

УДК 628.477

А.М. ТУГАЙ, доктор технічних наук

Г.М. КОЧЕТОВ, доктор технічних наук

Д.М. САМЧЕНКО, провідний інженер

Київський національний університет будівництва і архітектури

ВИВЧЕННЯ СТІЙКОСТІ ВІДХОДІВ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД, ЯКІ МІСТЯТЬ СПОЛУКИ МІДІ

На основі феритної технології розроблено новий метод екологічно безпечної утилізації рідких промислових відходів, які містять сполуки міді. Досліджено стійкість феритизованих осадів при різних температурах та рН середовища.

Ключові слова: очищення води, мідь, утилізація, ферити.

На основе ферритной технологии разработан новый метод экологически безопасной утилизации медьсодержащих жидких отходов промышленных предприятий. Изучена стойкость ферритизированных осадков при различных значениях температуры и рН среды.

Ключевые слова: очистка воды, медь, утилизация, ферриты.

The new ferritisation-based and environmentally sound method for utilisation of industrial copper-containing liquid waste was developed. Stability of ferrite sludge at various temperatures and pH values was studied.

Key words: wastewater, copper, ferritization, glaze production.

На підприємствах приладобудівної, хімічної, машинобудівної та інших галузей промисловості утворюється значна кількість стічних вод, які містять сполуки міді [1]. В результаті очищення цих стічних вод накопичуються значні об'єми пастоподібних шламів, які в основному містять важкорозчинні сполуки міді та інших важких металів. Ці відходи, як правило, не утилізуються і складуються на підприємствах, значно погіршуючи їх санітарний стан. Навіть в разі поховання на звалищах шлами неминуче контактують з поверхневими і ґрунтовими водами, забруднюючи довкілля. Тому актуальним є створення ефективних технологій переробки шламів з можливістю повторного використання коштовних сполук міді, природні копалини яких в Україні обмежені. В сучасній літературі містяться тільки деякі відомості щодо ефективних технологій утилізації промислових відходів, які містять мідь. Зараз відомо декілька методів утилізації таких шламів [2-4]: введення їх в

будівельні та керамічні матеріали, отримання сорбентів для очищення стічних вод.

В попередніх роботах авторів були запропоновані комплексні ресурсозберігаючі технології очищення промислових стічних вод, які містять мідь [5 - 7]. Перспективним для обробки цих рідких промислових відходів, як розбавлених (промивних), так і концентрованих стічних вод (відпрацьованих електролітів міднення, розчинів обробки друкованих плат, елюатів іонообмінних фільтрів) є метод феритизації. Суть цього методу полягає в тому, що в об'ємі води, яка забруднена іонами важких металів, створюються умови формування дисперсних частинок з магнітними властивостями [3]. Застосування методу дозволяє легко виділити практично нерозчинні та хімічно інертні осади з щільною феритною структурою, а отже – з підвищеною екологічною безпечністю. Також при використанні цього методу, як показали результати наших досліджень [5], забезпечується високий ступінь очищення води, що дозволяє ліквідувати скидання токсичних стічних вод у водойми та скоротити витрати на водопідготовку за рахунок використання очищеної води в системі оборотного водопостачання.

Крім того нами розроблені та вдосконалені ресурсозберігаючі методи переробки феритних осадів, що містять мідь. В залежності від об'ємів і якості отриманого продукту визначено найбільш прийнятні напрями його утилізації [7]:

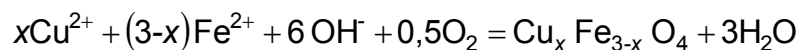
- безпосереднє використання феромагнітної речовини в промисловості;
- отримання реагентів для очищення промислових стічних вод;
- використання при отриманні глазурованих покриттів керамічних виробів.

Ці технології забезпечують ефективну регенерацію відходів очищення промислових стічних вод і повернення очищеної води у виробництво з максимальною утилізацією відходів. При вмісті міді у відходах очищення стічних вод < 10 мас.% у твердій фазі осаду використання зазначених технологій економічно недоцільно, що обумовлює необхідність вивчення можливості екологічно безпечної утилізації цих осадів при їх захороненні на звалищах.

Метою даної роботи є експериментальне дослідження стійкості осадів феритного очищення стічних вод, які містять сполуки міді, при різних значеннях рН і температури.

