

УДК 628.316:546.742

**Колодько Антон Олександрович**

*Аспірант кафедри хімії*

**Самченко Дмитро Миколайович**

*Провідний інженер кафедри водопостачання та водовідведення*

**Кочетов Геннадій Михайлович**

*Доктор технічних наук, професор, професор кафедри хімії*

*Київський національний університет будівництва і архітектури, Київ*

## ЕНЕРГОЕФЕКТИВНА ПЕРЕРОБКА ПРОМИСЛОВИХ СТИЧНИХ ВОД

***Анотація.** Розроблено процес комплексної очистки стічних вод гальванічних виробництв від важких металів методом феритизації. Досліджено фазовий склад отриманих осадів. Показана економічна доцільність застосування електромагнітного імпульсного способу активації розчину для ініціювання процесу феритизації.*

***Ключові слова:** очистка води; феритизація; енергоефективність; електромагнітні імпульси*

### Постановка проблеми

Останнім часом значно збільшилися масштаби забруднення довкілля важкими металами, що несуть за собою небезпеку для живих організмів. Тому підвищення екобезпеки за рахунок впровадження енергоефективного очисного обладнання, розробка маловідходних технологій із замкненими системами ресурсообігу є пріоритетним напрямком розвитку сучасної промисловості, і зокрема, гальванотехніки. Останнім часом з метою комплексної переробки стічних вод гальванічних виробництв операції з нанесення певних металічних покриттів намагаються виділити в окрему лінію. При цьому з'являється можливість створення локальних системи очистки води [1, 2].

Очистка стічних вод гальванічних виробництв на більшості вітчизняних підприємств здійснюється традиційними реагентними методами. В результаті із недостатньо очищеними гальваностоками до водних об'єктів щороку потрапляє значна кількість важких металів, зокрема, більше 2 тисяч тон токсичних сполук цінного металу - нікелю. Тому на часі створення ресурсозберігаючої переробки таких стічних вод, яка спрямована на ефективну очистку води з вилученням важких металів.

З огляду на це перспективним для очистки стічних вод лінії нікелювання, які одночасно містять сполуки нікелю і заліза, є метод феритизації [3, 4]. Він дозволяє якісно очистити стічні води від іонів важких металів та органічних сполук дозволяє забезпечити максимальний ступінь очистки без суттєвих витрат реагентів та енергоносіїв [5, 6]. Крім того, з'являється можливість легкого вилучення в

магнітному полі із очищеної стічної води відходів - хімічно стійких феритних осадів.

Відомо, що одним з основних технологічних параметрів процесу феритної очистки стічних вод є значення сумарної концентрації іонів важких металів в розчині ( $C_{\Sigma}$ ). Слід також зазначити, що процес феритизації досить енергоємний, оскільки він відбувається, як правило при температурі вище 70 °С. Альтернативою високотемпературній активації процесу феритизацією може слугувати очистка стічної води електромагнітними імпульсними розрядами [7].

Виходячи з цього, **метою цієї роботи** є проведення експериментальних досліджень з визначення впливу енергоощадних способів активації розчинів в процесі феритної очистки стічних вод гальванічних виробництв при різних концентраціях іонів важких металів.

### Методика експерименту

В якості робочого розчину для проведення лабораторних експериментів використовували технологічні розчини, які готувались розведенням відпрацьованих електролітів ванн нікелювання одного з провідних авіаційних підприємств України Для здійснення феритизації в ці розчини з додавали сульфат заліза (II) та гідроксиду натрію. Сумарна концентрація іонів важких металів,  $C_{\Sigma} = 11,7 - 30,4$  г/дм<sup>3</sup> при співвідношенні концентрацій іонів Fe<sup>2+</sup> та Ni<sup>2+</sup>  $Z = 2$ ; величина рН = 9,5; тривалість процесу феритизації,  $\tau = 15$  хв.

