такий спосіб утилізації, поряд з іншими, використовують вже досить давно, але нові праці і патенти показують, що метод термічного знешкодження постійно вдосконалюється [5].

Утилізацію хлорорганічних відходів спалюванням застосовують, зокрема, під час виробництва вінілхлориду на ТОВ «Карпатнафтохім», що є єдиним діючим в Україні його продуцентом потужністю 370 тис.т на рік. Отримання ВХ складається з двох основних стадій: утворення ДХЕ прямим та окиснювальним хлоруванням етилену з використанням заліза(III) хлориду як каталізатора та високотемпературного відщеплення хлориду водню від ДХЕ. Надалі ВХ очищають у системі ректифікаційних колон від побічних хлорорганічних продуктів. Тверді і рідкі ХОВ утворюються за рахунок неповного перебігу основних і побічних процесів, а також через наявність домішок у сировині. Тверді залишки побічних хлорорганічних продуктів, які утворюються під час періодичного очищення фільтрів, ректифікаційних колон, теплообмінників, печей піролізу, ємностей та центрифуги на стадії очищення стічних вод, вивозять у відвали і захоронюють. Рідкі ХОВ, що утворюються на стадіях прямого та окисного хлорування етилену і піролізу 1,2-дихлоретану, виділяють на стадіях ректифікації, зневоднення та очищення. Їх обсяги складають близько 85% усіх відходів виробництва. Ці відходи спалюють за температури 800–1250°C, а утворений водню хлорид абсорбують водою і у вигляді абгазної хлоридної кислоти нейтралізують або подають на стадію оксихлорування. Загальна кількість утворених побічних хлорорганічних продуктів за максимальної проектної потужності виробництва може досягти 9100 т на рік. Кількість вказаних відходів не є сталою у часі величиною та безпосередньо залежить від навантаження на устаткування, ритмічності роботи окремих вузлів, якісних показників сировинних потоків та ста-

ну основного технологічного обладнання.

За діючою на підприємстві, технологією, хлорорганічні відходи спалюють з утворенням димових газів, які надходять через систему теплообміну (парогенератора) до колони гартування (охолодження). Проблемою роботи парогенератора є засмічення газопроводу пиловим шламом – нерозчинними сполуками різної природи, який відкладається на внутрішніх поверхнях трубок парогенератора. Одні з цих сполук потрапляють до кубових залишків колон ректифікації у складі сировини, а інші утворюються на проміжних стадіях виробництва кінцевого продукту. Крім цього, присутність у хлорвуглеводнях вологи, хлору та водню хлориду підсилює їхню агресивність і спричиняє швидкодіючу корозію, що призводить до інтенсивного руйнування конструкцій та обладнання і забруднення ХОВ сполуками заліза, які під час спалювання відкладаються на стінках парогенератора у вигляді твердих інкрустацій. Ще одним джерелом надходження сполук заліза до кубових залишків є використання заліза(III) хлориду як каталізатора прямого хлорування етилену. Заростання трубок парогенератора таким шламом призводить до частих зупинок установки спалювання для видалення твердого шламу, нестабільності норм технологічного режиму і перевитрати енергоресурсів. Останнім часом кількість зупинок значно зросла через часту зміну сировини. Тому визначення хімічного складу цих сполук та розроблення процесу їх вилучення дало б змогу запобігти частим зупинкам установки спалювання ХОВ і збільшити тривалість роботи устаткування між технічним обслуговуванням. Отже, метою роботи було дослідження складу нерозчинних сполук у кубових залишках стадії ректифікації дихлоретану та вилучення з ХОВ сполук, які призводять до утворення шламів, що дасть змогу скоротити частоту зупинок устаткування і покращити техніко-економічні показники виробництва.

Для ідентифікації хімічних сполук різного походження використовують як хімічні, так і інструментальні методи аналізу: хроматографічні, електрохімічні [6] та спектроскопічні методи [7,8], удосконалені осаджувальні й співосаджувальні методи, застосовується відгін та інші способи розділення й концентрування.

Значними перевагами для виділення неорганічних та органічних сполук відрізняється сорбційне концентрування, особливо динамічний його варіант, який усуває необхідність розділення фаз після концентрування і забезпечує високі

коефіцієнти концентрування речовин [9]. Однак проблематичним залишається стадія регенерації сорбентів з десорбцією відповідних речовин.

