

І.В. НАУМЕНКО, аспірант

Г.М. КОЧЕТОВ, доктор технічних наук

Київський національний університет будівництва і архітектури

М.В. ІЩЕНКО, кандидат хімічних наук

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

РЕСУРСОЩАДНА ПЕРЕРОБКА РІДКИХ ВІДХОДІВ, ЯКІ МІСТЯТЬ ЦИНК, ФЕРИТНИМ МЕТОДОМ

Досліджено вплив співвідношення концентрацій іонів важких металів на процес феритної очистки стічних вод гальванічних виробництв від сполук цинку. Проведено якісний та кількісний фазовий аналіз отриманих осадів.

Ключові слова: очищення води; феритизація; цинк; утилізація; ферити.

Исследовано влияние соотношения концентраций ионов тяжелых металлов на процесс ферритной очистки сточных вод гальванических производств от соединений цинка. Проведен качественный и количественный фазовый анализ полученных осадков.

Ключевые слова: очистка воды; ферритизация; цинк; утилизация; ферриты.

Influence of concentration ratio for heavy metal ions on ferritisation-based treatment process of galvanic zinc-containing wastewater was studied. The qualitative and quantitative phase analysis of the obtained sediments was carried out.

Key words: wastewater; ferritization; zinc; glaze production; ferrites.

Зараз в Україні понад 2000 підприємств машинобудівної, приладобудівної, металообробної та інших галузей промисловості мають гальванічні виробництва. Промивні стічні води та висококонцентровані технологічні розчини цих виробництв містять значну кількість іонів важких металів і, передусім, цинку. Проте, на сьогодні технологічні процеси очищення і переробки таких рідких відходів не відповідають сучасним вимогам, а аварійні скиди цих стічних вод до гідросфери мають катастрофічні наслідки.

Внаслідок очищення води промислових підприємств України традиційним реагентним методом утворюється велика кількість гальванічних шламів III класу небезпеки, що передбачає будівництво спеціальних полігонів

для їх захоронення. Екологічна загроза відходів цього типу пов'язана, в першу чергу, з наявністю в них важких металів і можливістю їх розповсюдження в навколишньому середовищі. В даний час перспективним рішенням проблем ресурсозбереження і водночас захисту довкілля від забруднення стічними водами є створення компактних установок для систем локального очищення води окремих технологічних ділянок гальванічних виробництв [1].

Ефективність видалення реагентним методом важких металів, в тому числі цинку, досить низька. При цьому не досягається повне осадження їх іонів, що унеможливорює скид води в каналізацію. Крім того, низька швидкість седиментації осаду призводить до неповного його відокремлення від маточного розчину. З огляду на це, з використанням іонообмінних процесів нами була запропонована комплексна технологія очищення стічних вод гальванічних виробництв, які містять сполуки цинку [2]. Вона базується на застосуванні феритного методу очищення стічної води. Суть цього методу полягає в створенні в забрудненій воді умов, які сприяють швидкому формуванню дисперсних речовин з магнітними властивостями в присутності іонів феруму, які завжди містяться у рідких відходах гальванічних виробництв. Ця технологія дає можливість забезпечити повторне використання як сполук важких металів, так і очищеної води в замкненій системі водопостачання виробництв.

Процес феритизації проводився на лабораторній установці (рис. 1). Вона оснащена термостатом, що дозволяє встановлювати і підтримувати задану температуру з похибкою в 1° в інтервалі $20...95^\circ$ С. Водневий показник розчину рН вимірювався мілівольтметром рН-150 МА.

Об'єктом лабораторних досліджень були модельні розчини концентрованих стічних вод, які за своїм складом і концентрацією відповідають відпрацьованим елюатам іонообмінних фільтрів та відпрацьованим електролітам цинкування. Для цього солі $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ і $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ марки «х.ч.» у певних співвідношеннях розчинялись у дистильованій воді.

На основі літературних даних [3] і наших попередніх робіт були визначені найбільш раціональні умови проведення процесу феритизації модельного розчину стічних вод за наступними показниками (табл.1):

- величина рН;
- вихідні концентрації важких металів (Zn^{2+} ; Fe^{2+}) та їх співвідношення;
- час проведення процесу;
- температура розчину.

