

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ**

ЗОРЯ ДМИТРО ІГОРОВИЧ



УДК 628.349

**КОМПЛЕКСНА ОЧИСТКА СТІЧНИХ ВОД ПРОМИСЛОВИХ
ПІДПРИЄМСТВ ВІД СПОЛУК МІДІ**

Спеціальність 05.23.04 – Водопостачання, каналізація

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2020

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Київському національному університеті будівництва і архітектури Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
КОЧЕТОВ ГЕННАДІЙ МИХАЙЛОВИЧ
професор кафедри хімії Київського національного університету будівництва і архітектури

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор,
ХОРУЖИЙ ПЕТРО ДАНИЛОВИЧ
головний науковий співробітник лабораторії водопостачання та водовідведення Інституту водних проблем та меліорації НААН України.

доктор технічних наук, доцент
ХОХОТВА ОЛЕКСАНДР ПЕТРОВИЧ
доцент кафедри екології і технології рослинних полімерів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут»

Захист дисертації відбудеться «__» _____ 2020 року о __ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.056.07 при Київському національному університеті будівництва і архітектури за адресою: 03037, м. Київ, Повітрофлотський просп., 31, ауд. 466.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Київського національного університету будівництва і архітектури за адресою: 03037, м. Київ, Повітрофлотський просп., 31.

Автореферат розісланий «__» _____ 2020 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради Д 26.056.07
доктор технічних наук, професор

 Ткаченко Т.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Постійне збільшення кількості техногенних відходів, в тому числі стічних вод, що містять іони важких металів, створюють підвищену потенційну небезпеку для навколишнього середовища.

На підприємствах приладобудівної, хімічної, машинобудівної та інших галузей промисловості утворюється значна кількість стічних вод, що містять сполуки міді, які внаслідок незадовільного стану очисних систем і споруд потрапляють у водойми і уповільнюють розвиток водної фауни навіть при малих концентраціях (0,01 г/л). Викид у довкілля таких стоків крім екологічних збитків приводить також до втрати кошовної сировини, природні джерела якої в Україні обмежені. Щорічно в стічних водах гальванічних цехів і виробництвах друкованих плат втрачається приблизно 0,46 тисяч тон міді, десятки тисяч тон кислот і луг. В той самий час потреби України в міді становлять приблизно 120-140 тисяч тон, 20% з яких забезпечується мідним брухтом, а решту у вигляді чорнової міді доводиться імпортувати. Дефіцит міді відчувається дуже гостро, тому на державному рівні прийнято програму «Мідь України».

Застосування існуючих технологій не забезпечує такого ступеня очищення цих стічних вод, який дозволив би скидати їх у водойми або повторно використовувати воду у виробництві, а також утилізувати гальванічні шлами, концентрація міді в яких іноді більша ніж у природних рудах. Таким чином, для вирішення вказаних проблем у сучасних умовах є актуальним створення комплексної технології переробки стічних вод, які містять мідь, з утилізацією кошовного металу, організації оборотного водопостачання підприємства і отримання безпечних для утилізації осадів. Впровадження такої технології має забезпечити належний санітарно-гігієнічний стан довкілля, дати відповідний економічний ефект в результаті ощадливого використання води, сировини та енергії, допоможе вирішити важливу для України проблему перетворення гальванічного виробництва в екологічно безпечну галузь промисловості.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Роботу виконано згідно державної програми «Про концепцію розвитку водного господарства України» і тісно пов'язана з планами держбюджетної тематики Київського національного університету будівництва і архітектури, які виконувалися на замовлення Міністерства освіти і науки України (№ держреєстрації 0112U001484, 0112U005393), а також у рамках спільного українсько-німецького проекту «Розробка технології очищення стічних вод, які містять сполуки міді» за договором (№ UKR 08-32).

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є наукове обґрунтування та розробка комплексної ресурсозберігаючої технології очистки стічних вод від сполук міді з повторним використанням очищеної води та відходів водоочищення.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі задачі:

- провести аналіз літературних джерел, в яких розглядаються методи очистки промислових стічних вод від сполук міді;
- вдосконалити метод цементації для отримання металевої міді з високо концентрованих виробничих розчинів та визначити основні технологічні параметри процесу;
- провести експериментальні дослідження із знешкодження розчинів, які отримані після цементації, методом феритизації та обґрунтувати технологічну схему процесу;
- побудувати математичні моделі процесу очистки стічних вод від іонів міді цементацією та феритизацією;
- дослідити властивості осадів, отриманих в процесі феритизації;
- на основі аналізу теоретичних та експериментальних досліджень розробити методику інженерного розрахунку технологічних параметрів процесу очистки і запропонувати рекомендації по реалізації цієї методики для комплексної технології очистки стічних вод від міді.

Об'єкт досліджень - стічні води промислових підприємств, які містять сполуки міді.

Предмет досліджень - процеси видалення з води міді цементацією і феритизацією з утилізацією відходів.

Методи досліджень - дослідження проведено при використанні наступних теоретично - експериментальних методів: науково-пошукового аналізу, математичного та фізичного моделювання процесів очистки стічних вод, спектрофотометрії, рН-метрії, рентгенографії, мікроскопії. Дослідження виконано в лабораторних і виробничих умовах на експериментальних установках. При цьому лабораторні і виробничі дослідження виконували з використанням сучасних методів, програмних комплексів і устаткування України, Німеччини.

Програмне забезпечення виконання досліджень: Opus from Bruker, Quantax Esprit Bruker, MATCH! від Crystal Impakt, статистичний пакет STATGRAPHICS Centurion XVI Manugistics corp.

Наукова новизна роботи.

- розроблено і науково обґрунтовано комплексну технологію очистки промислових стічних вод, що містять сполуки міді, з застосуванням цементації і феритизації для створення замкненого циклу водообігу підприємства і отримання товарних продуктів - металевої міді та феритів;
- обґрунтовано та побудовано математичні моделі очистки стічних вод від іонів міді цементацією і феритизацією;
- на основі реалізації математичних моделей отримані розрахункові залежності для визначення раціональних технологічних параметрів процесу очистки води від іонів міді;
- вдосконалено, експериментально визначено, досліджено та науково обґрунтовано процеси вилучення іонів міді та параметри їх лімітування;
- подальшого розвитку набули дослідження фізико-хімічних властивостей осадів, що утворюються в процесі очистки води методом феритизації, для їх безпечної утилізації.

Практичне значення одержаних результатів. На підставі науково-теоретичного аналізу і експериментальних досліджень розроблено комплексну технологію очистки стічних вод що містять сполуки міді. Розроблено технологічні схеми очистки стічних вод від міді цементацією і феритизацією, які дозволяють реконструювати існуючі локальні очисні споруди та здійснити будівництво нових. Створено методику інженерного розрахунку основних технологічних параметрів процесу очистки води, яка враховує особливості запропонованих технологічних рішень.

Впровадження комплексної технології очистки стічних вод на підприємствах дозволить ліквідувати скидання токсичних стічних вод в водойми та скоротити витрати на водопідготовку за рахунок використання очищеної води в системі оборотного водопостачання і отримати товарні продукти – металеву мідь та ферити. Результати досліджень були впроваджені на очисних спорудах гальванічного цеху ДП ВО «Київприлад».

Особистий внесок здобувача. Наукові результати, які викладені в дисертації, отримані особисто автором на основі виконаного аналізу і оцінки існуючих методів очистки промислових стічних вод, що містять сполуки міді. Дисертанту належить розробка методик, виконання експериментальних досліджень по очистці води від іонів міді цементацією і феритизацією. Проведено обґрунтування фізичної і математичної моделей очищення стічних вод від іонів міді на залізних частинках. Виконано дослідження фізико-хімічних властивостей осадів, що утворюються в процесі очистки води від сполук міді методом феритизації. Визначено області використання запропонованих технічних рішень.

Апробація результатів дисертації. Основні результати і окремі розділи роботи доповідались на науково-практичних та міжнародних конференціях Київського національного університету будівництва і архітектури (2009 - 2015, 2019 рр), на науково-практичних міжнародних конференціях і семінарах: Семинар молодых ученых и специалистов в рамках водного форума «Энвитек» (м. Москва, Росія, 2010 р.), International Conference on Hazardous and Industrial Waste Management (м. Ханія, Греція, 2011р.), Joint Meeting Jahrestagung der Deutscher Gesellschaft fur Kristallographie (м. Зальцбрук, Австрія, 2011 р.), семінар молодих вчених «Budownictwo i inzynieria srodowiska» (м. Белосток, Польща, 2012 р.), «Innovative technologies in water management complex» (м. Рівне, 2012 р.), «International water solutions for a green economy» (м. Амстердам, Нідерланди, 2013 р.), «Ефективні технології в будівництві» (м. Київ, 2019 р.), міжнародна наукова конференція «Ресурс і безпека експлуатації конструкцій, будівель та споруд» (м. Харків, 2019 р.)

