

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БУДІВНИЦТВА І
АРХІТЕКТУРИ
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БУДІВНИЦТВА І
АРХІТЕКТУРИ
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ЗОРЯ ДМИТРО ІГОРОВИЧ

УДК 628.349

ДИСЕРТАЦІЯ
КОМПЛЕКСНА ОЧИСТКА СТІЧНИХ ВОД ПРОМИСЛОВИХ
ПІДПРИЄМСТВ ВІД СПОЛУК МІДІ

Спеціальність: 05.23.04 – водопостачання, каналізація

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



Д.І. Зоря

Науковий керівник: Кочетов Геннадій Михайлович, доктор технічних наук,
професор

Київ – 2020

АНОТАЦІЯ

Зоря Д.І. Комплексна очистка стічних вод промислових підприємств від сполук міді. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.23.04 "Водопостачання, каналізація". – Київський національний університет будівництва і архітектури, Київ, 2020.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню актуальної проблеми підвищення ефективності технологій очистки промислових стічних вод від сполук міді з утилізацією відходів, отриманням цінної сировини і організації оборотних замкнених систем водопостачання.

Наведено основні відомості про утворення стічних вод, що містять іони міді, викладена їх класифікація та характеристики. Представлено аналітичний огляд стану проблеми, викладені загальні принципи та існуючі технології вилучення сполук міді з концентрованих розчинів та промивних вод.

Дослідженням технологій та процесів очистки промислових стічних вод від іонів важких металів і міді зокрема протягом тривалого часу займалися такі вчені: Терновцев В.О., Гіроль М.М., Гомеля М.Д., Епоян С.С., Запольский А.К., Пантелят Г.С., Кочетов Г.М., Рогов В.М., Виноградов С.С., Забулонський І. А., Boszko A., A Clark R., Mumpton F., Tamaura H., Mandaokar S., Okuda T. та інші.

Розглянуто сучасні вітчизняні і зарубіжні технології та обладнання для очистки стічних вод і переробки шламів гальванічних виробництв. Проаналізовано можливості скорочення споживання води і реагентів.

Розглянуто переваги і недоліки методів і споруд, які широко використовуються для очищення стічних вод і утилізації шламів гальванічного виробництва.

Встановлено, що у цей час проблема ефективної та економічної переробки цих стічних вод з подальшим вилученням корисних компонентів практично залишається невирішеною.

Зроблено висновок, що найбільш перспективним є створення комплексних маловідходних і безвідходних технологій з організацією систем оборотного водопостачання, які передбачають обробку відпрацьованих розчинів цементацією з подальшим сумісним вилученням міді і заліза феритизацією. Цементація використовується як основа для створення умов по вторинному використанню води і по вилученню більшої частини міді у вигляді металу. Ферити - широко застосовують в різних галузях промисловості.

В роботі представлено установки, пристрої та устаткування для проведення експериментальних досліджень, наведені методики виконання та обробки експериментальних даних. Досліджувались модельні розчини та промислові стічні води хіміко-гальванічної лінії приладобудівного заводу.

Експериментальні дослідження виконували в лабораторії фізико-хімічних методів очистки води кафедри Водопостачання та водовідведення Київського національного університету будівництва і архітектури та лабораторії університету Людвіга-Максиміліана м. Мюнхен (Німеччина).

Репрезентативність результатів досліджень забезпечена використанням нормативних методик і атестованих засобів вимірювання.

Виконано планування серії експериментів. Експерименти проведено за двофакторним центральним композиційним ротатабельним планом.

Приведена загальна характеристика процесу масопередачі, описана математична модель реактора для обробки стічних вод, що містять мідь, на залізних частинках. В основу процесу масопередачі в реакторі з сталевими частинками покладено критеріальне рівняння масопередачі.

Для вивчення процесу масопередачі – очистки мідьвміщуючих стічних вод цементацією міді на сталевих частинках, використано модель «чорного ящика», в якому при заданих вхідних параметрах визначено параметри системи на виході. Запропонована модель передбачає зміну вмісту міді в розчині і кількості виділеної міді в залежності від узагальнених параметрів часу і коефіцієнту, який характеризує швидкість хімічної реакції. Вплив факторів – температури, рН, складу розчину оцінюється опосередковано через прийняті

константи. Результатом процесу є кристалізація міді в об'ємі розчину в реакторі з утворенням розчинів солей, що містять Fe (II) і Cu (II). Залишкова концентрація міді в розчині значно перевищує допустимі ГДК для використання в оборотному циклі або скидання у водойми.

Наступний етап очистки розчину від іонів міді полягає в спільному вилученні міді і заліза з утворенням твердої фази – феритів. Утворення феритів при обробці розчину, що містить залізо (II), залежить від рН, температури і кількості окисника - кисню. В деяких випадках, як показали наші дослідження, утворення оксидів заліза і феритів може відбутись і без аерації при наявності в розчині іонів міді.

В результаті розв'язку запропонованих математичних моделей процесу очистки води від сполук міді цементацією і феритизацією отримано математичні залежності, які дозволяють визначити основні технологічні параметри з урахуванням факторів, що впливають на процес очистки (концентрація міді і заліза, рН, температура, наявність та інтенсивність аерації).

Представлено результати експериментальних досліджень комплексної очистки води цементацією і феритизацією зі зміною різноманітних факторів, які впливають на процес вилучення міді. При високих концентраціях міді (II) в розчині очистка розчину проведена шляхом відновлення міді за допомогою заліза. Проведено серію експериментальних досліджень процесу цементації міді в реакторі, завантаженому залізним порошком з крупністю часток порядку 0,5-0,7 мм. Досліджувались модельні розчини та промислові стічні води з концентрацією міді в межах від 10 г/дм³ до 100 г/дм³, рН=1,5...2,5 і температурою 20° С.

Найбільша швидкість зміни залишкової концентрації міді спостерігається за перші 7,5 хв., та у проміжку між 32 та 45 хв. Іони міді відновлюється до металевого порошку, а в розчин переходять іони заліза (II). Встановлено, що продовження процесу після 45 хвилин часу є недоцільним.

Зміна рН проходження процесу цементації впливає на протікання реакції контактного обміну. Із зменшенням величини рН суттєво зростає швидкість

розчинення заліза і відповідно збільшується площа поверхні частинок заліза, які покриваються міддю.

За прийнятий проміжок часу проведення процесу вилучається не менше 98% міді. Залишкова концентрація іонів міді в розчині після проведення першого етапу очищення води – цементації, згідно прийнятої комплексної концепції, вилучається методом феритизації.

При утворенні твердої фази в процесі феритизації зв'язок між температурою (в діапазоні 20-80 °С), концентрацією заліза (0,1 - 5 г/л) і рН (7,5-12,5) проявляється в тому, що при збільшенні вмісту заліза зменшується область рН, в якій відбувається феритизація, а збільшення температури приводить до розширення цієї області. Присутність іонів міді в розчині справляє значний вплив на характер здійснення і результат реакції феритизації за рахунок її каталітичних властивостей. При підвищенні концентрації міді початкова швидкість реакції зростає.

Було проведено серію експериментів, в яких температура та співвідношення іонів $\text{Cu}^{2+}:\text{Fe}^{2+}$ були постійними для визначення впливу аерації на швидкість отримання твердої фази. Також виконано серію експериментів при незмінному показнику рН, з метою дослідження впливу температури на процес в межах 20 - 80⁰ С.

Залишкову концентрацію міді в розчині перевірили двома незалежними методами: полум'яної атомно-абсорбційної спектроскопії і спектрофотометрії.

Результати експериментальних досліджень вказують на те, що залишкова концентрація міді в розчині, за умови проведення процесу феритизації згідно теоретично визначених умов, знаходиться в межах від 0,04 до 0,06 мг/л і ефективність очищення води досягає 99,89%.

Виконано комплексне дослідження складу та фізико-хімічних властивостей осадів, що утворюються в різних умовах проведення процесу феритизації, зміну їх властивостей в залежності від умов та часу «старіння» для визначення можливості їх використання в промисловості.

Методами рентгенографії та електронної мікроскопії встановлено, що тверда фаза переважно складається з фериту міді ($\text{CuO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), магнетиту (Fe_3O_4), металевої міді (Cu^0) та незначної кількості домішок. Більшість осадів має однорідний склад кристалічних часток нанометрового розміру, з структурою оберненої шпінелі і феромагнітними властивостями. В процесі «старіння» осаду кількість феритних сполук збільшується. Для визначення магнітних властивостей отриманих осадів вимірювали петлю гістерезису та температуру Кюрі.

Методом FTIR визначали наявність рентгеноаморфних мінеральних фаз та їх зміну після вимірювання температури Кюрі. Встановлено, що після декількох циклів нагріву і охолодження зразків осадів параметр їх кристалічної решітки становить 0,8534нм, що відповідає стандартному значенню для фериту міді, це означає перехід домішок виявлених у невеликій кількості в складі осадів з аморфної фази до кристалічної.

На основі проведених в лабораторних і виробничих умовах досліджень запропонована технологічна схема очистки стічних вод, що містять сполуки міді. Схема передбачає послідовну двохстадійну обробку води – цементацією і феритизацією.

Представлено методику інженерного розрахунку основних технологічних параметрів і характеристик процесу виділення сполук міді з стічної води.

Виконано техніко-економічні розрахунки. Застосування вдосконаленої комплексної технології очистки дозволяє отримати значний економічний ефект за рахунок вилучення міді та її використання у виробництві. При цьому зменшується вплив забруднень на навколишнє середовище за рахунок повторного використання очищеної води. Отримані в процесі феритизації сполуки можливо використовувати в якості сировини в радіотехнічній промисловості а також як сорбенти і пігменти.

Практичне значення одержаних результатів. На підставі науково-теоретичного аналізу і експериментальних досліджень розроблено комплексну технологію очистки стічних вод що містять сполуки міді. Розроблено

технологічні схеми очистки стічних вод від міді цементацією і феритизацією, які дозволяють реконструювати існуючі локальні очисні споруди та здійснити будівництво нових. Створено методику інженерного розрахунку основних технологічних параметрів процесу очистки води, яка враховує особливості запропонованих технологічних рішень.

Впровадження комплексної технології очистки стічних вод на підприємствах дозволить ліквідувати скидання токсичних стічних вод в водойми та скоротити витрати на водопідготовку за рахунок використання очищеної води в системі оборотного водопостачання і отримати товарні продукти – металеву мідь та ферити. Результати досліджень були впроваджені на очисних спорудах гальванічного цеху ДП ВО «Київприлад».

Наукова новизна роботи:

- розроблено і науково обґрунтовано комплексну технологію очистки промислових стічних вод, що містять сполуки міді, з застосуванням цементації і феритизації для створення замкненого циклу водообігу підприємства і отримання товарних продуктів - металеві міді та феритів;

- обґрунтовано та побудовано математичні моделі очистки стічних вод від іонів міді цементацією і феритизацією;

- на основі реалізації математичних моделей отримані розрахункові залежності для визначення раціональних технологічних параметрів процесу очистки води від іонів міді;

- вдосконалено, експериментально визначено, досліджено та науково обґрунтовано процеси вилучення іонів міді та параметри їх лімітування;

- подальшого розвитку набули дослідження фізико-хімічних властивостей осадів, що утворюються в процесі очистки води методом феритизації, для їх безпечної утилізації.

Ключові слова: стічні води, мідь, залізо, цементація, феритизація, ефект очистки.

ABSTRACT

Zoria D. Integrated treatment of industrial wastewater from copper. - Manuscript.

The thesis is intended to obtain Candidate of Technical Sciences degree (PhD) within specialty 05.23.04 – «Water supply and sewerage». – Kiev National University of Construction and Architecture, - Kiev, 2020.

The thesis is devoted to the resolution of an actual problematic of efficiency improvement of technologies that are clearing industrial sewage from copper compounds with waste recycling, reception of valuable raw materials and organization of circulating closed systems of water supply.

In this work is provided the basic data on the formation of wastewater containing copper ions, its classification and characteristic. An analytical review of the problem is introduced, the general principles and existing technologies of extraction of copper compounds from concentrated solutions and wash waters are stated.

Modern local and foreign technologies and equipments for sewage treatment and sludge processing of galvanic productions are considered. Possibilities of reducing water and reagent consumption are analyzed.

The advantages and disadvantages of methods and structures that are widely used for wastewater treatment and utilization of galvanic sludge are considered. It is established that at this time the problem of efficient and economical treatment of these wastewater with the subsequent removal of useful components remains almost unsolved.

Investigation concluded that the most promising solution is creation of integrated low-waste and non-waste technologies with the organization of circulating water supply systems, which provide for the treatment of spent solutions by cementation with subsequent joint extraction of copper and iron by ferritisation. Cementation is used as a basis for creating conditions for the secondary use of water and the extraction of the biggest part of the copper in the form of metal. Ferrites are widely used in various industries.

. Model solutions and industrial wastewater of the chemical-galvanic line of the instrument-making plant were studied

Experimental studies were performed in the laboratory of physicochemical methods of water purification of the Department of Water Supply and Sewerage of the Kyiv National University of Construction and Architecture and the laboratory of the Ludwig-Maximilian-University in Munich (Germany).

The representativeness of results of the research is ensured by the use of normative methods and certified measuring instruments.

Set of experiments was planned. The experiments were performed according to a two-factor central composite rotatable plan.

The general characteristics of the mass transfer process are given, the mathematical model of the reactor for treatment of wastewater containing copper on iron particles is described. The mass transfer process in a reactor with iron powder is based on the criterion equation of mass transfer.

To study the process of mass transfer - treatment of copper-containing wastewater by cementing copper on iron powder, the model of a "black box" was used, in which the parameters of the system at the outlet were determined at the given input parameters. The proposed model assumes a change in the copper content in the solution and the amount of copper released depending on the generalized time parameters and the coefficient that characterizes the rate of the chemical reaction. The influence of factors - temperature, pH, composition of the solution is evaluated indirectly through the accepted constants. The process results in the crystallization of copper in the volume of the solution in the reactor to form solutions of containing ions Fe (II) and Cu (II). The residual concentration of copper in the solution significantly exceeds the allowable maximum concentration limits for use in the reverse cycle or reset in to the river.

The next stage of purification of the solution from copper ions is the joint extraction of copper and iron with the formation of a solid phase - ferrites. The formation of ferrites during the treatment of a solution containing iron (II) depends on the pH, temperature and amount of oxidant - oxygen. In some cases, as our studies

have shown, the formation of iron oxides and ferrites can occur without aeration in the presence of copper ions in solution.

As a result of solving the proposed mathematical models of the process of water purification from copper compounds by cementation and ferritization, mathematical dependences are obtained, which allow to determine the main technological parameters taking into account the factors influencing the purification process (copper and iron concentration, pH, temperature, presence and intensity of aeration).

The results of experimental researches of complex water purification by cementation and ferritization with change of various factors influencing the process of copper extraction are presented. At high concentrations of copper (II) in the solution, the solution is purified by reducing copper with iron.

A comprehensive study of the composition and physicochemical properties of sludge formed in different conditions of the ferritization process, changing their properties depending on the conditions and time of "aging" to determine the possibility of their use in industry.

On the basis of the researches carried out in laboratory and industrial conditions the technological scheme of sewage treatment containing copper compounds is offered. The scheme provides for sequential two-stage water treatment - cementation and ferritization.

The method of engineering calculation of the main technological parameters and characteristics of the process of separation of copper compounds from wastewater is presented.

Technical and economic calculations were performed. The use of advanced integrated purification technology allows to obtain a significant economic effect due to the extraction of copper and its use in production. This reduces the impact of pollution on the environment through the reuse of purified water. The compounds obtained in the ferritization process can be used as raw materials in the radio industry as well as as sorbents and pigments.

The practical significance of the obtained results. Based on scientific and theoretical analysis and experimental research, a comprehensive technology for wastewater treatment containing copper compounds has been developed.

Technological schemes of wastewater treatment from copper by cementation and ferritization have been developed, which allow to reconstruct the existing local treatment facilities and to build new ones. A method of engineering calculation of the main technological parameters of the water purification process has been created, which takes into account the peculiarities of the proposed technological solutions.

The introduction of integrated wastewater treatment technology at enterprises will eliminate the discharge of toxic wastewater into reservoirs and reduce water treatment costs through the use of treated water in the circulating water supply system and obtain marketable products - metallic copper and ferrite. The results of the research were implemented at the treatment facilities of the galvanic shop of the State Enterprise "Kyivprilad".

Scientific novelty of the work:

- developed and scientifically substantiated a comprehensive technology for treatment of industrial wastewater containing copper compounds, using cementation and ferritization to create a closed cycle of water circulation of the enterprise and the production of marketable products - metallic copper and ferrites;
- mathematical models of wastewater treatment from copper ions by cementation and ferritization are substantiated and built;
- based on the implementation of mathematical models, the calculated dependences for determining the rational technological parameters of the process of water purification from copper ions are obtained;
- improved, experimentally determined, researched and scientifically substantiated processes of extraction of copper ions, and parameters of their limitation;
- further development of the study of physicochemical properties of sediments formed in the process of water purification by ferritization, for their safe disposal.

Key words: wastewater, copper, iron, cementation, ferritization, treatment effect.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Kochetov G Integrated treatment of rising copper containing wasterwater / G. Kochetov, D. Zorya, Y. Grinenko. // Civil and Environmental Engineering . Bialistok, Vol. 1, 2010, № 4, P.301-305.

Особистий внесок Зорі Д.І. полягає у проведенні експериментальних досліджень на розробленій установці та визначенні оптимальних умов з отримання фериту міді.

2. Зоря Д.І. Дослідження процесу очищення води цементациєю в статичних умовах в процесі її відновлення на частинках залізного порошку /Д.І.Зоря // Шляхи підвищення ефективності будівництва в умовах формування ринкових відносин. Зб. наук. праць, Вип. 28, Ч. 2, К.: КНУБА, 2012р., С. 39-44.

3. Zoria D. Using cementation and fertilization in industrial wastewater cleaning from copper / D.Zoria, G.M. Kochetov. // Enviromental engineering - trough a young eye. Vol. 4, 2014, P.144-149.

Особистий внесок Зорі Д.І. полягає в проведенні досліджень очистки промислових стічних вод від сполук міді цементациєю і феритизацією.

4. Терновцев О.В. Очистка стічних вод від сполук міді в реакторах, завантажених металевим порошком. /О.В. Терновцев, Д.І.Зоря // Шляхи підвищення ефективності будівництва в умовах формування ринкових відносин. Зб. наук.праць. Вип. 37, К.: КНУБА, 2018р. С.121-125.

Особистий внесок Зорі Д.І. полягає в в проведенні експериментальних досліджень в реакторі періодичної дії, вибору основних параметрів процесу цементациї та в аналізі отриманих результатів .

5. Зоря О.В. Ресурсоощадна технологія очистки промислових стічних вод від нікелю / О.В. Зоря, О.В. Терновцев, Д.І. Зоря //Шляхи підвищення ефективності будівництва в умовах формування ринкових відносин. Зб. наук. праць. Вип. 39, Ч. 2, К.: КНУБА, 2019р. С.123-130.

Особистий внесок Зорі Д.І. полягає у визначенні умов очистки нікельвміщуючих стічних вод феромагнітними реагентами, підібрано

оптимальний склад реагенту, виконано аналіз і обробку отриманих результатів.

6. Зоря О.В. Вдосконалена ресурсощадна технологія очистки мідьвміщуючих стічних вод феритизацією. / О.В. Зоря, О.В. Терновцев, Валері Марія-Іоланта, Д.І. Зоря // Шляхи підвищення ефективності будівництва в умовах формування ринкових відносин", Вип.41 Технічний, Ч.2, К.: КНУБА, 2019 р. С. 123-130.

Особистий внесок Зорі Д.І. полягає у визначенні складу осадів, отриманих в процесі очистки стічних вод лінії міднення.

7. Кочетов Г.М. Физико-химические основы очистки растворов от меди цементацией и феритизацией / Г.М. Кочетов, Д.И. Зоря //Материалы международного водного форума ЭКВАТЕК-2010, Москва, Россия, М: С.45-49.

Особистий внесок Зорі Д.І. полягає в теоретичному аналізі застосування методів цементації і феритизації для очистки стічних вод від іонів міді.

8. Kochetov G. Development of a technology for recover of coper from electroplating wastewater treatment plants / G. Kochetov, D. Zorya, S. Heuss-Abichler // Material of 2-nd International Conference on Hazardous and industrial Waste Management 5-8 october 2010. Chanisa, Crete, Greece, P.35-37.

Особистий внесок Зорі Д.І. полягає у проведенні експериментальних досліджень на розробленій установці та визначенні раціональних умов очистки стічних вод феритним методом від сполук міді.

9. D. Klapper, Characterization of Copper minerals recovered from process water / D. Klapper, G. Kochetov, D. Zorya, S. Heuss-Abichler // Jahrestagung der Osterreichischen Mineralogischen Gesellschaft 20-24 September 2011, Salzburg. Referate Oldenbur, P. 58-60.

Особистий внесок Зорі Д.І. полягає у визначенні умов очистки стічних вод від іонів міді і дослідженнях фазового складу осаду.

10. Kochetov G. Development of copper utilization from electroplating wastewater / G. Kochetov, D. Zorya, D., S.Heuss-Abichler //Articles of scientists 2013. P.34-36.

Особистий внесок Зорі Д.І. полягає у проведенні досліджень по вилученню іонів міді з розчинів електролітів .

11. Zoria Dmytro. Cleaning copper enclosing wastewater by ferritisation. Inovative technologies in water management complex // Collected articles of young scientists / issue II, Rivne-2012, С. 185-186.

Особистий внесок Зорі Д.І. полягає у проведенні експериментальних досліджень по вилученню іонів нікелю з промивних стічних вод феромагнітними реагентами.

12. Kochetov G. Environmentally sound technology for treatment of copper-containing wasterwater. / G. Kochetov, D. Samchenko, D. Zorya // International water solutions for a green economy, Amsterdam, Holland, 2013, P. 67-68.

Особистий внесок Зорі Д.І. полягає у проведенні досліджень з визначення структурного складу осадів, що утворюються в процесі очистки стічних вод від сполук міді цементациєю і феритизациєю.

13. Терновцев О.В. Ресурсозберігаюча технологія очистки стічних вод виробництва друкованих плат / О.В. Терновцев, Д.І. Зоря , Г.М. Кочетов // Матеріали науково-практичної конференції «Ресурс і безпека експлуатації конструкцій, будівель і споруд» 15-16 жовтня 2019р. - Харків: ХНУБА, 2019- С. 115-117.

Особистий внесок Зорі Д.І. полягає у визначенні магнітних властивостей фериту міді.

ЗМІСТ

	Стор.
АНОТАЦІЯ.....	2
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	18
ВСТУП.....	19
РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ ПРОБЛЕМИ ОЧИСТКИ ПРОМИСЛОВИХ СТІЧНИХ ВОД ВІД СПОЛУК МІДІ МІДІ.....	24
1.1. Загальна характеристика стічних вод, що містять мідь.....	24
1.2. Загальна характеристика методів очистки промислових стічних вод від сполук міді.....	33
1.2.1. Реагентний метод очистки стічних вод від сполук міді.....	33
1.2.2. Іонний обмін.....	37
1.2.3. Вилучення іонів міді цементациєю.....	41
1.2.4. Електрохімічні методи.....	42
1.2.5. Екстракційний метод.....	48
1.2.6. Метод зворотнього осмосу і ультрафільтрації.....	49
1.2.7. Біологічні методи.....	50
1.2.8. Метод феритизації.....	50
1.2.9. Висновки по розділу 1.....	53
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ, ОПИСАННЯ ЛАБОРАТОРНИХ УСТАНОВОК , ПЛАНУВАННЯ ЕКСПЕРЕМЕНТУ І ОБРОБКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ.....	60
2.1. Матеріали та засоби вимірювання.....	60
2.2. Методи вимірювань.....	66
2.3. Методика дослідження магнітних властивостей.....	68
2.4. Електронна мікроскопія.....	71
2.5. Полум'яна атомно-абсорбційна спектроскопія (FAAS).....	72
2.6. Рентгенівська порошкова дифрактометрія (XRD).....	73
2.7. Якісний фазовий аналіз.....	77

2.8. Планування експерименту і обробка експериментальних даних.....	78
2.9 Висновки до розділу 2.....	92
РОЗДІЛ 3. ОЧИСТКА СТИЧНИХ ВОД, ЩО МІСТЯТЬ СПОЛУКИ МІДІ, ЦЕМЕНТАЦІЄЮ ТА ФЕРИТИЗАЦІЄЮ.....	94
3.1. Вибір і обґрунтування математичної моделі відновлення міді на сталевих частинках.....	94
3.2. Теоретичне обґрунтування процесу очистки розчинів, що містять мідь, цементацією і феритизацією.....	100
3.2.1. Фізико-хімічні основи очистки розчинів від міді цементацією і феритизацією.....	100
3.2.2. Математична модель процесу очистки розчинів, що містять мідь.....	105
3.3. Висновки по розділу 3.....	111
РОЗДІЛ 4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСНОЇ ОЧИСТКИ СТИЧНИХ ВОД ВІД СПОЛУК МІДІ.....	112
4.1. Дослідження процесу очистки води від міді цементацією в статичних умовах.....	112
4.2. Дослідження процесу вилучення іонів міді феритизацією.....	120
4.3. Дослідження властивостей осадів.....	124
4.3.1. Фізичні властивості отриманих зразків.....	124
4.3.2. Дослідження зразків методом Рентгенівської дифракції (XRD).....	124
4.3.3. Дослідження зразків методом інфрачервоної спектроскопії Фур'є (FTIR).....	130
4.3.4. Дослідження магнітних властивостей осадів.....	136
4.3.5. Дослідження зразків методом електронної мікроскопії.....	157
4.3.6. Атомно-абсорбційна спектроскопія (FAAS).....	165
4.3.7. Дослідження фазової стабільності осаду в кислому середовищі ...	166
4.3.8. Висновки по розділу 4.....	167

РОЗДІЛ 5. ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНА ЕФЕКТИВНІСТЬ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИСТКИ СТІЧНИХ ВОД ВІД СПОЛУК МІДІ.	169
5.1. Технологічна схема очистки стічних вод від сполук міді.....	169
5.2. Техніко економічна ефективність комплексної технології очистки стічних вод від сполук міді.....	173
5.3. Висновки по розділу 5.....	175
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	176
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	178
ДОДАТКИ.....	194

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

V - швидкість руху розчину;

ν – кінематична в'язкість;

L – лінійний масштаб;

Re – критерій Рейнольдса;

Pr_D – критерій Прандтля;

Nu_D – критерій Нусельта;

C_0 – концентрація міді в розчині, г/дм³, в початковий момент часу;

C_{Cu} – концентрація міді в розчині, г/дм³;

pH – величина кислотно-лужної реакції;

I – іонна сила розчину;

K – константа швидкості реакції;

k – коефіцієнт молярного співвідношення;

r - швидкість хімічної реакції;

Mt – маса виділеного мідного порошку, г;

W – об'єм розчину, дм³;

d – відстань між сусідніми площинами в кристалі, нМ;

λ – довжина хвилі рентгенівського променя, нМ;

θ – половина кута відхилення розсіяного променя;

Dm – коефіцієнт молекулярної дифузії;

Dt – коефіцієнт турбулентної дифузії;

g – прискорення сили тяжіння, см/с²;

H – висота наповнення стічних вод, що містять сполуки міді, в реакторі для цементації міді, см;

B – ширина піку;

T_c – температура Кюрі °С ;

M_s - магнітне насичення, mT

ВСТУП

Актуальність роботи. Постійне збільшення кількості техногенних відходів, в тому числі стічних вод, що містять іони важких металів, створюють підвищену потенційну небезпеку для навколишнього середовища.

На підприємствах приладобудівної, хімічної, машинобудівної та інших галузей промисловості утворюється значна кількість стічних вод, що містять сполуки міді, які внаслідок незадовільного стану очисних систем і споруд потрапляють у водойми і уповільнюють розвиток водної фауни навіть при малих концентраціях (0,01 г/л). Викид у довкілля таких стоків крім екологічних збитків приводить також до втрати кошовної сировини, природні джерела якої в Україні обмежені. Щорічно в стічних водах гальванічних цехів і виробництвах друкованих плат втрачається приблизно 0,46 тисяч тон міді, десятки тисяч тон кислот і луг. В той самий час потреби України в міді становлять приблизно 120-140 тисяч тон, 20% з яких забезпечується мідним брухтом, а решту у вигляді чорної міді доводиться імпортувати. Дефіцит міді відчувається дуже гостро, тому на державному рівні прийнято програму «Мідь України».