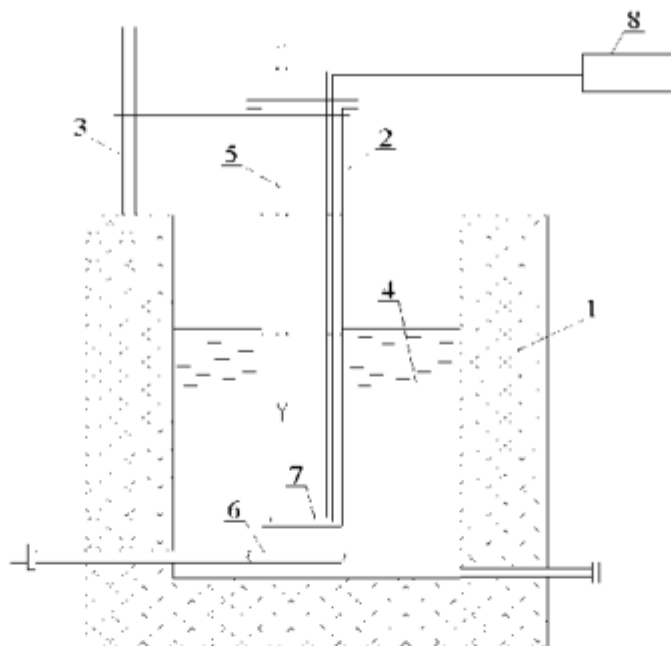


Рис.1. Принципова схема установки для процесу феритизації:
 1 – корпус термостата; 2 – циліндр з розчином, що обробляється; 3 – штатив;
 4 – вода; 5 – термометр; 6 – ТЕН; 7 – система розподілу повітря;
 8 – компресор.

Процес феритизації проводився в стакані ємністю 1 л, згідно наступної методики. В модельний розчин додавався 10% розчин сульфату феруму (II) для забезпечення необхідного співвідношення цинку та заліза в розчині. Нами вивчався процес феритизації в чотирьох серіях дослідів (табл. 1) при різних співвідношеннях іонів феруму і цинку ($Fe^{2+}/Zn^{2+} = 2:1; 3:1; 4:1; 5:1$).

Таблиця 1

Умови проведення серії дослідів з очищення модельних розчинів стічних вод

Номер проби	Співвідношення складових розчину	Вхідна концентрація Fe^{2+} в розчині (г/л)	Вхідна концентрація Zn^{2+} в розчині (г/л)	Показник рН	Темпера-тура, С	Час підігріву розчину (хв.)
1	2:1	3,65	1,84	10	70	15
2	3:1	5,27	1,75			
3	4:1	7,19	1,71			
4	5:1	8,46	1,67			

Далі при перемішуванні поступово додавався 10% розчин їдкого натру до досягнення певного значення рН. Через підігріту суспензію, яка утворилась при поступовому підвищенні температури, барботувався кисень з

витратою 1 см³/с. В попередніх роботах нами було визначено, що при рН < 9,0 процес феритизації помітно сповільнюється. Слід також зазначити, що при температурі вище 80°C з реакційної суміші інтенсивно випаровується вода, що в свою чергу приводить до небажаних змін умов феритизації. Тому максимальну температуру в експериментах недоцільно було підтримувати вище 80°C, а значення рН розчину – менше ніж 9.

Після закінчення процесу та охолодження суміші феромагнітний осад відокремлювався фільтруванням. Зауважимо, що процес феритоутворення можна прискорити додаванням в розчин кристалів речовини зі шпінельною структурою – магнетиту або фериту цинку, які служать центрами кристалізації. Необхідна для цього доза цих кристалів складає приблизно 0,05 г/л.

Отриманий осад промивався в дистильованій воді і досліджувався методом рентгенографічного аналізу, а потім ущільнювався протягом доби в лабораторних умовах. Якість обробки стічних вод оцінювали за ступенем її очистки. Розрахунок цього показника здійснювався за формулою:

$$\alpha = (C_{\text{вих.}} - C_{\text{зал.}}) \cdot 100\% / C_{\text{вих.}}$$

В цьому рівнянні $C_{\text{вих.}}$ – вихідна концентрація іонів цинку в стічній воді, мг/л; $C_{\text{зал.}}$ – залишкова концентрація іонів цинку в стічній воді, мг/л.

Залишкові концентрації іонів феруму і цинку в очищеній стічній воді визначали на атомно-абсорбційному спектрофотометрі «Сатурн -2».

Таким чином, метою цієї роботи є проведення експериментальних досліджень з визначення впливу співвідношення концентрацій іонів Fe²⁺ і Zn²⁺ на процес комплексної очистки стічних вод лінії цинкування гальванічних виробництв методом феритизації.

В табл. 2 наведені результати досліджень впливу співвідношення іонів феруму і цинку в вихідному розчині на залишкову концентрацію цих металів в очищеній стічній воді. З підвищенням цього співвідношення відбувається поступове зменшення залишкової концентрації як феруму, так і цинку. Результати цих дослідів (табл. 2) свідчать про те, що вода, яка отримана після процесу феритизації, може використовуватись в оборотній системі водопостачання гальванічних виробництв на операціях промивання деталей згідно 1 категорії (проба № 4). Незважаючи на незначну додаткову витрату реагентів сполук феруму II, в цій серії дослідів нами досягнутий найкращий ступінь очищення води. Згідно норм діючого стандарту [4] залишкові концентрації іонів феруму та цинку в цій воді не перевищують значення їх ГДК.

