

УДК 628.477

Г.М. КОЧЕТОВ, доктор технічних наук

Д.М. САМЧЕНКО, аспірант

Київський національний університет будівництва і архітектури

Т.В. БАСЮК, кандидат технічних наук

Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України

УДОСКОНАЛЕННЯ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВІД СПОЛУК НІКЕЛЮ МЕТОДОМ ФЕРИТИЗАЦІЇ

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

Ключові слова: очищення води, феритизація, нікель, осад.

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

Ключевые слова: очистка воды, ферритизация, никель, осадок.

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

Key words: wastewater treatment, ferritization, nickel, sediment.

Стічні води гальванічних виробництв є одним з найбільш небезпечних антропогенних забруднювачів навколишнього середовища, оскільки містять іони важких металів – заліза, міді, цинку, хрому, нікелю та ін. Потрапляння у водойми без належного ступеня очистки таких токсичних стічних вод, як розбавлених (промивних), так і концентрованих (відпрацьованих електролітів, елюатів регенерації іонообмінних фільтрів), призводить до порушень природних біологічних процесів та зниження якості природних вод. Це, в свою чергу, впливає на санітарні умови життя і здоров'я людей, а також спричиняє економічні збитки країні за рахунок втрати цінних кольорових металів. У

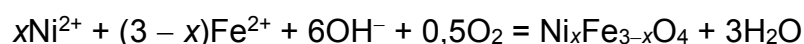
теперішній час в Україні діють більш ніж 4000 гальванічних підприємств. Орієнтовний об'єм стічних вод в цих виробництвах в країні сягає понад 500 млн.м³ на рік. Рівень регенерації важких металів та очищеної води становить не більше 10%, тоді як у країнах Західної Європи він досягає 97...98%. Тому підвищення екологічної безпеки за рахунок впровадження високоефективного очисного обладнання, розробка маловідходних енергоефективних технологій із замкненими системами ресурсообігу є пріоритетним напрямком розвитку сучасної української економіки.

Останнім часом для комплексної переробки стічних вод гальванічних виробництв операції з нанесення певних металевих покриттів намагаються виділити в окрему лінію, наприклад, лінію нікелювання. При цьому з'являється можливість створення локальних систем ефективною очистки стічних вод безпосередньо на ділянці нікелювання.

Очистка стічних вод, які містять сполуки нікелю, на більшості вітчизняних гальванічних виробництв здійснюється традиційними реагентними методами [1]. В результаті із недостатньо очищеними гальваностоками в природні водні об'єкти України щороку потрапляє майже 2,4 тис. т високотоксичного, і водночас цінного металу – нікелю. При цьому країна щорічно зазнає економічних збитків на суму близько 335 млн. гривень. Використання великих доз реагентів для переробки цих стічних вод призводить до збільшення сольового складу очищених стічних вод, що унеможливує її використання в системах оборотного водопостачання підприємства без подальшої очистки.

Об'ємні осадки, які утворюються в результаті реагентної очистки стічних вод, погано зневоднюються. Це суттєво ускладнює та здорожує їх подальшу утилізацію. Тому, розробка комплексної ресурсозберігаючої переробки стічних вод, які містять сполуки нікелю, є перспективним напрямком вдосконалення екобезпеки гальванічних виробництв. Така переробка передбачає використання технологічних методів, які спрямовані як на досягнення потрібного ефекту очистки промислових стічних вод з ефективним вилученням важких металів, так і на зменшення дози реагентів та кількості осадків.

З огляду на це перспективним для очистки стічних вод лінії нікелювання, які одночасно містять сполуки нікелю і заліза, є метод феритизації. Використання цього методу дозволяє отримати практично нерозчинний осад внаслідок співосадження іонів Ni²⁺ та Fe²⁺ лужним реагентом та подальшого часткового окислення Fe (II) в (III). При цьому досягається тісний контакт частинок гідроксидів, що сприяє утворенню упорядкованої кристалічної структури феритного осаду. Найбільш економічно та екологічно прийнятним окисником двовалентного заліза є кисень повітря:



Феритний метод забезпечує високий ступінь очистки води, що дозволяє повторно використовувати її у виробництві. При цьому утворюється інертний екологічно безпечний осад, який легко видаляється за допомогою магнітних фільтрів. Отриманий осад може бути використаний у вигляді феромагнітних речовин, які в промисловості отримують досить енергоємним методом – синтезом у твердій фазі при температурі близько 1000 °С.