Застосування існуючих технологій не забезпечує такого ступеня очищення цих стічних вод, який дозволив би скидати їх у водойми або повторно використовувати воду у виробництві, а також утилізувати гальванічні шлами, концентрація міді в яких іноді більша ніж у природних рудах. Таким чином, для вирішення вказаних проблем у сучасних умовах є актуальним створення комплексної технології переробки стічних вод, які містять мідь, з утилізацією кошовного металу, організації оборотного водопостачання підприємства і отримання безпечних для утилізації осадів. Впровадження такої технології має забезпечити належний санітарно-гігієнічний стан довкілля, дати відповідний економічний ефект в результаті ощадливого використання води, сировини та енергії, допоможе вирішити важливу для України проблему перетворення гальванічного виробництва в екологічно безпечну галузь промисловості.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Роботу виконано згідно державної програми «Про концепцію розвитку водного господарства України» і тісно пов'язана з планами держбюджетної тематики Київського національного університету будівництва і архітектури, які виконувалися на замовлення Міністерства освіти і науки України (№ держреєстрації 0112U001484, 0112U005393), а також у рамках спільного українсько-німецького проекту «Розробка технології очищення стічних вод, які містять сполуки міді» за договором (№ UKR 08-32).

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є наукове обґрунтування та розробка комплексної ресурсозберігаючої технології очистки стічних вод від сполук міді з повторним використанням очищеної води та відходів водоочищення.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі задачі:

- провести аналіз літературних джерел, в яких розглядаються методи очистки промислових стічних вод від сполук міді;
- вдосконалити метод цементації для отримання металевої міді з високо концентрованих виробничих розчинів та визначити основні технологічні параметри процесу;
- провести експериментальні дослідження із знешкодження розчинів, які отримані після цементації, методом феритизації та обґрунтувати технологічну схему процесу;
- побудувати математичні моделі процесу очистки стічних вод від іонів міді цементацією та феритизацією;
- дослідити властивості осадів, отриманих в процесі феритизації;
- на основі аналізу теоретичних та експериментальних досліджень розробити методику інженерного розрахунку технологічних параметрів процесу очистки і запропонувати рекомендації по реалізації цієї методики для комплексної технології очистки стічних вод від міді.

Об'єкт досліджень - стічні води промислових підприємств, які містять сполуки міді.

Предмет досліджень - процеси видалення з води міді цементацією і феритизацією з утилізацією відходів.

Методи досліджень - дослідження проведено при використанні наступних теоретично - експериментальних методів: науково-пошукового аналізу, математичного та фізичного моделювання процесів очистки стічних вод, спектрофотометрії, рН-метрії, рентгенографії, мікроскопії. Дослідження виконано в лабораторних і виробничих умовах на експериментальних установках. При цьому лабораторні і виробничі дослідження виконували з використанням сучасних методів, програмних комплексів і устаткування України, Німеччини.

Програмне забезпечення виконання досліджень: Opus from Bruker, Quantax Esprit Bruker, MATCH! від Crystal Impakt, статистичний пакет STATGRAPHICS Centurion XVI Manugistics corp.

Наукова новизна роботи:

- розроблено і науково обґрунтовано комплексну технологію очистки промислових стічних вод, що містять сполуки міді, з застосуванням цементації і феритизації для створення замкненого циклу водообігу підприємства і отримання товарних продуктів - металеві міді та феритів;

- обґрунтовано та побудовано математичні моделі очистки стічних вод від іонів міді цементацією і феритизацією;

- на основі реалізації математичних моделей отримані розрахункові залежності для визначення раціональних технологічних параметрів процесу очистки води від іонів міді;

- вдосконалено, експериментально визначено, досліджено та науково обґрунтовано процеси вилучення іонів міді, та параметри їх лімітування;

- подальшого розвитку набули дослідження фізико-хімічних властивостей осадів, що утворюються в процесі очистки води методом феритизації, для їх безпечної утилізації.

Практичне значення одержаних результатів. На підставі науково-теоретичного аналізу і експериментальних досліджень розроблено комплексну

технологію очистки стічних вод що містять сполуки міді. Розроблено технологічні схеми очистки стічних вод від міді цементацією і феритизацією, які дозволяють реконструювати існуючі локальні очисні споруди та здійснити будівництво нових. Створено методику інженерного розрахунку основних технологічних параметрів процесу очистки води, яка враховує особливості запропонованих технологічних рішень.

Впровадження комплексної технології очистки стічних вод на підприємствах дозволить ліквідувати скидання токсичних стічних вод в водойми та скоротити витрати на водопідготовку за рахунок використання очищеної води в системі оборотного водопостачання і отримати товарні продукти – металеву мідь та ферити. Результати досліджень були впроваджені на очисних спорудах гальванічного цеху ДП ВО «Київприлад».

Особистий внесок здобувача. Наукові результати, які викладені в дисертації, отримані особисто автором на основі виконаного аналізу і оцінки існуючих методів очистки промислових стічних вод, що містять сполуки міді. Дисертанту належить розробка методик, виконання експериментальних досліджень по очистці води від іонів міді цементацією і феритизацією. Проведено обґрунтування фізичної і математичної моделей очищення стічних вод від іонів міді на залізних частинках. Виконано дослідження фізико-хімічних властивостей осадів, що утворюються в процесі очистки води від сполук міді методом феритизації. Визначено області використання запропонованих технічних рішень.

Апробація результатів дисертації. Основні результати і окремі розділи роботи доповідались на науково-практичних та міжнародних конференціях Київського національного університету будівництва і архітектури (2009 - 2015, 2019 рр), на науково-практичних міжнародних конференціях і семінарах: Семинар молодых ученых и специалистов в рамках водного форума «Энвитек» (м. Москва, Росія, 2010 р.), International Conference on Hazardous and Industrial Waste Management (м. Ханія, Греція, 2011р.), Joint Meeting Jahrestagung der Deutscher Gesellschaft fur Kristallographie (м. Зальцбург, Австрія,

2011 р.), семінар молодих вчених «Budownictwo i inzyneria srodowiska» (м. Белосток, Польща, 2012 р.), «Innovative technologies in water management complex» (м. Рівне, 2012 р.), «International water solutions for a green economy» (м. Амстердам, Нідерланди, 2013 р.), «Ефективні технології в будівництві» (м. Київ, 2019 р.), міжнародна наукова конференція «Ресурс і безпека експлуатації конструкцій, будівель та споруд» (м. Харків, 2019 р.)

Публікації: за матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 13 наукових праць, в т.ч. 1 стаття в наукометричній базі Index Copernicus, 7 у фахових виданнях України, 5 у міжнародних виданнях.

Структура і об'єм дисертації: Дисертаційна робота складається з вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку використаної літератури з 160 найменувань, і додатків. Робота викладена на 160 сторінках, містить 70 рисунків, 62 таблиці, загальна кількість сторінок 205.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ ПРОБЛЕМИ ОЧИСТКИ ПРОМИСЛОВИХ СТІЧНИХ ВОД ВІД СПОЛУК МІДІ

1.1. Загальна характеристика стічних вод, що містять мідь

Стічні води, що містять мідь, утворюються на підприємствах приладобудівної, хімічної, електронної, машинобудівної та інших галузей промисловості в наслідок наступних процесів: травлення, полірування мідних виробів та в процесі міднення [10,12, 15, 38].

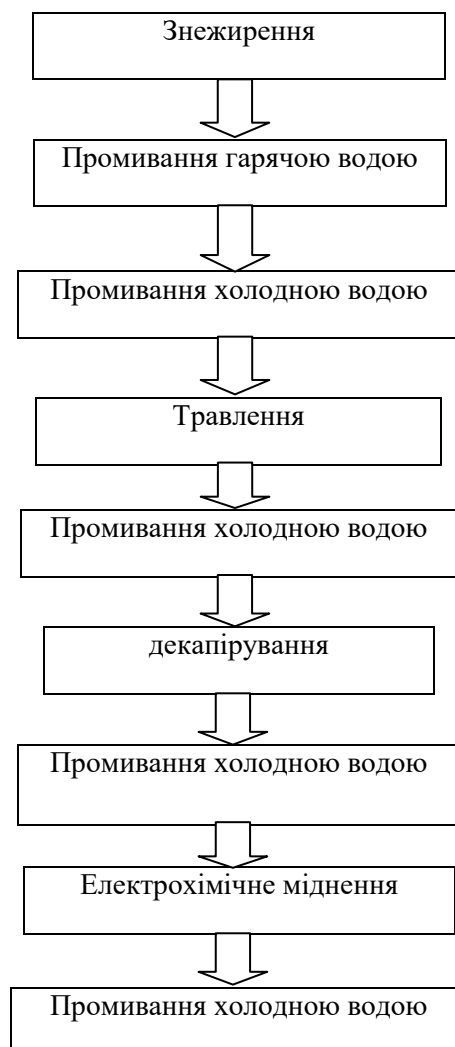


Рис 1.1. Принципова схема лінії міднення

Травлення виконують хімічним, електрохімічним способом, а також в ультразвуковому полі. Для хімічного травлення використовують сірчану, азотну, фосфорну, плавикову кислоти або їх суміші [11].

На теперішній час переважно застосовують соляну та сірчану кислоти. Процес хімічного травлення відбувається з протитечійною подачею травильного розчину (рис 1.2). Перша ванна заповнена свіжим травильним розчином температура якого становить 40°C , температура розчину в другій ванні 60°C , температура розчину в третій ванні 80°C . Перенесення виробів з однієї ванни в іншу здійснюється з постійною швидкістю.

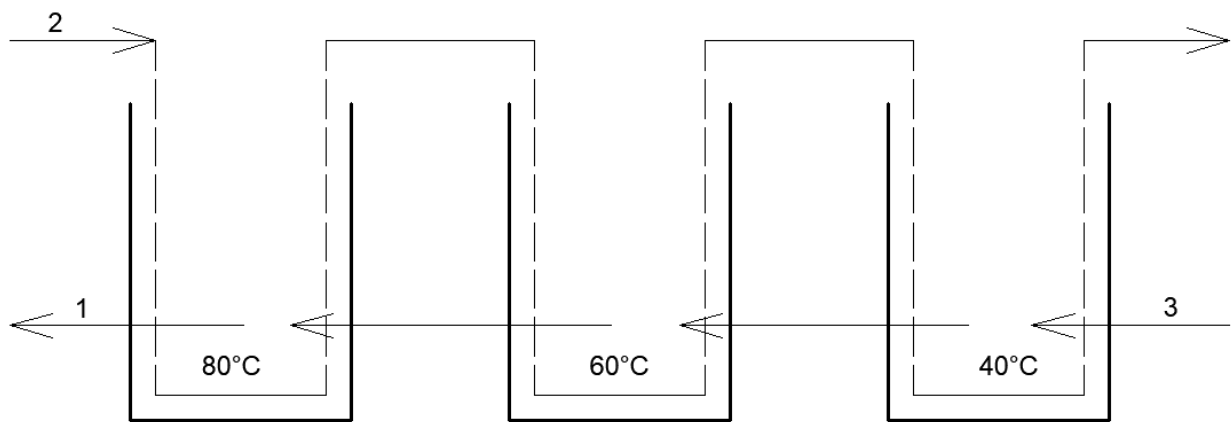


Рис.1.2. Травлення в ваннах з протитечійною подачею травильного розчину.

1 – відпрацьований травильний розчин; 2 – травильний матеріал; 3 – свіжий травильний розчин.

Електрохімічне травлення відбувається як на катоді, так і на аноді. При цьому швидкість процесу перевищує швидкість хімічного травлення [27] і сприяє покращенню очистки поверхні виробів, також менше витрачається кислоти і зменшується поглинання водню поверхнею метала.

Більш інтенсивними відбуваються процеси травлення в ультразвуковому полі. Застосування ультразвуку дозволяє зменшити витрати хімічних речовин і покращити якість поверхні виробів [37].

Так, у випадку травлення в соляній кислоті, максимальну швидкість процесу досягнуто при концентрації кислоти 12 %, а в звичайному процесі без застосування ультразвуку необхідна концентрація кислоти 15 %.

Швидкість травлення в сірчаній кислоті зростає в десятки разів. В концентрованих розчинах швидкість нижче, ніж в малоконцентрованих розчинах для будь-якої температури кислоти, але оптимальна область температур знаходиться в межах 50 – 60⁰С.

Після травлення застосовують процес промивки виробів для вилучення з поверхні металів залишків кислоти і продуктів травлення, щоб запобігти корозії виробів [40, 57].

При підготовці поверхні металів внаслідок виконаних технологічних операцій в кожному травильному відділенні утворюється два види стічних вод: концентровані (відпрацьовані розчини) і розбавлені (промивні води).

Загальна характеристика стічних вод від травлення мідних виробів – низька концентрація кислот і висока концентрація іонів міді.

Інший процес, при якому утворюються стічні води, що містять сполуки міді – полірування, який використовують для отримання блискучої поверхні виробів і підвищення якості обробки на 1-2 класи. Процес полірування також поділяється на електрохімічний та хімічний.

Найбільш концентровані стічні води із значною кількістю розчиненої міді утворюються внаслідок хімічного або електролітичного міднення. Останнє широко використовують в гальваностегії та в гальванопластиці. Використання електролітичного міднення дозволяє отримати металеву плівку міді на поверхні виробів шляхом електролітичного відновлення металу з розчину його солей [64]. Для електролітичного міднення використовують дві групи електролітів: прості – кислі, та комплексні - які мають переважно лужну реакцію. В комплексних мідь присутня у вигляді позитивно або негативно заряджених комплексних іонів.

В якості анодів при мідненні в усіх електролітах використовують мідні пластини марки М1 товщиною 4 – 8 мм.

В якості кислих електролітів в промисловості використовують сірчаноокислі, борфтористоводневі, сульфамінові, нітратні. Найбільш розповсюдженні на сьогодні – сірчаноокислі наступного складу: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 200-250 г/л та H_2SO_4 – 50-70 г/л. Електроліт такого складу працює в наступних умовах: температура 20-50°C, щільність струму /0,5 – 2,0/•10² А/м². При використанні сірчаноокислих електролітів відбувається розряд двовалентних іонів на катоді та іонізація міді на аноді.

Розряд двовалентних іонів міді в сірчаноокислому електроліті протікає в дві стадії за наступною схемою: $\text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$, уповільнена стадія процесу приєднання першого електрону $\text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{e} \rightarrow \text{Cu}^+$ [71, 73].

Серед інших кислих електролітів найбільш розповсюджені борфтористоводневі, основна складова яких – борфториста мідь і вільна борфтористоводнева кислота [71].

Такий електроліт зазвичай складається з:

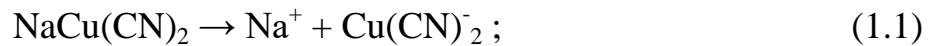
- мідь борфториста $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ – 450 г/л;
- борфтористоводнева кислота (вільна) HBF_4 – 30 г/л;
- борна кислота H_3BO_3 – 30 г/л.

Катодна щільність струму до /20-30/•10² А/м² в залежності від форми і розмірів покриття, рН розчину 0,2-0,6.

В якості комплексних електролітів використовують нетоксичні аміачні, токсичні ціаністі, пірофосфатні електроліти і електроліти з органічними лігандами [75,76]. В теперішній час у промисловості використовують переважно ціаністі електроліти, в яких не відбувається контактного витиснення міді залізом.

Склад такого електроліту наступний: одновалентна сіль міді (до 70 г/л), що знаходиться у вигляді комплексних аніонів типу $\text{Cu}(\text{CN})_n^{n-1}$ і вільний ціаністий натрій NaCN або калій KCN (до 15 г/л). Комплексна ціаніста сіль міді знаходиться у вигляді $\text{CuCN} \cdot n \text{NaCN}$ або $\text{CuCN} \cdot n \text{KCN}$, для яких n коливається в межах 1-3 в залежності від концентрації вільного ціаніду.

Осідання міді з цих електролітів відбувається внаслідок дисоціації комплексних сполук міді, яка відбувається наступним чином:

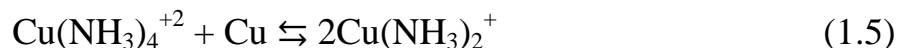


Комплексний аніон Cu(CN)_2^- є слабо дисоційованим, що пояснює малі концентрації іонів міді в розчині. Окрім комплексних сполук і вільного ціаніду до складу електроліту додають сегнетову сіль $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ до 60 г/л або роданістий калій (натрій) - приблизно 16 г/л щоб запобігти пасивації анодів для підвищення струмопроводності.

Аміачні електроліти належать до нетоксичних комплексних сполук міді, в яких мідь може бути як одновалентна, так і двовалентна. Аміачні сполуки одновалентної міді є нестійкими і легко окислюються, тому в розчині переважно знаходяться комплексні катіони двовалентної міді $\text{Cu(NH}_3)_n^{+2}$ або $[\text{Cu(NH}_3)_n \times \text{H}_2\text{O}]^{+2}$, де $n=1-4$ в залежності від концентрації аміаку. При $\text{pH} \geq 8,5$ переважно комплексними іонами міді є $\text{Cu(NH}_3)_4^{+2}$, які відновлюються на платиновому або ртутному катоді в дві стадії [77,78]



В присутності металеві міді в розчині утворюються комплекси одновалентних іонів міді внаслідок корозії міді за реакцією диспропорціонування:



Склад аміачного електроліту наступний:

$\text{CuNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – 4-9 г/л;

NH_4NO_3 – 10-25 г/л;

25% розчин NH_4OH – 70-150 мл/л.

Комплексні пірофосфатні електроліти містять переважно пірофосфорнокислі солі міді MeCuP_2O_7 , $\text{MeCu(P}_2\text{O}_7)_2$, де Me – K або Na і надлишок пірофосфорнокислого натрію $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ або пірофосфорнокислого калію $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [38, 82].

У виробництві друкованих плат широко застосовують процеси міднення. Виготовлення друкованих плат виконують різними способами – хімічними, електрохімічними і позитивним комбінованим методом.

Для хімічних методів виготовлення друкованих плат використовують фольговані шаруваті пластини. Перед нанесенням фоторезиста або захисної фарби виконують очистку поверхні деталі з фольгованого діелектрика. Фоторезист наносять опусканням в ємність або іншим способом. Найбільш безпечним, простим і якісним є використання сухих плівкових фоторезистів водолужного проявлення марок СПФ-ВЩ та СПФ-ВЩ2 [103].

В якості світлочутливого шару вони містять композиції, що складаються з сополімерів стиролу з ефіром малеїнової кислоти, олігоєфіракрилата, полієфіра, фарбників залишкових розчинників та інших органічних сполук. Після експонування ультрафіолетовими променями виконується проявлення зображення рисунку в 2 % -вому розчині кальцинованої соди. Після операції травлення або гальванічного покриття сплавом стануму виконується вилучення фоторезисту в 2 % -вому розчині їдкого натрію. В результаті в розчинах поступово накопичуються продукти, які входять до складу фоторезисту. Відпрацьовані розчини характеризуються багатоконпонентним складом – можуть містити в собі практично всі компоненти фоторезистів та значну кількість органічних речовин.

Для травлення міді використовують розчин хлорного заліза, персульфату амонію або розчин на основі хлорної міді.

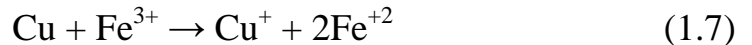
Хлорна мідь в кислому середовищі окислює і розчиняє мідь по реакції:



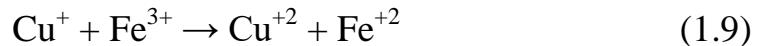
По мірі насичення продуктами травлення частину розчину зливають, а інша частина розчину іде на регенерацію. Відпрацьований кислий розчин містить 200-450 г/л CuCl_2 . Травлення проводять при температурі 26-38°C, а швидкість процесу залишається постійною в широкому інтервалі концентрації міді.

В розчині хлорного заліза реакція проходить за наступною схемою:

- на межі розділу фаз «метал – розчин»

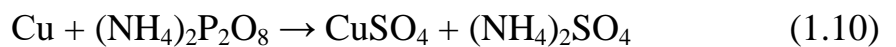


- в розчині



Травильний розчин можна використовувати при вмісті міді до 60 г/л. Робоча температура розчину +35 °С.

Процес травлення міді в розчині персульфату амонію відбувається за наступним рівнянням:



Робоча температура розчину рекомендована менше 45 °С.

При виготовленні друкованих плат електрохімічним методом для збільшення міцності зчеплення шару хімічно осадженої міді виконують механічне матування поверхні. Малюнок виконують зазвичай фотохімічним способом. Металізовані отвори та мідні друковані провідники виготовляють хімічним осадженням міді на поверхні стінок отворів, які просвердлені після операції проявлення малюнку схеми. Хімічно осаджена мідь потовщується гальванічною міддю. Перевагами такого методу є отримання двосторонньої схеми з одночасною металізацією отворів. Плати, які виготовлені за даною технологією в порівнянні з платами, виготовленими з фольгованих матеріалів мають меншу міцність зчеплення провідників з основою.

При виготовленні друкованих плат позитивним комбінованим методом рисунок - схему виготовляють фотохімічним способом на діелектриках з фольги. Найчастіше використовують фоторезист на основі з полівінілового спирту /ПВС/. Для захисту не вкритих фоторезистом провідників в схеми на плату наносять плівку лаку. Потім висвердлюють отвори і виконують хімічне міднення їх стінок. На провідники і отвори плат осідає металевий резист. Після цього виконують травлення міді з прогалин. Такий метод дозволяє отримати більш високу щільність монтажу на платах і більшу точність порівняно з електрохімічним методом.

В процесі виготовлення друкованих плат за вище вказаними методами стічні води, що містять мідь утворюються переважно під час травлення міді з прогалин. Такі води можна розподілити на два види – концентровані і розбавлені. До перших належать відпрацьовані розчини, що періодично скидаються, а другі – промивні стічні води, що утворюються після промивки друкованих плат та інших виробів після технологічних ванн в процесі виробництва.

Особливістю складу відпрацьованих травильних розчинів і промивних вод від травильних цехів є низька концентрація кислоти і висока концентрація іонів міді.

Якісні показники стічних вод гальванічного цеху ДП ВО «Київприлад» наведені в таблиці 1.1. і таблиці 1.2.

Таблиця 1.1

Характеристика відпрацьованих розчинів

Назва розчину	Кількість	Склад забруднень	
		Вид	Вміст, г/л
1	2	3	4
Лужне травлення міді	1,0 м ³ /добу	CuCl ₂ NH ₄ OH	110-230 400-500
Кисле травлення міді	1,0 м ³ /добу	CuCl ₂ HCl	220-450 50-120
Проява фоторезисту	2,5 м ³ /міс	Na ₂ CO ₃ органічні речовини	20-25 50-60 (ХПК)
Зняття фоторезисту	3,5 м ³ /міс	NaOH органічні речовини	100 20-35 (ХПК)
Хімічне міднення	6,0 м ³ /міс	CuSO ₄ К-Na-вапно-кислий NaOH Na ₂ CO ₃	30-40 160-190 30-60 30-40

1	2	3	4
Гальванічне міднення	1,8 м ³ в 1-2 роки	CuSO ₄ H ₂ SO ₄	200-250 50-80
Електроліт станум - плюмбум	8,0 м ³ в 1-2 роки	SnBF ₄ PbBF ₄ HFBO ₄	25-30 15-20 25-100
Миючий розчин	1,0 м ³ /міс	ПАВ	20-30 (ХПК)
Вода захисного екрану лако-фарбної ділянки	2,0 м ³ /міс	органічні речовини	7-10 (ХПК)

Таблиця 1.2

Характеристика промивних стічних вод

Склад забруднень	Концентрація, мг/л	ГДК, мг/л
Cu ²⁺	2 – 110	1,0
Fe ³⁺	0,5 – 6	0,5
Bi ³⁺	0 – 2,7	0,5
Pb ²⁺	0 – 1,0	0,1
ПАВ	2,5 – 30,0	0,5

В теперішній час в практиці очистки води відпрацьовані розчини невеликими порціями перемішують з промивними водами і далі очищають шляхом нейтралізації лужним реагентом і осадженням гідроксидів. Таким чином значення гранично – допустимої концентрації по ХПК – 500 мг О₂/л досягають розчиненням, а ГДК по іншим забрудненням значно більше.

1.2. Загальна характеристика методів очистки промислових стічних вод від сполук міді

1.2.1. Реагентний метод очистки стічних вод від сполук міді

Серед існуючих багаточисленних методів очищення стічних вод від іонів міді – реагентних, іонообмінних, сорбційних, біохімічних, електрохімічних – найбільш поширеним на вітчизняних підприємствах є реагентний метод [6,9,77,82,88, 96, 102,103, 108].

Навіть дотепер для нейтралізації стоків використовується традиційний спосіб із застосуванням розчинів вапна. Використання цього методу призводить до утворення значної кількості шламів, що містять здебільшого гідроксиди та карбонати важких металів, а також велику кількість солей кальцію [71]. Але навіть за дотримання оптимальних технологічних параметрів у шлами вдається перевести не більше 70 – 75 % іонів важких металів (індекс Кортє яких становить 135 балів). Ситуація погіршується за наявності у воді, яка очищається, комплексоутворювальних речовин. Відбувається часткове вимивання іонів металів, які раніше були осаджені в шламах та перехід їх у природні води [58].

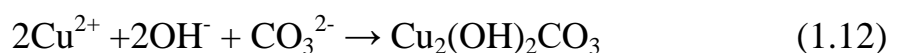


Рис. 1.3. Традиційна схема очистки металовмісних промислових стоків

Традиційна принципова схема очищення стічних вод України наведена на рис.1.3, технологічна схема - на рис. 1.4. За такої схеми очищення відбуваються значні втрати сировини та матеріалів за одночасного утворення значної кількості шламів. Хоча сучасні технології обробки шламів і передбачають стадії ущільнення, зневоднення та захоронення, ці операції потребують значних енергетичних витрат, а за існуючих умов збереження шламів результатом є забруднення навколишнього середовища.

Катіони міді Cu^{2+} можуть знаходитись у стічній воді тільки при рН менше 5.3, тому що при такому значенні рН починає утворюватись гідроксид міді $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Добуток розчинності $\text{Cu}(\text{OH})_2$ дорівнює $5,0 \cdot 10^{-20}$, що вказує на досить незначну її розчинність у воді, залежну від величини рН.

Спосіб хімічної очистки мідьмістять стічних вод полягає в осадженні міді у вигляді важкорозчинних сполук – гідроксиду або основної вуглемідної солі [46,56, 57].



Для очистки стічних вод, що містять мідь, на промислових підприємствах використовують розчини соди та їдкого натру.

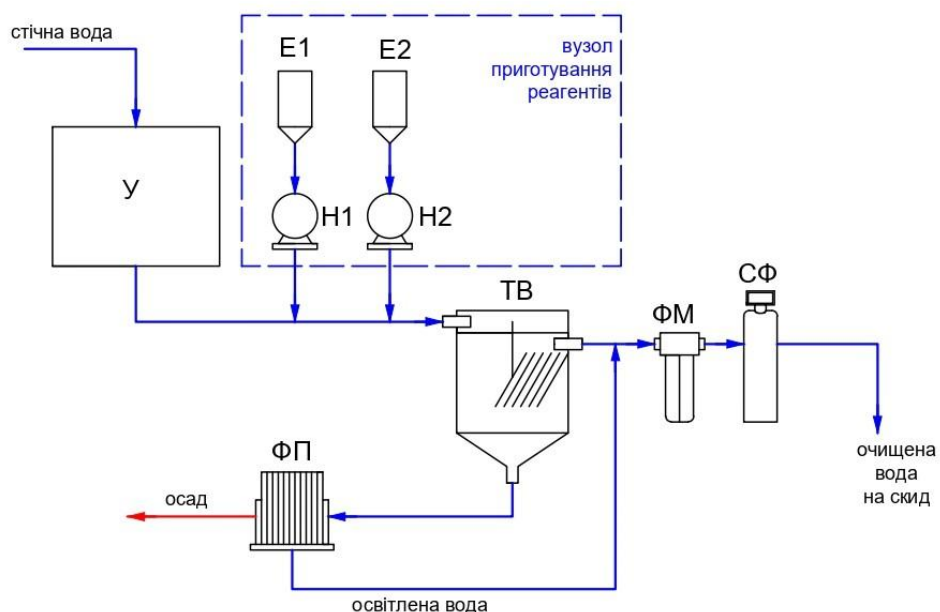
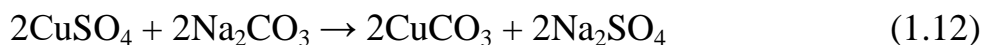


Рис.1.4 Приклад технологічної схеми

При використанні соди реакція нейтралізації протікає з утворенням основних карбонатів міді :



Склад основних карбонатів залежить від умов реакції (концентрації міді, величини рН розчину, температури, тощо). В слаболужному середовищі утворюється слаболужний карбонат міді складу $2\text{CuCO}_3 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, в сильнолужному середовищі зростає доля гідроксиду міді.

Для нейтралізації кислих стічних вод проводять також фільтрування через тверді реагенти, які містять луки [39,40,49]. В якості завантаження фільтрів використовують крейду, вапняк, доломіт, мармур, магнезит. Вапняк використовують у вигляді шматків крупністю 3-4 см, шаром 1,5м, тривалість контакту стічних вод і вапняка – 30-40 хв., концентрація сірчаної кислоти менше 0,6-0,8%. При таких умовах розчиняється гіпсова корка $/\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/$. Вапняк додається по мірі його розчинення.