Таблиця 2

Результати очищення модельних розчинів, які містять іони Fe^{2+} та Zn^{2+}

Номер проби	Залишкова концентрація після очистки стічних вод методом феритизації (мг/л)		ГДК для гальванічного виробництва (мг/л)		ГДК для гальванічного виробництва (мг/л)		ГДК для гальванічного виробництва (мг/л)		Ступінь очистки, %	
	Fe^{2+}	Zn^{2+}	(1 кат. ГОСТ 9.314-90)		(2 кат. ГОСТ 9.314-90)		(3 кат. ГОСТ 9.314-90)		Fe^{2+}	Zn^{2+}
			Fe^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{2+}	Zn^{2+}		
1	2,97	0,21	0,30	5,00	0,10	1,50	0,05	0,20	98,91	99,90
2	1,12	0,17							99,80	99,92
3	0,47	0,14							99,91	99,93
4	0,23	0,11							99,96	99,95

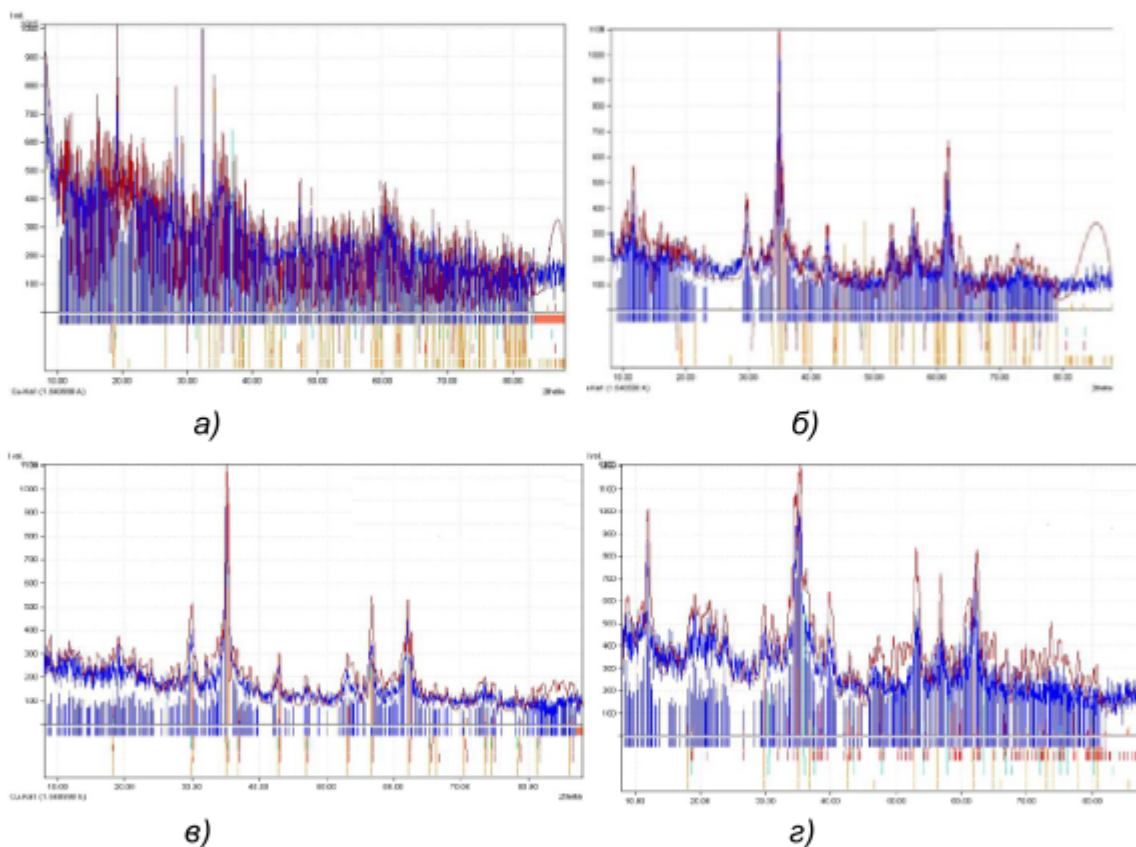


Рис. 2. Дифрактограми зразків осадів, які отримані з проб:

1 – а, 2 – б, 3 – в, 4 – г

Структурний аналіз отриманих осадів проводили методом порошкової рентгенівської дифракції в покроковому режимі, використовуючи $\text{Cu-K}\alpha$ випромінювання, на дифрактометрі ДРОН-3М з графітовим монохроматором. Крок сканування становив $0,05^\circ$ в діапазоні кутів 2θ від 20° до 90° . Порошкові

дифрактограми розшифровували за допомогою довідкових карт ICDD PDF2+ – 2003 (The International Centre for Diffraction Data). Структурні дослідження, отриманих в процесі феритизації осадів, свідчать про їх високу кристалічність: на рентгенівських дифрактограмах виявлені інтенсивні вузькі піки в області кутів 2θ від 30° до 45° (рис. 2). Ідентифікація фаз цих проб показала, що в них міститься оксиди феруму: Fe_3O_4 і $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ та ферит цинку Fe_2ZnO_4 . Виявлені фази мають феромагнітні властивості, з огляду на кристалічну решітку шпінельного типу; вони практично нерозчинні у воді, а також в лужному та слабокислому середовищі. За піками в презиційній області було визначено параметри кристалічної ґратки ідентифікованих речовин (табл.3).