Процес феритизації досліджувався при різних способах активації суспензії та значеннях технологічних параметрів проводився на двох

лабораторних установках. В першій використовувалася термічний спосіб обробки стічної води; її головні робочі елементи - термостат, ТЕН, реостат РПШ-5 і компресор з системою розподілу повітря. В другій установці застосовувалася електромагнітна обробка стічних вод з амплітудою магнітної індукції в робочій зоні 0,23 - 0,43 Тл, діапазоном генеруючих частот до 0,9 кГц і потужністю 30 Вт. Основні елементи цієї установки – реактор, електронний блок-корпус, імпульсатори, компресор з системою розподілу повітря. Процес феритизації при електромагнітній імпульсній активації водних розчинів відбувається при кімнатній температурі. Осад, отриманий після феритизації, ущільнювався протягом 2 хвилин в центрифугу ОПн-8 (УХЛ 4.2) при факторі розділення ( $\Phi_r = 3600$ ). Якість очистки стічних вод контролювали за ступенем її очистки, який розраховувався за формулою:

$$a = (C_{\text{вих.}} - C_{\text{зал.}}) \cdot 100\% / C_{\text{вих.}} \quad (1)$$

$C_{\text{вих.}}$  – вихідна концентрація іонів нікелю у стічній воді, мг/л;  $C_{\text{зал.}}$  – залишкова концентрація іонів нікелю у стічній воді, мг/л.

pH розчину вимірювався мілівольтметром рН-150 МА. Залишкові концентрації іонів заліза і нікелю в очищеній стічній воді визначали на атомно-абсорбційному полум'яному спектро-фотометрі «Сатурн-2».

Структурний аналіз отриманих осадів проводили методом порошкової рентгенівської дифракції в покрововому режимі з Cu - K $\alpha$  випромінюванням на дифрактометрі Shimadzu XRD-6000. Дифрактограми розшифровували за допомогою довідкових карт ICDD PDF2+ – 2003 та програмного забезпечення Match V.1.9a.

Кількість спожитої теплової енергії для термічного способу обробки стічної води визначали за формулою:

$$W = C \cdot V \cdot (T_1 - T_2) \quad (2)$$

$C$  - питома теплоємність води;  $V$  – об'єм оброблюваної стічної води, м<sup>3</sup>;  $T_1$  і  $T_2$  – температури вхідної та нагрітої води, °С.

Розрахунок здійснювався з урахуванням ККД для електричного нагріву, який становить 95%. Для електромагнітного імпульсного способу активації води розрахунок виконувався з урахуванням потужності пристроїв, об'єму оброблюваної стічної води і часу проходження процесу феритизації.

### Результати та їх обговорення

В процесі феритизації при різних способах активації стічної води в розчині формувалася чорна дисперсна суспензія із наступним утворенням кристалічних осадів, які мають щільну структуру і

невеликий об'єм. Графічні залежності, які відображені на (рис. 1), показують, що підвищення концентрації розчину призводить до збільшення об'єму осаду при різних способах активації суспензії в середньому на 20%. Крім того, вимірювання об'ємів осадів, вказують на ефективність ущільнення осаду, який отримано при термічному та електромагнітному імпульсному способі активації розчину в порівнянні з осадами без додаткової активації в середньому на 6%.

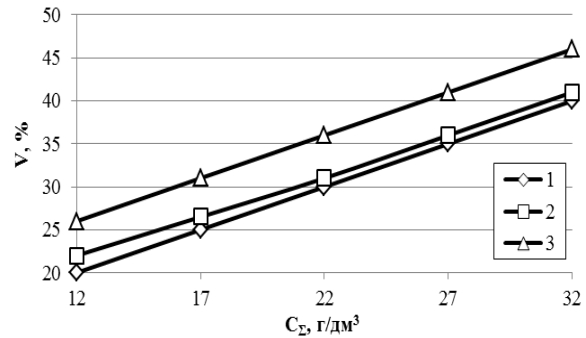


Рисунок 1 – Залежності об'ємів осаду  $V$  від концентрації розчину  $C_{\Sigma}$  осадженням центрифугуванням ( $\Phi_r = 3600$ ); активація процесу: 1- термічна; 2- електромагнітна імпульсна; 3 – без додаткової активації

В табл. 1 наведені результати досліджень впливу концентрації іонів важких металів в вихідному розчині та різних способів активації феритизаційного процесу на вміст залишкових концентрацій іонів нікелю та заліза в очищеній воді. Аналіз результатів дослідів (табл. 1) показав високу ефективність використання електромагнітного імпульсного способу активації для очистки стічних вод, які містять іони важких металів, в порівнянні з термічним способом активації і без використання активації процесу. За залишковими концентраціями іонів нікелю та заліза очищена вода відповідає вимогам по скиду в міську каналізацію, або використанню її в оборотній системі водопостачання.