Після нейтралізації стічну воду, що містить сполуки міді, пропускали через залізний скрап. Мідь затримується на залізному скрапі у вигляді плівки, а залізо переходить в розчин. Швидкість реакції залежить від температури і величини площі поверхні скрапу. Для вилучення плівок міді скрап необхідно періодично доставати і розпушувати.

Більш глибока очистка від іонів міді досягається при вилученні міді у вигляді сульфідів [29,36,37]. Добуток розчинності CuS $8,5 \cdot 10^{-45}$, що значно нижче, ніж у гідроксиду. Осідання сульфїду міді проходить звичайно при більш низькому значенні рН – 1,5. В роботах [4,17,20] наведені випадки осідання сульфїдів в нейтральному або лужному середовищі. В якості осаджувачів використовують сірководень, тверді важкорозчинні сульфїди інших металів, сполуки сірки, що розчиняються у воді. Отриманий осад добре зневоднюється і вилужується в три рази менше в порівнянні з оксидами.

У випадку, коли стічні мідьвміщуючі води містять комплексоутворювачі, в розчині утворюються стабільні комплексні сполуки міді, які не можна осадити звичайними реагентами. Так обробку розчину аміачної міді здійснюють кислотою [15,18,20] для зниження рН або відгонкою аміаком [21,30] і відділяють осад, що утворюється в процесі реакції.

Відомі методи використання спеціальних реагентів – суміші соди і тринатрійфосфату [29,31], пероксиду водню [39], алкілбензофеноксил [41], поліетиленоксид [41] та інші. В Німеччині поширено використання методу обробки розчинів, що містять сполуки міді, осаджувачем ТМТ-15, який руйнує комплекси і утворює з міддю важкорозчинні у воді сполуки.

Однією із стадій реагентної очистки є відділення від води осадів. Для осадження осадів витрачається значна кількість часу, тому що гідроксиди і сульфідні утворюють стійкі системи. Для їх осадження в стічну рідину необхідно додавати коагулянти і флокулянти [30,31].

Реагентний метод має ряд серйозних недоліків – здорожчення сировини і обладнання обмежують його використання [99,102]. Цей метод вимагає великих витрат реагентів і води, наявності великої кількості споруд, що веде до збільшення площі для розташування очисних споруд [56,64,83]. Осад, що утворюється в процесі очистки, має значний об'єм, містить цінні метали, вилучення яких практично неможливо.

До реагентних методів можна віднести і самостійно застосований в теперішній час метод гальванокоагуляції [70,98]. Метод гальванокоагуляційної очистки промислових вод дозволяє вилучити мідь до 97- 98,5% [81]. Таким способом очистку ведуть в апаратах періодичної безперервної дії проточного типу [62]. В якості завантаження - залізна стружка та сполуки вуглецю. В порівнянні з традиційним реагентним методом, використання гальванокоагуляції має наступні переваги - відсутність необхідності розділення стоків, зменшення об'єму осаду в 2-4 рази, немає потреби у використанні коштовних реагентів. Однак метод гальванокоагуляції, який має велику кількість переваг в порівнянні з іншими способами очистки промислових

стічних вод від іонів важких металів і зокрема міді, має суттєвий, на наш погляд, недолік – після використання гальванокоагуляторів і осаджувальних споруд для вилучення з води оксидних і гідроксидних форм металів практично неможлива регенерація є цієї суміші міді.

1.2.2. Іонний обмін

Використання методу іонного обміну для очистки стічних вод від іонів міді дозволяє повернути воду для вторинного використання у виробничому процесі та утилізувати цінні компоненти [58,59,60].

Іонообмінна сорбція – це фізично-хімічний процес обміну між іонами, що знаходяться в розчині, та іонами, які присутні на поверхні твердої фази – іоніту. Використовують цей метод для глибокої очистки виробничих стічних вод від іонів важких металів (міді, цинку, нікелю, ртуті тощо). Кількість забруднень у стічній воді, яку подають на установку іонного обміну, не повинна перевищувати: солей – більше 3000 мг/л; завислих речовин – більше 8 мг/л; ХПК не більше 8 мг/л.

В процесах очистки води використовують природні і синтетичні іонообмінні смоли.

Розроблені варіанти технологічних процесів для очистки води від міді стічних вод різного складу.

Широко використовують наступні марки синтетичних та мінеральних іонообмінних матеріалів: КУ2-8-КР, КУ-23, DOW EX-МАК-3, поліамфоліт АНКБ-35, клиноптилоліт, гранульований торф, бентоніт, брусіт, поліелектролітичний комплекс (ПЕК). Очистка стічних вод від міді за допомогою КУ-2-8, КУ-2-8чс Черкаського заводу ОАО «Азот» дозволяє практично повністю вилучити із промивних вод іони міді [39].

Кількість речовини, яка може затримуватись іонітом з рухомого середовища, визначається повною динамічною ємністю іоніту (ПДЄ), а загальна здібність іонів до обміну визначається їх загальною ємністю (ЗЄ). На

ефективність процесу обміну впливають наступні фактори - швидкість руху розчину, його концентрація, природа іону і склад розчину [36,37 39,40,49].

Вміст завислих речовин не повинен перевищувати 10 мг/л [22,29]. Вода, яка надходить на поповнення водооборотної системи повинна мати окислюваність менше 10мг O_2 /л, температура стічних вод не повинна перевищувати 35⁰ С. В приміщенні іонообмінної установки температура повітря повинна бути 18 – 25⁰ С, максимальна вологість – 40% [16,29]. Процес іонного обміну найбільш доцільно використовувати для очистки стічних вод об'ємом більше 200 м³/добу [4].

Деякі проекти очисних споруд іноді передбачають реагентну обробку всіх стічних вод гальванічного виробництва, включно з концентрованими стічними водами, з наступною доочисткою обробленого потоку на іонообмінній установці. Однак значна кількість мінеральних солей не дозволяє досягти високого ступеню очистки.

Для отримання необхідного ефекту очистки стічних вод на очисних станціях використовують роздільну обробку промивних і висококонцентрованих стічних вод.

Процес іонного обміну складається з наступних фаз:

1. Дифузія іону в розчині до поверхні іоніту;
2. Дифузія через ламінарну плівку;
3. Дифузія в тілі смоли (зерні) до іоноактивної групи;
4. Хімічна реакція.

Швидкість першої фази процесу залежить від турбулізації розчину, другої і третьої – визначається концентрацією іонів в оброблюваному розчині [20].

В розбавлених розчинах на процес іонного обміну вирішальним чином впливає плівкова дифузія, в концентрованих – дифузія в зерні.

При досягненні повного заміщення іоноактивних груп виконують регенерацію іонітів кислотою або лугами [27]. Реакція обміну в даному випадку протікає в зворотньому напрямку. Повний цикл реакції іонного обміну і регенерація іонітів представляють собою значне концентрування (в продуктах

регенерації) сторонніх речовин, які знаходяться в розчині. Це дозволяє не тільки очищати воду від розчинених забруднень, а також виділяти з стоків цінні речовини [30,31,37]. Для селективного вилучення іонів міді використовують слабо кислотні катіоніти з карбоксильними або амінодіацетатними групами та хелатоутворюючі смоли, які володіють високою селективністю і легко регенеруються мінеральними кислотами з отриманням концентрованих розчинів. Вибір смоли залежить від конкретних умов [39,40]. Принципова схема наведена на рис. 1.5.

У випадку використання сильно кислотного катіоніту можливе використання декатіонування з сорбцією полівалентного іону або використання ступеневої регенерації.

Збільшення динамічної обмінної ємності іонітів, які використовують для очистки води від міді, можна досягти використанням електромагнітної обробки води [49].

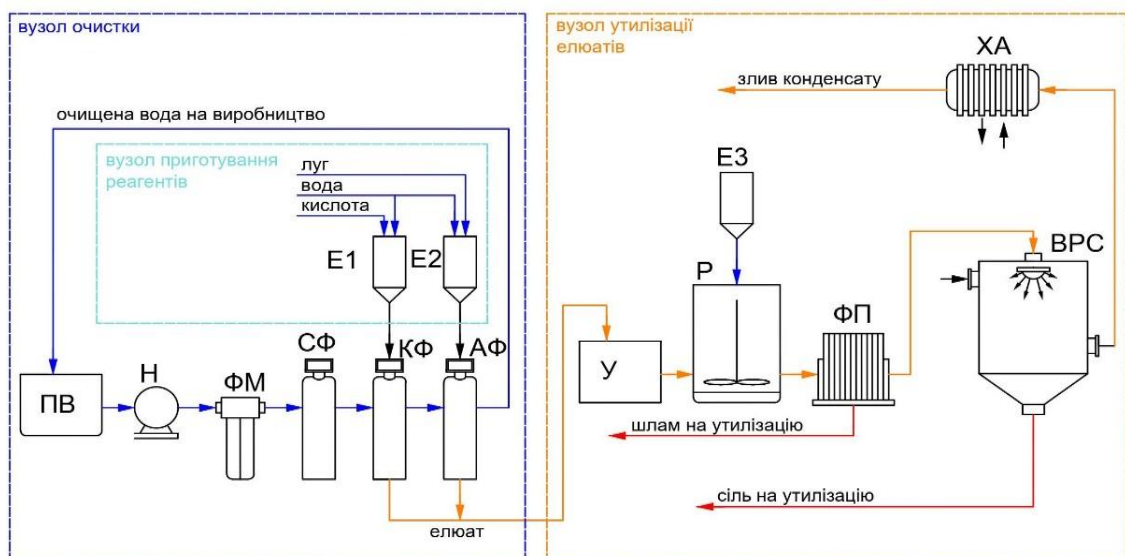


Рис.1.5. Принципова схема очистки іонообмінним методом.

У США розроблена іонообмінна установка, яка має фільтр - пресову конструкцію. Фільтруючі елементи виготовлені з нетканого матеріалу на основі поліетилену або поліпропілену, що має дуже велику площу поверхні, на якій радіаційним методом щеплені іонообмінні групи. Хімічна стійкість цього

іонообмінного матеріалу дозволяє обробляти агресивні рідини: для його регенерації можна використовувати 25%-ий розчин H_2SO_4 . Такі установки дозволяють за одну обробку знизити концентрацію міді з 500 до 1 мг/л [57].

Необхідно зазначити, що широке використання іонного обміну обмежено складністю в експлуатації іонообмінних фільтрів в ділянках знезараження або утилізації елюатів [60]. Без вирішення проблем елюатів іонообмінний метод з екологічної точки зору шкодить навколишньому середовищу, тому що з елюатами скидаються в декілька разів більше солей, чим їх міститься в відпрацьованих стоках [62,64]. Це обумовлено тим, що для досягнення необхідного ступеня регенерації іонітів потрібна кількість регенеруючих агентів в 2-3 рази більша, ніж теоретична [65]. Тому проблема переробки і зневоднення елюатів, які утворилися при іонообмінній очистці, є дуже гострою.

У випадку, коли стоїть задача повернення в оборот води і утилізація компонентів, в процесі очистки необхідно передбачити таку кількість ліній, скільки металів знаходиться в промивній воді.

Широке використання методу іонного обміну обмежено також наступними факторами - метод іонного обміну потребує значної кількості реагентів для регенерації фільтрів. Крім того, внаслідок високої концентрації забруднень в стічних водах іонами ємкість по яким у смол значно менше, процес іонного обміну для промислових стічних вод менш економічний, ніж його використання для очистки природних вод [57, 58]. Іонообмінні смоли концентрують домішки, а елюати іонообмінних фільтрів містять не тільки вилучені із стічних вод забруднення, а також надлишок реагентів, концентрація яких в 5-7 разів перевищує вміст вилучаємих іонів. Це приводить до збільшення ступеня зносу смол. Крім того, при регенерації лугом на іоніті випадають пластівці гідроокису відновлюваних металів, які блокують поверхню зерен, частина окислювача міцно утримується смолою, затримуючи іонообмінні групи.

Сорбційна ємність катіоніту по міді становить 35-54 мг/л при концентрації міді у вихідній воді 30-220 мг/л і рН=12,0-12,5. Регенерація катіоніту відбувається 5-% ним розчином соляної кислоти. Вміст міді в елюаті становить 10-16 мг/л. В кислому середовищі сорбція іонів міді на іонітах пригнічується. На практиці використовують іонообмінні апарати з гранульованим (розмір зерен 0,315...1,25 мм) [75] або волокнистим завантаженням [80].

В роботі [11] наведено процеси сорбції суміші іонів міді та цинку на катіоніті КУ-2-8 у H^+ формі та їх десорбції розчином сірчаної кислоти.

Переваги технології іонного обміну наступні – широкий спектр застосування, відносна простота реалізації, можливість селективного вилучення певних компонентів або груп компонентів за допомогою вибору спеціальних іонітів, наявність широкого спектру іонітів – природних і штучних, що серійно випускаються промисловістю [20/22]. Витрати електроенергії менші, ніж в електрохімічних або баромембранних методах; відсутність вторинного забруднення – перевага перед реагентними методами та електрокоагуляцією, велика продуктивність процесу в порівнянні з мембранними методами. Основні недоліки методу іонного обміну пов'язані з особливостями експлуатації та властивостями іонітів: необхідність періодичної операції десорбції видалених домішок та регенерації іонітів; витрати реагентів на промивку іонітів; утворення елюатів – концентрованих розчинів, які потребують подальшої обробки, необхідність нейтралізації очищеної води до рН 6-8; «старіння» іонітів і зниження їх ємності; висока вартість іонітів, громіздкість обладнання, ущільнення іонітів в процесі сорбції, яке усувається операціями їх розпушування, що приводять до поступового руйнування зерен іонітів [36,37,60].

1.2.3. Вилучення іонів міді цементацією

Для очистки висококонцентрованих розчинів, що містять мідь, широко використовується метод цементації міді на залізному скрапі або на нікелевому піску [11,38,40,74,79]. В кислому середовищі мідь виділяється на залізі або на

нікелі у вигляді металевого порошку, а замість неї в розчин переходять катіони заліза або нікелю:



Виділення міді, що відділяється від основи, проводять або вібрацією, або обертанням робочої камери в об'ємі розчину, який оброблюється.

Метод цементації дозволяє утилізувати металеву мідь, однак вимагає доочистки стічних вод від іонів міді, що залишились і іонів заліза та нікелю, які перейшли в розчин [103,104,121].

Відомий метод вилучення міді з розчину використанням внутрішнього електролізу, який є різновидом цементації.

За такою технологією у ванні [103], що заповнена розчином сульфату лужного металу або заліза розташовують залізний скрап. Камери, які містять мідьвмісний розчин, відокремлені діафрагмою з брезенту. В розчині солі міді розташовують тонкі мідні пластини, які ззовні розчину поєднуються із залізним скрапом [88].

Така система представляє собою короткозамкнений гальванічний елемент. Мідна пластина представляє собою катод, на якому відбувається виділення металевої міді із знешкодження розчину. Відокремлення камери з розчиненим анодом у вигляді відходів металу дозволяють запобігти забрудненню розчину іонами заліза. Такий метод дозволяє отримати компактний осад міді з меншою кількістю домішок, ніж при цементації, однак він більш складний і вимагає якісного контролю за всіма параметрами процесу, тому він не знайшов використання у промислових умовах.

1.2.4. Електрохімічні методи

Використання електрохімічних методів для очистки стічних вод, що містять мідь, засновано на їх електролізі. Суть електрохімічних процесів, які протікають в розчинах електролітів, полягає в іонному характері переносу

електричного струму і окислювально-відновлювальних процесах, які протікають на електродах [19, 20,21,88].

Внаслідок протікання реакцій відновлення під час електролізу на катоді виділяється газоподібний гідроген, розряд іонів міді, що знаходяться у воді з утворенням її катодних осадів, відновлення деяких присутніх у воді інших іонів та органічних речовин. На аноді завдяки окислювальним реакціям окислюються деякі присутні в стічних водах іони і органічні речовини з утворенням нових речовин і іонів. При використанні анодів з заліза, алюмінію та деяких інших металів відбувається їх електролітичне розчинення і перехід в стічну воду іонів цих металів. Останні потім перетворюються в гідроксиди і основні солі відповідних металів, що мають здібність до коагуляції. Також при електролізі стічних вод може проходити перенос іонів через мембрани, знесолення води, утворення і концентрування органічних кислот, солі яких знаходяться в стічних мідьвміщуючих стічних водах.

На сьогодні існує три напрямки в розробці і впровадженні електрохімічних методів очистки стічних вод, що містять розчинні домішки:

1 – вилучення розчинених домішок (переважно органічних сполук) в результаті їх анодного окислення і катодного відновлення з утворенням нетоксичних або малотоксичних продуктів, які в деяких випадках не розчиняються у воді;

2 – вилучення розчинених домішок (переважно неорганічних речовин) з одночасною утилізацією цінних продуктів методом електродіалізу);

3 - вилучення розчинених домішок (як органічних так і неорганічних сполук) шляхом електролізу стічних вод з використанням розчинених залізних або алюмінієвих анодів з отриманням нерозчинених у воді продуктів, що випадають в осад.

Електрохімічна очистка за першим методом використовується для мідьвміщуючих ціаністих стічних вод [87,96,112,114]. Обробка стічної рідини відбувається в бездіафрагмених електролітичних ваннах, в яких паралельно один одному розташовуються електроди – катода та анода які чергуються між

собою. В якості нерозчинених анодів зазвичай використовують графітові стержні або плити. Відомі також технології з використанням платинових анодів. Для катодів переважно використовують пластини з легованої сталі.

Під час очистки стічної води безперервно проходять через електролітичну ванну, яка поділена на декілька секторів (рис. 1.6). В процесі електролізу стічна вода перемішують подачею стислого повітря.

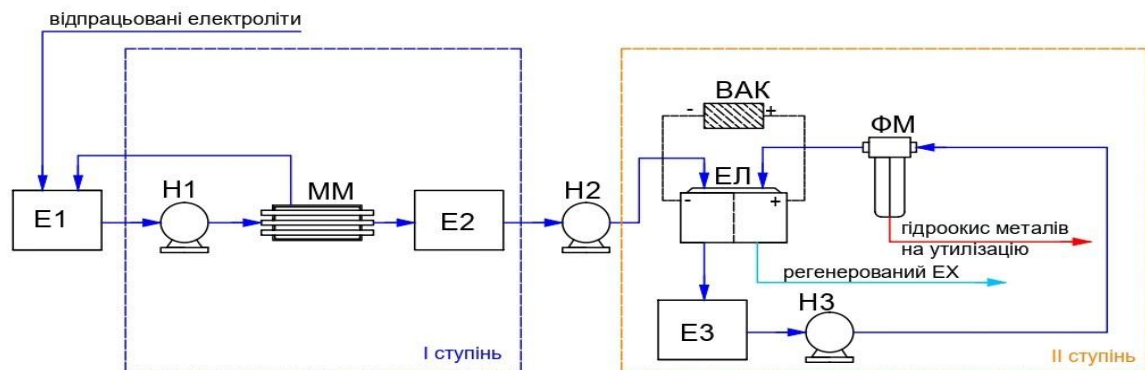
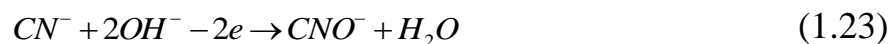
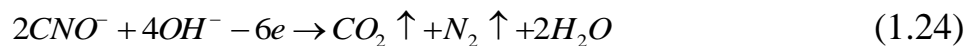


Рис.1.6. Двоступенева схема видалення міді.

Електролітичне окислення простих ціанідів на аноді відбувається за наступною формулою:



По мірі накопичення в стічних водах ціанат – іонів відбувається їх електрохімічне окислення на аноді з утворенням газоподібних продуктів за схемою:



Одночасно з реакціями (1.23) і (1.24) на аноді відбувається розряд гідроксильних іонів :



Аніони міді окислюються з утворенням ціанат-іонів:



Ціанат - іони, які виділяються, окисляються далі відповідно реакції (1.24), а одновалентна мідь окислюється до двохвалентної:



Остання потім відновлюється і відкладається на катоді:



На катоді відбувається також розряд іонів H^+ .

Пошук нових, більш досконалих та економічно доцільних методів, що дозволяють не тільки видаляти токсичні іони, а також регенерувати коштовні компоненти, є одним з основних напрямків розвитку технологій очищення стічних вод.

З цієї точки зору привабливим виглядають флотаційні методи, а саме - флотоекстракція, яка є прогресивним методом іонної флотації [85,86] і безумовно переважає над останньої у тих випадках, коли є небажаним утворенням піни, необхідної для процесів іонної флотації.

Для утворення сублату використовували натрієві та калієві мила насичених карбонових кислот, в якості флотоекстрагенту – ізоаміловий спирт. Такий метод дозволив вилучити мідь до 98,2 % при концентрації міді у вихідній воді більше 100 мг/л, мідь видаляється у вигляді середніх миль карбонових кислот.

Для оптимальної очистки мідних ціаністих стічних вод електрохімічним методом рекомендовано наступні параметри процесів:

- електроліз проводити при анодній щільності току 0,5-2 А/дм².
- в стічну воду додавати хлорид натрію в концентрації 6-10 г/л для запобігання пасивації електродів.

Ступінь очистки стічних вод від ціанідів за такою технологією досягає 95-100 %. У вигляді катодних осадів утилізується до 80 % загальної кількості міді, що міститься у стічних водах. Однак застосування даного методу потребує велику кількість електроенергії.

Другий метод електрохімічної очистки стічних вод від міді – електродіаліз. Електродіаліз – це метод вилучення іонізованих речовин з рідини через мембрани, вибірково проникні або для катіонів, або для аніонів. Процес вилучення іонів важких металів цим методом здійснюється за умови накладання на всю систему поля постійного електричного струму і чергування катіонових і аніонових мембран [82,83].

Метод електродіалізу доцільно використовувати для обробки води с початковою концентрацією солей 2,5-15 г/л.

Електродіалізний апарат – це сукупність великої кількості камер знесолення і концентрування, які розділені катіоновими і аніоновими мембранами, які виготовляють на основі синтетичних іонообмінних смол [11]. Промисловість випускає мембрани МА-40 (аніонообмінні) і МК-40 (катіонообмінні). Використання мембран пов'язано з необхідністю глибокої очистки стоків від механічних домішок перед подачею в електродіалізер. Він дозволяє отримати концентровану сірчану кислоту H_2SO_4 або сірчанокислу мідь, а також опріснену воду. Знесолена вода надходить в парні камери багатокамерного апарату, а через непарні камери циркулює розсол. При проходженні через такий апарат постійного електричного струму катіони розчинених солей в струму катіони розчинених солей в парних камерах будуть рухатись до катоду і проходити через катіоноактивну мембрану К, яка відокремлює парні камери від непарних. В результаті вони переносяться також від парних камер в непарні, вода в парних камерах опріснюється, а в непарних, розсольних камерах, накопичує солі. При очистці стічних вод методом електродіалізу використовують апарати, в яких на 100-200 камер встановлюють тільки по одному катоду та аноду, завдяки чому скорочується витрата енергії для розряду іонів на відповідних електродах. Метод електродіалізу відрізняється не тільки значною енергоємністю, а також і високою вартістю іонітових мембран. Електродіаліз для очистки стічних вод від іонів важких металів краще використовувати для промивних вод з вихідною концентрацією солей 150-350 мг/л [54,77]. Треба враховувати, що чим глибше буде проведено

попередню очистку - вилучення завислих речовин, солей, жорсткості, органічних речовин і багатовалентних іонів, тим більш стабільно будуть працювати електродіалізні апарати [78.].

Третій електрохімічний метод очистки мідьвміщуючих стічних вод – електрокоагуляція. Основу методу електрокоагуляції становить процес анодного розчинення металів під дією постійного електричного струму [59,69,].

Катіони алюмінію Al^{3+} та заліза Fe^{2+} , які перейшли в розчин, гідролізуються і служать активними коагулянтами для дисперсних домішок. В порівняння із звичайним процесом коагуляції іонами заліза і алюмінію вода при електрокоагуляції не збагачується аніонами SO_4^{2-} і Cl^- . Однак під час електролізу відбувається значне виділення водню на катоді і кисню на аноді, бульбашки яких викликають флоотацію пластівців [40]. Вихідна величина рН мідьвміщуючих стічних вод за умови використання цього методу повинна перевищувати 5.5, а орієнтовні питомі витрати металевого заліза для осадження 1г міді при вказаних вихідних величинах рН складають 3-3.5гр. Ступінь очистки – 90...95%, а ступінь використання електродів (в залежності від їх товщини) складає 60-90 %.

Електрокоагулятори мають різноманітні конструкції і поділяються за способом виконання на напірні та безнапірні, по улаштуванню електродів на суцільні і засипні, по схемі приєднання до джерела живлення на послідовні і паралельні [68].

Ефективність очистки води електрокоагуляційним методом поєднується з компактністю установки, відсутністю складного реагентного господарства, яке займає великі площі, просте і зручне в обслуговуванні. Гідроксиди, які отримані в процесі електрокоагуляції, володіють підвищеними сорбційними властивостями [40].

Перевагою цього методу є мала чутливість до зміни умов проведення процесів очистки – температури, рН середовища, наявності токсичних речовин.

Серйозним недоліком електрокоагуляційної очистки є утворення значних об'ємів зневоднених осадів пухкої структури [36].

Розповсюдження електрохімічних методів стримують такі фактори, як збільшення витрат металу і електроенергії внаслідок утворення оксидної плівки та поверхні електродів. Крім того, в процесі очистки відбувається нагрів води, що також збільшує витрати електроенергії. Застосування електрокоагуляції висуває певні вимоги до підготовки кваліфікованого персоналу.

1.2.5. Екстракційний метод

Метод екстракції при певних умовах також використовують при вилученні міді з концентрованих розчинів багатоконпонентного складу.

Екстракційна очистка заснована на розподіленні розчиненої речовини між контактуючими двома взаємно нерозчиненими рідинами у відповідності з розчинністю забруднюючої речовини в кожній з рідин. Вдало підібраний органічний розчинник – екстрагент дозволяє збільшити в собі концентрацію речовини, яку вилучають, в декілька разів, порівняно з концентрацією у стічній рідині [36,38 39].

Найчастіше для очистки стічних вод від іонів важких металів використовують метод протитечійної екстракції. Стічна вода і екстрагент рухаються на зустріч один одному і домішки води безперервно переходять в екстрагент. Розділення фаз відбувається на виході з апарату.

Екстрагент повинен володіти наступними властивостями: мала розчинність у воді, значно відрізнятись щільністю від щільності води для зручності відокремлення, мати визначену селективність, гарну 48лігомери48и здібність по відношенню до металу, який вилучає. Для екстракції міді з відпрацьованого мідно-аміачного розчину, який містить 60-75 г/л іонів міді та рН 8,5-9,3 використовують 0,23М розчину 48лігомери октофору 10S. Реекстракцію міді проводять мідним електролітом наступного складу: H_2SO_4 – 50-70 г/л, Cu^{2+} - 30 г/л, з якого потім мідь вилучають електролізом [32,40]. Однак для кожного з мідьвміщуючих розчинів виробництва необхідно мати

особливий склад екстрагенту, обробляти розчин слід окремо, а це ускладнює процес очистки та збільшує об'єм очисних споруд.

1.2.6. Метод зворотнього осмосу і ультрафільтрації

Методи обробки води зворотнім осмосом та ультрафільтрації потребують використання високого тиску ($P > 5000$ кПа) [29,30,40] і пористих мембран. Діаметр пор регулюється в залежності від складу розчину [29, 78]. Для кислотно-лужних стічних вод гіперфільтраційний метод очистки не рекомендується. При гіперфільтраційній обробці стічних вод отримують фільтрат – чисту воду, яка потім може бути повернена в зворотню систему водопостачання, і концентрат, який в подальшому утилізують або переробляють [73,97,119]. На сьогодні існує 4 типи конструкцій гіперфільтраційних апаратів:

- а) з пласкими мембранами у вигляді полих волокон;
- б) з трубчастими мембранами;
- в) з рулонними мембранами;
- г) фільтр-прес.

Діапазон робочого тиску при зворотньому осмосі: 14-105 кгс/см².

В процесі експлуатації установок можливе забруднення мембран в результаті осадження на них мінеральних солей, оксидів металів, завислих або колоїдних речовин [114].

У випадку застосування ультрафільтрації використовують негативно заряджені мембрани [83]. Зазвичай діапазон тиску становить 5,25-7 кг*с/см². Внаслідок невисокої механічної міцності мембран необхідний постійний нагляд і регулювання фізичного навантаження, що в свою чергу приводить до зміни продуктивності.

Для нормальної роботи гіперфільтраційних установок необхідно попереднє глибоке пом'якшення води, очистка від завислих речовин, колоїдів, заліза [78, 83].