Екстракційний метод є одним з найважливіших методів розділення й концентрування речовин [10]. Він є універсальним і придатним для виділення майже усіх елементів у різних концентраціях і може відбуватися у системах рідина-рідина, рідина-газ, рідина-тверде тіло тощо. Екстракція дає змогу розділяти складні багатокомпонентні суміші ефективніше й швидше, ніж інші методи [11]. Застосування водних середовищ без специфічних реагентів для екстракції неелектролітів не супроводжується хімічними реакціями, а відбувається за механізмом фізичного розподілу між фазами. Вагомою перевагою екстракційного методу є його придатність як для аналітичного контролю, так і екстракції як технологічної операції. Ефективність екстракційного розділення можна суттєво збільшити внаслідок його здійснення як кількоступеневого. Цей метод не вимагає складного й дорогого обладнання, його можна легко автоматизувати, що робить його технологічно та економічно вигідним.

Експериментальна частина

Експериментальна частина роботи складалася з двох частин. Перша частина полягала у встановленні складу хлорорганічних відходів, які називають «важкий» кубовий залишок, що утворюється під час ректифікації реакційної суміші каталітичного хлорування етилену у виробництві вінілхлориду, а також твердого шламу як продукту спалювання ХОВ.

Вміст органічних сполук у кубовому залишку визначали методом газорідинної хроматографії [12]. Хроматографування проводили на хроматографі Carlo Erba 8000 (Італія) за таких умов: об'єм проби 0,4 мкл; газ-носії – азот з витратою 5,7 см³/хв; детектор полум'яно-іонізаційний; колонка HP-1 60 м×0,25 мм (Agilent, USA) з нерухомою фазою – диметилполісилоксан; температура детектора 200°C; температура випарника 150°C. Температуру програмували за такою схемою: початкова температура колонки 45°C; тривалість ізотермічної частини початку хроматографування 20 хв; швидкість нагрівання 2 град/хв до температури 83°C, далі після 5 хв витримки – 3 град/хв до температури 143°C; кінцева температура колонки 140°C. Тривалість одного аналізу складала 90 хв. Розрахунок масового вмісту компонентів проводили за методом внутрішньої нормалізації з урахуванням граду-

ювальних коефіцієнтів. Градування хроматографа проводили за чотирма градувальними сумішами.

Екстракцію водорозчинних сполук заліза проводили багаторазово за об'ємного співвідношення ХОВ:вода=1:10 (в одному циклі екстракції) за перемішування в турбулентному режимі впродовж 30 хв за температури 25°C. Вміст іонів заліза(III), які у ХОВ є у вигляді FeCl₃, визначали у водних розчинах, отриманих після екстракції FeCl₃ з ХОВ дистильованою водою. Декількаразова екстракція іонів заліза(III) зумовлена тим, що процес є рівноважним, тому, для якомога повнішого вилучення Fe³⁺ потрібно періодично використовувати свіжий екстрагент. Після інтенсивного перемішування утворену суспензію витримували впродовж близько доби для повного сепарування органічної та водної фаз. Кількість стадій екстракції була такою, щоб в останній порції екстракту вміст іонів заліза(III) був на межі їх визначення фотоколориметричним методом. Це дало змогу забезпечити практично повне вилучення іонів заліза(III) з ХОВ [13]. Вміст іонів заліза(III) визначали інтегруванням відповідних значень, визначених для кожної порції екстракту. Аналіз водної фази після екстракції проводили за ДСТУ 6332-2003 фотометрично з 1,10-фенантроліном за допомогою фотоколориметра КФК-3.

Орієнтовний макросклад шламу встановлювали методом рентгенофлуоресцентного спектрального аналізу за допомогою енергодисперсійного рентгено-флуоресцентного спектрометра ElvaX Plus Light з рентгенівською трубкою з Rh-анодом та детектором Fast SSD. Умови роботи рентгено-флуоресцентного спектрометра: середовище – гелій; діаметр проби 20 мм; тривалість аналізу 30 с.

Рентгенофазовий аналіз шламу здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3М (Fe-K_α випромінювання) зі спектральною областю поліхроматора з використанням комплексу програм структурного аналізу CSD 2000 та бази даних кристалічних структур відомих сполук CRYSMET. Потужність рентгенівської трубки 2 кВт за струму 5–40 мА, діапазон кутів 2θ: від 100° до 167°. Прискорююча напруга 20–50 кВ. Для ідентифікації фаз, присутніх у зразку, за значеннями кутів дифракційних максимумів визначали значення міжплощинних відстаней d/n, порівнювали з довідковими значеннями d/n передбачуваних фаз.

Для якісного та кількісного аналізу проб шламу з трубок парогенератора насипною ма-

сою 1,3 г/см³ розчиняли у суміші концентрованих кислот HNO₃:HCl (1:3). Розчинення тривало 4 доби за безперервного перемішування і температури 100^oC. Окрім того, для визначення кількісного вмісту заліза і мангану, а також для встановлення можливості подальшого використання як екстрагента розчинів хлоридної кислоти, наважку шламу масою 10 г (попередньо висушеного до сталої маси за температури 105±5^oC і розтертого до розмірів менше 0,063 мм) обробляли у 100 см³ 1 н. розчину HCl за інтенсивного перемішування впродовж 2 год. Після відділення нерозчинного осаду фільтрацією його промивали дистильованою водою до нейтральної реакції промивних вод. Вміст йонів заліза(III) в одержаному розчині визначали фотокolorиметрично, а мангану – комплексонометрично за присутності амонійно-буферного розчину (титрант – 0,05 н. розчин трилону Б; індикатор – еріохром чорний Т).