Публікації: за матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 13 друкованих праць, в т.ч. 1 стаття в наукометричній базі Index Copernicus, 7 у фахових виданнях України, 5 у міжнародних виданнях.

Структура і об'єм дисертації: Дисертаційна робота складається з вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку використаної літератури з 160 найменувань, і додатків. Робота викладена на 160 сторінках, містить 70 рисунків, 62 таблиці, загальна кількість сторінок 205.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі наводиться обґрунтування актуальності теми дисертаційної роботи, сформульовано мету і задачі досліджень, відображено наукову новизну та практичну значимість одержаних результатів, відмічається особистий внесок автора роботи, відомості про апробацію досліджень та публікації, структуру і обсяг дисертації.

У першому розділі наведені основні відомості про утворення стічних вод, що містять іони міді, викладена їх класифікація та характеристики. Виконано аналітичний огляд стану проблеми, викладені загальні принципи та існуючі технології вилучення сполук міді з концентрованих розчинів та промивних вод.

Розглянуто основні види та склад стічних вод, що містять сполуки міді, описано виробничі технологічні процеси, що призводять до їх утворення.

Проведено аналіз існуючих методів вилучення сполук міді на основі робіт Терновцева В.О., Гіроля М.М., Гомелі М.Д., Епояна С.С., Запольского А.К., Пантелята Г.С., Кочетова Г.М., Рогова В.М., Виноградова С.С., Забулонского І. А., Boszko A., A Clark R., Mumpton F., Tamaura H., Mandaokar S., Okuda T. та інших.

Розглянуто сучасні вітчизняні і зарубіжні технології та обладнання для очистки стічних вод, переробки шламів гальванічних виробництв. Проаналізовано можливості скорочення споживання води і реагентів. Зроблено висновок, що найбільш перспективним є створення комплексних маловідходних і безвідходних технологій з організацією систем оборотного водопостачання. Встановлено, що у цей час проблема ефективної та економічної переробки цих стічних вод з подальшим вилученням корисних компонентів практично залишається невирішеною.

Розглянуто переваги і недоліки методів і споруд, які широко використовуються для очищення стічних вод і утилізації шламів гальванічного виробництва. На основі аналізу сучасного стану проблеми обрано напрямок її вирішення згідно комплексного підходу до очищення стічних вод, які містять іони міді, що передбачає обробку відпрацьованих концентрованих розчинів цементациєю на I етапі очищення. Наступний етап очищення - сумісне вилучення міді і заліза з утворенням твердої фази – феритів. Цементация використовується як основа для створення умов по вторинному використанню води і по вилученню більшої частини міді у вигляді металу. Ферити - широко застосовують в різних галузях промисловості.

У другому розділі представлені установки, пристрої та устаткування для проведення експериментальних досліджень, наведені методики виконання та обробки експериментальних даних. Здійснено планування експерименту. Досліджувались модельні розчини та промислові стічні води хіміко-гальванічної лінії приладобудівного заводу.

Для проведення досліджень було запроєктовано та створено стенди, які змонтовані в лабораторії Київського національного університету будівництва і архітектури (рис.1). Також використовувались стенди і обладнання (рис.2) лабораторії університету Людвіга-Максиміліана м.Мюнхен (Німеччина).

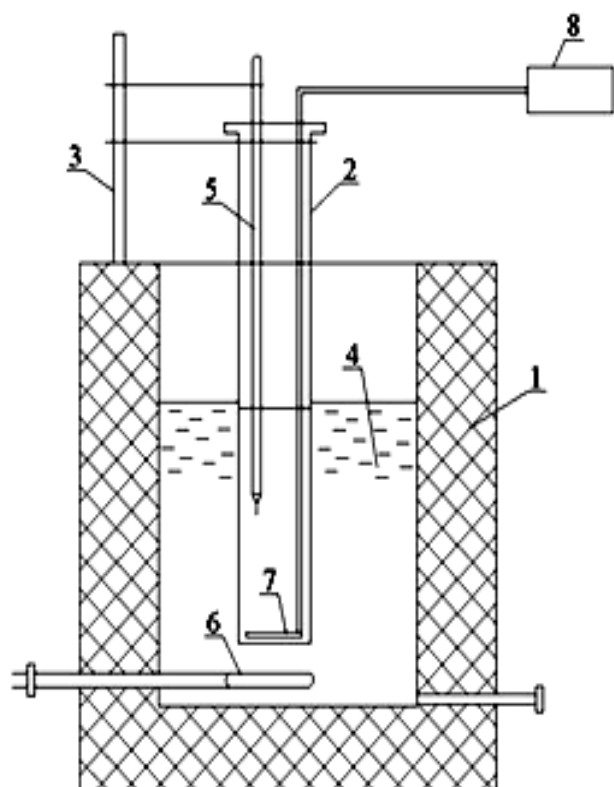


Рисунок 1. Стенд для дослідження процесів цементації та феритизації.

- 1 - утеплена ємність;
- 2 - циліндр з мідьвміщуючим розчином;
- 3 - тримач;
- 4 - вода;
- 5 - термометр;
- 6 - трубчастий нагрівач;
- 7 - система розподілу повітря;
- 8 - компресор.

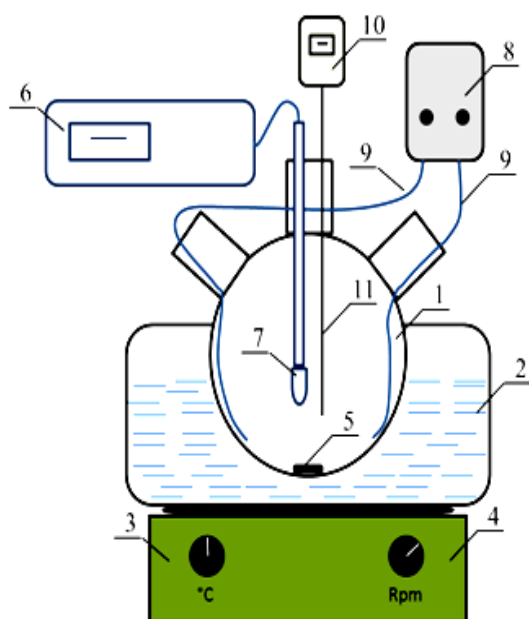


Рисунок 2. Лабораторний стенд для отримання фериту.

- 1- колба з трьома горловинами, Schott;
- 2- водяна баня;
- 3- електричний підігрівач с термостатом;
- 4- магнітний перемішувач;
- 5- магнітний мішалник;
- 6- рН метр;
- 7- електрод рН метра;
- 8- компресор продуктивністю 8 л/хв;
- 9- система розподілу повітря;
- 10- електронний термометр;
- 11 - термодатчик.

Репрезентативність результатів досліджень забезпечується використанням нормативних методик і атестованих засобів вимірювання.

Аналіз розчинів на вміст міді і заліза для забезпечення високої достовірності результатів проводили незалежними методами - фотометричним на спектрофотометрі DR 3900 Nach та атомно-абсорбційним на спектрометрі (FAAS) Model 3300 Perkin-Elmer. Для визначення рН використовували мультііономір рН-

метр HI2020-02 edge® Hanna та рН-метр HQ40D Nach. Дослідження мікроструктури, фізико-хімічних властивостей, визначення фізичних розмірів флокул що утворилися, макро - і мікроструктури осадів і їх дисперсного складу виконували методом мікроскопії з використанням трансмісійного мікроскопу LEO 922 OMEGA ZEISS, скануючого мікроскопу MultiSEM 505 ZEISS, атомного скануючого мікроскопу високої роздільної здатності GeminiSEM 500 ZEISS, спектроскопії інфрачервоному абсорбційному FTIR Equinox 55 Bruker. Магнітні властивості вимірювали за допомогою комплексу Magnetic Measurement Systems Model 110T Shb Instruments. Рентгенодифракційний аналіз складу осадів визначали на дифрактометрі X-ray Powder Diffraction (XRD) Aeris Research edition Malvern Panalytical та X-ray diffractometer STOE STADI P combi. Всі дані отриманих дифракційних карт були оброблені за допомогою програмного забезпечення MATCH! Від Crystal Impact.

У статистичному пакеті STATGRAPHICS CentriON XVI Manugistics Corp. в модулі Design of Experiments (DOE) виконано планування серії експериментів. Експерименти проведено за двофакторним центральним композиційним ротатабельним планом.

Графічне зображення плану експериментів з визначення залишкової концентрації іонів міді в залежності від рН та часу проведення процесу представлено на графіку поверхні відгуку (рис. 3) і контурному графіку (рис.4).

