

При доочистке стоков от нефтепродуктов предлагаемым способом не требуется, в отличие от наиболее близкого ему способа с использованием АУ, дополнительная доочистка с применением активированного угля, так как предлагаемый сорбент – органоглина – обеспечивает необходимую степень очистки. Полученная концентрация нефтепродуктов (1,3мг/л) после очистки позволяет создавать для машиностроительного предприятия ЗСПВ. Кроме того, так как модификатор получают из твердых отходов производства капролактама, то стоимость его ниже, чем закупаемого за рубежом. Производство модификатора на основе минеральных кислот значительно проще и не требует дефицитных, дорогостоящих компонентов, а глина, полученная после обработки, обладает высокой степенью гидрофобности и сорбционной емкостью.

В перспективе необходимо провести исследования по использованию образованного нефтешлама в результате очистки воды, в качестве вспучивающего агента при производстве керамзита взамен дорогостоящего дизельного топлива.

1.Пушкарев В.В., Южанинов А.Г., Мэн С.К. Очистка маслосодержащих сточных вод. – М.: Металлургия, 1980. – 200 с.

2.Гладун В.Д. Неорганические адсорбенты из техногенных отходов для очистки сточных вод промышленных предприятий // ЭКиП. – 2000. – № 5. – С.17-20.

3.Бордунов В.В. Очистка воды от нефти и нефтепродуктов // ЭКиП. – 2005. – №8. – С.8-11.

4.Патент РФ, МПК С 02 F 1/28, 1/62. Способ адсорбционной очистки сточных вод от нефтепродуктов и ионов металлов / Е.И.Вялкова, А.А.Большаков. – №2187459; Заявл. 19.10.2000; Оpubл. 20.08.2002; Бюл. №23.

5.Патент РФ, МПК В 01 J 20/12, 20/06. Сорбционно-фильтрующий материал для очистки воды и способ его получения. / А.А.Иванов, А.Ю.Палажченко, М.А.Спевак. – №2219583; Заявл. 15.05.2003; Оpubл. 10.11.2004; Бюл. № 32.

6.Лукиянова В.В., Бондаренко С.В. Адсорбция фульвокислоты на каолиновых сорбентах, модифицированных полиоксикатионами алюминия // Химия и технология воды. – 2005. – Т.27. – № 5. – С.415-425.

7.Тарасов В.В., Тарасова Г.И. Кубовые остатки дистилляции капролактама. Свойства, модификация, области применения // Наука производству. – М., 2001. – №3. – С.35-38.

Получено 18.01.2010

УДК 628.3

Г.М.КОЧЕТОВ, д-р техн. наук, Ю.В.ГРИНЕНКО

Київський національний університет будівництва та архітектури

ОТРИМАННЯ ФЕРИТУ МІДІ ІЗ РІДКИХ ВІДХОДІВ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ГАЛЬВАНІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ

Обґрунтовано доцільність і виконано дослідження утилізації міді у вигляді феритів з відходів гальванічних виробництв.

Обоснована целесообразность и проведены исследования утилизации меди в виде ферритов из отходов гальванических производств.

Utilization of copper from galvanic waste as ferrite compounds was investigated and developed.

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

Гальванічні виробництва є одним із найбільш небезпечних джерел забруднення навколишнього середовища, головним чином поверхневих і підземних водойм. В результаті промислових операцій на цих виробництвах утворюється значний об'єм стічних вод, який має у своєму складі суміші важких металів, неорганічних кислот і лугів, а також велику кількість інших токсичних відходів.

Внаслідок очищення води промислових підприємств України утворюється досить велика кількість гальванічних шламів. Клас небезпеки гальваншламів – третій, що вимагає 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 навколишнього середовища від забруднення стічними водами є створення компактних установок для систем локального очищення води окремих технологічних ділянок на гальванічних виробництвах [1].

На основі іонообмінного методу нами була запропонована комплексна технологія очищення стічних вод цехів гальванічних виробництв, які містять мідь [2]. Ця технологія дає можливість забезпечити повторне використання очищеної води в замкненій системі водопостачання виробництв. Практично єдиним відходом таких технологічних процесів є кислий елюат, який утворюється після регенерації Н-катионітового фільтра розчином сірчаної кислоти.

Успішне застосування та подальше удосконалення таких технологій на гальванічних виробництвах пов'язане зі складністю утилізації елюатів. Зазвичай, знезараження кислих елюатів, що мають у своєму складі іони важких металів, здійснюється традиційним методом їх нейтралізації лужними реагентами [3], а ефективні та економічні методи їх переробки на вітчизняних підприємствах – відсутні.

Величину рН початку осадження важкорозчинних гідроксидів міді і заліза (II) можна визначити за формулою

$$\text{pH} = 14 + 0,5 \lg \frac{DP}{[Me^{2+}]}, \quad (1)$$

а величину рН повного осадження іонів металу:

$$pH = 14 + 0,5 \frac{DP}{10^{-6}}, \quad (2)$$

де $[Me^{2+}]$ – молярна концентрація іонів металу в розчині; DP – добуток розчинності відповідного гідроксиду.