Друга частина роботи полягала у дослідженні екстракції йонів заліза(III), які є головною причиною утворення твердих шламів у парогенераторі, з ХОВ. Екстракцію здійснювали такими екстрагентами, як дистильована вода та водні розчини кислот (хлоридної (1–20%), оксалатної, нітратної та сульфатної (1–5%)). Співвідношення між органічною та водною фазами становило від 2:1 до 1:3; екстракцію проводили за температур 20–98^oC. Вилучення йонів заліза(III) з ХОВ проводили у циклі «екстракція-сепарація». Екстракцію здійснювали за перемішування системи ХОВ–екстрагент у турбулентному режимі з утворенням емульсії для забезпечення якомога більшої площі контакту фаз. Повноту сепарації водної та органічної фаз, яку проводили у градуйованій ділильній лійці, оцінювали за об'ємом водної фази (екстракту): він повинен був становити не менше, ніж 95% від початкового об'єму екстрагента (водної фази). Вміст йонів заліза(III) в одержаних розчинах визначали, як і під час аналізу проб шламу, фотокolorиметрично.

Результати та їх обговорення

Встановлено, що до складу ХОВ входить органічна та мінеральна складові. Вміст органічних сполук, встановлений хроматографічно, наведено у табл. 1.

Мінеральна складова ХОВ представлена здебільшого заліза(III) хлоридом, який використовують у технологічному процесі як каталізатор. Вміст заліза(III) у ХОВ, встановлений внаслідок здійснення чотирьох циклів екстракції, дорівнював 105±5 мг/кг.

Таблиця 1

Усереднений вміст органічних сполук у ХОВ

Компонент	Вміст компонента, мас. %
1,1-дихлоретан (C ₂ H ₄ Cl ₂)	0,001–0,002
1,2-дихлоретан (C ₂ H ₄ Cl ₂)	5,014–14,280
етиленхлоргідрин (C ₂ H ₅ ClO)	0,031–0,120
бензен (C ₆ H ₆)	0,001–0,004
чотирихлористий вуглець (CCl ₄)	0,034–0,062
1,1,2-трихлоретилен (C ₂ HCl ₃)	0,016–0,232
хлораль (C ₂ HCl ₃ O)	0,074–1,128
1,1,2-трихлоретан (C ₂ H ₃ Cl ₃)	29,147–42,869
перхлоретилен (C ₂ Cl ₄)	0,463–1,123
1,1,2,2-тетрахлоретан (C ₂ H ₂ Cl ₄)	1,022–2,659
хлороформ (CHCl ₃)	0,002–0,009
осмолений залишок	40,988–57,637

Водночас, методом рентгенофлуоресцентного спектрального аналізу встановлено, що шлам, який утворюється внаслідок термічно-окисної утилізації ХОВ, містить залізо (33±0,5%) і хлор (32±0,5%), наявність яких є очевидним. Окрім того, у шламі виявлено інші макроелементи: натрій (9,5±0,25%), кремній (близько 5%), магній (4,25±0,25%) і кальцій (близько 0,3%), які відсутні у ХОВ. Сполуки магнію і кремнію, зокрема їх оксиди, входять до складу футерування печі спалювання ХОВ, а натрій силікат використовують як зв'язуючий під час футерування печі. За високої температури та за присутності у ХОВ кислотного компоненту – залізо(III) хлориду, ймовірно, відбувається вилуговування сполук цих елементів, що й призводить до їх появи у складі шламу.

Результати рентгенофазового аналізу (табл. 2) свідчать про наявність у досліджуваному зразку двох сполук заліза: Fe₂O₃ (просторова група Fd3m, a=0,8377(5) нм) і Fe₃O₄ (просторова група R-3c, a=0,50387 (4) нм; c=1,3750 (8) нм).