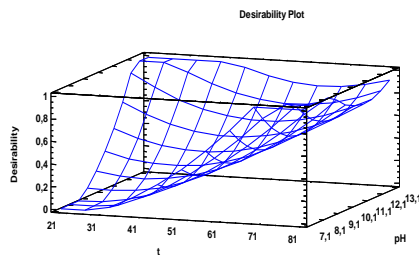


Рис.3. Поверхня відгуку

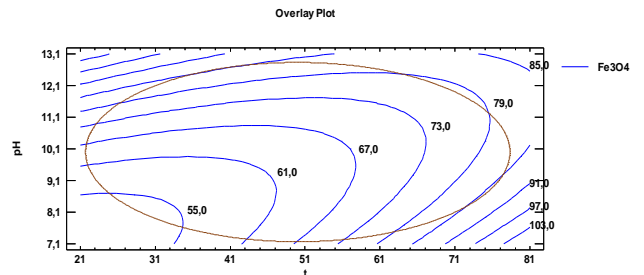


Рис.4. Контурний графік

Планування експериментів з визначення ефективності вилучення іонів міді в залежності від їх початкової концентрації представлено на рис. 5, 6.

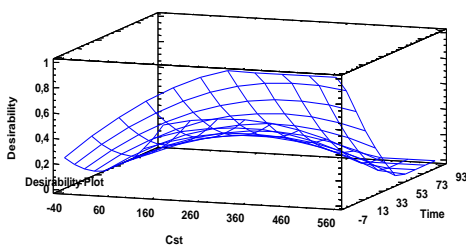


Рис.5. Поверхня відгуку

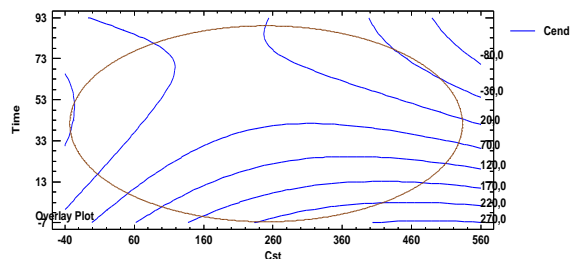


Рис.6. Контурний графік

У третьому розділі приведена загальна характеристика процесу масопередачі, описана математична модель реактора для обробки стічних вод, що

містять мідь, на залізних частинках. На підставі дослідження математичних моделей масопередачі обрано двопливкову модель, яка дозволяє з достатнім ступенем точності описати роботу реактора. В основу процесу масопередачі в реакторі з сталевими частинками покладено критеріальне рівняння масопередачі.

$$Nu_D = A Re^{x_1} \cdot Pr_D^{x_2} (nt)^{x_3} \quad (1)$$

де: $Nu_D = \frac{D_A \mathcal{E}}{D}$; $Re = \frac{VL}{\nu}$; $Pr_D = \frac{\nu}{D}$ - критерії Нусельта (дифузійний),

Рейнольдса і Прандтля;

D , \mathcal{E} - коефіцієнти молекулярної і турбулентної дифузії;

V - швидкість руху розчину;

L - лінійний масштаб;

ν - кінематична в'язкість;

A , x_1 , x_2 - постійні коефіцієнти.

у випадку використання механічного перемішування - nt - частота обертів на час.

В рівнянні (1) права частина виражає розподіл поля швидкості по спектру. В реакторі для відновлення міді в результаті розчинення залізних часток за умови перемішування потоком води або повітря, можна замінити nt на $\frac{Vt}{H}$, де:

V - швидкість руху води, t - час перемішування, H - висота шару води в реакторі.

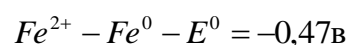
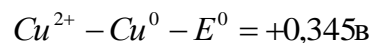
Тоді рівняння (1) приймає вигляд:

$$Nu_D = A Re^{x_1} \cdot Pr_D^{x_2} \left(\frac{Vt}{H} \right)^{x_3} \quad (2)$$

Рівняння (2) використано при моделюванні реакторів. Показники ступенів (x_1, x_2, x_3) визначено експериментально.

Для вивчення процесу масопередачі – очистки мідьвміщуючих стічних вод цементациєю міді на сталевих частинках, використано модель «чорного ящика», в якому при заданих вхідних параметрах визначено параметри системи на виході. Запропонована модель передбачає зміну вмісту міді в розчині і кількість виділеної міді в залежності від узагальнених параметрів часу і коефіцієнту, який характеризує швидкість хімічної реакції. Вплив факторів – температури, рН, складу розчину оцінюється опосередковано через прийняті константи.

Відновлення міді відбувається за рахунок різниці в значеннях окислювально –відновних потенціалів:



Процес протікає в обмеженому об'ємі реактора в кислому середовищі при перемішуванні. Для двох речовин - мідь (А) і залізо (В), які знаходяться в реакторі, утворення твердої фази можна виразити, як:



k – коефіцієнт молярного співвідношення. Результатом процесу є кристалізація міді в об'ємі розчину в реакторі з утворенням розчинів солей, що

містять Fe (II) і Cu (II). Залишкова концентрація міді в розчині значно перевищує допустимі ГДК для використання в оборотному циклі або скидання у водойми.

Наступний етап очистки розчину від іонів міді полягає в спільному вилученні міді і заліза з утворенням твердої фази – феритів. Утворення твердої фази із розчину, що містить іони міді і заліза, в загальному вигляді може бути описано виразом:



де A_1^0 , A_2^0 - тверді речовини,

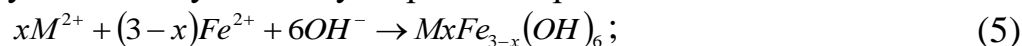
z_1 , z_2 - заряди іонів A_1 і A_2 .

Продукти реакції - сполуки заліза і міді: Для заліза відзначимо α -, β -, γ - $FeOOH$, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 ; сполуки міді представлені цілим рядом з $CuOFe_2O_3$ включно. Всі ці сполуки позначимо через M – продукт реакції.

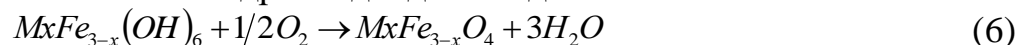
Утворення феритів при обробці розчину, що містить залізо (II), залежить від рН, температури і кількості окисника - кисню. В деяких випадках, як показали наші дослідження, утворення оксидів заліза і феритів може відбутись і без аерації при наявності в розчині іонів міді.

Отримання феритів міді відбувається в дві стадії:

* на першому етапі відбувається утворення гідроксидів:



* на другому - окислення гідроксидів до оксидів:



Процеси (5) та (6) характеризуються утворенням проміжних фаз гідроксидів і оксидів металів з переходом аморфних форм в кристалічні. Утворення твердої фази відбувається в реакторі з обмеженим об'ємом. Концентрація розчину в кожній точці з моменту $t=0$ залишається постійною за рахунок інтенсивного перемішування. Температура розчину під час реакції незмінна. Процес залежить від ступеню перенасичення розчину, яку виражено через іонну силу (I):

$$I = 1/2 \sum_{i=1}^n Z_i^2 C \quad (7)$$

де Z_i^2 - заряд іона; C - його концентрація.

Для двозарядних іонів міді і заліза рівняння (7) приймає вигляд:

$$I = 2(C_{Cu} + C_{Fe}). \quad (8)$$

Фонові концентрації інших іонів в розчині майже не впливають на утворення часток міді, тому у співвідношенні (8) їх не враховано. Швидкість процесу виразимо через константу швидкості – K за рівнянням Бренстеда-Бьерума:

$$\lg K = \lg K_0 + \lg \left(\frac{f_1 f_2}{f_m} \right), \quad (9)$$

K_0 - константа швидкості реакції у випадку безкінечно розбавленого розчину, коли коефіцієнти активності $f_1 = f_2 = f_m = f$.

Величину коефіцієнта активності іона знаходимо з рівняння Дебая-Хюкеля, через іонну силу розчину:

$$\lg f = -0,509z^2 I^{0,5} / (1 + I^{0,5}). \quad (10)$$

Для побудови математичної моделі процесу очищення води від іонів міді прийняті наступні спрощення і припущення:

- при очистці від міді зміна концентрацій іонів інших компонентів розчину, не впливає на очистку води від міді;
- вода, що надходить в реактор, очищена від завислих і колоїдних домішок. У воді відсутні центри кристалізації, які змінюють швидкість процесу;
- швидкість процесу кристалізації однакова в усьому об'ємі реактора. Місцеві перенасичення не впливають на швидкість кристалізації;
- швидкість утворення нової фази, в загальному виді, залежить від температури, рН, концентрації солей та іонної сили розчину. Вплив цих факторів враховано константою швидкості;
- в процесі цементації розчинення сталевих частинок відбувається повністю, а отримані частинки міді залишаються в реакторі до завершення процесу.