Відомо, що головними чинниками, які визначають перебіг процесу феритизації, є значення рН, концентрації компонентів розчину, температури процесу, співвідношення концентрацій іонів заліза та інших важких металів [2]. Слід зазначити, що дані про вплив на цей процес співвідношення концентрацій іонів заліза і нікелю в літературних джерелах вкрай обмежені. Виходячи з цього, **метою цієї роботи** є проведення експериментальних досліджень з визначення впливу співвідношення концентрацій іонів металів Fe^{2+} і Ni^{2+} на процес комплексної очистки стічних вод гальванічних виробництв від сполук нікелю методом феритизації.

Методика експерименту. Для дослідження використовувались модельні розчини, які за своїм складом і концентрацією відповідають стічній воді лінії нікелювання. Для цього солі $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ і $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ марки «х.ч.» розчиняли у дистильованій воді. Процес феритизації проводився на запропонованій нами установці (рис. 1). Три серії дослідів виконувались при наступних параметрах: змінних ($Fe^{2+}/Ni^{2+} = 2; 4; 5$) та незмінних (рН = 9,5; $T = 70^\circ C$; $t = 15$ хв.). Для підвищення рН реакційної суміші додавався 10% розчин NaOH при постійному перемішуванні. Отриманий осад після феритизації ущільнювався гравітаційно протягом доби. Якість обробки стічних вод контролювали за ступенем її очистки. Розрахунок цього показника здійснювався за формулою:

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

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

рН розчину вимірювався мілівольтметром рН-150 МА. Залишкові концентрації іонів заліза і нікелю в очищеній стічній воді визначали на атомно-абсорбційному полум'яному спектрофотометрі «Сатурн-2». Структурний аналіз отриманих осадів проводили методом порошкової рентгенівської дифракції в покроковому режимі з «Cu – K_α » випромінюванням 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 ICCD PDF2+ – 2003 (The International Centre for Diffraction Data) та програмного забезпечення Match V.1.9a (Crystal Impact).

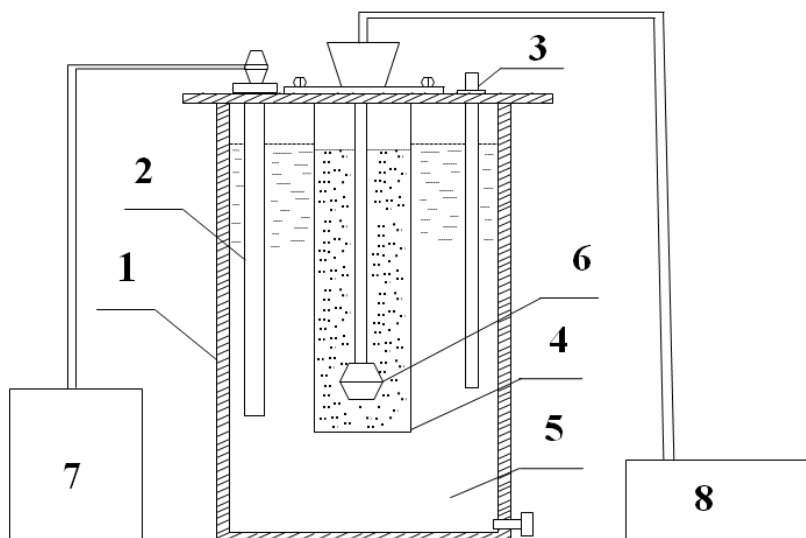


Рис.1. Лабораторна установка феритизації:

1 – корпус термостата; 2 – ТЕН; 3 – термометр; 4 – циліндр з розчином; 5 – вода;
6 – система розподілу повітря; 7 – реостат РПШ-5; 8 – компресор

Результати та їх обговорення. В процесі феритизації в розчині формувалась чорна дисперсна суспензія із наступним утворенням кристалічних осадів, які мають невеликий об'єм і щільну структуру. В табл.1 наведені результати досліджень, які показують, як зміна співвідношення концентрації іонів заліза до нікелю (Z) може впливати на об'єм отриманих осадів в досліджуваних зразках. Як впливає з даних табл.1 при Z (2:1), (4:1) утворюються достатньо щільні осади, які після висушування мають темно-коричневе забарвлення. Треба зазначити, що при підвищенні Z (5:1) в процесі осадження спостерігається збільшення об'єму осаду, а висушений осад має світло-коричневе забарвлення. Об'єм отриманих кристалічних осадів в 1,5...2 рази менший в порівнянні з осадами звичайної реагентної очистки [3].