Встановлено, що в одному циклі екстракції тривалістю 45 хв за об'ємного відношення ХОВ:екстрагент=1:1 і температури 25±2^oC за використання дистильованої води та 10% розчину хлоридної кислоти досягається практично однаковий ступінь вилучення йонів заліза(III) – 67-69%. Однак у випадку використання хлоридної кислоти час стадії екстрагування до досягнення практично сталою значення ступеня екстрагування становить приблизно 15 хв, тоді як за використання дистильованої води – він щонайменше вдвічі більший (рис. 1). Водночас, тривалість сепарування двох фаз як другої стадії циклу вилучення йонів заліза (до досягнення

Таблиця 2
Результати рентгенофазового аналізу проби шламу з
трубок парогенератора

h k l		I/I ₀	2θ _{obs}	2θ _{calc}	Δ2θ (2θ _{obs} -2θ _{calc})
Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄				
0 1 2		820	30,436	30,460	-0,025
	0 2 2	2818	38,108	38,109	-0,001
0 1 -4		2249	41,998	42,013	-0,016
1 1 0	1 1 3	10000	45,07	45,026	0,044
1 1 3		1177	52,025	52,023	0,002
	0 0 4	1121	55,009	55,018	-0,009
0 2 4		1001	63,438	63,426	0,012
	2 2 4	722	68,899	68,918	-0,019
1 1 6		1261	69,658	69,666	-0,007
	3 3 3	2210	73,735	73,764	-0,029
1 2 4		989	81,289	81,277	0,012
	0 4 4	2816	81,625	81,602	0,023
0 3 0		858	83,504	83,496	0,008
1 3 4		522	116,067	116,095	-0,027
	2 4 6	1041	119,704	119,680	0,024
2 2 6		1519	122,638	122,667	0,016
	3 5 5	2758	125,102	125,122	-0,020

повноти розшарування фаз не менше 95%) за використання розчину кислоти становила 12–14 год (при цьому межа контакту фаз була доволі чіткою, товщиною не більше 1–2 мм), а у разі використання води цей час сепарування був не меншим 24 год (при цьому межа розділу фаз товщиною 3–5 мм була доволі розмитою – дифузною). Тривалий час розшарування двох фаз потребуватиме значного об'єму сепаратора як технологічного обладнання. Відтак подальші дослідження проводили з використанням екстрагентів кислотної природи.

Відомо, що температура впливає на

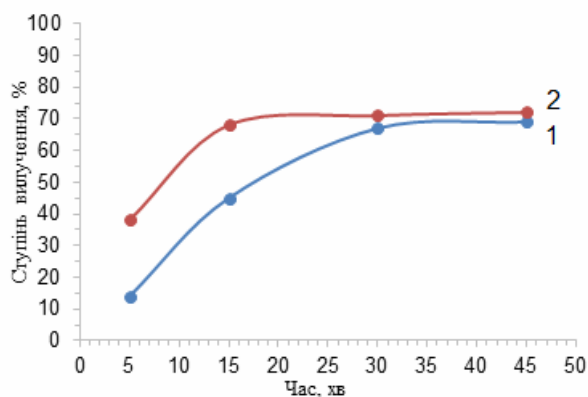


Рис. 1. Залежність ступеня вилучення іонів заліза(III) з ХОВ від тривалості екстрагування у першому циклі за температури 25±2°C; екстрагент: 1 – дистильована вода; 2 – 10% розчин HCl

швидкість екстракції та розділення органічної та водної фаз. Враховуючи, що температура ХОВ на виході з колони ректифікації не менша 90°C, подальші дослідження екстракції виконували за температури 70–90°C. Встановлено, що у діапазоні температур 70–90°C екстракція іонів заліза(III) відбувається практично однаково: як за швидкістю, так і ступенем екстракції. Варто відмітити, що, як за 25°C, так і за 70–90°C близько 70% іонів заліза(III) вилучаються впродовж перших 15 хв процесу: на відповідних графічних залежностях спостерігається чіткий перегин (рис. 2). Отже, раціональна тривалість часу екстракції становить 15 хв.

У всіх випадках (у діапазоні температур 70–90°C) задовільне розділення органічної та водної фаз з утворенням чіткої межі розділу відбувається впродовж не більше 2 годин, тоді як за температури близько 25°C – протягом 12–14 год. Підвищення температури суттєво сприяє коагуляції частинок органічної фази завдяки змен-

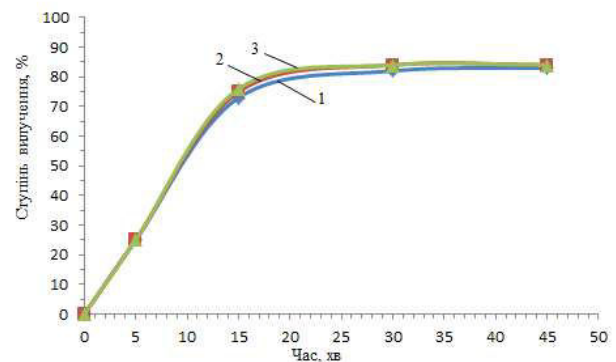


Рис. 2. Залежність ступеня вилучення іонів заліза(III) з ХОВ 10% розчином HCl від тривалості екстрагування при різних температурах (°C): 1 – 70; 2 – 80; 3 – 90