Зміну концентрації міді в розчині представимо наступною схемою:

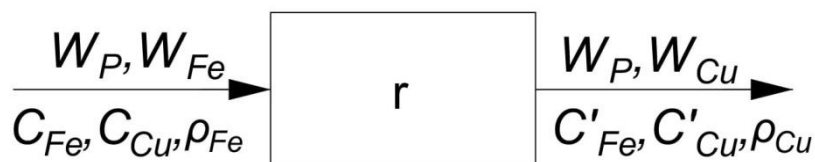


Рис.7. Баланс міді і заліза в розчині

На схемі: W_p , W_{Fe} , W_{Cu} - об'єми - розчину, заліза і міді відповідно; C_{Fe} , C_{Cu} , C'_{Fe} , C'_{Cu} - концентрація заліза і міді в розчині до і після реакції; ρ_{Fe} , ρ_{Cu} - маса одиниці об'єму заліза і міді.

Рівняння матеріального балансу для даної схеми виразимо, як:

$$W_p(C_{Fe} + C_{Cu}) + W_{Fe} \cdot \rho_{Fe} = W_p(C'_{Fe} + C'_{Cu}) + W_{Cu} \cdot \rho_{Cu} + W_p r, \quad (11)$$

r - швидкість хімічної реакції.

Швидкість зміни концентрації міді в розчині в загальному вигляді запишемо рівнянням:

$$\frac{\partial C_{Cu}}{\partial t} = V_x \frac{\partial C_{Cu}}{\partial x} - V_y \frac{\partial C_{Cu}}{\partial y} - V_z \frac{\partial C_{Cu}}{\partial z} + D \left(\frac{\partial^2 C_{Cu}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_{Cu}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_{Cu}}{\partial z^2} \right) - r. \quad (12)$$

Приймаємо розподіл концентрацій по ширині потоку однаковим, тоді рівняння (12) приймає вигляд:

$$\frac{\partial C_{Cu}}{\partial t} = -V_x \frac{\partial C_{Cu}}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C_{Cu}}{\partial x^2} - r. \quad (13)$$

Експериментально доведено, що процес розчинення залізних частинок лімітується молекулярною, а не турбулентною дифузиею. Отже:

$$D \frac{\partial^2 C_{Cu}}{\partial x^2} \ll V_x \frac{\partial C_{Cu}}{\partial x}. \quad (14)$$

Тоді рівняння 13 приймає вигляд:

$$\frac{\partial C_{Cu}}{\partial t} = -V \frac{\partial C_{Cu}}{\partial x} - r. \quad (15)$$

Ліва частина рівняння виражає зміну концентрації міді в розчині у часі. Перший член рівняння у правій частині - зміна концентрації міді в розчині за рахунок конвективного переносу, другий у правій частині відображає швидкість хімічних реакцій в об'ємі розчину.

Рівняння швидкості хімічної реакції утворення міді за рахунок відновлення її іонів частинками заліза запишемо в загальному вигляді:

$$r = K_0 C^n, \quad (16)$$

K_0 - константа швидкості хімічної реакції,

n – порядок реакції.

Експериментально визначено, що ця реакція першого порядку ($n=1$), тоді рівняння (15) має вигляд:

$$\frac{\partial C_{Cu}}{\partial t} = -V \frac{\partial C_{Cu}}{\partial x} - K_0 C_{Cu}. \quad (17)$$

Для розв'язання рівняння (17) використано інтегральне перетворення Лапласа за часом. Отримано наступну залежність для розрахунку зміни концентрації у часі:

$$C_{Cu} = C_{Cu}^0 e^{\frac{-K_0 x}{V}}. \quad (18)$$

Загальні рішення наведених рівнянь приведено в дисертації.

Наведені в роботі рівняння описують технологічні параметри процесу вилучення міді.

У четвертому розділі приведено результати експериментальних досліджень комплексної очистки води цементациєю і феритизацією зі зміною різних факторів, які впливають на процес вилучення міді: температура проведення процесу, рН, концентрація та співвідношення заліза та міді в реакційній суміші, вплив аерації. Також досліджувались фізико-хімічні властивості осадів, що утворюються в різних умовах проведення процесу феритизації і зміна їх властивостей під час «старіння».

При високих концентраціях іони міді (II) відновлювались на залізному порошку з крупністю зерен 0,5-0,7 мм. Досліджувались модельні розчини та промислові стічні води з концентрацією міді в межах від 10 г/дм³ до 100 г/дм³, рН=1,5...2,5. Температура вихідного розчину 20° С.

Кінетичні криві, які представлені на рис.8, свідчать про те, що при вхідній концентрації міді більше 50 г/дм³ ефект очистки з часом (в проміжку 0 - 45 хв) збільшується з 33,2% до 91,2% нелінійно.

Найбільша швидкість зміни залишкової концентрації міді спостерігається за перші 7,5 хв., та у проміжку між 32 та 45 хв. Іони міді відновлюється до металевого порошку, а в розчин переходять іони заліза (II). При цьому встановлено, що продовження процесу після 45 хвилин часу є недоцільним.

Зміну концентрації міді в залежності від рН проходження процесу цементациї на частинках заліза приведено на рис. 9. В результаті аналізу отриманих даних можна зробити висновок що, концентрація іонів гідрогену в розчині впливає на протікання реакції контактного обміну.

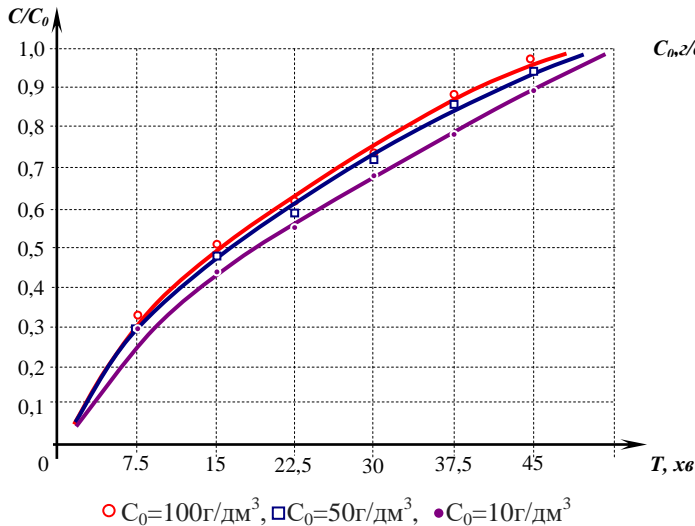


Рис. 8. Ефект очищення води методом цементації в залежності від вихідної концентрації міді

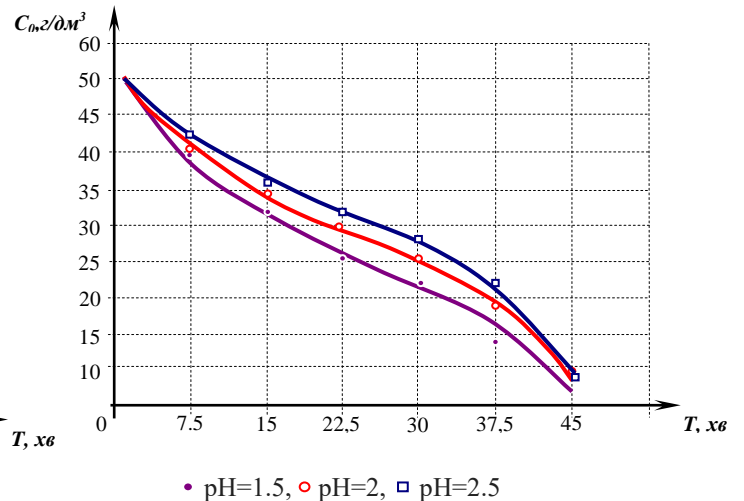


Рис. 9. Графік зміни концентрації міді в залежності від рН в процесі цементації

Із зменшенням величини рН суттєво зростає швидкість розчинення заліза (рис.10). Відповідно збільшується площа поверхні частинок заліза, які покриваються міддю. При досягненні певної площі швидкість процесу відновлення уповільнюється за умови відсутності перемішування розчину.