Використання феритного методу дозволяє отримати нерозчинний осад внаслідок співосадження іонів Cu^{2+} та Fe^{2+} розчином лугу. При цьому досягається тісний контакт частинок гідроксидів, що значно прискорює утворення упорядкованої кристалічної структури фериту міді при наступному окисленні Fe (II) в (III). Цей метод дозволяє легко виділити нерозчинні та хімічно інертні осади з щільною феритною структурою, а отже – з підвищеною екологічною безпечністю. Найбільш екологічно прийнятним

для окислення двовалентного заліза є використання кисню повітря, що призводить до утворення феритного осаду за реакцією:



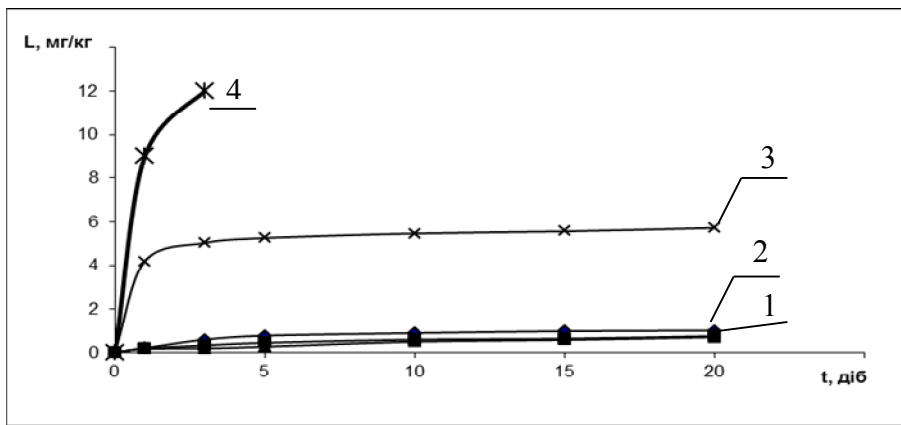
Відомо [1], що іони Cu^{2+} здатні каталізувати окисно-відновні процеси, зокрема перетворення заліза (II) в (III). Отже іони міді, які присутні в реакційній суміші, сприяють утворенню фериту.

Для визначення стійкості отриманих осадів нами вивчалася динаміка вилуговування міді із цих шламів. В якості об'єктів досліджень використовувався ферритизований осад, який було отримано при таких умовах: температура 70°C ; $\text{pH} = 9$; мольному співвідношенню Fe до Cu 2:1. Висушений осад подрібнювався; для досліджень використовувалась фракція 1...2 мм. Нами вивчався ступінь вилуговуваності (L_t) міді, який показує кількість важкого металу, що переходить у розчин (мг на кг сухого осаду). Аналіз вмісту міді у водних витяжках осадів проводився атомно-адсорбційним методом [8]. Значення pH розчинів вимірювався за допомогою pH -метра $\text{pH} - 673$.

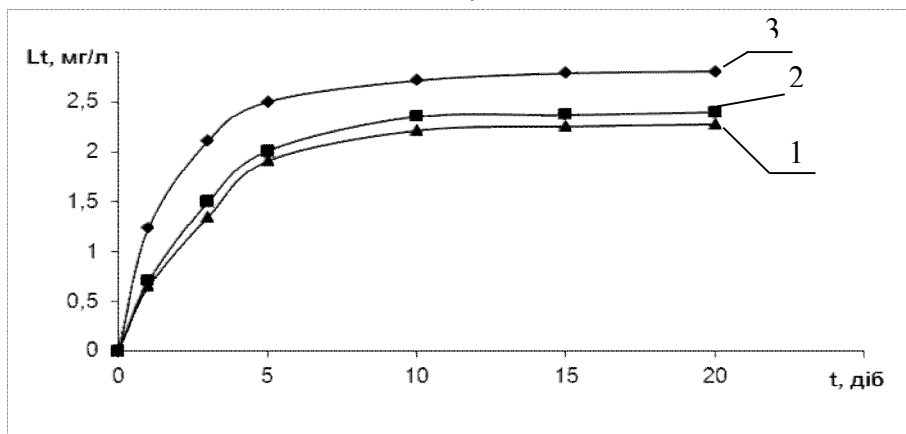
Визначення ступеня вилуговування міді із осадів проводилося в умовах статичного та динамічного режимів. Для досліджень у звичайному статичному режимі готувалась суспензія (1:10) із 10 г сухого феритизованого осаду в 100 мл дистильованої води, або водного розчину, який містить кислоту або луг. Отриману суспензію збовтували 1 год при температурі 20°C і після відстоювання періодично, протягом 20 діб проводили аналіз водної витяжки на вміст іонів міді.