В табл. 2 наведені результати досліджень впливу співвідношення концентрації іонів Z в вихідному розчині на залишкову концентрацію іонів нікелю та заліза в очищеній воді. З підвищенням цього співвідношення відбувається поступове зменшення залишкової концентрації як заліза, так і нікелю. Результати серії №3 дослідів (табл. 2) свідчать про те, що воду, яка очищена феритним методом, можна використовувати в оборотній системі водопостачання гальванічних виробництв, наприклад, для операцій промивання деталей відповідно до 1 кат. ГОСТ 9.314-90 [4]. Використовувати ту ж саму очищену воду в операціях приготування електrolітів і промивки деталей за 2 кат. ГОСТ 9.314-90 неможливо, оскільки залишковий вміст іонів заліза в цій воді перевищує гранично допустимі концентрації. Отже необхідним є подальше доочищення води до необхідних нормативів якості [3].

Таблиця 1

Залежність об'єму осаду від співвідношення іонів заліза і нікелю

№ серії дослідів	Співвідношення Z	рН		V ос. ,%
		До очистки	Після очистки	
1	2:1	9,5	6,96	52
2	4:1		8,31	49
3	5:1		8,72	71

Таблиця 2

Результати очистки модельних розчинів стічних вод, які містять іони нікелю

№ серії дослідів	Співвідношення Z	Концентрація, мг/л								Ступінь очистки, %	
		До очистки		Після очистки		ГДК для гальванічного виробництва (1 кат. ГОСТ)		ГДК для гальванічного виробництва (2 кат. ГОСТ)			
		Fe ²⁺	Ni ²⁺	Fe ²⁺	Ni ²⁺	Fe ²⁺	Ni ²⁺	Fe ²⁺	Ni ²⁺	Fe ²⁺	Ni ²⁺
1	2:1	322,2	167	4,13	2,12	0,3	5,0	0,1	1,0	98,71	98,73
2	4:1	644,4	167	1,92	1,94					99,70	98,85
3	5:1	805,6	167	0,23	0,26					99,97	99,84

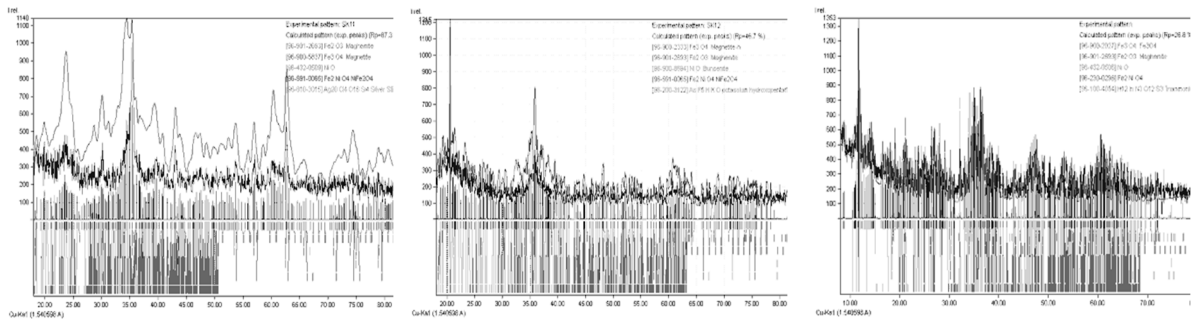
Структурні дослідження осадів, отриманих в процесі феритизації, свідчать про високу кристалічності отриманих зразків: на рентгенівських дифрактограмах виявлені інтенсивні вузькі піки в області кутів 2θ від 30° до 45° (рис.2а). Ідентифікація фаз отриманих зразків показала, що в них містяться оксиди заліза: Fe_3O_4 і $\gamma-Fe_2O_3$ та ферит нікелю Fe_2NiO_4 . Виявлені фази мають феромагнітні властивості, кристалічну решітку шпінельного типу; вони практично нерозчинні у воді, в лужному та слабокислому середовищі. За піками в прецизійній області, було визначено параметри їх кристалічної ґратки (табл.3).

Результати кількісного фазового аналізу зразків осадів наведені на рис.2б. Ці діаграми свідчать про те, що підвищення сумарної концентрації іонів заліза в вихідному розчині призводить до збільшення фази фериту нікелю в осадах.