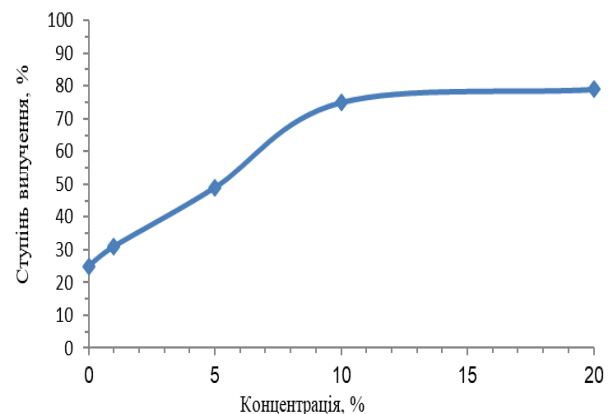


Рис. 3. Залежність ступеня вилучення іонів заліза(III) в першому циклі екстракції від концентрації розчину HCl; тривалість екстракції 15 хв, температура 80°C

шенню поверхневого натягу, а відтак – розширенню органічної та водної фаз. За об'ємного відношення ХОВ:екстрагент=1:1 і тривалості процесу 15 хв раціональною концентрацією хлоридної кислоти можна вважати 10% (рис. 3).

Однак використання такої кислоти, зокрема під час здійснення кількаретової екстракції іонів заліза(III) призведе як до перевитрати хлоридної кислоти, так і утворення стічної води з підвищеною концентрацією кислоти, яку потрібно надалі утилізувати. Тому дослідження вилучення іонів заліза(III) виконано у циклічному режимі 1% розчином хлоридної кислоти (рис. 4, крива 1).

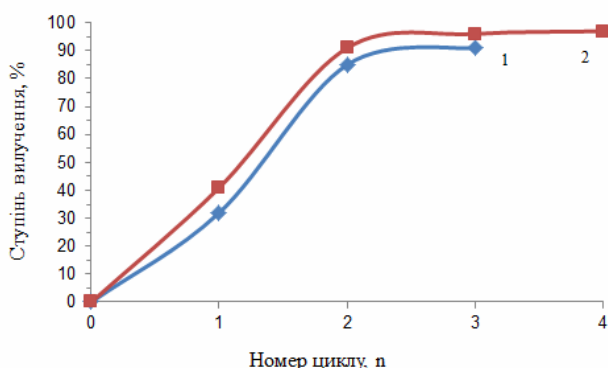


Рис. 4. Залежність ступеня вилучення іонів заліза (III) від числа циклів екстракції 1% розчинами кислот за температури 80°C: 1 – HCl; 2 – H₂C₂O₄

Варто зауважити, що ступінь вилучення водою через 15 хв сягає 40% (рис. 1, крива 1), що більше, ніж 1% хлоридною кислотою – близько 30 % (рис. 4, крива 1). Однак у другому ступені екстракції у разі використання 1% HCl спостерігали приріст ступеня екстракції більш ніж вдвічі, тоді як у разі використання води приріст ступеня вилучення на другому ступені (за тривалості екстракції 15 хв) сягав 9–12%, а на третьому – всього 3–4%.

Окрім того, процес вилучення іонів заліза(III) досліджували з використанням 1% розчину оксалатної кислоти (рис. 4, залежність 2), яка має низьку вартість. Застосування розчину оксалатної кислоти забезпечує дещо більший ступінь вилучення іонів заліза із ХОВ, порівняно з хлоридною – на 5–8%, хоча оксалатна кислота є слабшою. Такий результат, ймовірно, можна пояснити тим, що іони заліза(III) під час каталітичного процесу частково відновлюються до іонів заліза(II), які з оксалатною кислотою утворюють комплекси. Тому рівновага процесу

у системі «органічна фаза–водний розчин» зміщується у бік утворення залізо оксалату. Водночас, у цьому разі необхідне застосування додаткового реагенту – оксалатної кислоти, тоді як розчини хлоридної кислоти утворюються під час виробництва ВХ. Тому, як екстрагент для вилучення іонів заліза із ХОВ, доцільно використовувати розчини хлоридної кислоти і саме з концентрацією близько 1%. Утворені розчини солей заліза можна використовувати як коагулянт для очищення стічних вод інших підприємств цього регіону [14,15].

Цікаво, що ступінь вилучення іонів заліза(III) у другому циклі екстракції є більшим, ніж у першому на 53% (85% у другому, тоді як у першому 32%). Це, ймовірно, зумовлено тим, що іони заліза(III) можуть утворювати комплекси з деякими органічними сполуками, що входять до складу ХОВ; під час першого циклу екстракції, за рахунок введення у ХОВ водного середовища, ці комплекси руйнуються завдяки зміщенню рівноважного розподілу іонів заліза(III) між органічною та водною фазами у бік водної. Відтак, у другому циклі екстракції, приріст ступеня вилучення іонів заліза є суттєво більшим, ніж у першому. Для досягнення ступеня вилучення іонів заліза із ХОВ не менше 90% достатньо здійснити не більше трьох циклів екстракції (рис. 4). Збільшення кількості циклів екстракції спричинить утворення більших обсягів стічних вод, які необхідно очищати чи утилізувати.