На сьогодні технологічні та конструктивні особливості стримують промислове використання цих методів.

1.2.7. Біологічні методи

Останнім часом значне поширення одержали біологічні методи вилучення іонів важких металів, що ґрунтуються на властивостях мікроорганізмів акумулювати або сорбувати іони важких металів. Дріжджі *Saccharomyces cerevisiae* мають значний потенціал в акумуляції широкого діапазону катіонів металів, зокрема це стосується іонів Cr^{3+} , Cr^{6+} , Cu , Pb , Zn [30].

Відомий комбінований спосіб очищення стічних вод за допомогою біосорбції *Saccharomyces cerevisiae* дріжджами та металевої насадки в зовнішньому постійному магнітному полі. Найбільш ефективно сорбція іонів за даною технологією проходить в кислому середовищі, але, паралельно з очищенням розчину від іонів важких металів відбувається реакція між металом насадки та кислим середовищем, яке очищується. При цьому в розчин потрапляє певна кількість заліза (II). Тому запропоновано ввести в процес очистки додатковий етап - феритизацію [85].

Біологічні методи є економічно ефективними й екологічно доцільними. Проте недоліками таких методів є тривалість адаптації мікроорганізмів і труднощі в роботі при порушенні технологічного режиму очищення.

1.2.8. Метод феритизації

Останнім часом практичне застосування знаходить феритний метод (метод феритизації), як модифікація реагентного методу очищення стічних вод від іонів важких металів за допомогою залізовмісних реагентів [25, 26, 38, 64, 93, 105, 113].

Залізо, як елемент побічної VIII підгрупи, проявляє значну хімічну активність, має високу схильність до алотропічних модифікацій і до просторово-фазових перетворень. Залізо утворює безліч сполук як стехіометричного складу, так і бертомідного характеру. Останні відіграють важливу роль при прояві залізовмісними реагентами коагулюючої та адсорбційної дії [102, 103, 109, 110].

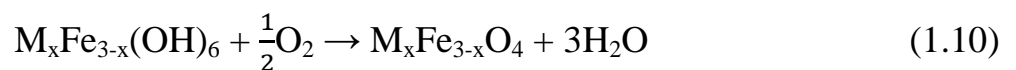
Очищення стічних вод феритним методом полягає в сорбції домішок (в т.ч. іонів важких металів) магнітними гідроксидами заліза, в утворенні феритів з подальшою топомімічною реакцією захоплення сорбованих речовин кристалічною решіткою фериту. Ферити – це похідні гіпотетичної залізистої кислоти HFeO_2 , в якій іони водню заміщені іонами металів. Основним реагентом феритної обробки стічних вод служить гідрат сірчаноокислого закисного заліза $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, що є відходом виробництва двоокису титану або травлення сталі. Вперше метод феритизації для очистки стічних вод від міді та інших важких металів запропонували японські вчені в 1972 році [148]. Очистка відбувалась за наступною схемою: для вилучення із стічних вод катіонів додавали залізо (II) в кількості 2...100 г – іонів на 1 г – іон іону металу, що містяться в розчині і луги в кількості пропорційній кількості кислоти. Потім стічну рідину продували газом, що містить кисень для окислення заліза (II) і перетворення $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в Fe_3O_4 або FeOOH , які потім вилучали магнітною сепарацією. В якості газу окислювача використовували кисень або повітря. Обробку води проводили при температурі 60°C .

Процес протікає в дві стадії [114]:

- реакція нейтралізації



- окислювальна реакція



В останні роки значна кількість робіт присвячена вдосконаленню процесу феритизації, дослідженням впливу на реакції (1.9, 1.10) температури, значення рН розчину, концентрації солі заліза (II), кількості і виду окислювача [117,120,122].

Для інтенсифікації процесу в реакційну систему додають в якості затравки кристали магнетиту або фериту металу, який вилучають [126,127,128]. Розроблено значну кількість технологічних прийомів отримання феритів з покращеними сорбційними властивостями [131], а також спеціальних апаратів

для їх використання [56,57,64,141,151,158]. На рисунку 1.7. наведено технологічну схему отримання фериту міді.

Переваги феритного методу полягають в наступному:

- можливість одночасної очистки стічних вод від багатьох важких металів;
- можливість очистки води з високою концентрацією домішок;
- можливість вилучення забруднень, що знаходяться в стічній рідині у вигляді твердих частинок в завислому стані;
- високоякісна очистка стічних вод без вторинного розчинення осаду;
- спрощена сепарація;
- можливість використання феритів в якості промислової сировини, для адсорбентів затравки.

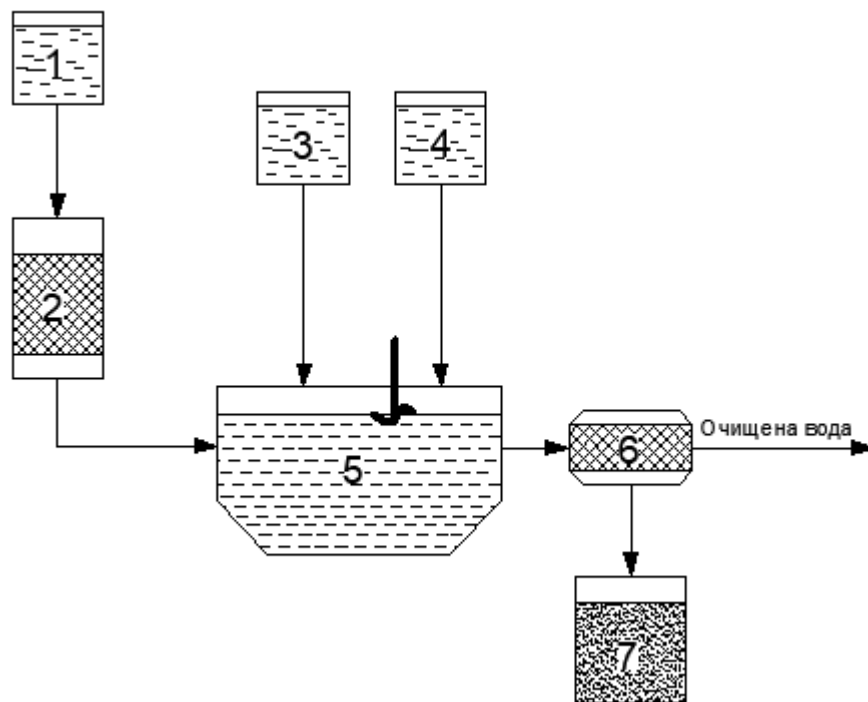


Рис. 1.7. Принципова технологічна схема отримання фериту міді:

1,3,4 – дозатори сірчаної кислоти, сульфату заліза (II) та луку відповідно; 2 – фільтр з відпрацьованим Н-катіонітом; 5 – реактор; 6 – магнітний фільтр; 7 – накопичувач осаду.

Основний недолік методу феритизації – необхідність високотемпературної обробки, використання великої кількості солей заліза, втрата міді, яка знаходиться в осаді і є дорогою сировиною для багатьох виробництв [80,84].

1.2.9. Висновки по розділу 1

1. Розвиток промисловості в Україні супроводжується збільшенням токсичних відходів до складу яких входять стічні води із значною кількістю іонів важких металів, зокрема міді, а також твердих відходів (шламів). Існуючі технології або не дозволяють вилучати із шламів цінні компоненти, або їх вилучення є економічно недоцільним. Накопичення таких шламів на територіях виробництв становить небезпеку вторинному забрудненню навколишнього середовища.

2. В залежності від галузі виробництва стічні води, що містять сполуки міді, можна класифікувати на висококонцентровані (технологічні розчини) і розбавлені (промивні води). Стоки мають кислу або лужну реакцію рН, за хімічним складом можуть вміщувати, окрім сполук міді і більш токсичні речовини – ціаніди, хром 6^+ , органічні речовини та ПАР.

3. Аналіз сучасного стану технологій очистки промислових стічних вод показав, що існуючі різноманітні технологічні схеми по типу хімічних реакцій можна поділити на гетерофазні (іонний обмін, адсорбція) і гомофазні (електродіаліз, зворотній осмос). Хімічні реакції при електрокоагуляції можуть бути віднесені до гетерофазних. Класифікація методів очистки стічних вод від сполук проведена на підставі літературних джерел і зведена до таблиці 1.3.

4. Кожен з розглянутих методів має свої позитивні і негативні риси і може бути рекомендованим до використання за певних умов. Метод електролізу при великих витратах електроенергії не дозволяє отримати високий ефект очистки води. Іонний обмін, електродіаліз і зворотній осмос дозволяють не тільки очистити воду до вимог ГДК, но і практично повністю

повернути її у виробництво. Реагентний метод обов'язково використовується як попередня очистка в разі застосування цих методів. Суттєвий недолік вищезначених методів – висока вартість, значні виробничі площі, енерговитрати і велика кількість твердих відходів, проблема переробки яких не вирішена.

5. Аналіз існуючих способів вилучення міді з стічних вод показав, що найбільш прогресивними методами їх очистки від сполук міді є цементация та феритизация. Простота і економічність очистки води методом цементации досягається за рахунок використання відходів виробництва (залізного скрапу) замість коштовних реагентів. Недолік методу цементации - низька швидкість очистки води від міді, складність відокремлення вилученої металевої міді від залізного скрапу і високий вміст іонів заліза в розчині, пропорційний кількості вилученої міді не дозволяє широко використовувати його у виробництві.

До переваг методу феритизации належить універсальність по відношенню до більшості забруднень. Крім IBM видаляються органічні сполуки, аніони, масла, сірководень, радіоізотопи, віруси, бактерії, розчинені речовини, Феромагнітний шлам, що утворюється, досить легко згущується і відокремлюється від води. Широкому впровадженню методу феритизации заважає потреба у відносно високих енергетичних затратах, а відсутність даних про склад, мінералогічну структуру, фізико-хімічні властивості і стійкість отриманих твердих відходів потребує подальших досліджень.

Таблиця 1.3

Порівняльні характеристики найбільш розповсюджених методів очистки стічних вод виробництв друкованих плат і захисного покриття

Переваги	Недоліки
1	2
Реагентний метод (традиційні підходи)	
<p>1. Надійність;</p> <p>2. Використання при будь-яких витратах стічних вод і їх високій концентрації;</p> <p>3. Підвищення економічності ведення процесів очистки стоків із збільшенням концентрації токсичних інгредієнтів в них. основному виробництві;</p> <p>4. Хороша автоматизованість;</p> <p>5. Відносно низька енергоємність;</p> <p>6. Простота експлуатації.</p>	<p>1. Необхідність введення значно більших доз реагентів проти стехіометричних;</p> <p>2. Відносно великі об'єми осаду, що утворюється і, відповідно, витрати на їх обробку;</p> <p>3. Збільшення солевмісту стічних вод після їх очистки;</p> <p>4. Безповоротна втрата цінних компонентів, що знаходяться в отриманих осадах;</p> <p>5. Неможливість досягти ГДК по багатьом із забруднювачів при скиданні їх в каналізацію.</p>
Метод електрофлотації	
<p>1. Очистка до вимог ГДК;</p> <p>2. Незначні витрати реагентів;</p> <p>3. Можливість повернення ІВМ до 96%;</p> <p>4. Простота експлуатації;</p> <p>5. Невеликі площі, які займає обладнання.</p>	<p>1. Високі витрати електроенергії;</p> <p>2. Незначне (30%) зниження солевмісту стоків, що очищуються;</p> <p>3. Аноди з дефіцитного матеріалу;</p> <p>4. Необхідність розбавлення концентрованих вод.</p>

1	2
Метод іонного обміну	
<p>1. Висока ступінь очистки, що дозволяє повертати до 95% води на повторне використання;</p> <p>2. Можливість вилучення і наступна утилізація важких металів.</p>	<p>1. Великі витрати на монтаж і експлуатацію іонообмінних установок і як наслідок висока собівартість очистки стічних вод;</p> <p>2. Необхідність ретельної попередньої очистки стічних вод від домішок, органіки, розчинників, масел, ПАВ і т.п.</p> <p>3. Необхідність значної кількості реагентів для регенерації іонітів і води для їх відмивки;</p> <p>4. Утворення вторинних відходів – елюатів;</p> <p>5. Громіздкість обладнання, висока вартість;</p>
Метод електродіалізу і зворотнього осмосу	
<p>1. Висока ступінь очистки (вище 90%) промивних вод від важких металів;</p> <p>2. Відносно низькі енерговитрати на проведення процесу очистки;</p> <p>3. Можливість утилізації цінних компонентів. Відсутність засолення стоків за рахунок ведення реагентів;</p> <p>4. Повернення до 70% очищеної води на повторне використання;</p> <p>5. Простота і компактність установок.</p>	<p>1. Необхідність в обладнанні для попередньої очистки стоків, що складає 50% всього водоочисного комплексу;</p> <p>2. Дефіцитність і велика вартість мембран;</p> <p>3. Чутливість мембран до зміни параметрів;</p> <p>4. Складність ремонту.</p>

1	2
Метод електролізу	
<p>1. Відносно незначні витрати реагентів для проведення процесу;</p> <p>2. Простота експлуатації;</p> <p>3. Можливість вилучення металів з концентрованих стоків;</p>	<p>1. Висока енергоємність при очищенні розбавлених стоків;</p> <p>2. Необхідна доочистка стоків для досягнення ГДК при скиданні у водойми рибогосподарського призначення;</p> <p>3. Аноди з дефіцитного матеріалу.</p>
Метод гальванокоагуляції	
<p>1. Мала енергоємність;</p> <p>2. Низькі експлуатаційні витрати;</p> <p>3. Велика швидкість процесу;</p>	<p>1. Велика металоємність;</p> <p>2. Дефіцит конструкційних матеріалів для виготовлення (товстостінна труба з високолегованої сталі);</p> <p>3. Шум і вібрації при роботі та підвищене механічне зношення гальванобарабану завантаженням;</p> <p>4. Погана автоматизованість;</p> <p>5. Неминучість коригування рН на вході і виході (підкислення до рН=2-3 і підлуження до рН=8,5-9,5 відповідно), як наслідок – вторинне забруднення стоків аніонами кислот (SO_4^{2-} та ін.);</p> <p>6. Значні капітальні витрати на забезпечення вибухобезпечності приміщень, тому що при експлуатації гальванокоагулятора виділяється велика кількість водню;</p> <p>7. Велика кількість вологого осаду.</p>

1	2
Біологічний метод очистки	
<p>1. Висока сорбційна і окислювальна потужність;</p> <p>2. Відсутність втрат сорбенту;</p> <p>3. Безперервність процесу;</p> <p>4. Не використовується громіздке обладнання.</p>	<p>1. Значні капітальні витрати;</p> <p>2. Значні об'єми осаду, які важко утилізувати;</p> <p>3. Достатньо тривалий пусковий період;</p> <p>4. Високі вимоги до кваліфікації служби експлуатації.</p>
Метод електрокоагуляції	
<p>1. Висока продуктивність.</p>	<p>1. Необхідність попереднього розбавлення стоків до сумарної концентрації іонів важких металів 100 мг/л. – метод недоцільний в умовах використання водоощадливих технологій, при яких концентрації важких металів досягають 1000 мг/л і вище;</p> <p>2. Використовується головним чином у вузькому діапазоні рН=5-9;</p> <p>3. Значні витрати металу та електроенергії;</p> <p>4. Низький коефіцієнт використання розчинених електродів (50-60%);</p> <p>5. Пасивація анодів;</p> <p>6. Зашламлення електродних систем гідроксидами, внаслідок чого відбувається коротке замкнення, що виводить з ладу блоки живлення;</p> <p>7. Складності з очисткою поверхні</p>

	<p>електродів і міжелектродного простору від механічних домішок;</p> <p>8. Багаторазові перевищення витрат лужного реагенту для осадження заліза (II), (III) згенерованого в електрокоагуляторах;</p> <p>9. Вибухонебезпечність установок;</p> <p>10. Погана зневодненість осаду на вакуум-фільтрах;</p> <p>11. Проблеми з автоматизацією установок;</p> <p>12. Великі об'єми осаду в 3-4 рази більші, ніж за традиційною реагентною схемою.</p>
--	--

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ, ОПИСАННЯ ЛАБОРАТОРНИХ УСТАНОВОК, ПЛАНУВАННЯ ЕКСПЕРЕМЕНТУ І ОБРОБКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ

2.1. Матеріали та засоби вимірювання

Дослідження проводились на експериментальних установках у лабораторії фізико-хімічних методів очистки води Київського національного університету будівництва і архітектури (Рис. 2.1) та лабораторії Університету Людвіга-Максиміліана в місті Мюнхен, Німеччина (Рис. 2.2).

Основна мета досліджень – створення комплексної технології очистки стічних вод, що містять сполуки міді, цементациєю та феритизацією.

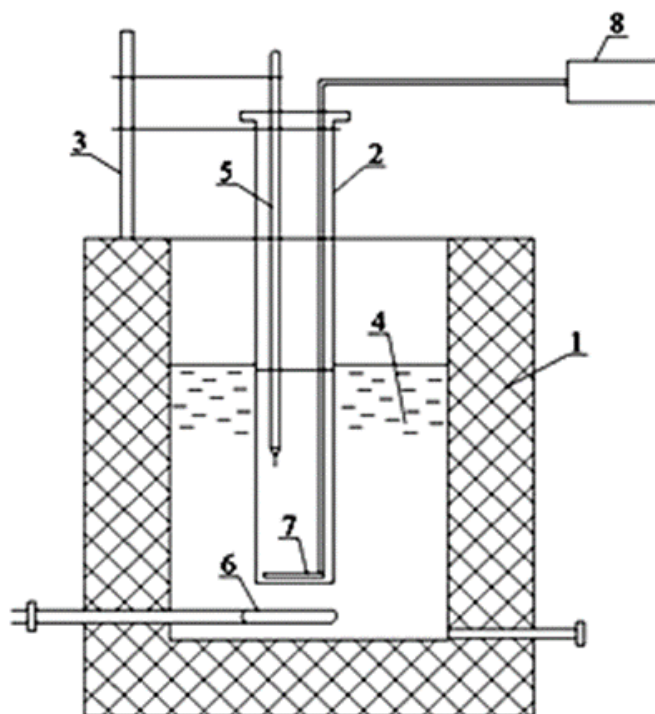


Рис. 2.1. Стенд для дослідження процесів цементациї та феритизації.

- 1- Утеплена ємність, 2- циліндр з мідьвміщуючим розчином, 3 – тримач, 4 - вода, 5 - термометр, 6 – трубчастий нагрівач, 7 – система розподілу повітря, 8 - компресор

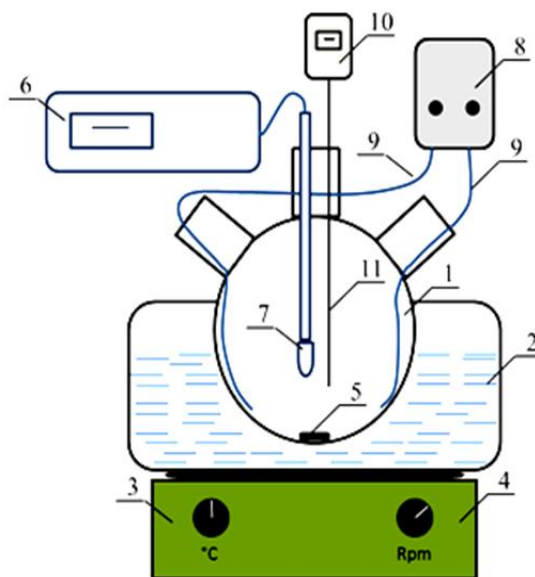


Рис. 2.2. Лабораторний стенд для отримання фериту.

1- колба з трьома горловинами, Schott, 2 – водяна баня, 3 електричний підігрівач с термостатом, 4 – магнітний перемішувач, 5 - магнітний мешальник, 6 - рН метр, 7 - електрод рН метра, 8 – компресор продуктивністю 8 л/хв, 9 - система розподілу повітря, 10 – електронний термометр, 11 - термодатчик.

Модельні розчини готували з наступних реагентів: сульфату міді $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Copper (II) Sulphate pentahydrate), сульфату заліза $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Ferrous (II) sulphate heptahydrate), 32% гідроксиду натрію NaOH (32% Sodium hydroxide solution), 0,1 моль гідроксиду натрію NaOH (0,1 mol sodium hydroxide solution), дистильованої води H_2O (Distilled water).

Для приготування розчинів і проведення експериментів використовували: колбу з трьома горловинами, мірні циліндри і колби фірми Erlenmeyer, колби склянки і лійки з лабораторного обладнання Schott. Для кожного експерименту готували новий модульний розчин стічних вод за номером ING. Проби готувались з порошків $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ та $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в потрібній кількості. Вага кожного порошку вимірювалась на лабораторних аналітичних вагах Axis AD 100, розміщавалась в мірних колбах, які потім заповнювали дистильованою водою [89, 100].

В процесі виконання дослідів було використано наступні матеріали та обладнання, які наведені в таблицях 2.1, 2.2, 2.3.

Таблиця 2.1

Хімічні реагенти

№ п/п	Назва речовини	Хімічна формула	Класифікація за ГОСТом, ТУ
1.	Гідроксид натрію	NaOH	ч.д.а ГОСТ 2263-79
2.	Кристалогідрат міді (мідний купорос)	CuSO ₄ ·5H ₂ O	х.ч., ГОСТ 19347-99
3.	Сульфат заліза (II), кристалогідрат	FeSO ₄ ·7H ₂ O	х.ч., ГОСТ 2463-94
4.	Бідистильована вода	H ₂ O	

Для цементації міді використовували залізний порошок – це металевий порошок, який виготовляють методом розпилення розплаву металу водою високого тиску, його характеристики наведені в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2

Характеристики залізного порошку

Марка	Залізо	Масова доля, % не більше				
		вуглецю	кремнію	марганцю	сірки	фосфору
ПЖРВ	Основа 99%	0,02	0,05	0,15	0,015	0,015
Клас крупності (розміри часток) мкм	Насипна щільність. г/см ³	Щільність г/см ³ при тиску	Щільність пресовок, н/мм ² , не менше	Текучість с/ г не більше		
≤200	2,7-2,9	7,05	14	34		

Таблиця 2.3

Лабораторне обладнання, прилади

№ п/п	Назва обладнання	Основні характеристики
1	2	3
1.	Ваги аналітичні лабораторні Axis AD 100	Діапазон зважування 0,001- 200 г. Похибка зважування мг: до 50 г - $\Delta \pm 0,5$; від 50 г до 200 г - $\Delta \pm 0,75$
2.	Набір різновагів 2 класу точності Г-2-210	Діапазон зважування 1-100 г
3.	Бідистилятор типу БС	
4.	Термометр технічний ТГЖ-М	Діапазон вимірювання: 0-200°C Ціна поділки 2°C
5.	Колби Schott , Колби ГОСТ 1770-74	25, 50, 100, 200, 250, 500, 1000 см ³
6.	Циліндри Schott, Колби ГОСТ 1770-74	25, 50, 100, 200, 250, 500, 1000 см ³
7.	Піпетки-дозатори LLG, Німеччина	100-1000 мкл, 2500-5000 мкл
8.	Чашки, ступки та товкачик порцелянові ГОСТ 9147	
9.	HI2020-02, Мультиіономір рН-метр edge® Hanna, Німеччина	рН 0...14, +/-0.001рН, Проводимість, розчинений кисень та інше
10.	Лакмусовий папір згідно за стандартами та у відповідності до вимог МВВ.	
11.	Ступки та товкачик агатові Schott	

1	2	3
12.	Лабораторний спектрофотометр DR 3900, Hach, США	Більше 400 методік визначення різних компонентів
13.	Мультиіономір HQ40D, Hach, США	Електроди: PNC30103, CDC40103, LDO10103, MTC1001 Intellical ORP
14.	Електронний мікроскоп ПЕМ-100 М	Роздільна здатність: 0,5 нм Діапазон електронно- оптичного збільшення 50- 430000
15.	Atomic Absorption Spectroscopy (FAAS) Model 3300, Perkin-Elmer Атомно-абсорбційний спектроскоп	подвійний промінь
16.	Scanning Electron microscopy (SEM) ZEISS, MultiSEM 505 Скануючий мікроскоп	Кількість променів: 61, Діапазон вимірювань лінійних розмірів: 3,5-2*10 ⁶ нм Діапазон регулювання збільшення, крат: 5-1000000
17.	X-ray Powder Diffraction(XRD) Aeris Research edition, Malvern Panalytical. дифрактометр Рентгенівського опромінення	2D детектор
18.	Трансмісійний мікроскоп LEO 922 OMEGA, ZEISS	Прискорююча напруга: 120- 200кВ Кратність збільшення: 80х- 1000000х Роздільна здатність: краще за 0.12 нм

1	2	3
19.	X-ray diffractometer STOE STADI P combідифрактометр Рентгенівського опромінення	Багатофункційний
20.	Infrared absorbtion spectroscopy FT- IR, Equinox 55, Bruker, Спектроскоп інфрачервоний абсорбційний	<ul style="list-style-type: none"> • Частотний діапазон: 370 – 25000 cm⁻¹ Роздільна здатність: краще за 0.5 cm⁻¹ • Температурні межі: 100 К – 400 К • Зразки: тверді, рідина, порошок, газова фаза • Спеціальне програмне забезпечення: OPUS/IR software
21.	Magnetic Measurement Systems Model 110T, Shb Instruments Вимірювач магнітних властивостей матеріалів	Діапазон вимірювання: 0,01- 10,000 наноВебер Частота 0,05-10 Гц повторюваність: <0.25% точність: краща 1%
22.	High Resolution, Integrated Atomic Force Microscope GeminiSEM 500 ZEISS Атомний скануючий мікроскоп високої роздільної здатності	Субатомний за всіма вісями вимірювання Високочастотний сканер зразків (трубка) Цифрова роздільна здатність
23.	Сушильна шафа СП-150	Максимальна температура – 300 °С, Дискретність завдання температури – 1°С
24.	Набір фільтрів Schleicher & Schuell	

Репрезентативність результатів досліджень забезпечується використанням нормативних методик [97, 98] і атестованих засобів вимірювання.

2.2. Методи вимірювань

Іr – спектроскопія базується на явищі поглинання хімічними речовинами інфрачервоного випромінювання з одночасним збудженням коливань молекул [116].

Основна мета застосування інфрачервоної спектроскопії Фур'є (FTiR) полягає в тому, щоб досліджувати зразки на наявність рентгеноаморфних фаз та виявити їх. Дані (FTiR) також використовували для аналізу фазових переходів у зразках різних серій експерименту різних часів «старіння» та після термічної обробки при вимірюванні намагніченості. Методи FTiR перевіряли результати XRD аналізу та порівнювали дані. Основний принцип інфрачервоної спектроскопії – опромінення зразка інфрачервоним світлом, подальше виявлення та аналіз поглинання певних смуг хвиль до взаємодії між молекулами зразка та променем опроміненого світла. Структура інфрачервоного світла визначається в діапазоні довжини хвилі (λ) від 800 нм. до 1 мм. В цьому випадку відбувається поглинання світла з певною довжиною хвилі. Це означає, що молекула у зразку збуджується, якщо енергія опроміненого світла відповідає рівню коливальної енергії молекул. Інфрачервона спектроскопія дозволяє отримувати спектри речовини у всіх її агрегатних станах [130].

Сам отриманий спектр записується детектором і, як правило, зображується як інтенсивність переданого інфрачервоного випромінювання в діапазоні радіаційних хвиль [128].

Хвильове число ν визначається як зворотна довжина хвилі за наступною формулою

$$v = \frac{1}{\lambda}$$

Не кожна молекула демонструє інфрачервоне поглинання. Існує так зване правило вибору інфрачервоного зв'язку.

Аналіз FTiR проводили за допомогою спектрометра FTiR Equinos 55 фірми Bruker. Всі вимірювання проводились за наступними параметрами (табл. 2.4).

Таблиця 2.4

Налаштування спектрометра

Роздільна здатність [см ⁻¹]	4
Кількість вимірювань кожного зразку (сканувань)	134
Кількість вимірювань (сканувань) фону	134
Діапазон спектрального запису [см ⁻¹]	4500-350
Оптичні параметри	Середній інфрачервоний діапазон (MIR)

Для проведення аналізів отримані зразки порошку було подрібнено до пудри. До 1 мг порошку зразка додавали 200 мг KBr (бромід калію KBrO₃ табл. 2.5) і перемішували шпателем до отримання однорідного стану.

Таблиця 2.5

Властивості броміду калію (KBr)- матеріалу, який використано в інфрачервоній (iR) області спектру

Матеріал	Область прозорості, мкм (см ⁻¹)	Показник переломлення	примітка
KBr	0,21 – 25,0 (47620 – 400)	1,53	Гігроскопічний, розчиняється у воді, спиртах, гліцерині.

Цей зразок розташовували в спеціальний тримач для зразків і за допомогою пресу і вакууму отримували необхідний тонкоспресований матеріал у вигляді круглих гранул, які потім встановлювали в тримач зразків пристрою FTiR і виконували вимірювання.