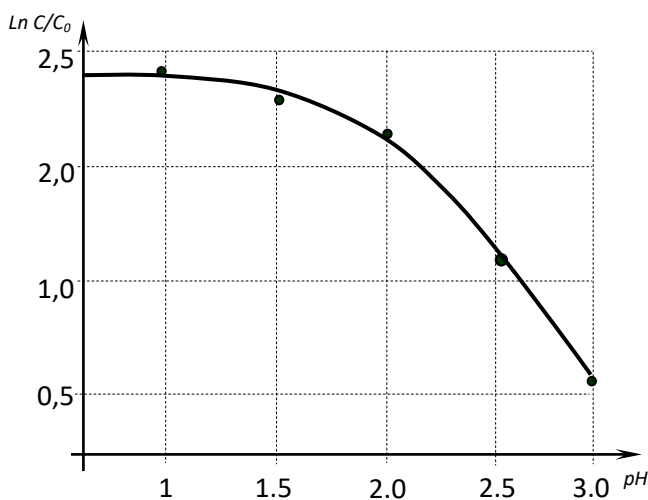


Рис.10. Вплив величини рН на проходження процесу цементації

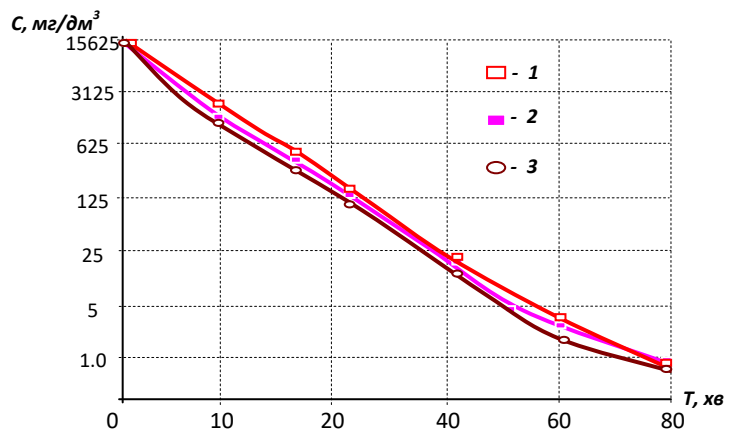


Рис. 11. Зміна концентрації міді при вихідній концентрації 15 г/дм^3 . 1- розрахункова крива, 2 - модельний розчин, 3- виробнича вода.

На рис.11 співставленні результати порівняльного аналізу теоретичних розрахунків процесу цементації з дослідними даними. Добре узгодження розрахункових і дослідних кривих цементації іонів міді на частинках заліза підтверджують відповідність прийнятої математичної моделі реальним процесам очищення води. За прийнятий проміжок часу проведення процесу вилучається не менше 98% міді.

Залишкова концентрація іонів міді в розчині після проведення першого етапу

очищення води – цементації, згідно прийнятої комплексної концепції, вилучається методом феритизації.

При утворенні твердої фази в процесі феритизації, зв'язок між температурою (в діапазоні 20 - 80° С), концентрацією заліза (0,1 - 5 г/дм³) і рН (7,5 - 12,5) проявляється в тому, що при збільшенні вмісту заліза зменшується область рН, в якій відбувається феритизація, а збільшення температури викликає розширення цієї області (рис. 12). Присутність іонів міді в розчині, за рахунок її каталітичних властивостей, впливає на характер проходження і результат реакції феритизації, що ілюструє рис. 13. При підвищенні концентрації міді початкова швидкість реакції зростає.

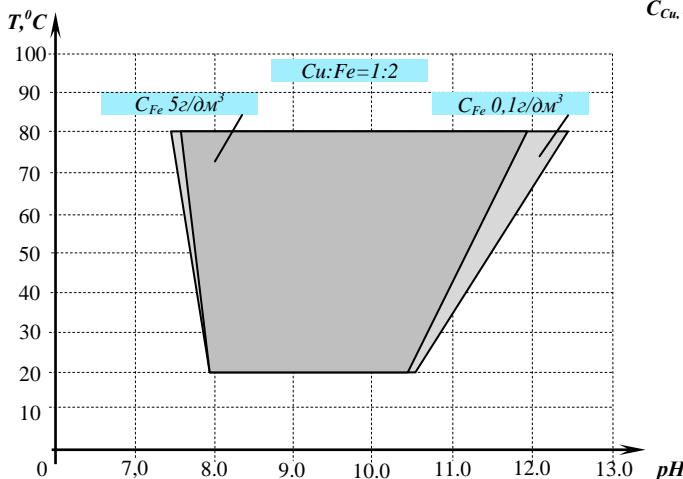


Рис.12. Область проведення процесу.

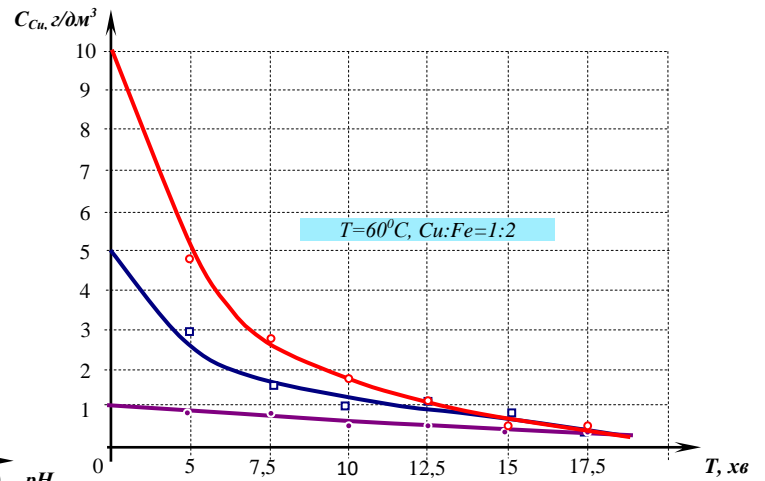


Рис.13. Динаміка утворення твердої фази без аерації.

Було проведено серію експериментів (рис. 14), в яких температура та співвідношення іонів Cu²⁺:Fe²⁺ були постійними для визначення впливу інтенсивності аерації на швидкість отримання твердої фази. Також виконано серію експериментів при незмінному показнику рН, з метою дослідження впливу температури на процес в межах 20 - 80° С (рис. 15).

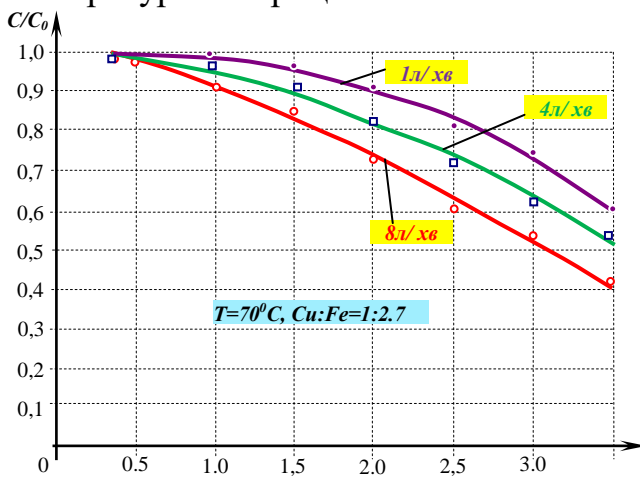


Рис.14. Кінетика зміни концентрації міді від інтенсивності аерації.

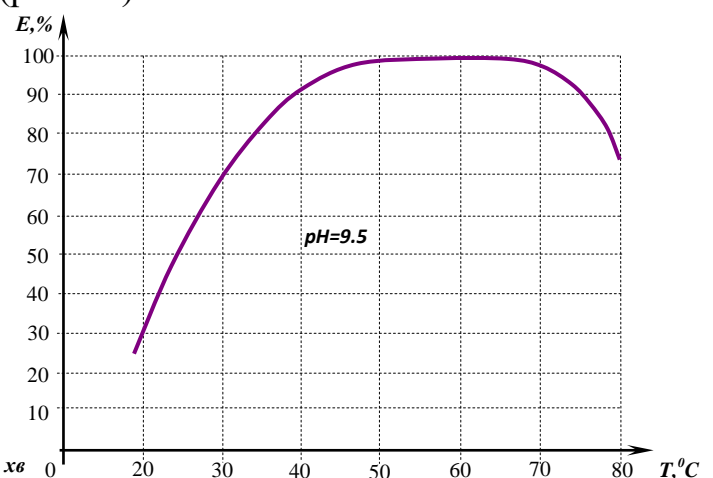


Рис.15. Ефективність проведення процесу.

Розчин, отриманий в процесі феритизації, після вилучення осаду аналізували на залишковий вміст міді двома незалежними методами: полум'яної атомно-абсорбційної спектроскопії і спектрофотометрії. Результати експериментальних досліджень вказують на те, що залишкова концентрація міді в розчині, за умови проведення процесу феритизації згідно теоретично визначених умов, знаходиться в межах від 0,04 до 0,06 мг/л. Для більшості проведених дослідів ефективність очищення води досягає 99,89%.

Для визначення можливості використання осадів в промисловості виконано комплексне дослідження їх фізико-хімічних властивостей.

Характеристики вибіркових зразків представлені на рис. 16 – 20. Методами рентгенографії та електронної мікроскопії встановлено, що тверда фаза переважно складається з фериту міді ($\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), магнетиту (Fe_3O_4), металеві міді (Cu^0) та незначної кількості домішок. Більшість осадів має однорідний склад кристалічних часток нанометрового розміру, з структурою оберненої шпінелі і феромагнітними властивостями.