Фотометричний метод дає змогу встановити лише вміст іонів заліза(III) і дійсно дає змогу констатувати, що концентрація іонів Fe³⁺ у ХОВ зменшується близько на 90%. Однак цей метод не дає змоги встановити загальний вміст (у вигляді іонів та малорозчинних сполук) заліза у середовищі. Тому, частина заліза, наприклад, у вигляді малорозчинного оксалату, все таки може потрапити із ХОВ у піч, що спричинить утворення залізо оксидів внаслідок спалювання органічної фази, хоча у кількості меншій, ніж без екстракції сполук заліза.

Встановлено, що для зменшення обсягів утворення кислотних стічних вод на третій стадії екстракції достатньо використовувати лише половину об'єму екстрагенту – 1% розчину хлоридної кислоти. Тому, раціональне об'ємне співвідношення кубового залишку до 1% розчину HCl, загалом, становить 1:2,5. Застосування як екстрагентів розчинів сульфатної та нітратної кислот з вказаними вище концентраціями дає змогу досягнути практично такого самого ступеня вилучення іонів заліза, як і за допомо-

гою хлоридної. Однак у разі застосуванні розчину хлоридної кислоти стічні води містять лише хлориди (без врахування певних кількостей органічних сполук). У разі застосування інших кислот стічні води, утворені після екстракції, міститимуть окрім хлоридів, які надходять із ХОВ, сульфати чи нітрати. Це ускладнить технологічний процес очищення таких стічних вод. Окрім того, розчини хлоридної кислоти утворюються у технологічному процесі одержання ВХ, тобто відпадає потреба у придбанні реагентів для вилучення заліза з ХОВ.

Аналіз промислових екстракційних методів, які традиційно використовують у гідометалургійних процесах для концентрування та розділення солей металів, дав змогу запропонувати для реалізації методу багаторазової екстракції іонів заліза(III) із досягненням ступеня очищення ХОВ не менше 90% установку ступінчато-протитечійної екстракції, кожен ступінь якої складається із змішувача та сепаратора, в якому розділяються водна та органічна фази внаслідок відстоювання.

Висновки

1. Встановлено, що до складу шламу, який утворюється внаслідок спалювання хлороорганічних відходів, входять сполуки заліза, вміст яких становить близько 33%. Тому для суттєвого зменшення або ж уникнення утворення цих шламів взагалі, сполуки заліза необхідно вилучати із ХОВ перед подаванням їх на стадію спалювання.

2. Методом кількаразової екстракції сполук заліза(III) із ХОВ встановлено, що вміст іонів Fe^{3+} дорівнює близько 105 мг/кг.

3. Розчини хлоридної, сульфатної, нітратної чи оксалатної кислот забезпечують подібний ступінь екстракції іонів заліза (III) із ХОВ, що становить не менше 90%. Однак для екстракції доцільно використовувати розчини саме хлоридної кислоти, оскільки застосування сульфатної чи нітратної кислот спричинить ускладнення процесу знешкодження кислих стічних вод, а у разі оксалатної кислоти утворюватиметься малорозчинний заліза оксалат, який важко відділити від органічної фази.

4. Екстрагування іонів заліза(III) 1% розчином хлоридної кислоти, яке здійснюють триразовою екстракцією у циклі «екстракція–сепарація», дає змогу досягнути ступеня вилучення іонів Fe^{3+} не менше 90%. Збільшення концентрації хлоридної кислоти та кількості циклів екстракції понад 4 незначно впливає на приріст ступеня перетворення, але призводить до збільшення обсягів кислотних стічних вод, що

потребують знешкодження.

5. Для зменшення обсягів кислих стічних вод, що утворюються внаслідок екстракції сполук заліза (III) з ХОВ, перші два цикли екстракції доцільно проводити за відношення ХОВ:екстрагент, як 1:1, а третій – за відношення 1:0,5. Тобто раціональним є співвідношення ХОВ:екстрагент, що становить 1:2,5.