Обробку даних здійснювали з використанням програмного забезпечення Opus from Bruker.

Складність приготування зразків виникає під час їх розтирання до дрібнодисперсних порошоків. Які утворюють суспензії з KBr. Мета підготовки зразків – здійснення однорідного розподілу частинок у промені і в покращенні пропускання світла частинками в середовищі, яке має близький показник заломлення зі зразком [152, 157].

Невелику кількість зразку (1 мг) розтирали в агатовій ступці, а потім перетирали в високодисперсний порошок . Перемішували з порошком KBr (200 мг) з наступним пресуванням суміші в прес-формі, в результаті чого отримали напівпрозору таблетку. Найкращі результати досягали під час відкачки прес-форм, що дозволяло позбавитися від включення повітря у таблетки.

Метод пресування таблеток вперше був запропонований у 1952 р. [143]. Результати референтних інфрачервоних спектрів наведені в Додатку А (табл. А.1 та табл. А.2).

2.3. Методика дослідження магнітних властивостей

Дослідження магнітних властивостей зразків проводили шляхом вимірювання петель гістерезису та температури Кюрі (T_c) (температури, при якій відбувається фазовий перехід з магнітовпорядкованого стану в неупорядкований парамагнітний стан) за допомогою електронного цифрового ферометру Magnetic Measurement Systems Model 110T фірми Shb Instruments.

Типова петля гістерезису представлена на рис.2.3

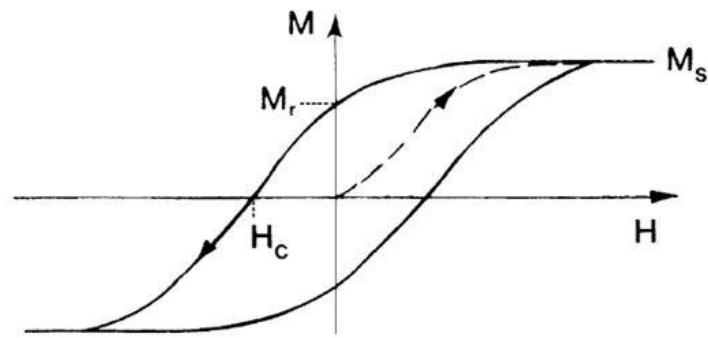


Рис.2.3. Приклад петлі гістерезису

Принцип вимірювання гістерезису полягає у застосуванні зовнішнього магнітного поля на матеріал з магнітними властивостями. Якщо матеріал спочатку розмагнічується під дією напруженості зовнішнього магнітного поля (H), починаючи з нуля, відбувається намагнічення (M) матеріалу. Спочатку намагнічення повільно зростає і при досягненні певної величини (M_s – магнітне насичення), зупиняється та залишається постійним. При зменшенні H до нуля, намагніченість M також зменшується, але зберігає позитивне значення, яке називається залишкова намагніченість (M_r). Якщо знову збільшити напруженість H в протилежному напрямку, M буде зменшуватись, та досягне нульового значення – при H_c (коерцитивна сила). При подальшому збільшенні H відбувається збільшення M у протилежному напрямку, до досягнення M_s . Повний цикл вимірювання M_s в прямому та зворотньому напрямку - циклом гістерезису [158].

Значення M_s , H_c та форму петлі гістерезису можна використовувати для характеристики магнітних властивостей зразків.

Петлю гістерезису зразків вимірювали шляхом застосування магнітного поля напругою H від $+800$ мТ до -800 мТ. Перед кожним циклом нагріву вимірювали температуру Кюрі (T_c) [159].

Температура Кюрі

Температура Кюрі залежить від фазового стану і може бути використана як характеристика магнітних матеріалів. Вище температури Кюрі (T_c) матеріал проявляє парамагнітні властивості (Рис 2.4).

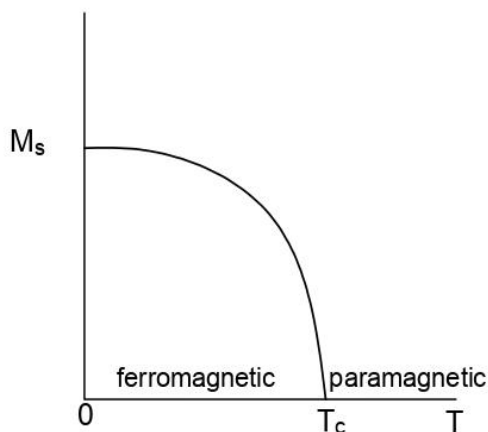


Рис. 2.4. Схематичне зображення залежності магнітної насиченості M_s від температури.

Вимірювання температури Кюрі зразків відбувалось шляхом проведення циклів нагрівання та охолодження зразків. Поетапне нагрівання та охолодження зразків виконували з метою отримання інформації про можливі фазові переходи в діапазоні нагріву відповідного циклу. Швидкість нагріву - 20°C/хв до досягнення заданої цільової температури. Подальше охолодження зразка – до кімнатної температури. Намагніченість матеріалу вимірювали при застосуванні магнітного поля 470 мТ . Магнітна індукція насичення B_s за температури T_c деяких ферромагнетиків (табл. 2.6).

Таблиця 2.6

Температура Кюрі (T_c) деяких сполук

Сполука	T_c , К	$4 B_s$, Гс
Fe_3O_4 (магнетит)	858	6400
CuFe_2O_4	728	2000

2.4. Електронна мікроскопія

Електронна мікроскопія є одним з сучасних методів аналізу, який дозволяє детально дослідити структуру і склад новоутворень в процесі феритизації та отримати карти розподілу елементів на поверхні часток завантажень [146,154].

Досліджувані зразки вимірювались на скануючому електронному мікроскопі (SEM) та скануючому електронному мікроскопі високої роздільної здатності (HRSEM).

Скануюча електронна мікроскопія (SEM)

Скануюча електронна мікроскопія (SEM) була використана як метод візуалізації зразка матеріалу з метою з'ясування його кристалічного складу. Основна мета полягала у знаходженні кристалів у зразках, опису їх особливостей, морфології та розміру зерна [124].

SEM - зображення отримано за допомогою Zeiss MultiSEM 505. SEM працює з вольфрамовим катодом для генерування електронного пучка. Для візуалізації встановлювали напругу прискорення 20 кВ та струм 70 мкА. Найкраща якість зображення була досягнута при робочій відстані близько 14мм між детектором і зразком. Запис знімків робився за допомогою програмного забезпечення Quantax Esprit від Bruker. Це програмне забезпечення дозволяє оптимізувати різні параметри, такі як яскравість, контраст і фокус для отримання високоякісних знімків [136].

Підготовка зразків проводилася перед вимірюванням SEM. На алюмінієвий тримач зразка встановлювали двосторонній клейовий наклад, і рівномірно розподіляли по ньому зразок матриці. Щоб запобігти електричному зарядженню зразка електронним променем, його поверхню вкривали тоншим шаром вуглецю. Шар вуглецю надає зразку ефект електропровідності. Покриття здійснювалося пристроєм від Blazer.

Скануюча електронна мікроскопія високої роздільної здатності (HRSEM) була виконана за допомогою ZEISS High Resolution, Integrated Atomic Force Microscope GeminiSEM 500, напруги 10 кВ та детектора SE1-Inlens.

Трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ)

Дослідження трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) проводилися на мікроскопі LEO 922 OMEGA, що працює на 200 кВ та оснащений системою THERMONORAN EDS. Відібраний зразок диспергували ізопропанолом і осаджували на Lacey Au- решітці [132].

2.5. Полум'яна атомно-абсорбційна спектроскопія (FAAS)

Атомно-абсорбційна спектроскопія була використана для визначення залишкової концентрації міді в розчині після проведення феритового процесу та подальшої фільтрації осаду [144].

Вимірювання були виконані з використанням FAAS 3300 від Perkin Elmer. Первинним джерелом світла служила мідна лампа з порожнистим катодом. Аналіт розпилювали за допомогою палаючої суміші ацетилен-повітря, температура якої сягала 3000° С. Калібрування FAAS проводилася з використанням стандартних розчинів Cu^{2+} перед вимірами. Було виконано кілька вимірювань для кожного аналіту, і середнє арифметичне значення було розраховане за такою формулою:

$$x = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

Також стандартне відхилення σ було розраховано за формулою:

$$x = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - x)^2$$

Де n - кількість вимірювань, x_i – значення для кожного вимірювання, x – середнє арифметичне значення.

Висока лужність розчинів неодноразово призводила до інкрустації полум'я солі NaSO_4 , яку потім необхідно було очистити, щоб досягти точних результатів.

2.6. Рентгенівська порошкова дифрактометрія (XRD)

Порошковий метод XRD в основному використовувався для ідентифікації мінеральних фаз в матеріалі зразка [132,133].

Рентгенівські промені (X-ray) являють собою електромагнітні хвилі з довжиною λ близько 1 нм. Довжина хвилі аналогічна відстаням між атомами кристалічної структури. Атоми в кристалічній структурі періодично розташовуються в просторовій решітці, вони повторюються на рівних відстанях d в певних напрямках. Кожен мінерал має свою структуру і свої атомні площини. Ці площини є дифракційною решіткою для електромагнітного випромінювання, зокрема рентгенівських променів.

Відповідно закону В.Л. Брегга [133] дифракцію рентгенівських променів розглядають як відбиття від наборів площин решітки. Аналіз Брегга розглядає рентгенівські промені відбиті площинами решітки, як видиме світло, що відображаються поверхнею дзеркала. Але на відміну від видимого світла високоенергетичні рентгенівські промені проникають глибоко всередину матеріалу, де вони відбиваються в паралельних площинах поспіль. Що стосується видимого світла, кут падіння рентгенівських променів дорівнює куту відбиття. Через те, що рентгенівські промені відбиваються на тисячах площин решітки, відбувається накладення відбитих рентгенівських променів. Рисунок (2.5) ілюструє, що рентгенівський промінь 2, який відбивається в більш глибоких площинах, має велику довжину шляху для переміщення, ніж рентгенівський промінь 1, який відбивається в більш високій площині [152].

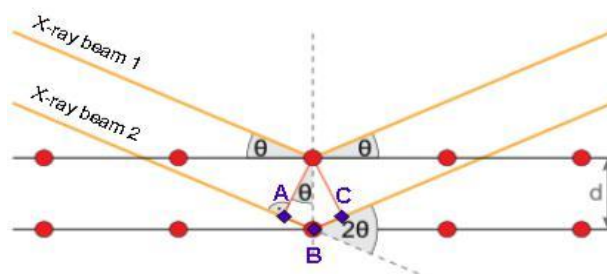


Рис. 2.5. Ілюстрація закону Брегга

Додаткова відстань другого променя рентгенівського випромінювання визначається як АВ до та ВС після появи відбиття. Конструктивна

інтерференція відбитих променів відбувається лише в тому випадку, якщо довжина шляху $\Delta = AB + BC$ - ціле число, кратне $n = 0, 1, 2, 3 \dots$ довжини хвилі λ , як показано у наступному рівнянні:

$$\Delta = n\lambda$$

В усіх інших випадках інтерференція є деструктивною. Таким чином, піки інтенсивності мають місце лише під певним кутом θ падаючих рентгенівських променів. Це описується відомим рівнянням Брегга:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

де: - d відстань між сусідніми площинами в кристалі;

θ - половина кута відхилення розсіяного променя від первинного;

n - порядок відбиття, в якому при заданих d , θ та λ може спостерігатись дифракційний максимум;

λ - довжина хвилі рентгенівського променя.

X-гау промінь який генерує дифрактометр опромінює зразок, і вимірює інтенсивність вихідного рентгенівського променя як функцію дифракційного кута 2θ і записує цю інформацію у вигляді дифракційної картини. Знаючи значення 2θ для максимумів інтенсивності, можна просто обчислити d - інтервал для відповідних площин решітки, що викликало конструктивну інтерференцію.

Важливим фактором, який сильно впливає на якість вимірювань, є флуоресценція. Вона відбувається, коли випромінювання в первинному промені вибиває електронні внутрішні оболонки всередині атому зразка, які навіть зараз виступають як вторинне джерело рентгенівських променів. В результаті флуоресценції малюнок дифракції показує високий рівень фону і, можливо, інтенсивність усіх променевих пучків зменшується, що робить фазову ідентифікацію на основі дифрактограми дуже складною.

Яскравим прикладом виникнення флуоресценції є використання джерела випромінювання $\text{CuK}\alpha$ на зразках, що містять залізо. Через те, що досліджувані

зразки містять багато заліза, коли це було можливо, вимірювання проводили з $\text{MoK}\alpha_1$ як кращим джерелом випромінювання, щоб уникнути флуоресценції.

Вимірювання дифракції рентгенівських променів проводилися з використанням двох різних дифрактометрів.

Переважає більшість аналізів було проведено за допомогою рентгенівського дифрактометра **STOE STADI P combi** (рис.2.6).



Рис. 2.6 X-ray Дифрактометр **STOE STADI P combi**.

Дифрактометр працює в трансмісії з використанням геометрії Дебая-Шеррера. Молибденовий анод є джерелом рентгенівського випромінювання. Під час вимірювань напруга прискорення для генерації рентгенівських променів була встановлена до 50 кВ, а струм розжарювання - 33 мА. Система обладнана монохроматором з германію [111], що піддається чистому випромінюванню $\text{MoK}\alpha_1$ з довжиною хвилі $\lambda = 0.70930 \text{ \AA}$ та лінійним детектором. Вимірювання проводилися за допомогою наступних параметрів (табл 2.7).

Таблиця 2.7

Параметри вимірювання

2 θ діапазон	Крок	Інтервал часу на крок	N діапазону:
[°]	[°]	[сек]	
2–70	0.02	10	змінний (1 – 8)

Підготовка зразка включала подрібнення матеріалу зразка в агатовій ступці для отримання тонкого порошку. Невелику кількість порошку висипали на фольгу для тримача зразків і приклеювали до фольги за допомогою ацетонового лаку. Потім тримач зразка встановлювали у пристрій.

Другий дифрактометр - (XRD) **Aeris Research edition, Malvern Panalytical** працює у відображенні, використовуючи геометрію Бреґґа-Брентано. Під час вимірювань напруга прискорення для генерації рентгенівських променів була встановлена до 40 кВ, а струм до 40 мА. Система оснащена германієвим [129] монохроматором, що дає чисте випромінювання $\text{CuK}\alpha_1$ з довжиною хвилі $\lambda = 1.5405980 \text{ \AA}$. Виміри проводилися з використанням наступних параметрів (табл.2.8):

Таблиця 2.8

Параметри вимірювання

2 θ діапазон	Крок	Інтервал часу на крок	Накопичення:
[°]	[°]	[сек]	
5–140	0.01	1000	1

Для мінімізації проблеми флуоресценції встановлено достатньо високе значення кроку, тому, час вимірювання було подовжено, незважаючи на досягнення значного поліпшення співвідношення фон-пік. Після вимірювань необроблені дані дифракційних шаблонів зберігаються у вигляді файлів dat для подальшого їх аналізу за допомогою програмного забезпечення Rayflex. Щоб досягти кращого порівняння, дифрактограми порошків, отримані з $\text{CuK}\alpha_1$, були повторно скореговані відповідно до шкали даних $\text{MoK}\alpha_1$ випромінювання. Референтні значення для Cu наведено в Додатку А, таблиця А.3.

Підготовка зразка включає подрібнення матеріалу зразка в агатовій ступці для отримання тонкого порошку. Для вимірювань потрібно близько 1 г порошку, який висипали у чашоподібний тримач для зразків дифрактометри.

Для досягнення хороших результатів вимірювання поверхня зразка порошку повинна бути гладкою.

2.7 Якісний фазовий аналіз

Всі дані отриманих дифракційних картин були проаналізовані за допомогою програмного забезпечення MATCH! від Crystal Impact, щоб ідентифікувати мінеральні фази в зразку матеріалу.

Ідентифікація невідомого мінералу заснована на порівнянні набору d - відстаней і інтенсивностей відображення невідомої фази з даними d - відстані та інтенсивності для відомого мінералу [112].

За допомогою MATCH!, вихідні дані дифракційних шаблонів були відредаговані, фон віднято, профілі встановлені і проведено визначення піків. Певні положення піків і інтенсивності порівнювалися з базою даних порошкових різницевих файлів (PDF), наданих Міжнародним центром дифракційних даних (ICDD) для ідентифікації мінеральної фази. Щоб забезпечити краще порівняння між зразками, був обраний набір даних літературних еталонних значень для ідентифікованих мінеральних фаз. Ці еталонні значення були використані на графіках рентгенограми, показаних в 4 розділі.

Розрахунок параметрів решітки

Отримані d -інтервали використовувались для обчислення константи решітки a на основі визначеного (311) положення піку феритових фаз. Параметр одиничної комірки обчислювався наступним рівнянням для кубічної кристалічної системи:

$$d_{hkl}^2 = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

Гранометричний аналіз

Дифракційний шаблон надає додаткову інформацію щодо розширення піку. Загалом, багато факторів, такі як інструментальна роздільна здатність, розмір кристалів, мікронапруження, неоднорідність і температура твердого

розчину, можуть сприяти спостережуваному профілю піку [113]. Вплив розміру кристалу полягає в тому, що чим менший кристал, тим ширший стає пік [114]. Зв'язок між розміром кристалу і відповідною шириною піку дифракції був описаний Шеррером у 1918 році і відомий як рівняння Шеррера [115].

$$B \ 2\theta = \frac{10}{L \cos\theta}$$

В даний час ширина піку B відповідає повній ширині при половинному максимальному значенні дифракційного піку. Використовуване значення для постійної Шеррера K залежить від форми кристалу та розподілу розмірів [113]. Постійну Шеррера $K=0.94$ було вибрано як відповідне значення, при якому кристали приблизно мають сферичну або кубічну симетрію.

2.8. Планування експерименту і обробка експериментальних даних

У статистичному пакеті STATGRAPHICS Centurion XVI Manugistics corp. в модулі Design of Experiments (DOE) проведено планування активного двофакторного експерименту (рис.2.7). Досліджено область експериментальних значень параметрів t , i pH для отримання фериту. Експеримент проведено за двофакторним центральним композиційним ротатабельним планом.

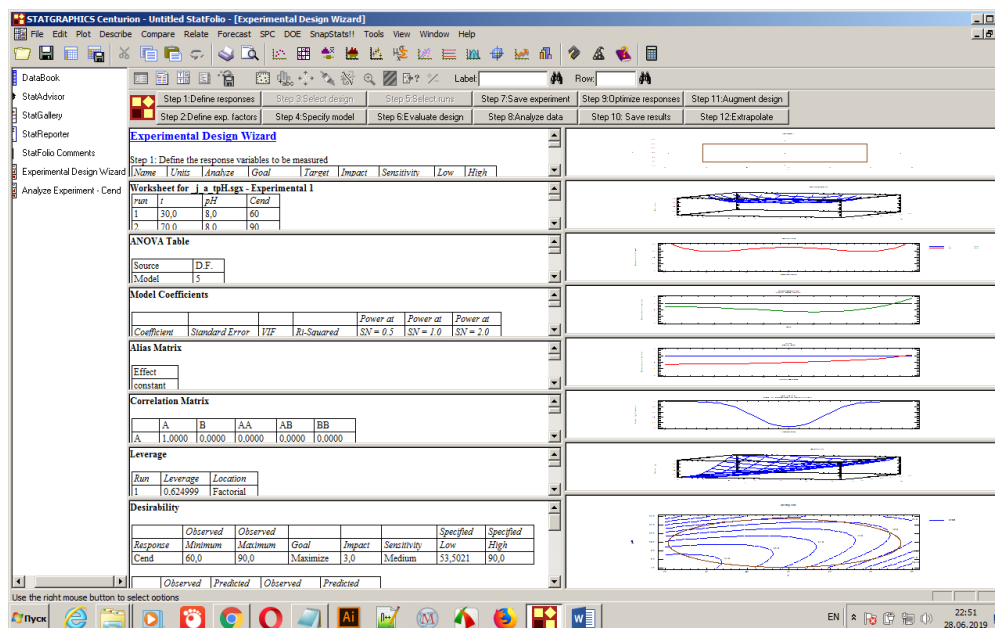


Рис.2.7. Робота модуля Design of Experiments (DOE) програми STATGRAPHICS Manugistics corp.

В дослідженні незалежні фактори позначено: t – температура та pH - розчину, відгук (залежний фактор) - ферит позначено Fe_3O_4 . Обрано ротатабельний факторний план « 2^2+1 зоряна точка», який генерується модулем статистичного пакету. Тип плану призначено – поверхня відгуку.

Верхній та нижній рівні факторів представлено у таблиці 2.9.

Таблиця 2.9.

Основні змінні фактори експерименту

Name	Units	Type	Role	Low	High
A:t		Continuous	Controllable	20,0	80,0
B:pH		Continuous	Controllable	7,5	12,0

Параметри плану експерименту представлено у таблиці 2.10

Таблиця 2.10

Параметри плану експерименту

Type of Factors	Design Type	Centerpoints Per Block	Centerpoint Placement	Design is Randomized	Number of Replicates
Process	Central composite design: $2^2 + star$	2	Last	No	0

План експерименту представлено у таблиці 2.11

Таблиця 2.11

Робочий план експерименту № 1

run	t	pH	Fe_3O_4
1	2	3	4
1	20,0	7,5	60
2	70,0	8,0	90
3	30,0	12,0	85

1	2	3	4
4	80,0	12,0	80
5	21,7157	10,0	60
6	78,2843	10,0	79
7	50,0	7,17157	60
8	50,0	12,8284	82
9	50,0	10,0	64
10	50,0	10,0	64

Аналіз кореляційної матриці показує, що ми маємо відмінно ортогональний дизайн із діагональною матрицею з 1 на діагоналі і 0 від діагоналі. У нашому випадку є дві пари стовпців з ненульовими кореляціями. Однак, оскільки жодна з них не перевищує 0.5, ми маємо можливість інтерпретувати результати без особливих труднощів (таблиця 2.12).

Графічне зображення плану експерименту із позначеними точками представлено на рис. 2.8.

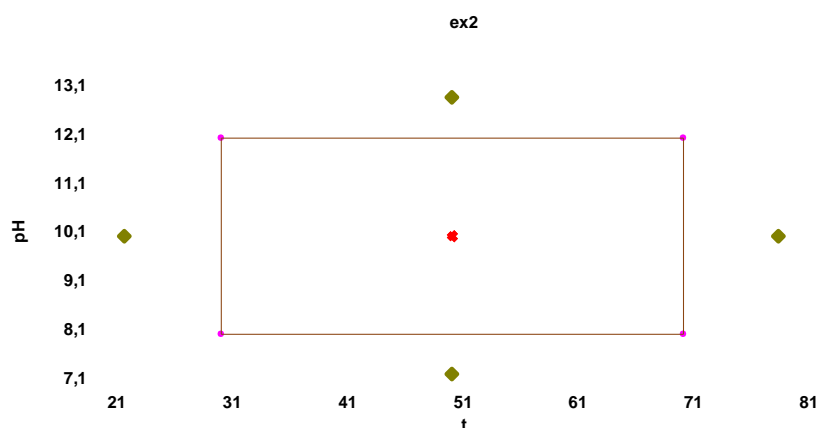


Рис. 2.8 Графічне зображення плану експерименту із позначеними точками вимірів

Таблиця 2.12

Correlation Matrix

	A	B	AA	AB	BB
A	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
B	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000
AA	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	-0,4286
AB	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000
BB	0,0000	0,0000	-0,4286	0,0000	1,0000

Аналіз експериментальних даних.

Проаналізуємо адекватність моделі другого порядку:

Дисперсійний аналіз (таблиця 2.15) показав, що статистичну значимість ефекту не мають квадратичні члени «P-val>0.05».

Таблиця 2.13

Analysis of Variance for Cend

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:t	336,313	1	336,313	7,58	0,0512
B:pH	265,802	1	265,802	5,99	0,0706
AA	108,642	1	108,642	2,45	0,1926
AB	306,25	1	306,25	6,91	0,0583
BB	144,644	1	144,644	3,26	0,1452
Total error	177,389	4	44,3473		
Total (corr.)	1264,4	9			

R-squared = 85,9705 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 68,4336 percent

Standard Error of Est. = 6,65938

Mean absolute error = 3,39998

Durbin-Watson statistic = 0,571673 (P=0,0020)

Lag 1 residual autocorrelation = 0,595153

Перевірку адекватності моделі другого порядку проводимо за допомогою карти Парето (рисунок 2.9). Квадратичні члени не перетинають лінію, яка представляє 95% довірчу ймовірність.

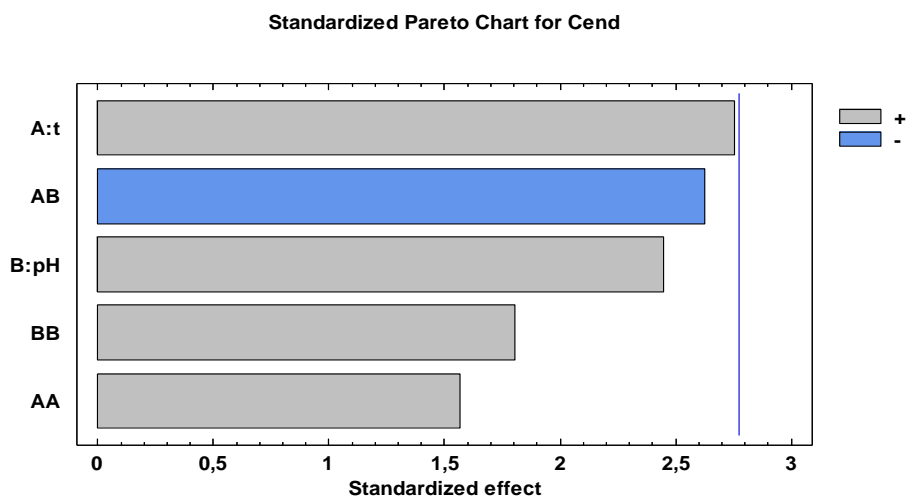


Рис.2.9. Карта Парето

На графіку головних ефектів представлено значення кожного фактору (рис.2.10)

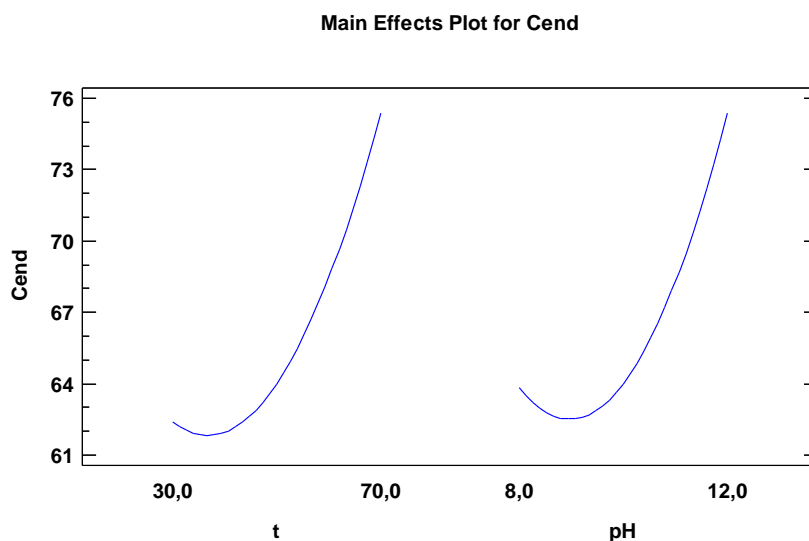


Рис. 2.10. Головні ефекти факторів t , pH

Графічне відображення результатів експерименту представлено на графіку поверхні відгуку (рис. 2.11) і контурному графіку (рис. 2.12).