З наявних даних про механізм процесу феритизації, слід очікувати досить складний фазовий склад отриманих осадів, оскільки можуть бути присутні різні модифікації оксидів і оксигідратів заліза, а також так звані частинки фаз, які за своєю природою є феромагнітними, але завдяки малим розмірам мають парамагнітні властивості [8].

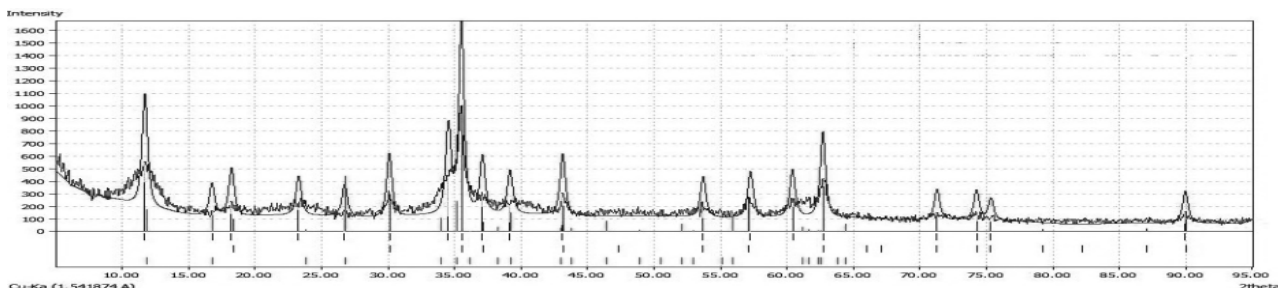
На рентгенограмі зразка осаду (рис. 2 в), який отримано без процесу активації розчину чітко ідентифікуються фази кубічної структури: магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  з параметром решітки 8,396 Å і гематиту  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  - 8,339 Å. Крім того, нами визначені піки, які відносяться до фаз оксигідроксидів заліза та нікелю, а саме лепідокрокіту  $\gamma\text{-FeO(OH)}$  – 10,48 Å. Ідентифіковані піки фаз  $\text{NiO}$ ,  $\text{Ni(OH)}_2$

Результати очистки промислових стічних вод

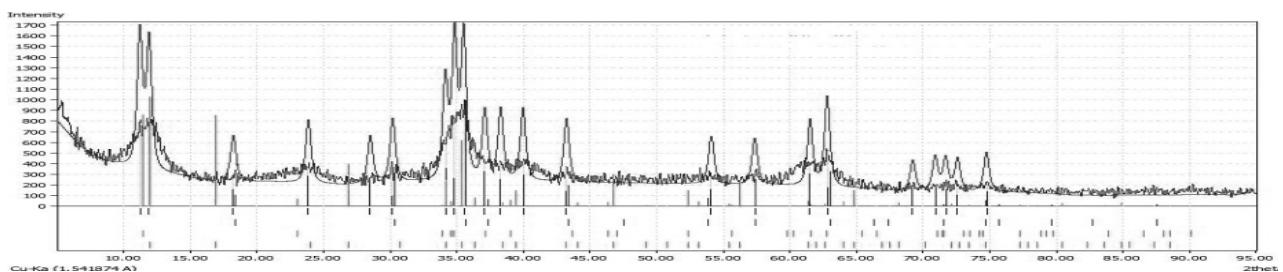
| № досліду | C <sub>Σ</sub> , г/дм <sup>3</sup> | Іони важких металів | C <sub>вих.</sub> , мг/дм <sup>3</sup> | C <sub>зал.</sub> , мг/дм <sup>3</sup> |                            |                          |
|-----------|------------------------------------|---------------------|--|--|----------------------------|--------------------------|
|           |                                    |                     |  | Спосіб активації процесу феритизації   |                            |                          |
|           |                                    |                     |  | Термічний                              | Електромагнітно імпульсний | Без додаткової активації |
| 1         | 11,7                               | Fe <sup>3ар.</sup>  | 7800                                   | 0,10                                   | 0,10                       | 0,10                     |
|           |                                    | Ni <sup>2+</sup>    | 3900                                   | 0,36                                   | 0,33                       | 0,31                     |
| 2         | 16,8                               | Fe <sup>3ар.</sup>  | 11200                                  | 0,17                                   | 0,14                       | 0,10                     |
|           |                                    | Ni <sup>2+</sup>    | 5600                                   | 0,45                                   | 0,42                       | 0,39                     |
| 3         | 21,5                               | Fe <sup>3ар.</sup>  | 14380                                  | 0,26                                   | 0,17                       | 0,10                     |
|           |                                    | Ni <sup>2+</sup>    | 7190                                   | 0,52                                   | 0,49                       | 0,46                     |
| 4         | 26,1                               | Fe <sup>3ар.</sup>  | 17440                                  | 0,21                                   | 0,21                       | 0,11                     |
|           |                                    | Ni <sup>2+</sup>    | 8720                                   | 0,58                                   | 0,55                       | 0,52                     |
| 5         | 30,4                               | Fe <sup>3ар.</sup>  | 20270                                  | 0,17                                   | 0,24                       | 0,12                     |
|           |                                    | Ni <sup>2+</sup>    | 10130                                  | 0,63                                   | 0,60                       | 0,59                     |