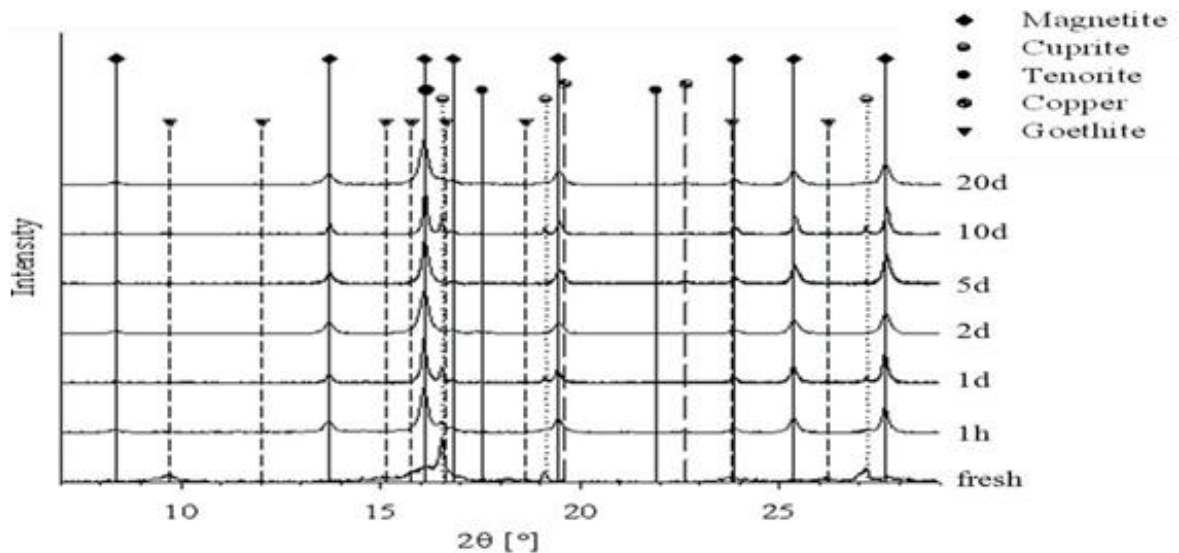


Рис.16. Рентгенівська дифрактограма серії зразків IN22-28

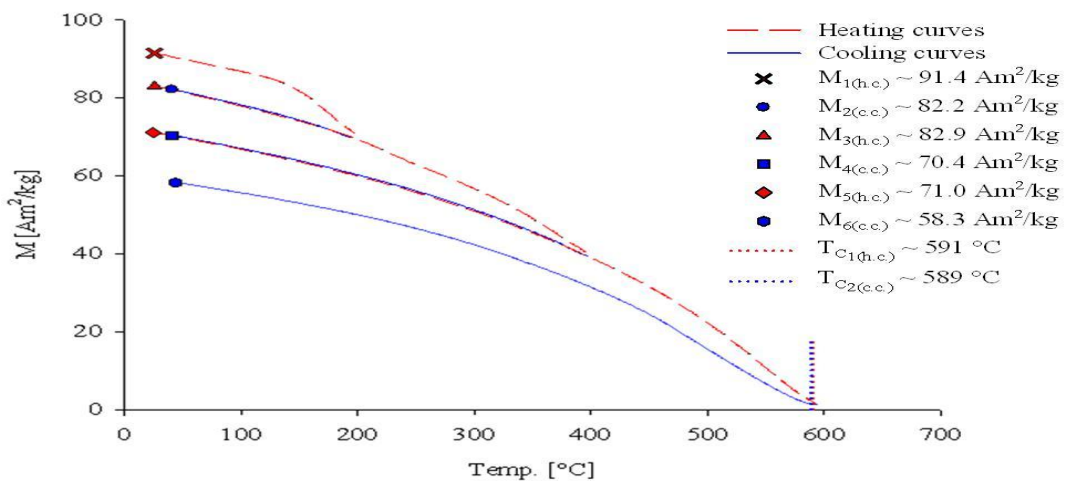


Рис. 17. Вимірювання температури Кюрі зразка ІІN28.

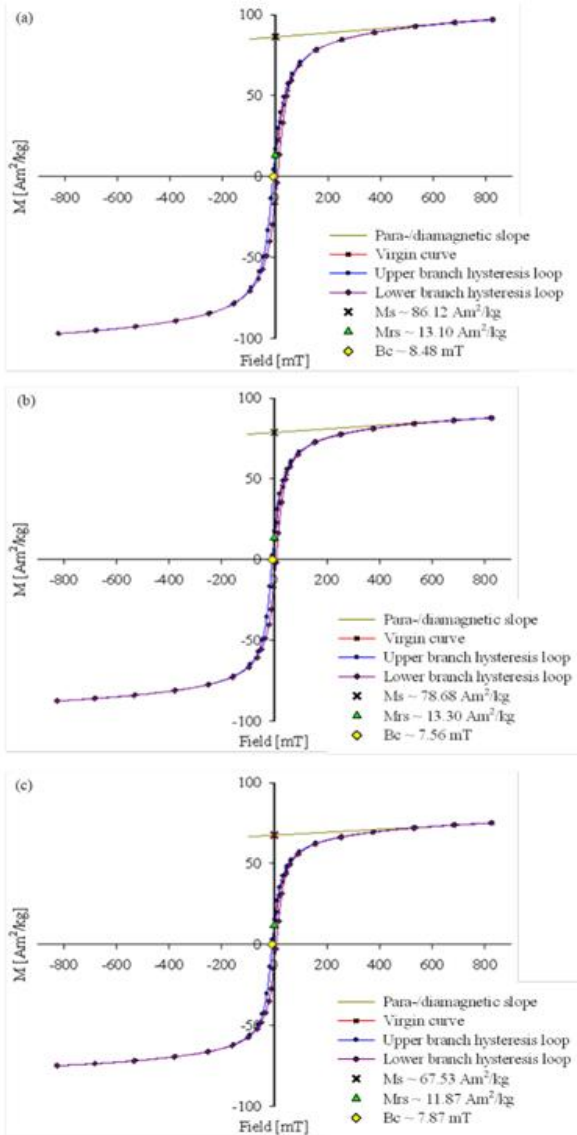


Рис.18.Петля гистерезису зразка ІН28.

- а) перед циклом нагріву 1,
 б) перед циклом нагріву 2,
 в) перед циклом нагріву 3.

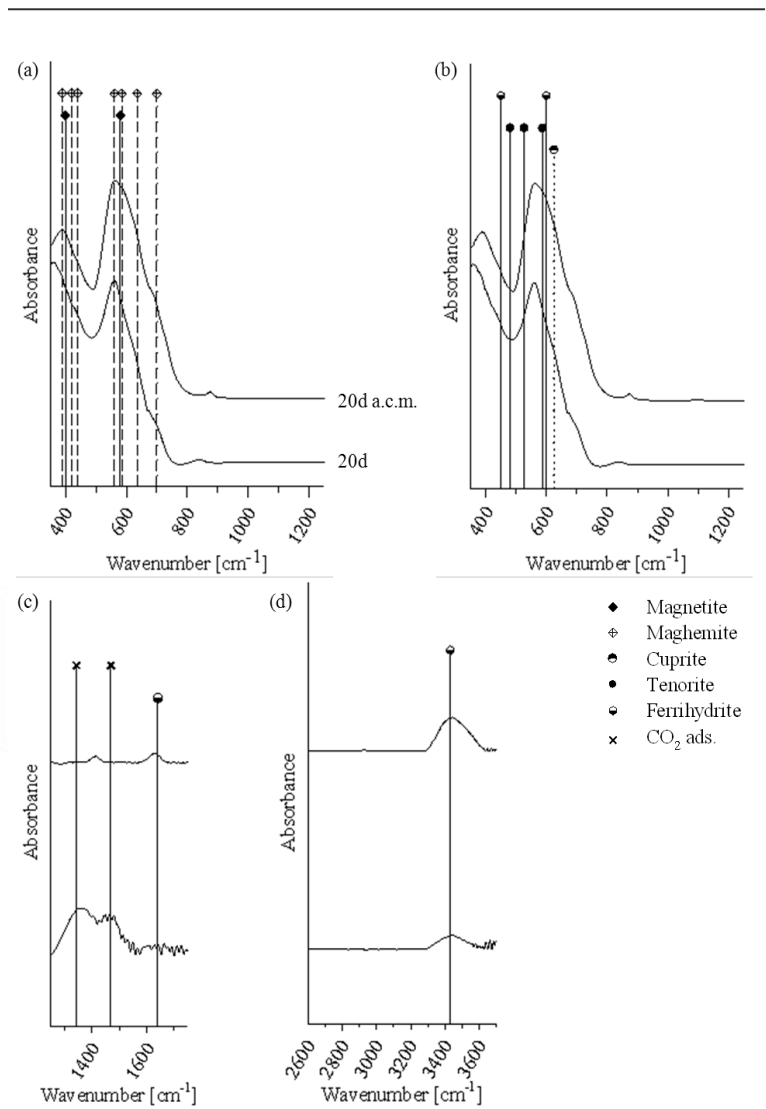


Рис.19. FTIR спектри зразків серії ІН22-28.