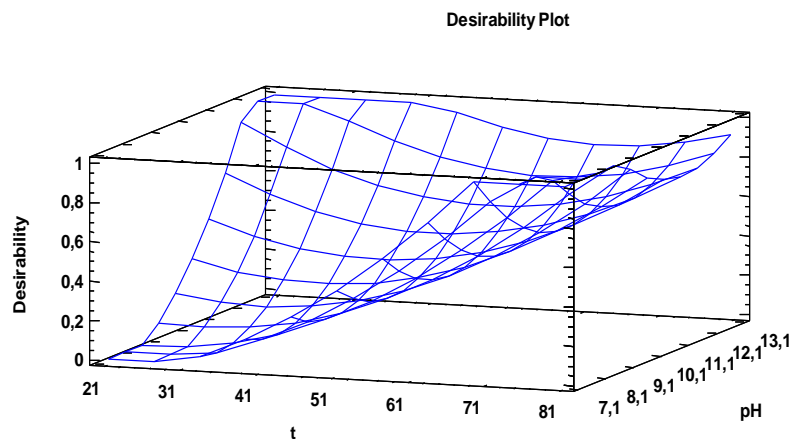


Рис.2.11 Поверхня відгуку Fe_3O_4

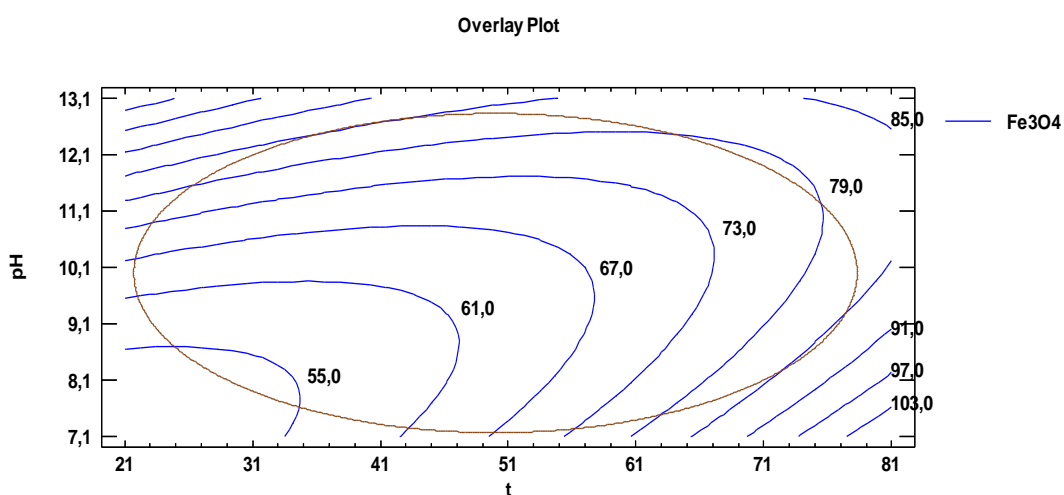


Рис.2.12 Контурний графік

Аналіз результатів експерименту представлено у таблиці 2.14. Представляє інтерес R-квадратична статистика, яка показує відсоток варіацій у відповіді, що було пояснено отриманою моделлю. Для *Cend* R-квадрат дорівнює 85,97%.

Таблиця 2.14

Step 8: Analyze the experimental results

Model	Fe ₃ O ₄
Transformation	none
Model d.f.	5
P-value	0,0744
Error d.f.	4
Std. error	6,65938
R-squared	85,97
Adj. R-squared	68,43

Розрахунки значення функції відгуку за отриманою моделлю для кожного експериментального результату в плані експерименту представлено у таблиці 2.15.

Таблиця 2.15

Desirability

	Observed	Observed				Specified	Specified
Response	Minimum	Maximum	Goal	Impact	Sensitivity	Low	High
Fe ₃ O ₄	60,0	90,0	Maximize	3,0	Medium	53,5021	90,0

Таблиця 2.16

Analyze

	Observed	Predicted	Observed	Predicted
Run	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄	Desirability	Desirability
1	60,0	53,5021	0,178034	0,0
2	90,0	83,9696	1,0	0,834775
3	85,0	82,5304	0,863006	0,795342
4	80,0	77,9979	0,726011	0,671157

5	60,0	64,5805	0,178034	0,303536
6	79,0	82,9194	0,698613	0,805999
7	60,0	67,0984	0,178034	0,372522
8	82,0	83,4016	0,780809	0,81921
9	64,0	64,0	0,28763	0,28763

Висновок. Досліджені залежності мають лінійний характер. Або – визначено оптимальну зону для подальшого дослідження за класичною схемою (вона позначена на контурному графіку) рис. 2.12.

Визначення залежності C_{end} (t,pH)

У статистичному пакеті STATGRAPHICS Centurion XVI Manugistics corp. в модулі DOE проведено планування активного двофакторного експерименту (рис. 2.13). Досліджено область експериментальних значень C_{end} , C_{st} , Time. Експеримент проведено за двофакторним центральним композиційним ротатбельним планом.

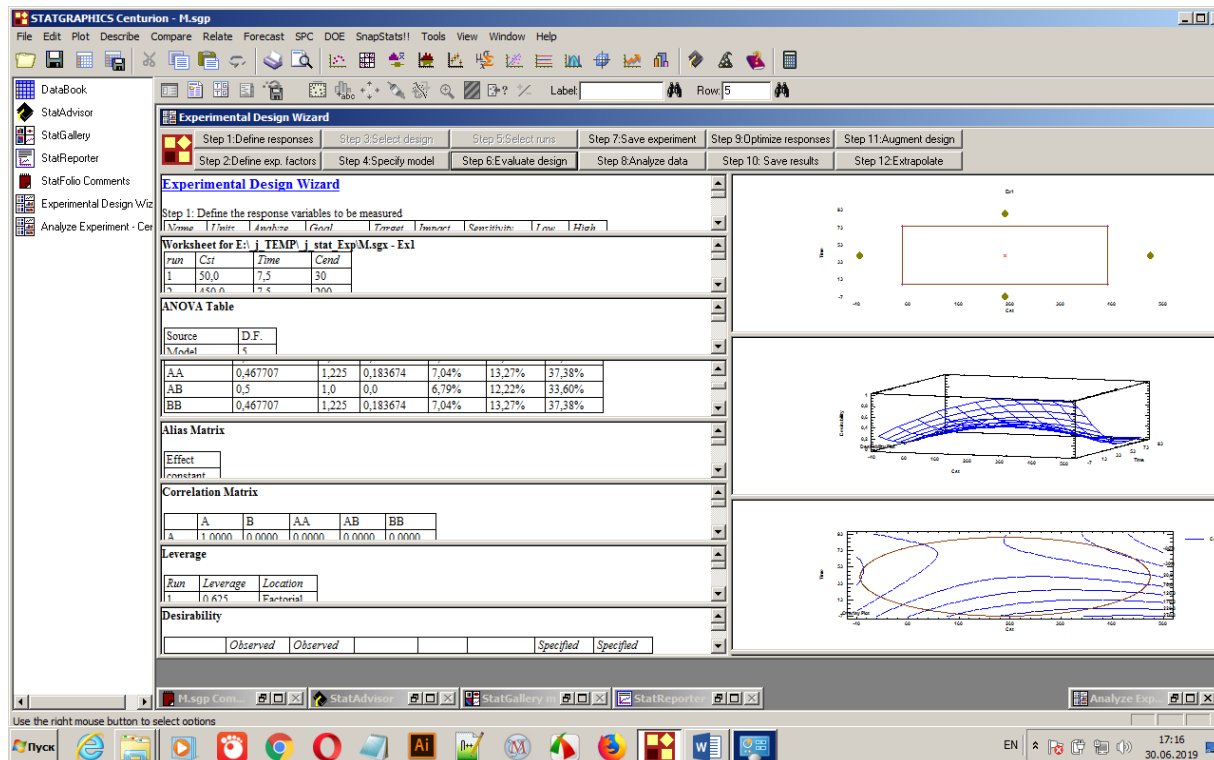


Рис. 2.13. Работа модуля Design of Experiments программы STATGRAPHICS Manugistics corp.

В дослідженні незалежні фактори позначено *Time* – час [діб] та *Cst* – концентрація міді у вихідній воді [мг/л], відгук (залежний фактор) позначено *Cend*. Обрано ротатабельний факторний план « 2^2+1 зоряна точка», який генерується модулем статистичного ракету. Тип плану призначено – поверхня відгуку.

Верхній та нижній рівні факторів представлено у таблиці 2.17.

Таблиця 2.17

Основні змінні фактори експерименту

<i>Name</i>	<i>Units</i>	<i>Type</i>	<i>Role</i>	<i>Low</i>	<i>High</i>	<i>Levels</i>
A:Cst		Continuous	Controllable	50,0	450,0	
B:Time		Continuous	Controllable	7,5	75,0	

Параметри плану експерименту представлено у таблиці 2.18.

Таблиця 2.18

Параметри плану експерименту

Type of	Design	Centerpoints	Centerpoint	Design is	Number of
Factors	Type	Per Block	Placement	Randomized	Replicates
Process	Central composite design: $2^2 + \text{star}$	2	Last	No	0

План експерименту представлено у таблиці 2.19.

Таблиця 2.19

Робочий план експерименту № 2

run	Cst	Time	Cend
1	50,0	7,5	30
2	450,0	7,5	200
3	50,0	75,0	0,5

4	450,0	75,0	1,2
5	-32,8427	41,25	0
6	532,843	41,25	1,7
7	250,0	-6,47971	249
8	250,0	88,9797	0,5
9	250,0	41,25	67
10	250,0	41,25	67

Графічне зображення плану експерименту із позначеними точками представлено на рисунку 2.14.

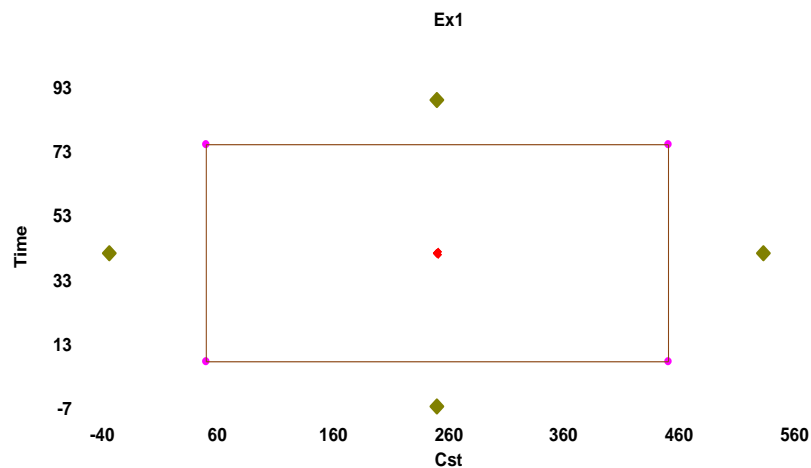


Рис. 2.14. Графічне зображення плану експерименту із позначеними точками вимірів

Аналіз кореляційної матриці показує, що ми маємо відмінно ортогональний дизайн із діагональною матрицею з 1 на діагоналі і 0 від діагоналі. У нашому випадку є 2 пари стовпців з ненульовими кореляціями. Однак, оскільки жодна з них не перевищує 0.5, ми маємо можливість інтерпретувати результати без особливих труднощів (таблиця 2.20).

Таблиця 2.20

Correlation Matrix

	A	B	AA	AB	BB
A	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
B	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000
AA	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	-0,4286
AB	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000
BB	0,0000	0,0000	-0,4286	0,0000	1,0000

Аналіз експериментальних даних.

Проаналізуємо адекватність моделі другого порядку:

Дисперсійний аналіз (таблиця 2.21) показав, що статистичну значимість ефекту не мають квадратичні члени «P-val>0.05».

Таблиця 2.21

Analysis of Variance for Cend

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Cst	3745,64	1	3745,64	2,73	0,1737
B:Time	42011,2	1	42011,2	30,65	0,0052
AA	5376,29	1	5376,29	3,92	0,1187
AB	7165,62	1	7165,62	5,23	0,0842
BB	3496,54	1	3496,54	2,55	0,1855
Total error	5483,15	4	1370,79		
Total (corr.)	73827,3	9			

R-squared = 92,573 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 83,2893 percent

Standard Error of Est. = 37,0241

Mean absolute error = 18,7183

Durbin-Watson statistic = 2,21305 (P=0,6379)

Lag 1 residual autocorrelation = -0,24427

Перевірку адекватності моделі другого порядку проводимо за допомогою карти Парето (рисунок 2.15). Квадратичні члени не перетинають лінію, яка представляє 95% довірчу ймовірність.

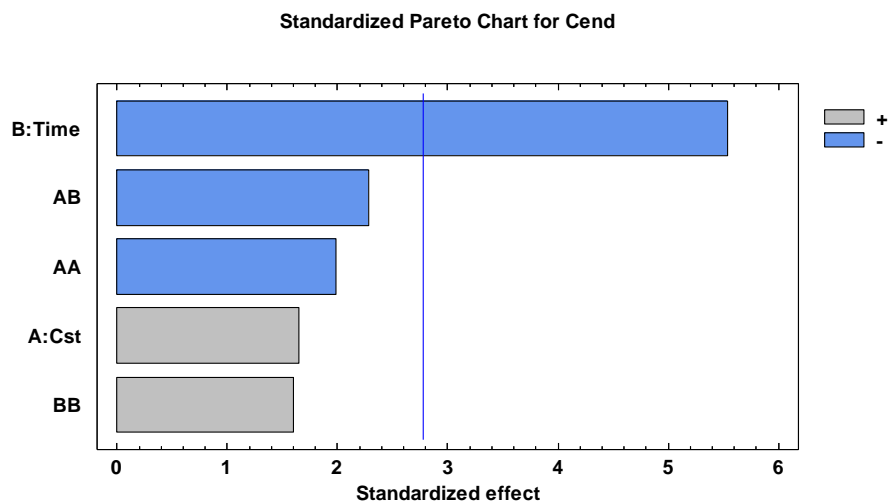


Рис.2.15 Карта Парето

На графіку головних ефектів представлено значення кожного фактору (рис.2.16)

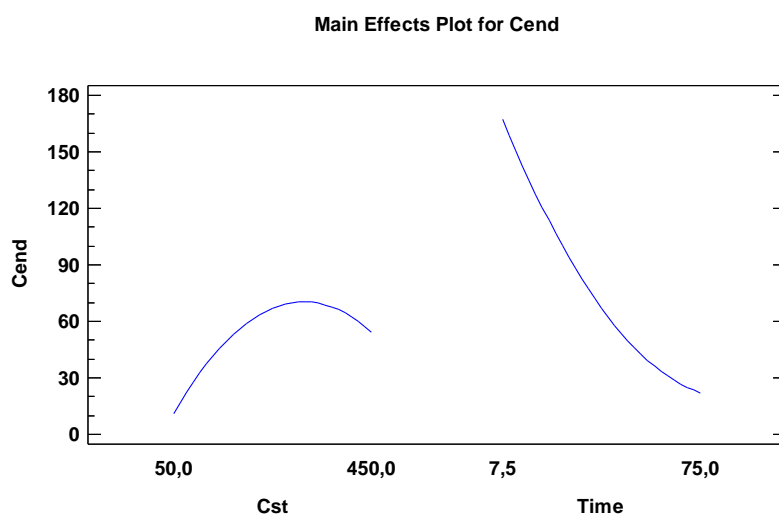


Рис. 2. 16 Головні ефекти факторів Cst, Time

Оцінка ефекту взаємодії між факторами - статистики variance inflation factor (V.I.F.), яка дорівнює 1-1,25 – показує, що змішані ефекти відсутні (таблиці 2.22).

Таблиця 2.22

Estimated effects for Cend

Effect	Estimate	Std. Error	V.I.F.
average	67,0	26,18	
A:Cst	43,2761	26,18	1,0
B:Time	-144,933	26,18	1,0
AA	-68,5875	34,6329	1,225
AB	-84,65	37,0241	1,0
BB	55,3125	34,6329	1,225

Standard errors are based on total error with 4 d.f.

Аналіз результатів експерименту представлено у таблиці 2.23. Представляє інтерес R-квадратична статистика, яка показує відсоток варіацій у відповіді, що було пояснено отриманою моделлю. Для Cend R-квадрат дорівнює 92,57%.

Таблиця 2.23

Step 8: Analyze the experimental results

Model	Cend
Transformation	none
Model d.f.	5
P-value	0,0224
Error d.f.	4
Std. error	37,0241
R-squared	92,57
Adj. R-squared	83,29

Розрахунки значення функції відгуку за отриманою моделлю для кожного експериментального результату в плані експерименту представлено у таблиці 2.24.

Таблиця 2.24

Desirability

	Observed	Observed				Specified	Specified
Response	Minimum	Maximum	Goal	Impact	Sensitivity	Low	High
Cend	0,0	249,0	Maximize	3,0	Medium	-32,791	249,0

Таблиця 2.25

Analyze

	Observed	Predicted	Observed	Predicted
Run	Cend	Cend	Desirability	Desirability
1	30,0	68,866	0,222828	0,360753
2	200,0	196,792	0,826112	0,814728
3	0,5	8,58296	0,118141	0,146825
4	1,2	-32,791	0,120625	0,0
5	0,0	-32,1883	0,116366	0,00213876
6	1,7	29,0132	0,122399	0,219326
7	249,0	224,796	1,0	0,914105
8	0,5	19,8294	0,118141	0,186735
9	67,0	67,0	0,354131	0,354131
10	67,0	67,0	0,354131	0,354131

Графічне відображення результатів експерименту представлено на графіку поверхні відгуку (рисунок 2.17) і контурному графіку (рисунок.2.18).

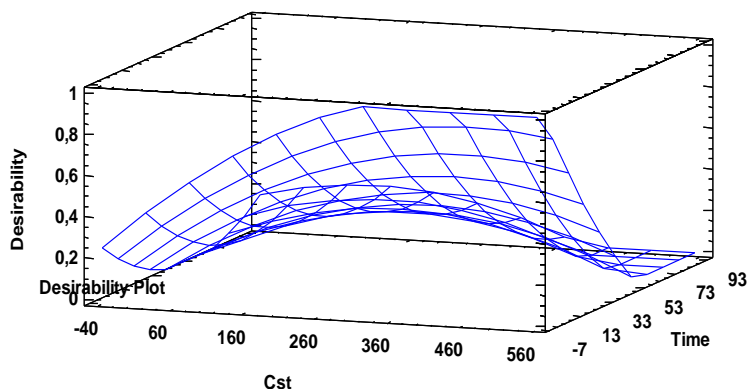


Рис.2.17. Поверхня відгуку

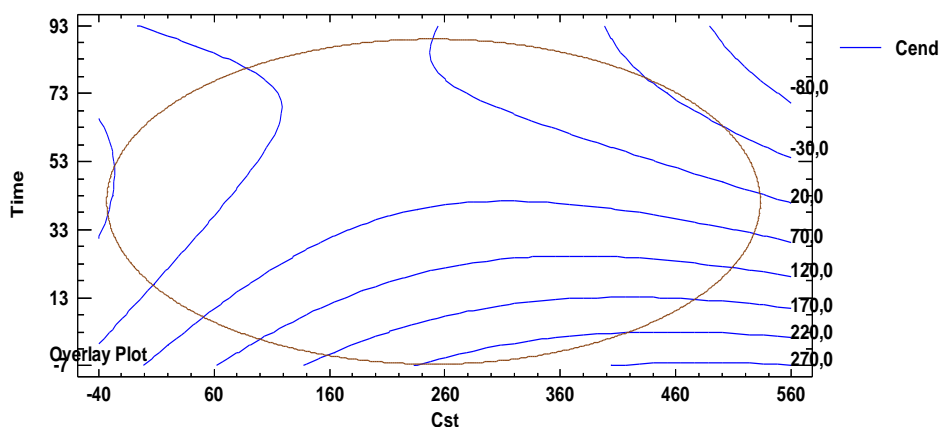


Рис.2. 18 Контурний графік

2.9 Висновки до розділу 2

1. Визначено і сформульовано умови, які становлять загальну постановку завдання перед проведенням експериментальних досліджень.

2. Вибрано найдостовірніші та найбільш придатні для застосування методики визначення міді та заліза. Зокрема для визначення концентрації міді вибрано метод спектрофотометрії та полум'яної атомно-абсорбційної

спектроскопії, дослідження фізичних та фізико-хімічних властивостей осадів, отриманих в процесі феритизації проводити методами рентгенофазового аналізу, електронної мікроскопії, інфрачервоної спектроскопії.

3. Створено експериментальні установки для вивчення процесу очистки стічної води від сполук міді і підібрані вимірювальні прилади та обладнання.

4. Планування експерименту дозволило встановити мінімальну кількість спостережень для фіксованої величини рН розчину, значення якої має бути в межах 1.0-3.5 для цементації та не менше 7.5 і не більше 12 для феритизації.

5. Приведено методику обробки експериментальних даних, яка дозволила визначити діапазон зміни рН вихідного розчину для забезпечення найефективнішого вилучення іонів міді цементацією та феритизацією.

РОЗДІЛ 3

ОЧИСТКА СТИЧНИХ ВОД, ЩО МІСТЯТЬ СПОЛУКИ МІДІ, ЦЕМЕНТАЦІЄЮ ТА ФЕРИТИЗАЦІЄЮ

3.1. Вибір і обґрунтування математичної моделі відновлення міді на сталевих частинках

В основі технологічних процесів очистки мідьвміщуючих стічних вод лежить відновлення міді і розчинення заліза, тобто процеси розчинення і кристалізації з переходом від однофазної до двофазної системи, поведінка якої в хімічному реакторі може бути описана рівнянням дифузії, що відповідає другому закону Фіка [55].

Для випадку дифузії в процесі розчинення часток приймаємо поведінку розчину як при розчиненні, так і при кристалізації подібними.

В дослідженому середовищі ефективність процесу визначається коефіцієнтом молекулярної дифузії (Dm)

$$\frac{\partial c}{\partial t} + Wx_1 \frac{\partial c}{\partial x_1} + Wx_2 \frac{\partial c}{\partial x_2} + \frac{\partial c}{\partial x_3} = Dm \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial x_3^2} \right), \quad (3.1)$$

а для випадку, коли розчин постійно перемішується, запишемо рівняння із заміною молекулярної дифузії на турбулентну (Dt)

$$\frac{\partial c}{\partial t} + Wx_1 \frac{\partial c}{\partial x_1} + Wx_2 \frac{\partial c}{\partial x_2} + \frac{\partial c}{\partial x_3} = Dt \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial x_3^2} \right). \quad (3.2)$$

У співвідношеннях (3.1) і (3.2) прийнято наступні позначення:

$\frac{\partial c}{\partial t}$, $\frac{\partial c}{\partial x_i}$ - градієнти концентрацій по часу і всім координат;

$Wx_{1,2,3}$ - швидкість в точці в даний момент часу, по напрямленням.

Прийняв $\frac{\partial c}{\partial x_1} = \frac{\partial c}{\partial x_2} = \frac{\partial c}{\partial x_3}$, що практично завжди має місце в реакторах

періодичної дії, рівняння (3.1) і (3.2) запишемо:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + W \frac{\partial c}{\partial x} = Dm \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (3.3)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + W \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (3.4)$$

які описують зміну концентрації речовин в часі за рахунок дифузії.

В теперішній час відсутня теорія, яка пояснює механізм переносу речовин через поверхню що обмежує фази з урахуванням взаємодії, пов'язаної з турбулентною і молекулярною дифузією, характерною для процесів розчинення твердих речовин, з урахуванням рухливих границь розділу фаз. В [55] наведено різні моделі масопередачі в багатокомпонентній системі:

- 1 – модель пограничного дифузного шару;
- 2 – двоплівкова модель масопередачі;
- 3 – модель масопередачі з урахуванням процесу адсорбції;
- 4 – модель масопередачі з урахуванням проникнення і оновлення поверхні;
- 5 – модель процесу масопередачі, яка основана на поміжфазній турбулентності.

В усіх розглянутих моделях рухому силу процесу виражено через градієнт концентрацій і коефіцієнт масопередачі. Опосередковано ці поняття можуть бути замінені на: умовні одиниці переносу або теоретичні тарілки контакту; теоретичну висоту контакту або висоту одиниці переносу, для коефіцієнту масопередачі.

Найбільше розповсюдження отримала двоплівкова модель масопередачі, яка розроблена Льюїсом та Уїтменом. Така модель використовує пропозиції теорії розчинення твердого тіла, яку запропонував Нернст.

Основні положення теорії Нернста наступні:

- 1 – На межі розділу фаз з боку кожної фази утворюється межовий шар – плівка, який створює спротив речовині при переході від однієї фази в іншу.
- 2 – В шарі між двома плівками, створюються умови рівноваги, що відповідають стаціонарному процесу масопередачі;

3 – Дифузійний потік речовини в межах фази пропорційний різниці концентрацій;

4 – Процеси масопередачі в межах кожної фази розглядаються самостійно. Рухома сила процесу визначається як середнє значення в узагальненому кінетичному рівнянні незалежно від того, отримано воно для одно – або багатофазного потоку.

$$Nu_D = A Re^{x_1} * Pr_D^{x_2}, \quad (3.5)$$

де: $Nu_D = \frac{D_A \mathcal{E}}{D}$; $Re = \frac{VL}{\nu}$; $Pr_D = \frac{\nu}{D}$ - критерії Нусельта (дифузійний),

Рейнольдса і Прандтля;

D , \mathcal{E} - коефіцієнти молекулярної і турбулентної дифузії;

V - швидкість руху розчину;

L - лінійний масштаб;

ν - кінематична в'язкість;

A , x_1 , x_2 - постійні коефіцієнти.

Співвідношення (3.5) отримано виходячи з аналізу розмірностей на підставі Π -теореми.

Інший, напівемпіричний підхід до вирішення процесу масопередачі в моделі межового шару здійснюється введенням поняття дифузійного межового шару, товщина якого δ передбачається порядку

$$\delta \approx D^{1/6} \nu^{1/6} \sqrt{\frac{L}{V}}. \quad (3.6)$$

Співвідношення (3.6) показує, що для кожних розчинених при певних умовах сполук існує свій межовий шар. Модель дозволяє враховувати, що при наближенні до вільної поверхні і зменшенні межового шару коефіцієнт турбулентної дифузії може бути замінений коефіцієнтом молекулярної дифузії. Коефіцієнт турбулентної дифузії пропорційний коефіцієнту відстані від вільної поверхні. Ця модель добре описує процеси, які проходять в зоні малої турбулізації потоку або в нерухомому середовищі.

Найбільш повно описує процес масопередачі – модифікована модель проникнення і оновлення поверхні. В цій моделі межові плівки відсутні, а поверхня постійно оновлюється свіжою рідиною. Масопередача здійснюється за рахунок турбулентної і молекулярної дифузії, а в якості параметру, що визначається, приймаємо їх сумарні величини. Коефіцієнт масопередачі приймається пропорційним коефіцієнту ефективності дифузії в ступені $\frac{1}{2}$. Найбільш узагальнена модель, яка враховує міжфазну турбулентність введенням додаткової функції розподілення в співвідношенні (3.5) дозволить розв'язувати задачі для двофазних потоків:

$$Nu_D = ARe^{x_1} \cdot Pr_D^{x_2} (1 + f) \quad (3.7)$$

Рівняння (3.7) переходить в рівняння (3.5), (плівкова теорія) при $f = 0$, тобто в рівняння, характерне для однофазного потоку.

В процесі розрахунку параметрів рівняння (3.7) використовується фізична модель турбулентності Прандтля з урахуванням дотичної напруги тертя. Вживання запропонованої моделі дозволяє розв'язувати задачі роботи реакторів з урахуванням фізичного моделювання.

Для математичного моделювання процесів масопередачі в реакторі при використанні двоплівкової моделі масопередачі приймається, що на поверхні залізної частинки утворюється плівка з ламінарним рухом води і турбулентним режимом руху в загальному об'ємі. Перенесення речовини за межі ламінарної плівки відбувається за рахунок турбулентної дифузії, яка значно перевершує молекулярну.

Вираз (3.7) може бути уточненим підстановкою значення функції, яка характеризує перемішування за рахунок крупномасштабних швидкісних характеристик. Так, наприклад, в [55] для випадку використання механічного перемішування, таким параметром може бути прийнято nt - частота обертів на час. Тоді вираз (3.7) перепишемо у вигляді:

$$Nu_D = ARe^{x_1} \cdot Pr_D^{x_2} (nt)^{x_3} \quad (3.8)$$

В рівнянні (3.8) права частина виражає розподіл поля швидкості по спектру.

Можливий реактор для відновлення міді при розчиненні залізних часток перемішуванням потоком води або повітря, останній член виразу (3.8) змінюється на $\frac{Vt}{H}$, V - швидкість руху води, t - час перемішування, H - висота шару води в реакторі.

З урахуванням сказаного рівняння (3.8) приймає вигляд:

$$Nu_D = ARe^{x_1} \cdot Pr_D^{x_2} \left(\frac{Vt}{H} \right)^{x_3} \quad (3.9)$$

Останнє рівняння може бути використано при моделюванні реакторів.

Перенесення результатів досліджень, отриманих на моделях в умови які протікають на натурних установках, відбувається при виконанні певних умов, підтверджених законом моделювання. В основі цих законів лежать умови механічної подібності з однаковими співвідношеннями геометричних розмірів, кінематичних характеристик і фізичних констант [94]. Подібність систем визначається умовами механічної подібності:

$$\frac{L_H}{L_M} = a_H; \quad \frac{F_H}{F_M} = a_H^2; \quad \frac{W_H}{W_M} = a_H^3,$$

де L_H , F_H , W_H - лінійний розмір, площа та об'єм в натурі відповідно;

L_M , F_M , W_M - лінійний розмір, площа та об'єм на моделі відповідно;

a - масштабний коефіцієнт.

Кінетична подібність передбачає, що в режимі сталого руху повинні дотримуватися наступні умови:

$$\frac{V_H}{V_M} = a_v; \quad \frac{t_H}{t_M} = a_t; \quad \frac{\bar{a}_H}{a_M} = a\bar{a},$$

де V_H , V_M - швидкість на натурі і на моделі;

t_H , t_M - час на натурі і на моделі;

\bar{a}_H, \bar{a}_M - прискорення на натурі і на моделі;

$a_v, a_l, a\bar{a}$ - відповідні масштабні множники.