Рентгенограми зразків, які отримані при термічній та електромагнітній імпульсній активації майже ідентичні. Тому інтерпретація для них проведена як для одного зразку. В цих зразках спостерігається більш високий ступінь кристалічності структури в порівнянні з зразком, що отриманий без активації розчину. При електромагнітній імпульсній активації, крім вказаних вище фаз, ідентифіковано

незначну кількість фази фериту нікелю NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. При термічній активації уже чітко ідентифікована фаза фериту нікелю зі структурою оберненої шпінелі, що має кубічну структуру з параметром решітки a = 8,339 Å. На рентгенограмі ідентифіковані також піки що належать сполукам Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, γ-FeO(OH), NiO, Ni(OH)<sub>2</sub>.



а, б)



в)

Рисунок 2 – Дифрактограми осадів промислових стічних вод при різних способах активації процесу феритизації: а) термічній; б) електромагнітній імпульсній; в) без додаткової активації

На діаграмі (рис. 3) наведено економічну ефективність використання електромагнітного імпульсного способу активації феритної очистки стічних вод гальванічних виробництв в порівнянні з

термічним способом при різних концентраціях розчину. З приведених даних видно, що при очищенні концентрованих розчинів електромагнітний імпульсний спосіб дає можливість

в 15 р. зменшити витрати електроенергії в порівнянні з термічним способом.

Нами також запропоновано можливі шляхи утилізації осадів: використання у виробництві магнітнотривалих феритних осердь, або в якості сировини для виготовлення пігментів, які надають коричневе забарвлення будівельної керамічним виробам [9, 10].

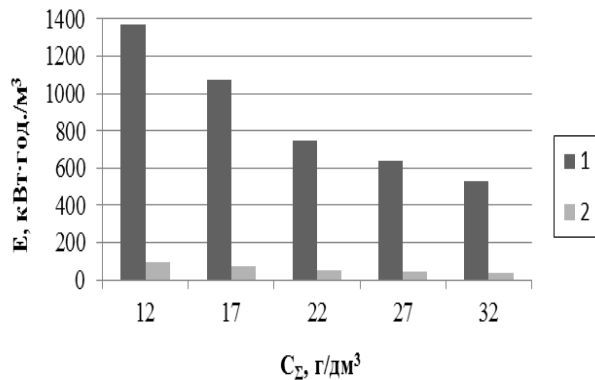


Рисунок 3 – Діаграма електроенергетичних витрат на очистку  $1 \text{ м}^3$  (E) при реалізації феритної технології при різних вихідних концентрацій ( $C_2$ ): 1- термічна активація; 2 - електромагнітна імпульсна активація.

## Висновки

Таким чином, проведений аналіз стану новітніх технологій очищення стічних вод від сполук важких металів дозволив оцінити перспективним застосування феритного методу завдяки незаперечним техніко-економічним та екологічним перевагам у порівнянні з реагентним методом.