Таблиця 3

Параметри кристалічної ґратки (a, нм) в зразках осадів

№ зразка	Феритні фази		
	Fe ₃ O ₄	γ -Fe ₂ O ₃	Fe ₂ NiO ₄
1	0,83949	0,83386	0,83400
2	0,83960	0,83386	0,83400
3	0,83953	0,83386	0,83409

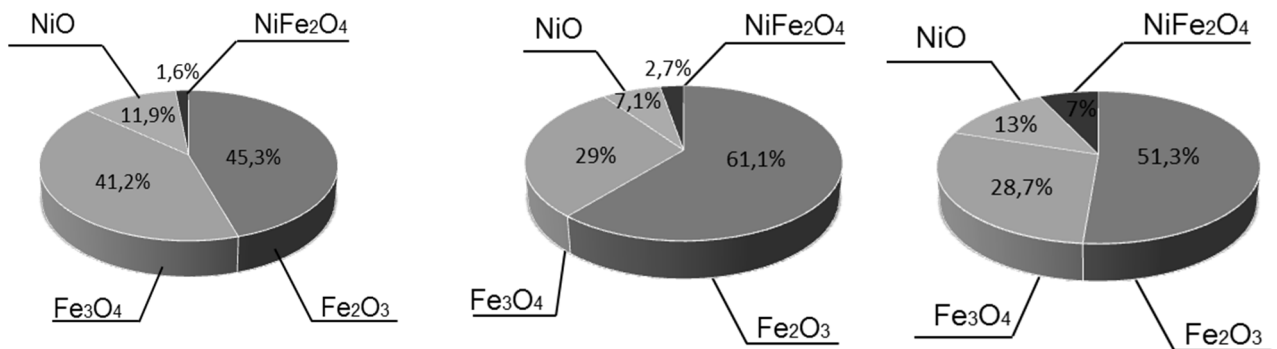


Зразок №1

Зразок №2

Зразок №3

а



Зразок №1

Зразок №2

Зразок №3

б

Рис.2. Дифрактограми (а) та фазовий склад (б) осадів, які отримані при вихідних співвідношеннях Fe^{2+}/Ni^{2+} у зразках: №1 – 2:1; №2 – 4:1; №3 – 5:1

В табл. 4 наведено ефективність феритної очистки стічних вод гальванічних виробництв від сполук нікелю в порівнянні з іншими методами [1]. З наведених даних видно, що процес феритизації забезпечує високий ступінь очистки стічних вод гальванічних виробництв від сполук важких металів, а саме (98,7...99,9%), і за цим показником переважає інші методи очистки стічної води.

Крім того, феритний метод перспективний з точки зору екологічної безпеки і хімічної стійкості утворених осадів. Нами розглядаються можливі шляхи їх утилізації: використання у виробництві магнітом'яких феритних осердь, або в якості сировини при виготовленні будівельної цегли, кераміки, для надання коричнюватого забарвлення цим виробам.

**Порівняльна характеристика методів очистки стічних вод
від сполук нікелю**

№ пор.	Метод	Ступінь очистки, %	
		Fe ²⁺	Ni ²⁺
1	Реагентний (вапняне молоко)	94...96	96
2	Електрофлотація	98...99,3	98
3	Гальванокоагуляція	96...98	99
4	Адсорбція		
	– на природнім вугіллі (Б-1)	-	62...67
	– на антрациті (А-1)	-	65
	– на дерев'яному вугіллі (БАУ)	70	96...98
5	Біологічний	90	50...90
6	Феритизація	98,7...99,9	98,7...99,8

Висновок. Досліджено вплив зміни співвідношення концентрацій іонів Fe²⁺ і Ni²⁺ на процес очистки стічних вод гальванічних виробництв феритизацією. Результати проведених експериментів показали, що зміна співвідношення концентрації іонів Fe²⁺ і Ni²⁺ у вихідних розчинах впливає як на ступінь очистки води, так і на якість отриманого феритного осаду. При застосуванні феритного методу для стічних вод, які містять іони заліза і нікелю, досягається високий ступінь очистки води (98,7...99,9%), що дозволяє використовувати очищену воду в оборотній системі водопостачання гальванічних виробництв. Із збільшенням концентрації іонів заліза в вихідному розчині відбувається поступове зростання вмісту фериту нікелю в осаді від 1,6 до 7%. Крім того, в результаті використання феритного методу, були отримані компактні осади, які легко піддаються відокремленню і подальшій переробці на відміну від осадів реагентної очистки стічних вод.

Список літератури

1. *Доллина Л.Ф.* Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов: Монография. – Дн-вск.: Континент, 2008. – 254 с.
2. *Турай А.М., Кочетов Г.М., Самченко Д.М.* Вивчення стійкості відходів очищення стічних вод, які містять сполуки міді // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки: Наук.-техн. зб. – К., 2012.р. – Вип.20. – С. 66-70.
3. *Семенов В.В., Варламова С.И., Климов Е.С.* Очистка гальваностокков с использованием отходов производства // ЭКипР, 2005. – № 9. – С. 32-34.
4. *ГОСТ 9.314-90.* Единая система защиты от коррозии и старения. Вода.
5. *Для гальванического производства и схемы промывок.* Общие требования – М.: Изд. стандартов, 1990. – 16 с.