Умови моделювання гідравлічних явищ вимагають дотримання подібностей сил тиску, тяжіння, поверхневого натягнення і спротиву. Дотримання цих умов в реальних умовах неможливо. Тоді вибирають найважливіші умови процесу і для них розглядають превалюючий вплив, зневажаючи іншими.

Наприклад, для потоків рідини визначальними критеріями є критерії Рейнольдса $Re = \frac{VL}{\nu}$ і Фруда $Fr = \frac{V^2}{gL}$,

де ν - кінематична в'язкість; g - прискорення сили гравітації.

Для явищ, що протікають з переважною силою тяжіння, використовують критерій Фруда дотримуючись умов:

$$\frac{FV_M}{F_M} = \left(\frac{V^2}{gL} \right)_H \cdot \left(\frac{V^2}{gL} \right)_M = \frac{a_v}{a_g a_L},$$

$$\text{або } Fr = \frac{V}{gL} = idem,$$

а для явища, що протікає, в основному, з переважанням законів інерції – критерій Рейнольдса.

$$\frac{Re_H}{Re_M} = i \frac{a_H a_L}{a_v};$$

$$\text{або } Re = \frac{VL}{\nu} = idem.$$

Сумісне використання цих критеріїв неможливо. В даному випадку при використанні процесу очистки мідьвміщуючих стічних вод перенесення результатів, отриманих на моделі в натуру при розрахунку реальних розчинів може бути виконано на підставі обраної моделі з використанням

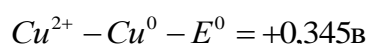
співвідношення (3.9), яке повинно відповідати наступній умові: $Nu_d = idem$, тобто подібність Re , Pr , $\frac{Vt}{H}$ - всіх критеріїв, що входять у вираз.

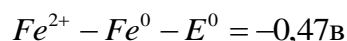
Для моделювання процесу масообміну на підставі співвідношення (3.9) необхідно користуючись експериментальними даними визначити показники ступенів (x_1, x_2, x_3) . Для вивчення процесу масопередачі – очистки мідьвміщуючих стічних вод цементациєю міді на сталевих частинках, нами запропоновано використовувати модель «чорного ящика», в якому при заданих вхідних параметрах визначаємо параметри системи на виході. Величини їх взаємодії в межах системи не вивчаємо. Запропонована модель передбачає зміну вмісту міді в розчині і кількість виділеної міді в залежності від узагальнених параметрів часу і коефіцієнту, який характеризує швидкість хімічної реакції. Вплив факторів – температури, рН, якісного складу розчину оцінюється опосередковано через прийняті константи.

3.2. Теоретичне обґрунтування процесу очистки розчинів, що містять мідь, цементациєю і феритизацією

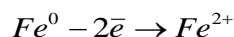
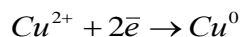
3.2.1. Фізико-хімічні основи очистки розчинів від міді цементациєю і феритизацією

При високих концентраціях міді (II) в розчині – більше 50 г/дм³, що характерно для процесів, пов'язаних з виробництвом друкованих плат, очистка розчину може бути проведена шляхом відновлення міді за допомогою заліза [1,2,108]. В якості останнього може бути використано як залізну стружку [109], так і менші частинки заліза – залізний порошок з крупністю часток порядку 0,5-0,7 мм. Відновлення міді відбувається за рахунок різниці в значеннях окислювально –відновних потенціалів:





Утворення міді і розчинення частинок заліза відбувається за наступним механізмом:



Процес протікає в обмеженому об'ємі реактора в кислому середовищі при перемішуванні. Для двох речовин, що можуть бути цікавими, мідь і залізо (А і В), які знаходяться в реакторі, утворення твердої фази можна виразити, як



k – коефіцієнт молярного співвідношення. Враховуючи, що ефективність проведення процесу відновлення міді складає в долях від одиниці, а залізо розчиняється повністю, ефект очистки розчину по міді складає 98-99%. В результаті виконаної операції проведено кристалізацію міді в об'ємі розчину в реакторі з утворенням міді і концентрованих розчинів солей, що містять Fe (II) і Cu (II).

Залишкова концентрація міді в розчині складає 500-750 мг/л, що значно перевищує допустиму ГДК для скидання у водойми рибо господарчого призначення або використання в зворотному циклі підприємства.

Наступний етап очистки розчину від іонів міді полягає в сумісному вилученні міді і заліза з утворенням твердої фази – феритів. Отримані ферити знаходять в сучасній техніці все більше використання. Одна з основних переваг феритів – володіння феромагнітними властивостями, що дозволяє відділити їх від інших, немагнітних речовин, магнітним полем. До феритів належать поєднання заліза, що відповідають загальній формулі $MeFe_2O_4$ (Me – іон двовалентного) металу.

Здібність металів до утворення феритів знаходиться в ряду $Cd < Zn < Co < Ni < Cu$ [19, 103, 148]. Максимальну активність по утворенню

феритів проявляє мідь, яка володіє властивостями каталізатора в процесах феритизації [26].

Утворення твердої фази із розчину, що містить іони міді і заліза, в загальному вигляді може бути описано виразом:



де A_1^0 , A_2^0 - тверді речовини,

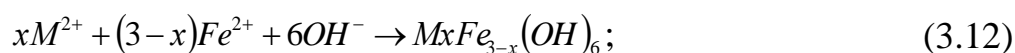
z_1 , z_2 - заряди іонів A_1 і A_2 .

В якості продуктів реакції виступає ряд сполук заліза і міді. Тільки для заліза відзначимо α -, β -, γ - $FeOOH$, Fe_2O_3 ; Fe_3O_4 . До цих основних сполук заліза слід додати ряд сполук міді, включно з $CuOFe_2O_3$. В даній роботі всі ці сполуки позначимо через M – продукт реакції, для спрощення задачі.

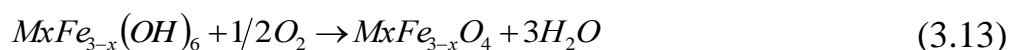
Утворення феритів при обробці розчину, що містить залізо (II), залежить від рН, температури і кількості кисню [63 , 104, 105, 109]. В деяких випадках, як показали наші дослідження, отримання оксидів заліза і феритів може бути і без продувки повітрям при наявності в розчині іонів міді.

Відповідно [19] отримання феритів міді відбувається в дві стадії:

* на першому етапі відбувається утворення гідроксидів:

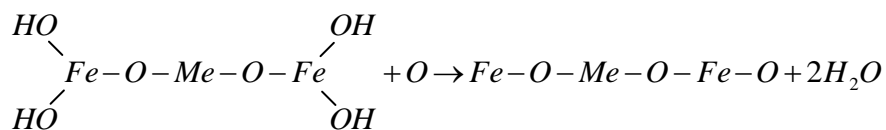
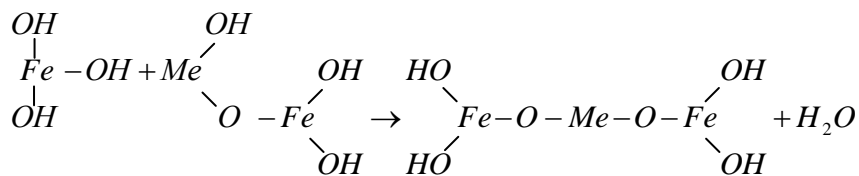
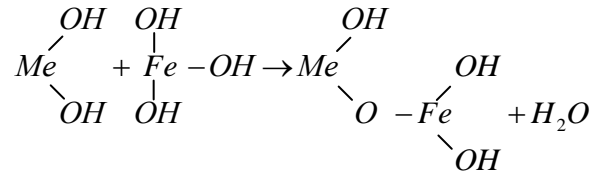


* на другому - окислення гідроксидів до оксидів:



При утворенні твердої фази зв'язок між температурою (в діапазоні 20 – 80 °С), концентрацією заліза (0,1 - 5 г/л) і рН (7,5 - 12,5) проявляється в тому, що при збільшенні вмісту заліза зменшується область рН, в якій відбувається феритизація, а збільшення температури приводить до розширення

цієї області. Структурні формули утворення феритів металів відповідно [19] можна представити:



Присутність іонів міді в розчині приводить до ефективного їх вилучення в процесі феритизації. Приведені відомості показують, що метод очистки мідьвміщуючих стічних вод, який розглядається, може бути розглянутий як на першому етапі – відновлення міді і розчинення залізних частинок, так і на другому етапі – отримання твердих продуктів (феритів) в процесі феритизації – тобто можуть бути розглянуті як процеси кристалізації з утворенням дисперсної фази. Утворення твердої фази в гетерогенних процесах, які протікають в багатокомпонентних розчинах містить в собі одночасно ряд взаємодій, які приводять до різного роду змін в розчині.

В процесі утворення фериту міді розчин проходить ряд змін з утворенням проміжних фаз гідроксидів і оксидів металів з повільним переходом аморфних форм в кристалічні. Процес утворення твердої фази відбувається в реакторі,

який має обмежений об'єм. Концентрація розчину в кожній точці, починаючи з моменту $t = 0$ залишається постійною за рахунок інтенсивного перемішування. Зміна температури розчину з часом і в окремих точках об'єму реактору відсутня. Агрегація частинок і утворення місцевих пересувань в розчині відсутня. В реакторі протікає гомогенна реакція в об'ємі, яка починається при $t = 0$. У випадку перенасичення розчину на першому етапі очистки відбувається перенасичення розчину по міді, її відновлення, збільшення часток міді в розмірах з переходом від іонних асоціатів до центрів зародження кристалізації частинок дисперсної фази, їх зростання, утворення та кристалізація отриманих структур. Процес залежить від ступеню перенасичення розчину, який виражено через іонну силу (I):

$$I = 1/2 \sum_{i=1}^n Zi^2C, \quad (3.14)$$

де Zi^2 - заряд іона; C - його концентрація.

Для дворядних іонів міді і заліза рівняння (3.14) приймає вигляд:

$$I = 2(C_{Cu} + C_{Fe}). \quad (3.15)$$

Співвідношення (3.15) не враховує інших іонів в розчині, тому що їх фонові концентрації практично приводять до однакових ефектів і майже не впливають на утворення часток міді. Швидкість процесу виразимо через константу швидкості – K , яка визначається рівнянням Бренстеда-Бьєрума:

$$\lg K = \lg K_0 + \lg \left(\frac{f_1 f_2}{f_m} \right), \quad (3.16)$$

K_0 - константа швидкості реакції у випадку безкінечно розбавленого розчину, коли коефіцієнти активності $f_1 = f_2 = f_m = f$.

Величину коефіцієнта активності іона знаходимо з рівняння Дебая-Хюкеля, через іонну силу розчину:

$$\lg f = -0,509 z^2 I^{0,5} / (1 + I^{0,5}). \quad (3.17)$$

3.2.2. Математична модель процесу очистки розчинів, що містять мідь.

Для побудови математичної моделі процесу прийнято ряд положень, які дозволяють розробити математичну модель очистки води від міді уведенням в модель наступних спрощень і припущень.

1. Зміна іонного складу води при її очистці від міді не враховується по іншим іонам. Зміна, які відбуваються з іонним складом води, не впливає на очистку води від міді.

2. Вода, що надходить в реактор, очищена від завислих і колоїдних домішок. У воді відсутні центри кристалізації, які змінюють швидкість процесу.

3. Швидкість процесу кристалізації однакова в усьому об'ємі реактора. Місцеві перенасичення не впливають на швидкість кристалізації.

4. Швидкість процесу утворення нової фази в загальному вигляді залежить від різних параметрів розчину (температури, рН, концентрації солей, іонної сили розчину). Вплив цих факторів враховується константою швидкості.

5. В процесі цементації розчинення сталевих частинок відбувається повністю, а отримані частинки міді залишаються в реакторі до завершення процесу, тобто реактор приймається періодичної дії.

Зміну концентрації міді в розчині представимо наступною схемою:

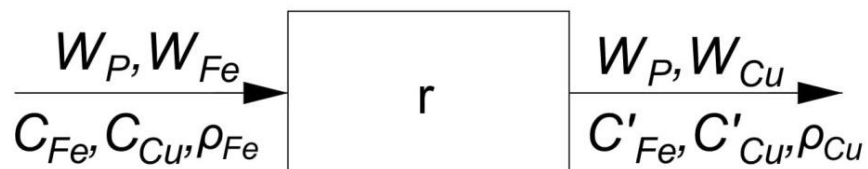


Рис.3.1.Баланс міді і заліза в розчині

W_p, W_{Fe}, W_{Cu} - об'єми розчину, заліза і міді відповідно; $C_{Fe}, C_{Cu}, C'_{Fe}, C'_{Cu}$ - концентрація заліза і міді в розчині до і після реакції; ρ_{Fe}, ρ_{Cu} - маса одиниці об'єму заліза і міді.

Рівняння матеріального балансу для даної схеми виразимо, як:

$$W_p(C_{Fe} + C_{Cu}) + W_{Fe} \cdot \rho_{Fe} = W_p(C'_{Fe} + C'_{Cu}) + W_{Cu} \cdot \rho_{Cu} + W_p r, \quad (3.18)$$

r - швидкість хімічної реакції.

Швидкість зміни концентрації міді в розчині в загальному вигляді запишемо рівнянням:

$$\frac{\partial C_{Cu}}{\partial t} = V_x \frac{\partial C_{Cu}}{\partial x} - V_y \frac{\partial C_{Cu}}{\partial y} - V_z \frac{\partial C_{Cu}}{\partial z} + D \left(\frac{\partial^2 C_{Cu}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_{Cu}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_{Cu}}{\partial z^2} \right) - r. \quad (3.19)$$

Приймаємо розподіл концентрацій по ширині потоку однаковим, тоді рівняння (3.19) приймає вигляд:

$$\frac{\partial C_{Cu}}{\partial t} = -V_x \frac{\partial C_{Cu}}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C_{Cu}}{\partial x^2} - r. \quad (3.20)$$

В процесі розчинення залізних частинок, в якості визначального процесу служить молекулярна дифузія, а не турбулентна. Підтвердження цього положення отримано експериментально.

Отже:

$$D \frac{\partial^2 C_{Cu}}{\partial x^2} \ll V_x \frac{\partial C_{Cu}}{\partial x}. \quad (3.21)$$

Тому рівняння 3.20 приймає вигляд:

$$\frac{\partial C_{Cu}}{\partial t} = -V \frac{\partial C_{Cu}}{\partial x} - r. \quad (3.22)$$

Член рівняння лівої частини виражає зміну концентрації міді в розчині у часі. Перший член рівняння у правій частині – зміна концентрації міді в розчині за рахунок конвективного переносу, а другий член рівняння у правій частині

відображає швидкість хімічних реакцій в об'ємі розчину. Для випадку непроточного реактору без перемішування зміна концентрації міді в розчині за рахунок її відновлення на залізних частинках в оптимальних умовах ($t^o C, pH$) може бути спрощена $\left(V \frac{\partial C_{Cu}}{\partial x} = 0 \right)$,

$$\frac{\partial C_{Cu}}{\partial t} = -r. \quad (3.23)$$

Швидкість хімічної реакції утворення міді за рахунок відновлення на залізних частинках приймаємо як гомогенну хімічну реакцію, яку в загальному вигляді запишемо:

$$r = K_0 C^n, \quad (3.24)$$

K_0 - константа швидкості хімічної реакції.

Порядок реакції визначено графічним методом на підставі проведених експериментів. Результати обробки даних - $n = 1$.

Рівняння (3.13) – зміну концентрації міді в статичних умовах виразимо рівнянням:

$$\frac{\partial C_{Cu}}{\partial t} = -K_0 C_{Cu}. \quad (3.25)$$

Інтегрування якого при початкових умовах: $t = 0, C_{Cu} = C_{oCu}^o$; $t = \infty, C_{Cu} = 0$, має вигляд:

$$\frac{C_{Cu}}{C_{oCu}^o} = e^{-kt}. \quad (3.26)$$

Перепишемо рівняння (3.22) з урахуванням (3.24) і отримаємо:

$$\frac{\partial C_{Cu}}{\partial t} = -V \frac{\partial C_{Cu}}{\partial x} - K_0 C_{Cu}. \quad (3.27)$$

Граничні умови для розв'язання рівняння (3.17): $t = 0, x > 0, C_{Cu} = C_{Cu}^o; t > 0, x = 0, C_{Cu} = C_{Cu}t$.

Для запису рівняння (3.17) в безрозмірній формі введемо $\bar{C}_1 = \frac{C_{Cu}}{C_{Cu}^o}; \bar{x} = \frac{x}{V}K_0; \bar{t} = tK_0$.

Тоді отримаємо:

$$\frac{\partial \bar{C}_1}{\partial \bar{t}} = -V \frac{\partial \bar{C}_1}{\partial \bar{x}} - \bar{C}_1. \quad (3.28)$$

Для розв'язання рівняння (3.18) використаємо інтегральне перетворення Лапласа за часом для початкових $\bar{C}_1(x,0)=1$ і межових $\bar{C}_1(0,t)=\bar{C}_1^o$ умов. В подальшому рису над змінними для простоти викладання опускаємо.

При розв'язанні використовуємо метод інтегральних перетворень Лапласа.

$$C(x,s) = \int_0^{\infty} C(x,t)e^{-st} dt$$

При перетворенні скористуємось формулою

$$\int_0^{\infty} \frac{\partial C_1}{\partial t} e^{-st} dt = sC_{x_1}^{-1}.$$

Рівняння (3.18) в області зображення Лапласа приймає вигляд:

$$sC_{x_1}(x_1s) - C_1^0 + \frac{\partial C}{\partial x} + C_{x_1} = 0, \quad (3.29)$$

$$\text{при } x = 0, t > 0, C_{x_0} = \frac{C_{01}}{s}.$$

Використавши в рівняння (3.29) перетворення Лапласа по змінній x :

$$\tilde{C}_x(P_1x) = \int_0^{\infty} Cx(x_1s)e^{-Px} dx. \quad (3.30)$$

Знаходимо \tilde{C}_x по x і t в області зображень Лапласа:

$$s\tilde{C}_x(P_1s) - \frac{C_1^0}{p} = p\tilde{C}_{x_1}(P_1s) - \frac{C_{01}}{s} + \tilde{C}_{x_1} = 0. \quad (3.31)$$

Перетворення рівняння (3.31) відносно $\tilde{C}_x(P_1s)$ дає наступне розв'язування:

$$\tilde{C}_x(P_1s) = \frac{C^0}{p(s+p+1)} + \frac{C_1}{s(s+p+1)}. \quad (3.32)$$

Для часу $\bar{t} < \bar{x}$ рівняння (3.31) має розв'язання:

$$C_1(\bar{x}\bar{t}) = C_1^0 e^{-\bar{x}}, \quad (3.33)$$

а підставив замість \bar{t} його значення, отримаємо:

$$C_{Cu} = C_{Cu}^0 e^{\frac{-K_0x}{v}}. \quad (3.34)$$

Для співвідношення побудовано графік (рис. 3.2).

$$\frac{C_{Cu}}{C_{Cu}^0} = e^{-\bar{x}} \text{ для } \bar{x} = 0-1$$

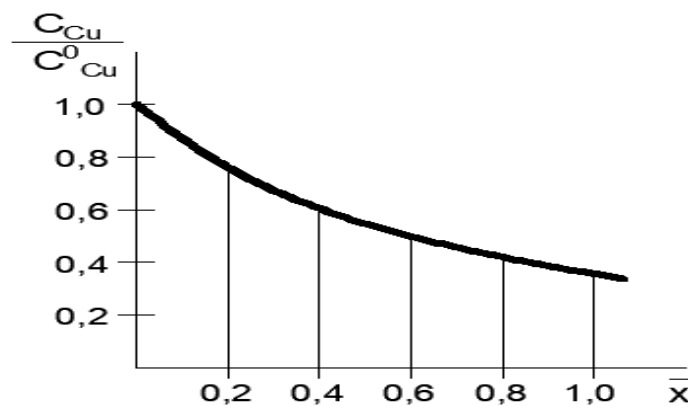


Рис. 3.2. Зміна відносної концентрації міді в розчині $\frac{C_{Cu}}{C_{Cu}^0}$ в залежності від \bar{x}

В співвідношенні (3.25) K - швидкість потоку в реакторі, x - лінійний розмір реактора.

В процесі роботи реактора відбувається відновлення міді і розчинення часток заліза. Співвідношення (3.25) показує зміну іонів міді в розчині в процесі їх відновлення залізним порошком при перемішуванні, а співвідношення (3.26) без перемішування.

Кількість чистої міді (мідного порошку), що виділилася, визначаємо як:

$$M_t = (C_0 - C_t)W, \quad (3.35)$$

M_t - маса мідного порошку що виділилася, грам, до моменту часу t ;

C_0, C_t - концентрація міді в розчині г/л, в початковий момент часу t ;

W - об'єм розчину, л.

Тоді, для варіанту без перемішування:

$$M_t = C_0(1 - e^{-Kt})W, \quad (3.36)$$

а для випадку з перемішуванням:

$$M_t = C_0(1 - e^{-\frac{K_0x}{V}})W. \quad (3.37)$$

Процес розчинення залізних часток з утворенням іонів Fe^{2+} у воді приймемо залежним від відновленої в розчині міді. Виходячи з співвідношень, які характеризують окислення заліза і відновлення міді, на одиницю міді витрачається одиниця заліза, або в перерахунку на молярні маси 63,54 (Cu) – 55,85 (Fe), або 1.14 Cu на 1.0 Fe. Тоді в умовах нерухомого розчину, використовуючи вираз (3.36) отримаємо:

$$C_{Fe} = 0.88C_{Cu}; \quad C_{Fe} = 0.88C_{Cu0}(1 - e^{-Kt})W, \quad (3.38)$$

а в умовах перемішування розчину:

$$C_{Fe} = 0.88C_{Cu0}(1 - e^{-\frac{K_0x}{V}})W. \quad (3.39)$$

Приведені співвідношення дозволяють визначити основні параметри процесу відновлення міді на сталевих частинках.

3.3. Висновки по розділу 3

1. Розглянуто і теоретично обґрунтовано процеси очистки промислових стічних вод, що містять сполуки міді, цементацією і феритизацією.

2. Досліджено процес контактного відновлення міді з суміші розчинів її солей. Обґрунтовано використання залізного порошку в якості завантаження реактора-цементатора. Встановлені умови ефективного виділення металеві міді. Отримано емпіричні рівняння, які описують зміни концентрацій міді і заліза при цементації. Дани аналітичні рішення запропонованих рівнянь в безрозмірній формі.

3. На підставі вивчених моделей масопередачі в багатокомпонентній системі вибрано найбільш сприятливу для даного процесу двоплівкову модель масопередачі по вилученню міді із стічних вод цементацією на залізному порошку. Розроблено критеріальне рівняння процесу масопередачі - очистки мідьвміщуючих стічних вод цементацією.

4. Запропоновано балансові рівняння зміни вмісту міді і заліза, зміна швидкості реакції відновлення, кількість виділеної з розчину міді.

5. Запропоновано математичну модель процесу очистки стічних вод від міді феритизацією, яка враховує узагальнені параметри часу, швидкості хімічної реакції, температури, рН та якісного складу розчину. Обґрунтовано фізико-хімічні основи процесу утворення фериту міді.

6. Приведені теоретичні рішення дозволили комплексно для різних випадків, розглянути поведінку системи (вода – мідь – залізо) в умовах процесів цементації і феритизації.

РОЗДІЛ 4

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСНОЇ ОЧИСТКИ СТІЧНИХ ВОД ВІД СПОЛУК МІДІ

4.1. Дослідження процесу очистки води від міді цементацією в статичних умовах.

Досліди проводились на модельних розчинах, приготовлених із солей марки х.ч. та ч.д.а. на бідистильованій воді та на реальних відпрацьованих розчинах ДПВО «Київприлад». В якості модельних систем використовували розчини з концентрацією металів Cu і Fe в діапазоні від 50 до 100 г/дм³.

Модельні розчини готували реагентів марки х.ч., ч.д.а. і ч.: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Необхідні значення рН в модельних розчинах отримували підкисленням або підлуженням за допомогою розчинів сірчаної кислоти або гідроксиду натрію за показниками іономіру HQ40D (розділ 2). Отримані розчини Cu^{2+} і Fe^{2+} мали сірий та зелено-жовтий кольори відповідно.

Вивчення вилучення з води міді в статичних умовах проводились в процесі її цементації на частинках залізного порошку. Залізний порошок у вигляді частинок крупністю 0,5-0,7 мм розташовувався на тканинній підкладці в розчині, що містить мідь.

Враховуємо, що процес розчинення відбувається з поверхні, а реактор виконано у вигляді колонки з рядом полиць, на яких розташовано залізний порошок, оцінювали ефективність розчинення з урахуванням загальної поверхні частинок. Площа поверхні частинок складала 1.13 мм², частинки укладено шаром товщиною 1-2 мм і їх площа при розмірах колонки 40×40мм (в плані) складає 9224 мм² (92 см²). При кількості шарів - 3 загальна площа залізних частинок складає 246 см². Загальні розміри колонки 4×4×12 см (рис. 4.1).

Методика проведення експерименту по вивченню процесу вилучення міді з мідьвміщуючих стічних вод при використанні залізного порошку обумовлено задачею досліджень. В процесі досліджень склад стічних вод, що містять сполуки міді, залишався постійним, змінювалась лише концентрація міді.

Об'єм води в реакторі не змінювався на всіх етапах досліджень. Кількість металевого порошку по масі під час проведення дослідів залишалась незмінною.

Ефект очистки визначали по зміні концентрації міді, яка міститься в стічних водах або визначали масу металевих часток міді, що виділилась. Для визначення маси міді, що виділилась, використовували аналітичні ваги [Глава 2]. Перед зважуванням металеву мідь п'ятикратно промивали бідистильованою водою для відмивання інших солей, висушували в сушильній шафі при температурі 80°C до постійної ваги і охолоджували до кімнатної температури. Концентрацію іонів міді в розчині визначали на спектрофотометрі [Глава 2].

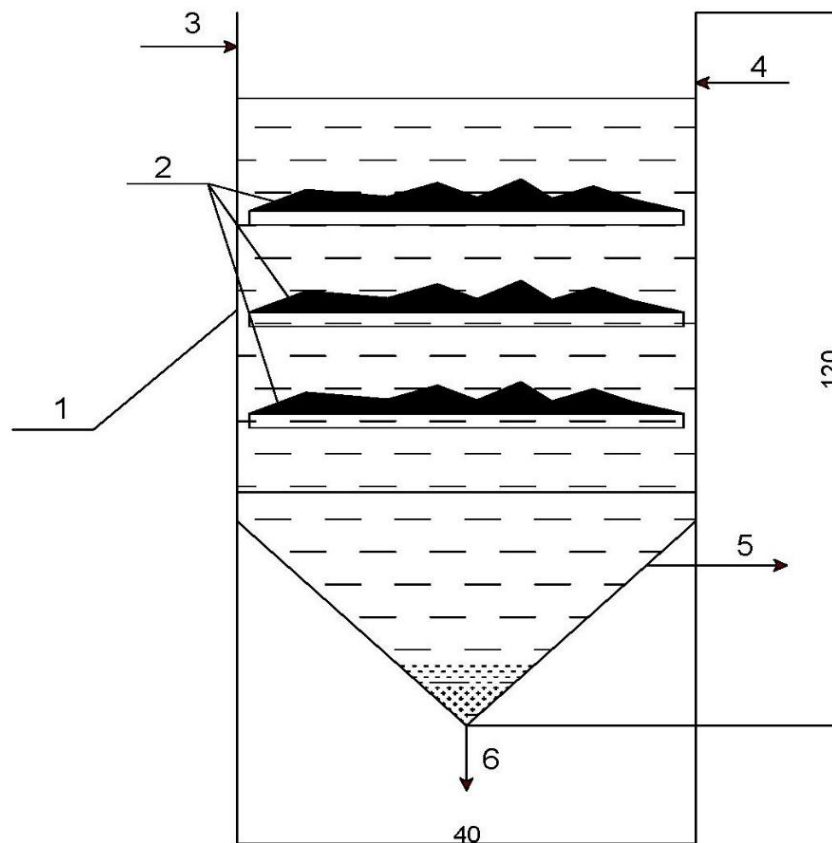


Рис .4.1. Реактор-цементатор.

1-Корпус, 2- циліндр з мідьвміщуючим розчином, 3 – подача вихідної води, 4 - вода, 5 – очищена вода, 6 – скид металевої міді

При вихідній концентрації міді 50 г/дм^3 ефект очищення з часом в проміжку 0 - 45 хв збільшується відповідно з 33,2% до 91,2% нелінійно.

Найбільша швидкість зміни залишкової концентрації міді спостерігається за перші 7,5 хв., та в межах 32-45 хв.