В процесі «старіння» осаду кількість феритних сполук збільшується. Для визначення магнітних властивостей отриманих осадів вимірювали петлю гистерезису та температуру Кюрі. Методом FTIR визначали наявність рентгеноаморфних мінеральних фаз та їх зміни до та після вимірювання температури Кюрі. Встановлено, що після декількох циклів нагріву і охолодження зразків осадів параметр їх кристалічної решітки становить 0,8534нм, що відповідає стандартному значенню для фериту міді, це означає перехід домішок виявлених у невеликої кількості в складі осадів з аморфної фази до кристалічної.

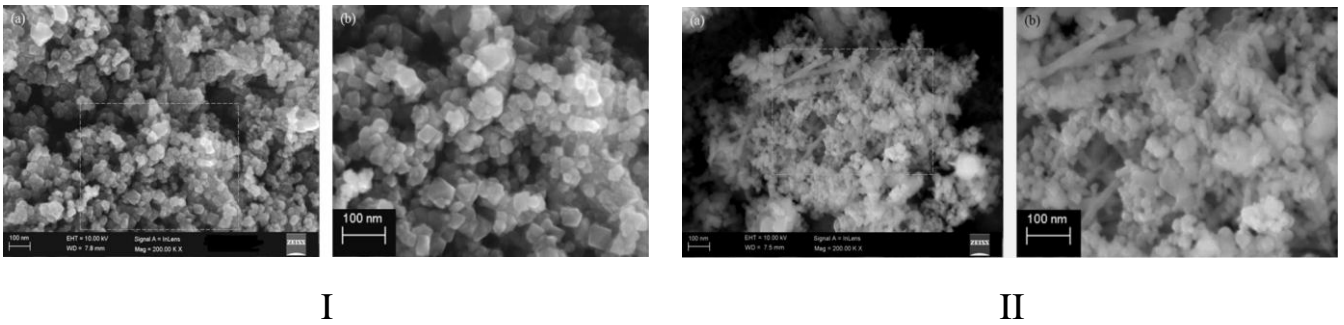


Рис. 20. а, б. Мікрофотографія зразку IN28 HRSEM: а) низька роздільна здатність; б) висока роздільна здатність. I - до вимірювання температури Кюрі, II- після вимірювання температури Кюрі.

У п'ятому розділі на основі проведених в лабораторних і виробничих умовах досліджень запропонована технологічна схема очистки стічних вод, що містять сполуки міді. Схема передбачає послідовну двохстадійну обробку води – цементацією і феритизацією.

Представлено методику інженерного розрахунку очистки води від міді цементацією і феритизацією.

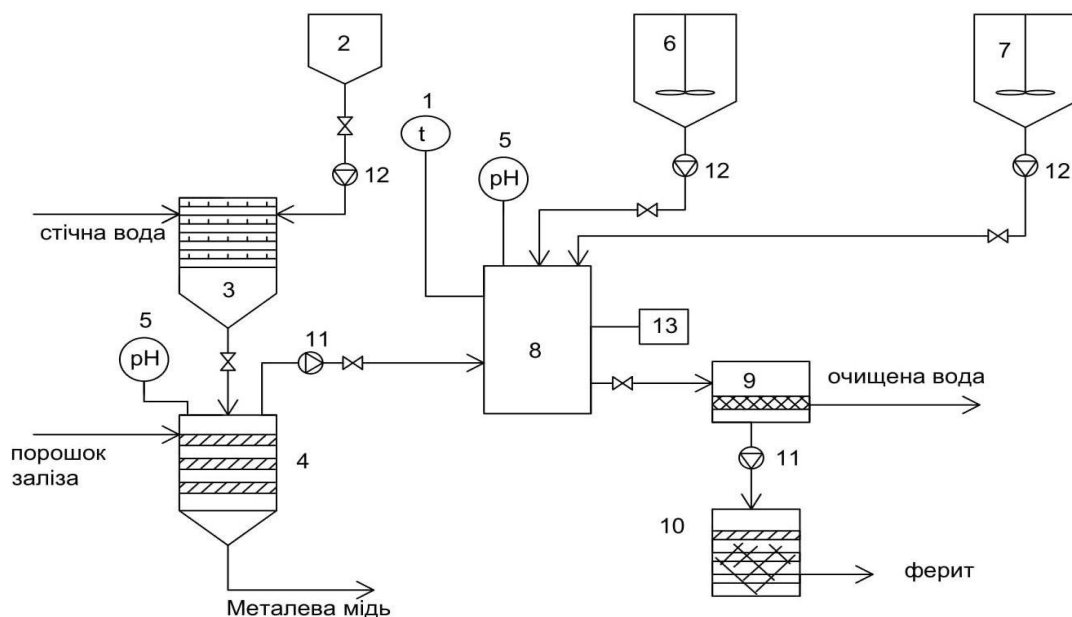


Рис. 21. Технологічна схема.

1 – термометр, 2 - розчин кислоти, 3 – усереднювач, 4 – цементатор, 5 - рН – метр, 6 - розчин заліза (II), 7 - лужний розчин, 8 – феритизатор, 9 - магнітний сепаратор, 10 - фільтр-прес, 11 – насос, 12 – насос-дозатор, 13 – повітрорудка.

Виконано техніко-економічні розрахунки. Застосування вдосконаленої комплексної технології очистки дозволяє отримати значний економічний ефект за рахунок вилучення міді та її використання у виробництві. При цьому зменшується вплив забруднень на навколишнє середовище за рахунок повторного використання очищеної води. Отримані в процесі феритизації сполуки використовуються в якості сировини в радіотехнічній промисловості, як сорбенти і пігменти.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. На підставі аналізу літературних даних щодо існуючих методів очистки стічних вод від сполук міді встановлено, що найбільш доцільним є її видалення шляхом відновлення до металу цементациєю на металевому порошку з утилізацією отриманого розчину солі заліза методом феритизації.

2. Науково обґрунтовано і побудовано математичні моделі процесів очистки води від сполук міді цементациєю і феритизацією, які враховують різні фактори, що впливають на процес очистки (концентрація міді і заліза, рН, температура, наявність та інтенсивність аерації).

3. Дослідження процесу видалення з води міді цементациєю і феритизацією дозволило розробити методику розрахунку і одержати необхідні співвідношення, які враховують вміст міді і заліза у воді.

4. Розроблено вдосконалену ресурсозберігаючу технологічну схему для комплексної очистки стічних вод від сполук міді, використання якої забезпечує ефект очистки води до 99.9 %.

5. Виконано комплекс взаємозв'язаних теоретико-експериментальних досліджень, за результатами яких вдосконалено методи і розроблена технологічна схема комплексного очищення стічних вод з можливістю повторного використання води і сполук міді та заліза.

6. Досліджено процес утворення феромагнітних сполук міді і заліза. Виконано комплексні дослідження фізико-хімічних властивостей осадів, що утворюються в процесі феритизації. Встановлено, що при температурі проведення процесу в межах $50...70^{\circ}\text{C}$, співвідношенні $\text{Cu:Fe} = 1:2.7$, $\text{pH} = 8.8...10.5$ та інтенсивності аерації $4...8$ л/хв утворюються осади, які складаються в переважній більшості з феритів та невеликої кількості металевої міді.

7. Експериментально перевірено математичні моделі очистки води від сполук міді. Отримані залежності дозволили розробити методику інженерного розрахунку зазначеного технологічного процесу очистки.

8. Проведено апробацію запропонованих методів розрахунку з використанням дослідних даних, одержаних у виробничих і лабораторних умовах. Результати теоретичних розрахунків в цілому добре узгоджуються з дослідними даними. Здійснено оцінку економічної ефективності реалізації комплексної технології очистки стічних вод від іонів міді. Результати досліджень були впроваджені на очисних спорудах гальванічного цеху ДП ВО «Київприлад».

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Kochetov G. Integrated treatment of rising copper containing wastewater / G. Kochetov, D. Zorya, Y. Grinenko. // Civil and Environmental Engineering. Bialystok, Vol. 1, 2010, № 4, – P.301-305.

Особистий внесок Зорі Д.І. полягає у проведенні експериментальних досліджень на розробленій установці та визначенні оптимальних умов з отримання фериту міді.