Така ж суспензія використовувалась і для проведення експериментів у динамічному режимі, який має місце при дії атмосферних опадів на шлам, що знаходиться на звалищах. При цьому суспензію після перемішування повільно фільтрували протягом доби крізь паперовий фільтр при температурі 20°C . Через добу продовжували процес фільтрування попередньо отриманого фільтрату. Дослідження також проводили протягом 20 діб. Періодично вимірювалась концентрація міді у фільтраті. Результати експериментальних досліджень наведені рис. 1.

Як видно з даних, які представлені на рис. 1 різниця вилуговування іонів міді незначна в нейтральних і лужних середовищах і дещо підвищується зі зменшенням pH розчину вилуговування. Найбільшу розчинність феритні осади мають у кислому середовищі. Це підтверджується результатами експериментальних досліджень: при $\text{pH} \leq 3,5$ вилуговування міді значно збільшується. Незначна розчинність цих осадів у слабо кислому середовищі очевидно пояснюється лужним резервом осаду, який отримано в процесі феритизації при $\text{pH} = 9$.



а)



б)

Рис.1. Кінетика вилуговування (L) іонів міді із ферромагнітних шламів для статичного (а) та динамічного (б) режимів при рН: 1– 8,5; 2 – 7; 3 – 5,5; 4 – 3,5

Аналізуючи дані рис. 1, слід також зазначити, що найбільш інтенсивно вилуговується мідь у перші три дні дослідження. В подальшому спостерігається помітне зменшення розчинності осадів. Максимальна концентрація іонів міді відмічена при вилуговуванні осаду протягом 20 діб, але навіть при рН = 5,5 вона складає 1,0 мг/л для статичного та 2,8 мг/л для динамічного режимів. Таким чином, результати експерименту свідчать про те, що при вилуговуванні міді у статичному режимі концентрація іонів міді у розчині знаходиться в межах ГДК для питної води, а для динамічного режиму вміст міді не перевищує ГДК в питній воді навіть у випадку випадання слабо кислотних дощів.

Нами також досліджувалась ступінь стійкості ферромагнітних шламів при різних температурах. Результати проведених нами експериментів показали, що зміна температури не має суттєвого впливу на вилуговування міді із шламів. Її величина залишається в межах 1...2 мг/кг при температурах від 5 до 40°C.

В результаті експериментального дослідження вилуговування катіонів міді із ферритизованих шламів у діапазоні рН 5,5...8,5 встановлено, що концентрація цих іонів у водних витяжках знаходиться в межах норм діючих

стандартів для питної води. Отримані нами експериментальні данні також свідчать про те, що кінетика вилуговування при $pH \geq 3,5$ практично не залежить від середовища розчину вилуговування. Проведені дослідження дозволили встановити екологічну безпеку знешкодження рідких відходів методом ферритизації на відкритих майданчиках, що не потребують спорудження спеціальних полігонів для токсичних промислових шламів. При цьому також з'являється можливість подальшого вилучення цінних компонентів з цих відходів.

Список літератури

1. *Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод* / Під ред. А.К. Запольського. – К.: Лібра, 2000. – 552 с.
2. *Клищенко Р.Е., Чеботарева Р.Д., Пшинко Г.Н., Корнилович Б.Ю.* Использование шламов гальванических производств в керамике // *Химия и технология воды*. – 2000. – № 6. – С. 26-29.
3. *Гончарук В.В., Радовенчик В.М., Гомеля М.Д.* Отримання та використання вискодисперсних сорбентів з магнітними властивостями.– К.: НТТУ КПІ, 2003. — 264 с.
4. *Mandaokar S.S., Dharmadhikar D. M., Dara, L.S.* (1994) Retrieval of heavy metal ions from solution via ferritisation // *Environmental Pollution Volume 83*. – P. 277-282.
5. *Кочетов Г.М., Гриненко Ю.В.* Отримання фериту міді із рідких відходів очищення стічних вод гальванічних виробництв // *Коммунальное хозяйство городов*.– К.: Техника, 2009. – Вып97. – С. 102–108.
6. *Кочетов Г.М., Зоря Д.И.* Физико-химические основы очистки растворов от медицементацией и ферритизацией. / *Материалы междунар. водного форума ЭКВАТЭК-2010, 1-4 июня 2010, Москва, Россия*. – С. 45-49.
7. *Kochetov G., Zorya D., Grinenko J.* (2010) Integrated treatment of rinsing copper-containing wastewater // *Civil and Environmental Engineering*. – Vol 1, n. 4. – P. 301 – 305.
8. *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 447 с.