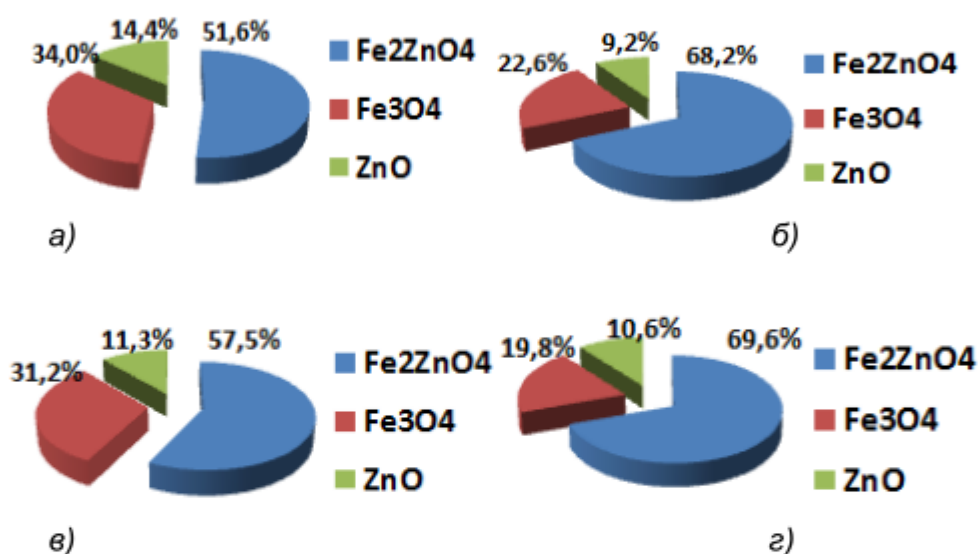


Рис. 3. Кількісний фазовий склад, отриманих з різних проб:

1 – а, 2 – б, 3 – в, 4 – г

Кількісний фазовий аналіз нами був проведений за допомогою програмного забезпечення Match V.1.9a (Crystal Impact). Його результати наведені на рисунку 3. Ці діаграми свідчать про те, що підвищення сумарної концентрації іонів феруму в вихідному розчині призводить до збільшення фази фериту цинку в осадах.

Таблиця 3

Параметри кристалічної ґратки (а, нм) речовин в зразках осадів

№ проби	Феритні фази		
	Fe_3O_4	Fe_2ZnO_4	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
1	0,77636	0,77881	0,77491
2	0,77637	0,77883	0,77428
3	0,77682	0,77820	0,77489
4	0,77645	0,77872	0,77463

Таким чином, нами досліджено вплив зміни співвідношення концентрацій іонів Fe^{2+} і Zn^{2+} на процес очищення стічних вод гальванічних виробництв феритизацією. Результати експериментів показали, що зміна співвідношення цих іонів у вихідних розчинах впливає як на ступінь очищення води, так і на якість отриманого феритного осаду. Найкращі показники очищення осади отримані при співвідношенні $Zn/Fe = 1:5$. При цьому досягається такий ступінь очистки води (більш ніж 99,8%), який дозволяє використовувати очищену воду в оборотній системі водопостачання гальванічних виробництв. Крім того, в результаті використання феритного методу, отримано компактний осад, який можна легко відокремити на магнітних фільтрах і в подальшому отримати з нього товарні продукти в результаті запропонованих нами технологій його переробки [2].

Список літератури

1. *Кочетов Г.М* Розробка системи очищення промивних вод гальванічних виробництв // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідраліки: Наук.-техн. зб. Вип.10. – 2008. – С. 73-78.
2. *Летюк Л. М., Журавлев Г.И.* Химия и технология ферритов. – Л.: Химия, 1983. – 256 с.
3. *Виноградов С.С.* Экологически безопасное гальваническое производство. – М.: Глобус, 2002. – 352 с.
4. *ГОСТ 9.314-90.* Единая система защиты от коррозии и старения. Вода для гальванического производства и схемы промывок. Общие требования – М.: Изд. стандартов, 1990. – 16 с.

Стаття надійшла до редакції 31.03.2014