Результати розрахунку за рівняннями (1), (2) свідчать, що утворення гідроксиду міді і заліза (II) в розчині, який досліджується, відбувається при досить близьких значеннях pH: відповідно 5,1 і 5,7. Повне осадження іонів із розчину досягається, при величинах pH: 7,3 для Cu^{2+} і 9,1 для Fe^{2+} . При цьому утворюється сильно зневоднений осад гідроксидів, який важко відокремлюється від рідкої фази і в подальшому, як правило, не використовується. Після направлення на захоронення цей осад неминуче контактує з поверхневими і ґрунтовими водами і, таким чином, забруднює навколишнє середовище. Крім цього, в даному методі переробки елюатів після відокремлення осаду гідроксидів утворюється маточний розчин, який має $pH > 9,1$ і тому не відповідає умовам для скиду в міську каналізацію (для м.Києва допускається значення pH в інтервалі 6,5-9,0) [3]. Таким чином, цей метод нейтралізації елюату з утворенням шламу екологічно неприйнятний і супроводжується безповоротною втратою корисних компонентів. Тому зараз актуальним є пошук і розробка ефективних і економічних методів утилізації елюатів іонообмінної очистки стічних вод з регенерацією в результаті їх переробки цінних важких металів.

Завданням цієї роботи є проведення досліджень з використання елюату, який містить сполуки міді, в якості сировини для отримання товарного продукту – фериту міді. Ферит міді широко застосовується в багатьох галузях техніки, зокрема, у радіо- та електронній техніці, і тому вибір його як кінцевої речовини при утилізації елюату не є випадковим.

Як показано у наших попередніх роботах, при вмісті іонів Fe^{2+} у розчині 5-10 г/л, можна в одну стадію провести процес утворення нерозчинного у воді фериту заліза з високою намагнічуваністю. Оскільки мідь – це метал, який за своїми основними фізико-хімічними властивостями близький до заліза, то при відповідних концентраціях і аналогічних умовах, можна виконати синтез фериту міді при мольному відношенні міді до заліза 1 : 2. Успішному перебігу процесу сприяє близькі значення pH початку осадження $Cu(OH)_2$ і $Fe(OH)_2$, які розраховані вище. Внаслідок цього при їх співосадженні лугом досягається тісна взаємодія частинок, що значно прискорює утворення кристалічної структури фериту міді при подальшому окисленні $Fe(II)$ в $Fe(III)$ киснем повітря. Слід відмітити, що оскільки елюат в своєму складі має

приблизно рівне мольне співвідношення іонів міді і заліза (II), то для одержання фериту міді в розчині необхідно додавати сульфат заліза (II) в кількості, що забезпечує мольне співвідношення міді і заліза, як 1 : 2.

Об'єктом досліджень був модельний розчин елюату, що має склад (г/дм³): CuSO₄ – 10 і FeSO₄ – 10, і pH – 1,0. Вимірювання pH розчину проводили на pH-метрі 673. Для виготовлення модельного розчину і проведення синтезу фериту міді використовували відповідні реагенти кваліфікації х.ч. Концентрацію іонів міді в розчині визначали методом фотометричного аналізу, а іонів заліза (II) – комплексометричним титруванням.

Отримання фериту міді з модельного розчину елюату проводили в стакані ємністю 1 л за наступною методикою. В модельний розчин додавався 10% розчин сульфату заліза (II) для забезпечення необхідного співвідношення міді та заліза в розчині, а потім при перемішуванні – 20% розчину їдкого натру до досягнення pH = 9,0. Через суспензію, що утворилась при температурі 60 °С, барботувався кисень з витратою 1 см³/с протягом 30 хв. Величина pH при цьому практично не змінювалась. Після охолодження феромагнітний осад відокремлювався фільтруванням. Слід відмітити, що при значенні pH < 9,0 утворення фериту помітно сповільнюється, оскільки швидкість окислення заліза (II) в (III) підвищується із збільшенням pH середовища [4]. Процес феритотворення можна прискорити більше ніж в два рази додаванням в розчин кристалів CuFeO₄, які служать центрами кристалізації для фериту міді. Необхідна доза цих кристалів складає приблизно 0,05 г/л. Отриманий осад промивався в дистильованій воді і досліджувався методом рентгенографічного аналізу.

Рентгенівська дифрактометрія отриманого нами осаду проводилась на установці ДРОН-3 у фільтрованому мідному випромінюванні. На дифрактограмах зареєстровано тільки максимуми, наведені в таблиці. Ці дифракційні максимуми як за міжплощинними відстанями, так і за інтенсивністю відповідають кристалічному фериту міді [5].

Значення структурних параметрів отриманої речовини

Кристаліграфічні індекси, HKL	Міжплощинна відстань d, нм	Відносна інтенсивність дифракційних максимумів I*, %
311	0,257	100
400	0,212	32
331	0,167	65
400	0,145	71
533	0,130	59
444	0,123	21

* За 100% прийнято інтенсивність найбільшого піка.