Отримані експериментальні результати свідчать про те, що визначені нами умови очищення стічних вод від іонів важких металів методом феритизації з використанням електромагнітного імпульсного способу забезпечують високий ступінь очистки стічної води, який дозволяє використовувати її в оборотній системі водопостачання підприємств. При цьому, витрата електроенергії в порівнянні з термічним способом значно зменшується, що дає можливість здешевити дану технологію, а отже зробити її інвестиційно привабливою для підприємств України. Осад, який отримано в результаті очищення стічної води феритним методом, характеризується кристалічною структурою і феромагнітними властивостями. Він легко піддається відокремленню та має високу хімічну стійкість, що дає змогу знайти реальні шляхи його утилізації на відміну від осадів реагентної очистки стічних вод.

## Література

1. Доллина Л.Ф. Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов: Монография. – Дн-вск.: Континент, 2008. 254 с.
2. Kochetov G., Integrated treatment of rinsing copper-containing wastewater/ G. Kochetov, D. Zorya, J. Grinenko // Civil and Environmental Engineering – 2010. - vol 1, n. 4, pp. 301 – 305
3. Кочетов Г. М. Регенерация тяжелых металлов из промывных сточных вод гальванических производств / Г. М. Кочетов, В. Е. Терновцев, Б. М. Емельянов // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2004. – №1. – С. 35–37.
4. Goldman A. Modern ferrite technology Springer / Pittsburgh, PA, USA, - 2006. – pp. 445 p.
5. Кочетов Г. М. Очистка стічних вод, які містять нікель, феритизацією: вплив електромагнітної обробки / Г. М. Кочетов, А. М. Тугай, Д. М. Самченко, І. В. Затовський // Науково-технічний збірник «Комуніальне господарство міст». – Харків, 2014, Вип. 114. - С.114-117.
6. Tamaura J. Ferrite process: heavy metal ions treatment system / J. Tamaura, T. Katsura, S. Rojaryanont // Water Sci. Technol. – 1991. - 23, pp 399 - 404.
7. Ковалева О. Комбинированная очистка многокомпонентных сточных вод: высокотемпературная гидротермическая ферритизация осадков / Revistă științifică a Universității de Stat din Moldova, 2012, nr.6 (60).
8. Семенов В.В. Очистка гальваносток с использованием отходов производства / В. В. Семенов, С. И. Варламова, Е. С. Климов // ЭКП, - 2005, № 9, с. 32-34.
9. Емельянов Б.М. Использование отходов гальваники для производства керамических изделий / Б. М. Емельянов, Б. И. Мороз, И. В. Цыльк // М.: ВНИИ ЭСМ, - 1986. - С.3-4.
10. Fefilatyeva O.N. Usage of magnetite for volumetric purification of water from petroleum / O. N. Fefilatyeva, O. P. Khokhotva // Third international students' conference " Environment. Development. Engineering.". Krakow.— 2001.— P. 58-61.

Стаття надійшла в редколегію 03.04.17

**Колодько Антон Александрович**

*Аспирант кафедры химии*

**Самченко Дмитрий Николаевич**

*Ведущий инженер кафедры водоснабжения и водоотведения*

**Кочетов Геннадий Михайлович**

*Доктор технических наук, профессор, профессор кафедры химии*

*Киевский национальный университет строительства и архитектуры, Киев*

#### **ЕНЕРГОЕФЕКТИВНА ПЕРЕРАБОТКА ПРОМЫШЛЕННИХ СТОЧНИХ ВОД**

***Аннотация.** Разработан процесс комплексной очистки сточных вод гальванических производств от соединений никеля методом ферритизации. Исследован фазовый состав полученных осадков. Показана экономическая целесообразность применения электромагнитного импульсного способа активации при иницировании процесса ферритизации.*

***Ключевые слова:** очистка воды; ферритизация; энергоэффективность; электромагнитные импульсы*

**Kolodko Anton**

*PhD student, Chemical Department*

**Samchenko Dmitry**

*Leading engineer of Water Supply Department*

**Kochetov Gennady**

*Doctor of technical Sciences, Professor, Professor, Chemical Department*

*Kyiv National University of Construction and Architecture (KNUCA), Kyiv*

#### **ENERGY EFFICIENT RECYCLING OF INDUSTRIAL WASTEWATER**

***Abstract.** The process of integrated treatment of nickel-containing galvanic wastewater by ferritisation method was developed. The phase composition of obtained precipitates was received. Economic expediency of water electromagnetic pulse activation for initiation of ferritisation process was shown.*

***Keywords:** wastewater treatment; ferritization; energoefficienc; electromagnetic pulse*