6. Вилучення з ХОВ не менше 90% сполук заліза дає змогу збільшити термін експлуатації установки спалювання ХОВ з 20 днів до не менше, ніж трьох місяців.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Мамедов Б.Б., Баранова Л.А. Переробка промислових хлорвмісних відходів // Вісн. Східноукр. нац. ун-ту ім. Володимира Даля. – 2014. – № 9(216). – С.121-123.
2. Курта С.А. Хімія і технологія хлороорганічних сполук // Івано-Франківськ: Видавництво «Плай» ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2009. – 264 с.
3. Problem of disposal of organochlorine waste of vinyl chloride production / Vasiychuk V., Kuchera Y., Matskiv O., Nahurskyi O., Kachan S. // Environ. Probl. – 2020. – Vol.5. – No. 2. – P.69-75.
4. Kim J., Korshin G.V., Velichenko A.B. Comparative study of electrochemical degradation and ozonation of nonylphenol // Water Res. – 2005. – Vol.39. □ No. 12. – P.2527-2534.
5. Effect of Fe-Pd bimetallic nanoparticles on Sphingomonas sp. PH-07 and a nano-biohybrid process for triclosan degradation / Murugesan K., Bokare V., Jeon J.R., Kim E.J., Kim J.H., Chang Y.S. // Bioresour Technol. – 2011. – Vol.102. – P.6019-6025.
6. Analytical application using modern electrochemical techniques / Farghaly O.A., Abdel Hameed R.S. Abu-Nawwas Abd-Alhakeem H. // Int. J. Electrochem. Sci. – 2014. – Vol.9. – P.3287-3318.
7. Dhara S., Misra N.L. Application of total reflection X-ray fluorescence spectrometry for trace elemental analysis of rainwater // Pramana – J. Phys. – 2011. – Vol.76. – No. 2. – P.361-366.
8. Almeida E., Do Nascimento F., Menegario A.A. Paper-based diffusive gradients in thin films technique coupled to energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry for the determination of labile Mn, Co, Ni, Cu, Zn and Pb in river water // Spectrochim. Acta. – 2012. – Vol.71-72. – P.70-74.
9. Pehlivan E., Altun T. Ion-exchange of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} ions from aqueous solution by Lewatit CNP 80 // J. Hazard. Mater. – 2007. – Vol.140. – No. 1. – P.299-307.
10. Myroslav S. Solid-liquid-solid extraction of heavy metals (Cr, Cu, Cd, Ni and Pb) in aqueous systems of zeolite-sewage sludge // J. Hazard. Mater. – 2009. – Vol.161. – No. 2-

3. – P.1377-1383.

11. Сухарева О.Ю., Сухарев С.М., Бабич В.С. Екстракційно-фотометричне визначення деяких важких металів в об'єктах довкілля // *Наук. Вісн. УжНУ. Сер. «Хімія»*. – 2010. – № 23. – С.32-39.

12. Extraction of iron-containing catalyst from chlororganic wastes generated by ethylene chlorination / Shpariy M., Starchevskyy V., Znak Z., Mnykh R., Poliuzhyn I. // *East. Eur. J. Enterprise Technol.* – 2020. – No. 2(10(104)). – P.19-26.

13. Research into processes of wastewater treatment at plants of meat processing industry by flotation and coagulation / Savchuk L., Znak Z., Kurylets O., Mnykh R., Olenych R. // *East. Eur. J. Enterprise Technol.* – 2017. – No. 3(10(87)). – P.4-9.

14. Obtaining new aluminium water clarification coagulant from spent catalyst / Vasiichuk V., Kurylets O., Nahurskyy O., Kuchera Y., Bukliv R., Kalymon Y. // *Ecol. Eng. Environ. Technol.* – 2022. – No. 23(3). – P.47-53.

15. Coagulation treatment of effluent from milk-processing enterprises with waste FeSO₄ / Kurylets O., Helesh A., Vasiichuk V., Znak Z., Romaniv A. // *East. Eur. J. Enterprise Technol.* – 2022. – No. 1(10(115)). – P.17-23.

Надійшла до редакції 04.09.2022

DETERMINATION OF THE COMPOSITION AND STUDY OF THE EXTRACTION OF IRON COMPOUNDS FROM ORGANOCHLORINE WASTES OF VINYL CHLORIDE PRODUCTION

O. Matskiv *, Z. Znak, V. Vasiychuk, O. Nagursky, O. Kurylets
Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine
* e-mail: o.olex.ul@gmail.com

Sources of organochlorine waste (OCW) generation in the production of vinyl chloride, their toxicity and impact on the environment were analyzed. A comparative analysis of methods of waste disposal was performed. It was established that the method of thermal decontamination has gained the widest application. Methods of identification of organochlorine compounds and methods of separation and concentration of substances were considered. It was determined that one of the effective methods of their extraction is liquid extraction using oxalic and hydrochloric acids as extractants. As a result of the analysis of the composition of insoluble compounds in the cubic residues of the vinyl chloride rectification stage before submitting them to incineration, the presence of two following compounds was established: Fe₂O₃ and Fe₃O₄ with a predominant content of the Fe₃O₄ phase. The rational conditions for the extraction of iron compounds from OCW have been established: the type of extractant (chloric acid), the ratio of OCW:extractant; number of extraction cycles, and temperature. The rational concentration of hydrochloric acid as an extractant is 1%. Reduction of the content of iron compounds in OCW will contribute to increasing the operational life of the incineration plant from 20 days to three or more months.