2. Зоря Д.І. Дослідження процесу очищення води цементациєю в статичних умовах в процесі її відновлення на частинках залізного порошку / Д.І.Зоря // Шляхи підвищення ефективності будівництва в умовах формування ринкових відносин. Зб. наук. праць, Вип. 28, Ч. 2, – К.: КНУБА, 2012. – С.39-44.

3. Zoria D. Using cementation and fertilization in industrial wastewater cleaning from copper / D.Zoria, G.M. Kochetov. // Environmental engineering - trough a young eye. Vol. 4, 2014. – P.144-149.

Особистий внесок Зорі Д.І. полягає в проведенні досліджень очистки промислових стічних вод від сполук міді цементациєю і феритизациєю.

4. Терновцев О.В. Очистка стічних вод від сполук міді в реакторах, завантажених металевим порошком. / О.В. Терновцев, Д.І.Зоря // Шляхи підвищення ефективності будівництва в умовах формування ринкових відносин. Зб. наук.праць. Вип. 37, – К.: КНУБА, 2018. – С.121-125.

Особистий внесок Зорі Д.І. полягає в в проведенні експериментальних досліджень в реакторі періодичної дії, вибору основних параметрів процесу цементациї та в аналізі отриманих результатів .

5. Зоря О.В. Ресурсоощадна технологія очистки промислових стічних вод від нікелю / О.В. Зоря, О.В. Терновцев, Д.І. Зоря // Шляхи підвищення ефективності будівництва в умовах формування ринкових відносин. Зб. наук. праць. Вип. 39, Ч. 2, – К.: КНУБА, 2019. С.123-130.

Особистий внесок Зорі Д.І. полягає у визначенні умов очистки нікельвміщуючих стічних вод феромагнітними реагентами, підібрано оптимальний склад реагенту, виконано аналіз і обробку отриманих результатів.

6. Зоря О.В. Вдосконалена ресурсоощадна технологія очистки мідьвміщуючих стічних вод феритизациєю. / О.В. Зоря, О.В. Терновцев, Валері Марія-Юланта, Д.І. Зоря // Шляхи підвищення ефективності будівництва в умовах формування ринкових відносин", Вип.41 Технічний, Ч.2, – К.: КНУБА. 2019. – С. 123-130.

Особистий внесок Зорі Д.І. полягає у визначенні складу осадів, отриманих в процесі очистки стічних вод лінії міднення.

7. Кочетов Г.М. Физико-химические основы очистки растворов от меди цементацией и феритизацией / Г.М. Кочетов, Д.И. Зоря // Материалы международного водного форума ЭКВАТЕК-2010, Москва, Россия, – М.: Экватек. – С.45-49.

Особистий внесок Зорі Д.І. полягає в теоретичному аналізі застосування методів цементациї і феритизациї для очистки стічних вод від іонів міді.

8. Kochetov G. Development of a technology for recover of copper from electroplating wastewater treatment plants / G. Kochetov, D. Zorya, S. Heuss-Abichler // Material of 2-nd International Conference on Hazardous and industrial Waste Management 5-8 October 2010. Chanisa, Crete, Greece. – P.35-37.

Особистий внесок Зорі Д.І. полягає у проведенні експериментальних досліджень на розробленій установці та визначенні раціональних умов очистки стічних вод феритним методом від сполук міді.

9. D. Klapper, Characterization of Copper minerals recovered from process water / D. Klapper, G. Kochetov, D. Zorya, S. Heuss-Abichler // Jahrestagung der Osterreichischen Mineralogischen Gesellschaft 20-24 September 2011. – Salzburg, Referate Oldenbur. – P. 58-60.

Особистий внесок Зорі Д.І. полягає у визначенні умов очистки стічних вод від іонів міді і дослідженнях фазового складу осаду.

10. Kochetov G. Development of copper utilization from electroplating wastewater / G. Kochetov, D. Zorya, S. Heuss-Abichler // Articles of scientists 2013. – Munich, Germany. – P.34-36.

Особистий внесок Зорі Д.І. полягає у проведенні досліджень по вилученню іонів міді з розчинів електролітів.

11. Zoria Dmytro. Cleaning copper enclosing wastewater by ferritisation. Inovative technologies in water management complex // Collected articles of young scientists / issue II, – Rivne-2012. – С.185-186.

Особистий внесок Зорі Д.І. полягає у проведенні експериментальних досліджень по вилученню іонів нікелю з промивних стічних вод феромагнітними реагентами.

12. Kochetov G. Environmentally sound technology for treatment of copper-containing wastewater. / G. Kochetov, D. Samchenko, D. Zorya // International water solutions for a green economy, Amsterdam, Holland, 2013. – P.67-68.

Особистий внесок Зорі Д.І. полягає у проведенні досліджень з визначення структурного складу осадів, що утворюються в процесі очистки стічних вод від сполук міді цементациєю і феритизациєю.

13. Терновцев О.В. Ресурсозберігаюча технологія очистки стічних вод виробництва друкованих плат / О.В. Терновцев, Д.І. Зоря, Г.М. Кочетов // Матеріали науково-практичної конференції «Ресурс і безпека експлуатації конструкцій, будівель і споруд» 15-16 жовтня 2019р. - Харків: ХНУБА, 2019. – С.115-117.

Особистий внесок Зорі Д.І. полягає у визначенні магнітних властивостей фериту міді.

АНОТАЦІЯ

Зоря Д.І. Комплексна очистка стічних вод промислових підприємств від сполук міді. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.23.04 – Водопостачання, каналізація. – Київський національний університет будівництва і архітектури, Київ, 2020.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню технологій і методів, що підвищують ефективність очистки промислових стічних вод від сполук міді з утилізацією відходів, отриманням цінної сировини і організації оборотних замкнених систем водопостачання. Наведено теоретичне обґрунтування процесу очистки розчинів, що містять мідь, цементациєю та феритизациєю.

Представлено математичні моделі процесів очистки розчинів, які містять мідь. Проведено серію експериментальних досліджень процесів цементациї міді в

реакторі, завантаженому залізним порошком, та другої стадії очистки - феритизації, проаналізовано отримані результати. Досліджено склад та фізико - хімічні властивості осадів, отриманих в процесі очистки води феритизацією.

Розроблено методику інженерного розрахунку основних технологічних параметрів і характеристик процесу виділення сполук міді з стічної води. Запропоновано комплексну технологію очистки води від міді з отриманням товарних продуктів. Виконано техніко – економічну оцінку технології комплексної очистки, запропоновано технологічні схеми.

Ключові слова: стічні води, мідь, залізо, цементация, феритизация, ефект очистки.

АННОТАЦИЯ

Зоря Д.И. Комплексная очистка промышленных сточных вод от соединений меди. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.23.04 – Водоснабжение, канализация. Киевский национальный университет строительства и архитектуры, Киев, – 2020.

Диссертационная работа посвящена исследованию технологий и методов, которые повышают эффективность очистки промышленных сточных вод от меди с утилизацией отходов, получением ценного сырья и организации замкнутых систем водоснабжения.

Приведено теоретическое обоснование процесса очистки растворов; содержащих медь, цементацией и ферритизацией. Представлены математические модели процессов очистки растворов, содержащих медь. Проведена серия экспериментальных исследований процессов цементации меди в реакторе, загруженном железным порошком, и второй стадии очистки - ферритизации, проанализированы полученные результаты. Исследован состав и физико-химические свойства осадков, полученных в процес очистки воды феритизацией.

Разработана методика инженерного расчета основных технологических параметров и характеристик процесса выделения меди из сточных вод. Предложена комплексная технология очистки воды от меди с получением товарных продуктов. Выполнена технико-экономическая оценка технологии комплексной очистки сточных вод, предложены технологические схемы.

Ключевые слова: сточные воды, медь, железо, цементация, ферритизация, эффект очистки.

ABSTRACT

Zoria D. Integrated treatment of industrial wastewater from copper. - Manuscript.

The thesis is intended to the obtain Candidate of Technical Sciences degree (PhD) within specialty 05.23.04 – Water supply and sewerage. – Kiev National University of Construction and Architecture, Kiev, 2020.

The dissertation is devoted to the study of technologies and methods that increase the efficiency of industrial wastewater treatment from copper with waste disposal, obtaining valuable raw materials and organizing closed water supply systems.

The theoretical justification of the solution cleaning process is given; containing copper, cementation and ferritization. A mathematical model of the process of cleaning solutions containing copper is presented. A series of experimental studies of the processes of copper cementation in a reactor loaded with iron powder and the second stage of purification-ferritization was carried out, the results were analyzed. The composition and physicochemical properties of precipitates obtained during water purification by ferritization are investigated.

A technique has been developed for the engineering calculation of the main technological parameters and characteristics of the process of copper extraction from wastewater. A complex technology of water purification from copper to produce marketable products is proposed. A feasibility study of integrated wastewater treatment technology has been carried out, technological schemes have been proposed.

Key words: wastewater, copper, iron, cementation, ferritization, treatment effect.