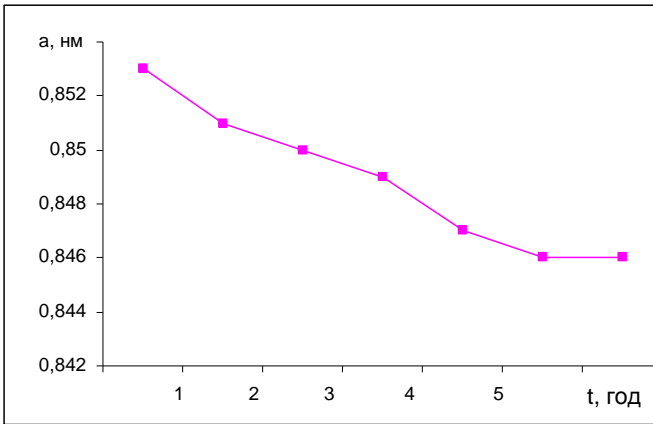
В результаті аналізу дифрактометричних даних, отримана речовина за структурою ідентифікована нами до просторової групи $F d\bar{3}m$ (кубична решітка типу шпінелі), до якої належить ферит міді. Про це свідчить відповідність міжплощинних відстаней отриманої речовини еталонному зразку фериту міді, а також той факт, що одержана нами кристалічна речовина має феромагнітні властивості.

Параметр решітки a фериту міді визначається за формулою

$$a = d\sqrt{H^2 + K^2 + L^2}, \quad (3)$$

де d – міжплощинна відстань, яка вимірювалась в прецизійній області за центром тяжіння дифракційного максимуму, який має кристалографічні індекси 311.

Значення параметра решітки наших зразків, яке розраховано за формулою (3) складає 0,8534 нм, дещо перевищує еталонне – 0,8462 нм, для фериту міді, який отримано традиційним методом [5]. Збільшення параметра решітки наших зразків порівняно із стандартними, очевидно, пов'язано з утворенням твердих розчинів включення молекул води в кристалічну решітку фериту. Підтвердженням цьому служить той факт, що в результаті високотемпературної обробки зразків (800 °С протягом 5 год) досягається значення параметра решітки, яке практично співпадає з еталонним (рисунок).



Залежність параметра решітки CuFeO_4 $a = d\sqrt{H^2 + K^2 + L^2}$ від часу (t) термообробки 800 °С

За результатами електронно-мікроскопічного аналізу розміри полідисперсних частинок синтезованого фериту міді знаходяться в діапазоні від 0,1 до 0,5 мкм.

Таким чином, в результаті проведених досліджень було розроблено екологічно безпечний метод утилізації токсичного елюату іонообмінного фільтра з отриманням цінного товарного продукту – фериту міді. Цей метод дозволяє досягнути високої якості очищення стічних вод гальванічних виробництв з утворенням осаду, який легко відділити від рідкої фази завдяки його феромагнітним властивостям. Зразки, отримані в даній роботі в результаті співосадження гідроксидів міді та заліза, мають однорідну структуру феритів. Залежно від якості отриманих феритів вони, крім використання безпосередньо за призначенням, можуть застосовуватися і як сорбенти для очищення стічних промислових вод.

У подальшому вважаємо за доцільне дослідити можливість аналогічної утилізації рідких відходів, які містять сполуки міді, також для інших видів промислових виробництв України.

1. Терновцев В.Е., Кочетов Г.М. Замкнутая система очистки промывных сточных вод линии никелирования гальванических производств // Коммунальное хозяйство городов: Науч.-техн. сб. Вып.47. – К.: Техніка, 2003. – С.162-167.

2. Кочетов Г.М., Зоря О.В. Розробка технології утилізації міді із стічних вод гальванічних виробництв // Вісник Українського державного університету водного господарства та природокористування: Зб. наук. праць. Вип.3 (47). Ч.2. – Рівне, 2009. – С.231-242.

3. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / За ред. А.К.Запольського. – К.: Лібра, 2000. – 552 с.

4. Летюк Л.М., Журавлев Г.И. Химия и технология ферритов. – Л.: Химия, 1983. – 256 с.

5. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.И. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. – М.: МИСИС, 1994 – 328 с.

Отримано 11.01.2010

УДК 502.01

Ж.А.СВЕРГУЗОВА, канд. техн. наук, Д.А.ЕЛЬНИКОВ

*Белгородский государственный технологический университет им. В.Г.Шухова
(Российская Федерация)*

ОЧИСТКА РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЯ «ОРАНЖЕВЫЙ R» ОТХОДОМ САХАРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Рассматривается процесс очистки модельных растворов от красителей отходом сахарной промышленности.

Розглядається процес очищення модельних розчинів від барвників відходом цукрової промисловості.

A treatment process of standard test solutions from colorants by sugar industry waste is considered.

Ключевые слова: сточные воды, очистка, красители, отход сахарной промышленности.