Keywords: organochlorine waste; toxicity; neutralization; incineration; cubic residues; sludge; insoluble compound; iron (III) compound; extraction.

REFERENCES

1. Mamedov BB, Baranova LA. Pererobka promyslovykh khlorovmisnykh vidkhodiv [Processing of industrial chlorine-containing waste. *Bull Volodymyr Dahl East Ukr Natl Univ.* 2014; (9): 121-123. (in Ukrainian).

2. Kurta SA. *Khimiya i tekhnologiya khlororganichnykh spoluk* [Chemistry and technology of organochlorine compounds]. Ivano-Frankivsk: Play Publishing House; 2009. 264 p. (in Ukrainian).

3. Vasiichuk V, Kuchera Y, Matskiv O, Nahurskyy O, Kachan S. Problem of disposal of organochlorine waste of vinyl chloride production. *Environ Probl.* 2020; 5(2): 69-75. doi: 10.23939/ep2020.02.069.

4. Kim J, Korshin GV, Velichenko AB. Comparative study of electrochemical degradation and ozonation of nonylphenol. *Water Res.* 2005; 39: 2527-2534. doi: 10.1016/j.watres.2005.04.070.

5. Murugesan K, Bokare V, Jeon JR, Kim EJ, Kim JH, Chang YS. Effect of Fe-Pd bimetallic nanoparticles on *Sphingomonas* sp. PH-07 and a nano-biohybrid process for triclosan degradation. *Bioresour Technol.* 2011; 102: 6019-6025. doi: 10.1016/j.biortech.2011.02.099.

6. Farghaly OA, Abdel Hameed RS, Abu-Nawwas AAH. Analytical application using modern electrochemical techniques. *Int J Electrochem Sci.* 2014; 9: 3287-3318.

7. Dhara S, Misra NL. Application of total reflection X-ray fluorescence spectrometry for trace elemental analysis of rainwater. *Pramana J Phys.* 2011; 76: 361-366. doi: 10.1007/s12043-011-0035-1.

8. de Almeida E, do Nascimento Filho VF, Menegario AA. Paper-based diffusive gradients in thin films technique coupled to energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry for the determination of labile Mn, Co, Ni, Cu, Zn and Pb in river water. *Spectrochim Acta.* 2012; 71-72: 70-74. doi: 10.1016/j.sab.2012.05.006.

9. Pehlivan E, Altun T. Ion-exchange of Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, and Ni²⁺ ions from aqueous solution by Lewatit CNP 80. *J Hazard Mater.* 2007; 140: 299-307. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.09.011.

10. Sprynskyy M. Solid-liquid-solid extraction of heavy metals (Cr, Cu, Cd, Ni and Pb) in aqueous systems of zeolite-sewage sludge. *J Hazard Mater.* 2009; 161: 1377-1383. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.04.101.

11. Sukhareva OYu, Sukharev SM, Babich VS. Ekstraktsiino-fotometrychne vyznachennya deyakykh vazhkykh metaliv v ob'ektakh dovkill'ya [Extraction-photometric determination of some heavy metals in environmental objects. *Sci Bull UzhNU Chem Ser.* 2010; (23): 32-39. (in Ukrainian).

12. Shpariy M, Starchevskyy V, Znak Z, Mnykh R, Poliuzhyn I. Extraction of iron-containing catalyst from chlororganic wastes generated by ethylene chlorination. *East Eur J Enterprise Technol.* 2020; 2(10(104)): 19-26. doi: 10.15587/1729-4061.2020.201696.

13. Savchuk L, Znak Z, Kurylets O, Mnykh R, Olenych R. Research into processes of wastewater treatment at plants of meat processing industry by flotation and coagulation. 2. Literature review and problem statement. *East Eur J Enterprise Technol.* 2017; 3(10(87)): 4-9. doi: 10.15587/1729-4061.2017.101736.

14. Vasiichuk V, Kurylets O, Nahurskyy O, Kuchera Y, Bukliv R, Kalymon Y. Obtaining new aluminium water clarification coagulant from spent catalyst. *Ecol Eng Environ Technol.* 2022; 23(3): 47-53. doi: 10.12912/27197050/147147.

15. Kurylets O, Helesh A, Vasiichuk V, Znak Z, Romaniv A. Coagulation treatment of effluent from milk-processing enterprises with waste FeSO_4 . *East Eur J Enterprise Technol.* 2022; 1(10(115)): 17-23. doi: 10.15587/1729-4061.2022.252309.