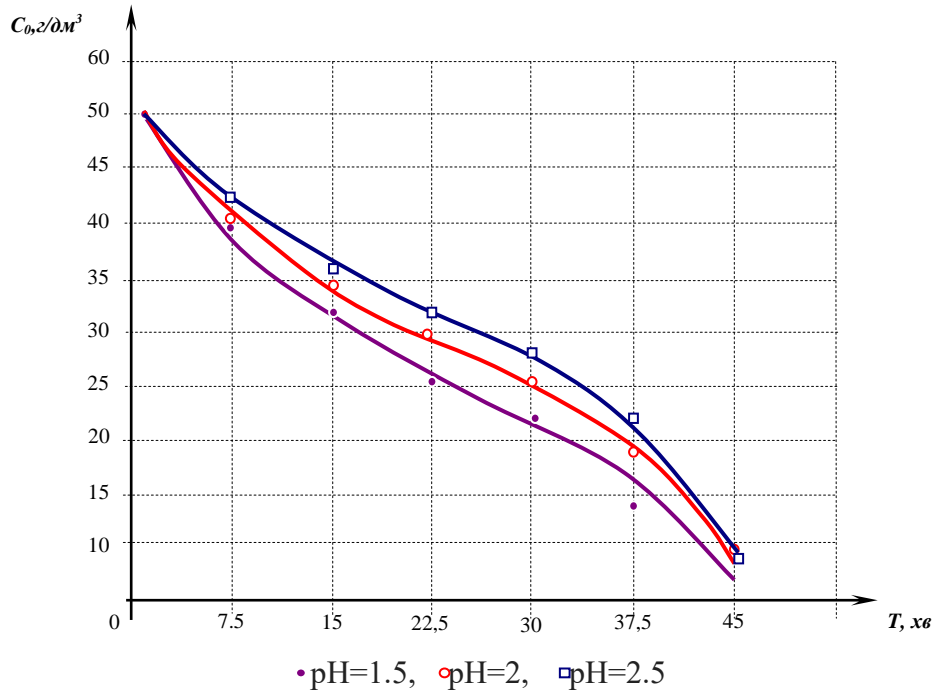


Рис. 4.2. Графік зміни концентрації міді в залежності від рН в процесі цементації

Зміну концентрації міді в залежності від рН проходження процесу цементації на частинках заліза приведено на рис. 4.2. Із зменшенням величини рН суттєво зростає швидкість розчинення заліза. Відповідно збільшується площа поверхні, що вкрита міддю, при досягненні певної площі, швидкість процесу відновлення уповільнюється за умови відсутності перемішування розчину. В результаті аналізу отриманих даних можна зробити висновок що, концентрація іонів гідрогену в розчині впливає на протікання реакції контактного обміну. Іони міді відновлюється до металевого порошку, а в розчин переходять іони заліза (II). При цьому встановлено, що продовження процесу після 45 хвилин часу є недоцільним [47, 48].

Кінетичні криві, які представлені на рис.4.3, свідчать про те, що при вхідній концентрації міді більше 50 г/дм^3 знижується перенапряга її виділення і зростає швидкість катодної реакції. При концентраціях міді більше 90 г/дм^3 реакція відновлення гідрогену відсутня. Виділення газоподібного гідрогену можна спостерігати тільки після відновлення не менше 50% міді.

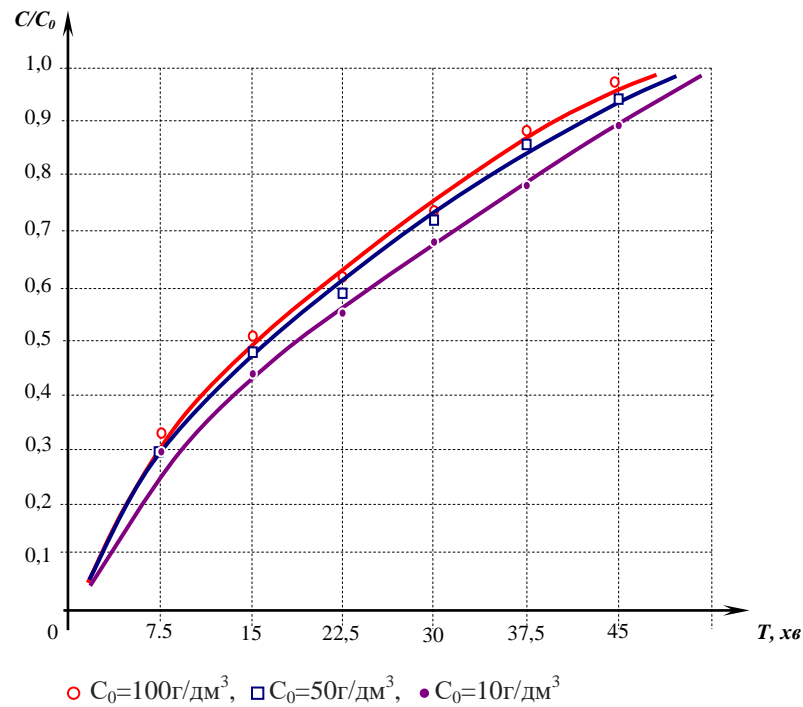


Рис. 4.3. Ефект очистки води методом цементациї в залежності від вихідної концентрації міді

При зануренні залізної пластинки в лужний електроліт відновлення міді не відбувається, тому що мідь присутня у розчині у вигляді комплексних сполук. Контактний обмін відбувається тільки при значеннях рН менше 5,3, коли зруйновано комплекси і гідроксид міді розчинений [38]. При цьому кислотність розчину достатня для розчинення заліза. Чим вище кислотність розчину, тим вище інтенсивність відновлення міді.

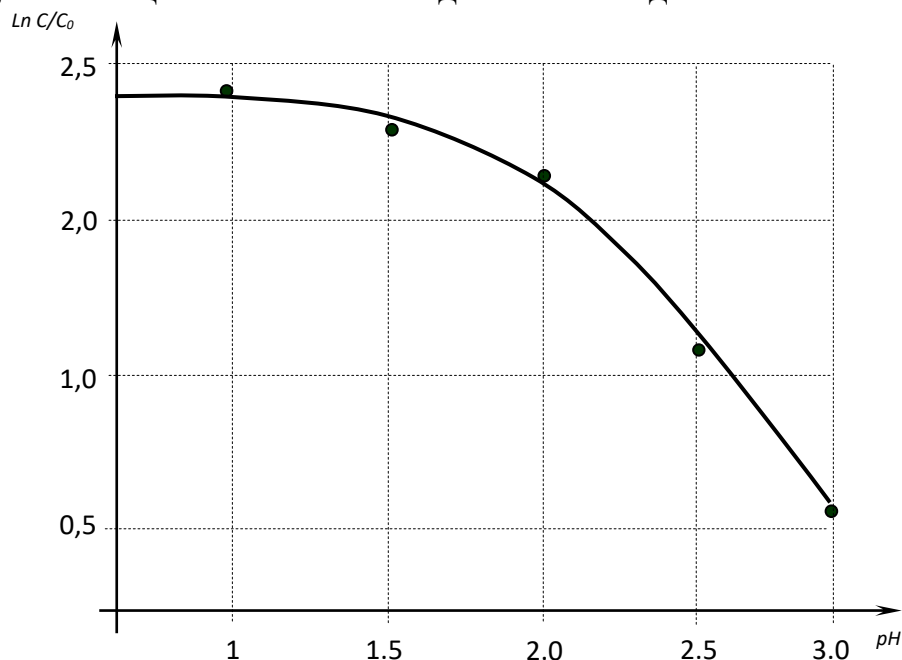


Рис. 4.4. Вплив величини рН на проходження процесу цементациї

В таблиці 4.1 приведено зміну вмісту міді в процесі цементації на частинках заліза. Вода, що містить мідь, представлена розчином CuCl_2 з концентрацією міді 15 г/дм^3 , $\text{pH}=1,5$. Температура розчину 20°C . Об'єм розчину, що містить мідь, складає 160 см^3 , а загальна кількість залізних частинок – 95 г .

Таблиця 4.1

Зміна вмісту міді в розчині в процесі цементації

№	Час дослід, хв	Вміст міді в розчині г/см^3	Зменшення кількості міді в розчині г/см^3	Ефект очистки $\frac{C}{C_0} \cdot 100\%$	Кількість міді, що випала, г
1	2	3	4	5	6
1	7,5	$12,02 \cdot 10^{-3}$	$5,98 \cdot 10^{-3}$	33,2	$95,0 \cdot 10^{-3}$
2		$12,00 \cdot 10^{-3}$	$5,98 \cdot 10^{-3}$	33,2	$95,0 \cdot 10^{-3}$
3		$12,10 \cdot 10^{-3}$	$5,90 \cdot 10^{-3}$	32,9	$94,0 \cdot 10^{-3}$
4		$11,97 \cdot 10^{-3}$	$6,03 \cdot 10^{-3}$	33,5	$110,0 \cdot 10^{-3}$
5		$12,04 \cdot 10^{-3}$	$5,96 \cdot 10^{-3}$	33,1	$110,0 \cdot 10^{-3}$
6	15	$8,75 \cdot 10^{-3}$	$9,25 \cdot 10^{-3}$	51,4	$148 \cdot 10^{-3}$
7		$8,53 \cdot 10^{-3}$	$9,47 \cdot 10^{-3}$	52,6	$151 \cdot 10^{-3}$
8		$8,67 \cdot 10^{-3}$	$9,33 \cdot 10^{-3}$	51,8	$167 \cdot 10^{-3}$
9		$8,61 \cdot 10^{-3}$	$9,33 \cdot 10^{-3}$	52,2	$169 \cdot 10^{-3}$
10		$8,56 \cdot 10^{-3}$	$9,44 \cdot 10^{-3}$	52,4	$151 \cdot 10^{-3}$
11	22,5	$8,40 \cdot 10^{-3}$	$9,60 \cdot 10^{-3}$	63,3	$152 \cdot 10^{-3}$
12		$8,32 \cdot 10^{-3}$	$9,68 \cdot 10^{-3}$	63,8	$165 \cdot 10^{-3}$
13		$8,37 \cdot 10^{-3}$	$9,63 \cdot 10^{-3}$	63,5	$164 \cdot 10^{-3}$
14		$8,28 \cdot 10^{-3}$	$9,72 \cdot 10^{-3}$	64,0	$159 \cdot 10^{-3}$
15		$8,35 \cdot 10^{-3}$	$9,65 \cdot 10^{-3}$	63,6	$153 \cdot 10^{-3}$

1	2	3	4	5	6
16	30	$4,86 \cdot 10^{-3}$	$13,14 \cdot 10^{-3}$	73,0	$210 \cdot 10^{-3}$
17		$4,95 \cdot 10^{-3}$	$13,05 \cdot 10^{-3}$	72,5	$215 \cdot 10^{-3}$
18		$4,75 \cdot 10^{-3}$	$13,85 \cdot 10^{-3}$	73,6	$205 \cdot 10^{-3}$
19		$4,86 \cdot 10^{-3}$	$13,19 \cdot 10^{-3}$	73,4	$208 \cdot 10^{-3}$
20		$4,39 \cdot 10^{-3}$	$13,11 \cdot 10^{-3}$	72,8	$212 \cdot 10^{-3}$
21	37,5	$3,06 \cdot 10^{-3}$	$14,94 \cdot 10^{-3}$	83,0	$222 \cdot 10^{-3}$
22		$2,77 \cdot 10^{-3}$	$15,28 \cdot 10^{-3}$	84,4	$225 \cdot 10^{-3}$
23		$2,41 \cdot 10^{-3}$	$15,51 \cdot 10^{-3}$	86,4	$227 \cdot 10^{-3}$
24		$2,93 \cdot 10^{-3}$	$15,07 \cdot 10^{-3}$	83,7	$224 \cdot 10^{-3}$
25		$2,66 \cdot 10^{-3}$	$15,34 \cdot 10^{-3}$	85,2	$226 \cdot 10^{-3}$
26	45	$1,54 \cdot 10^{-3}$	$16,46 \cdot 10^{-3}$	82,4	$265 \cdot 10^{-3}$
27		$2,01 \cdot 10^{-3}$	$15,89 \cdot 10^{-3}$	83,5	$260 \cdot 10^{-3}$
28		$19,8 \cdot 10^{-3}$	$16,02 \cdot 10^{-3}$	88,3	$256 \cdot 10^{-3}$
29		$1,90 \cdot 10^{-3}$	$16,10 \cdot 10^{-3}$	89,4	$258 \cdot 10^{-3}$
30		$1,50 \cdot 10^{-3}$	$16,50 \cdot 10^{-3}$	91,2	$261 \cdot 10^{-3}$

Зміну кількості міді в розчині в залежності від часу приведено у вигляді графіку на рис.4.5.

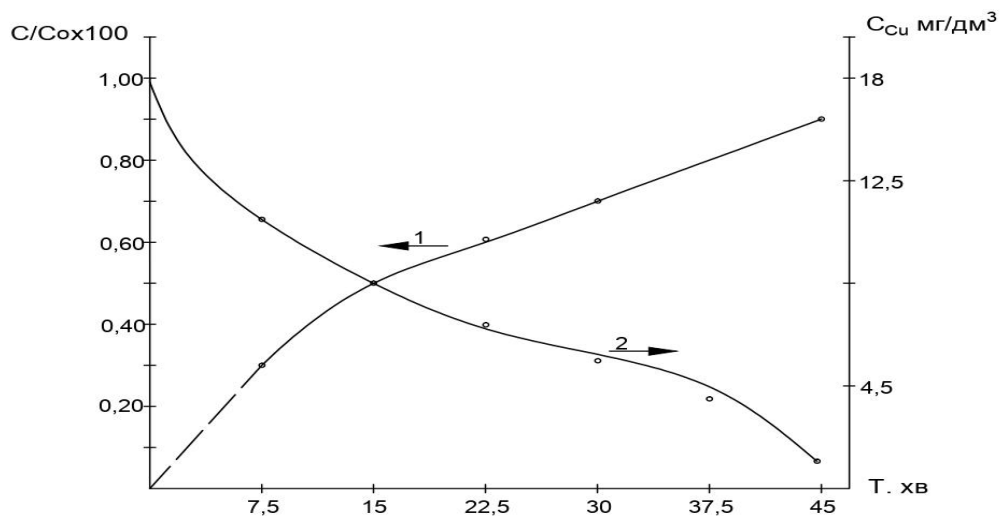


Рис.4.5. Ефективність очищення води від міді C/C_0

і зміна вмісту міді C_{Cu} в розчині від часу.

Зміну кількості міді в розчині в статичних умовах за часом описано співвідношення (3.24) [Глава 3]. Для визначення порядку реакції використано графічний метод, при якому для порядку реакції 1, 2, 3 розв'язання рівняння (3.24) [Глава 3] наступне:

$$\ln C = \ln C_0 - Kt; \quad \frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + Kt; \quad \frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_0^2} + 2Kn.$$

Графічний вираз $\ln C = f(t)$; $\frac{1}{C} = f(t)$; $\frac{1}{C^2} = f(t)$ приведено на рис. 4.6.

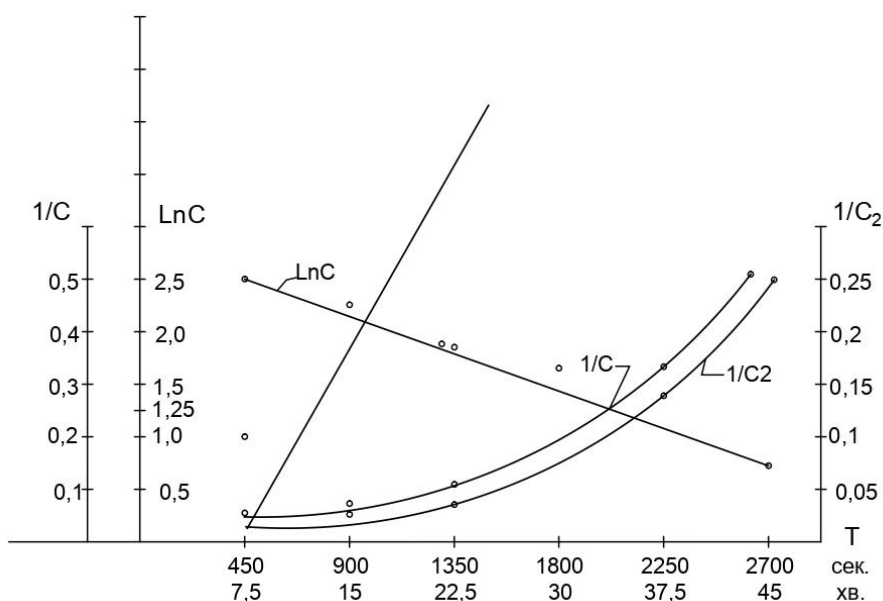


Рис. 4.6. Зміна вмісту міді C в розчині в залежності від часу.

Найбільш наближена до лінійної залежності відповідає порядку реакції. В даному випадку $\ln C = f(t)$ відповідає цій умові, і як наслідок, нами прийнято $n = 1$.

Реакція другого порядку $\frac{1}{C} = f(t)$ і реакція третього порядку $\frac{1}{C^2} = f(t)$ представлені графіком на рис 3.4 не демонструють лінійну залежність. Для визначення величини коефіцієнту швидкості хімічної реакції (K) в рівнянні (3.26) [Глава 3] приведена обробка експериментальних даних. Результати обробки дозволили вважати що коефіцієнт швидкості хімічної реакції відновлення міді (вилучення) з розчину хлорної міді дорівнює 1.

Співвідношення (3.26) [Глава 3] має вигляд :

$$\frac{C_{Cu}}{C_{0Cu}} = e^{-t} \quad (4.1)$$

Похибка формули відповідає 7% (рис. 4.7) [44, 67].

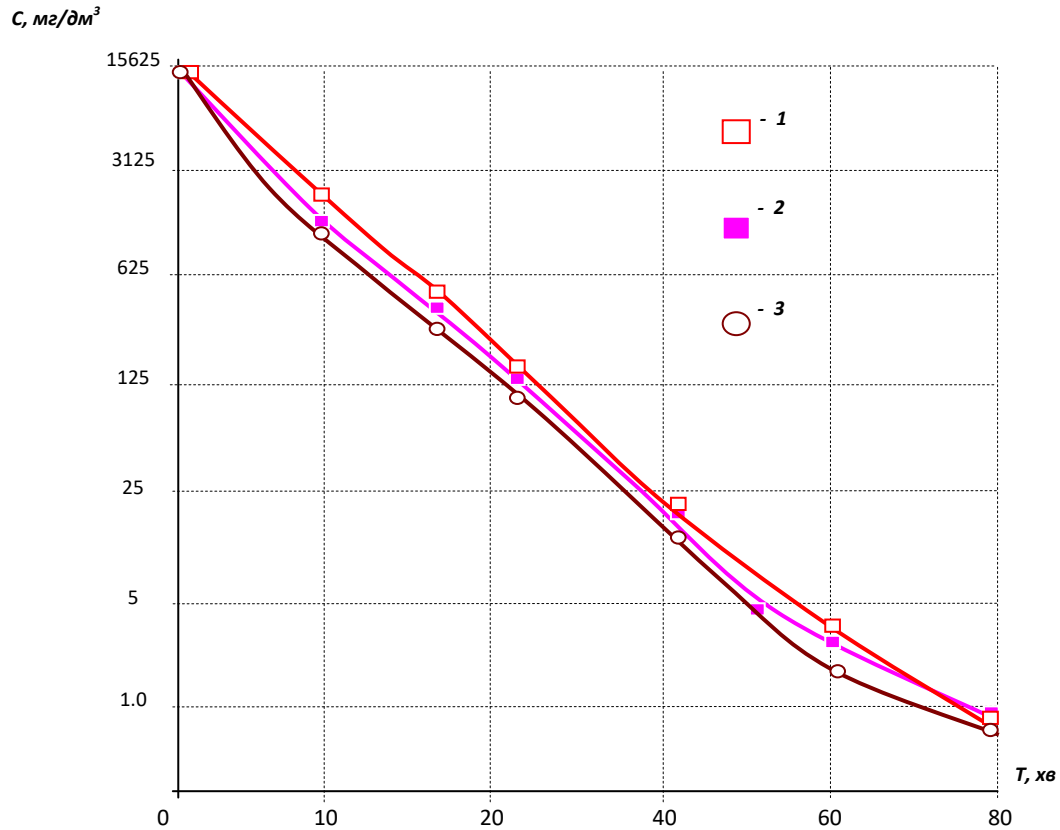


Рис. 4.7. Зміна концентрації міді при вихідній концентрації 15 г/дм^3

1- розрахункова крива, 2 - модельний розчин, 3- виробнича вода.

На рис. 4.7 співставленні результати порівняльного аналізу теоретичних розрахунків процесу цементації з дослідними даними. Добре узгодження розрахункових і дослідних кривих цементації іонів міді на частинках заліза підтверджують відповідність прийнятої математичної моделі реальним процесам очищення води. За прийнятий проміжок часу проведення процесу вилучається не менше 98% міді.

Залишкова концентрація іонів міді в розчині після проведення першого етапу очищення води – цементації, згідно прийнятої комплексної концепції, вилучається методом феритизації [48].

4.2. Дослідження процесу вилучення іонів міді феритизацією.

Всі експерименти з феритизацією, за одним винятком, були виконані з нагріванням до температури 70°C. Відповідно об'ємна ємність із стічними водами нагрівалась на водяній бані. Після регулювання температури розчин зливали в реактор і постійно перемішували магнітною мішалкою. В результаті змішування розчинів отримали розчин темно-зеленого кольору. На другому етапі регулювали рН середовища до потрібного значення – приблизно 10,5 шляхом краплинного додавання розчину гідроксиду натрію з використанням піпетки LLG. Краплі NaOH викликали місцеву зміну кольору до чорного. Колір розчину темнів з підвищенням рН і в розчині починали з'являтися пластівці коричневого кольору. Зміна кольору на чорно-коричневий свідчить про досягнення необхідного значення рН.

Підготовка зразків, відповідні значення зважених хімікатів, значення рН суміші при реакційній температурі і приблизна кількість використовуваної NaOH наведено в додатку Б табл. 3.

Для серії дослідів з аерацією систему подачі повітря вмикали після досягнення необхідного значення рН. Після коригування значення рН розчин витримували в спокої близько 40 хв. Протягом експериментів слідкували за значенням рН, зазвичай значення рН мало тенденцію до зниження і доводилось його повторно регулювати, додаючи розчин гідроксиду натрію [140, 141].

Розчин, отриманий в процесі феритизації, після вилучення осаду фільтрацією перевіряли на вміст міді. Концентрацію міді перевірили методами спектрофотометрії та полум'яної атомно-абсорбційної спектроскопії.

Серія експериментів для більш детального визначення впливу аерації на процес феритизації проводилась при зменшенні концентрації Cu^{2+} до 3 г/л і 1 г/л, а значення рН, температура розчину та співвідношення $\text{Cu}^{2+}:\text{Fe}^{2+}$ були постійними для більшості дослідів. Зразки осадів, отриманих в різних умовах процесу, наведені в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2.

Огляд зразків, отриманих в різних умовах. Позначення зразків підкреслено

Параметр процесу			Час старіння		
Подача повітря [л/хв]	pH	$\text{Cu}^{2+}:\text{Fe}^{2+}$	свіжий	1д	5д
-	11	1:2	<u>ІМу01</u>	<u>ІМу02</u>	<u>ІМу03</u>
8	10,5	1:2	<u>А02-1</u>	-	<u>А02-2</u>
0,4 ⁶	10,5	1:2	<u>О2-1</u>	<u>О2-2</u>	<u>О2-3</u>
-	11	1:1	<u>ІІМу01</u>	<u>ІІМу02</u>	<u>ІІМу03</u>

Зразки отримані при температурі реакції 70°C.

В таблиці 4.3 наведені зразки осадів, які отримані при співвідношенні $\text{Cu}^{2+}:\text{Fe}^{2+} = 1:2$.

Таблиця 4.3

Зразки осадів, отриманих при співвідношенні $\text{Cu}^{2+}:\text{Fe}^{2+} 1:2$

Параметр процесу			Час старіння		
Зразок:	Подача повітря [л/хв]	Cu^{2+} [г/л]	pH []	Темп. [°C]	свіжий
A03	8	3	10.4	70	✓
A04	8	1	10.2	70	✓
A05	4	1	10.1	70	✓
A06	4	1	10.5	70	✓
A07	4	1	10.4	70	✓
F1	-	10		25	✓

При утворенні твердої фази в процесі феритизації, зв'язок між температурою (в діапазоні 20 - 80° С), концентрацією заліза (0,1 - 5 г/дм³) і рН (7,5 - 12,5) проявляється в тому, що при збільшенні вмісту заліза зменшується

область рН, в якій відбувається феритизація, а збільшення температури викликає розширення цієї області (рис. 12).

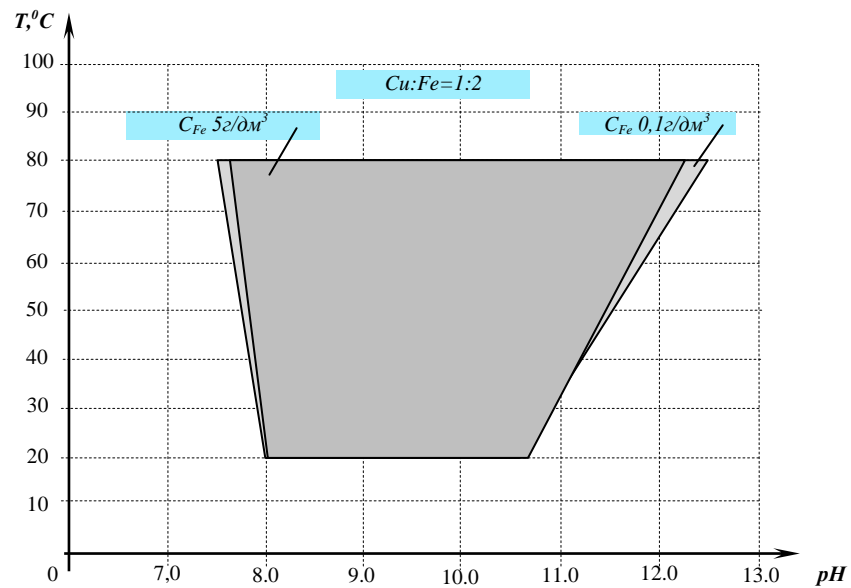


Рис. 4.8. Область проведення процесу.

Присутність іонів міді в розчині, за рахунок її каталітичних властивостей, впливає на характер проходження і результат реакції феритизації, що ілюструє рис. 4.9. При підвищенні концентрації міді початкова швидкість реакції зростає.

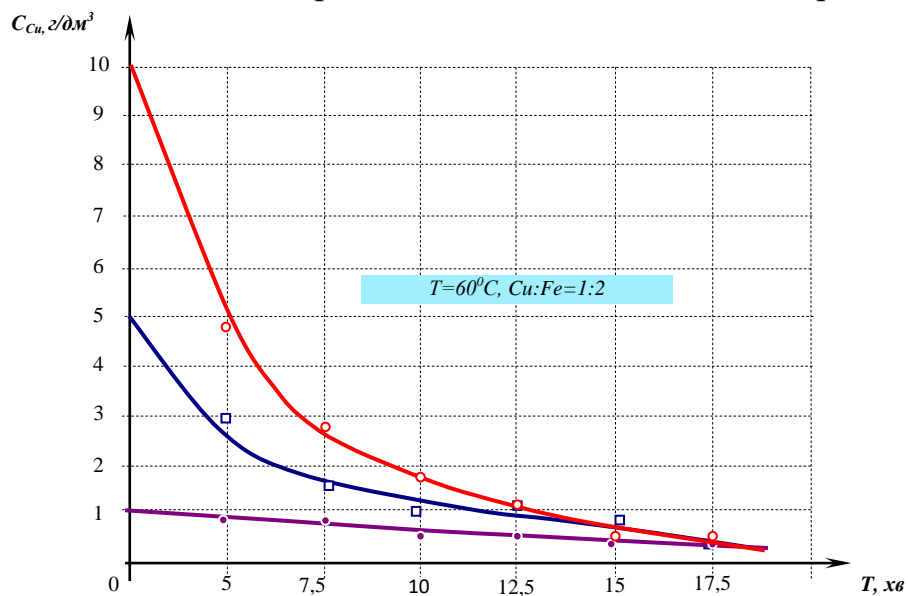


Рис.4.9. Динаміка утворення твердої фази без аерації.

При відсутності аерації процес проходить уповільнено. Для вивчення впливу інтенсивності аерації було виконано серію експериментів з початковою

концентрацією іонів міді $0,5 \text{ мг/дм}^3$ та співвідношенні $\text{Cu}^{2+}:\text{Fe}^{2+} = 1:2.7$, яке перевищує стехіометричне. Кінетику процесу ілюструє рис. 4.10 [45, 160].

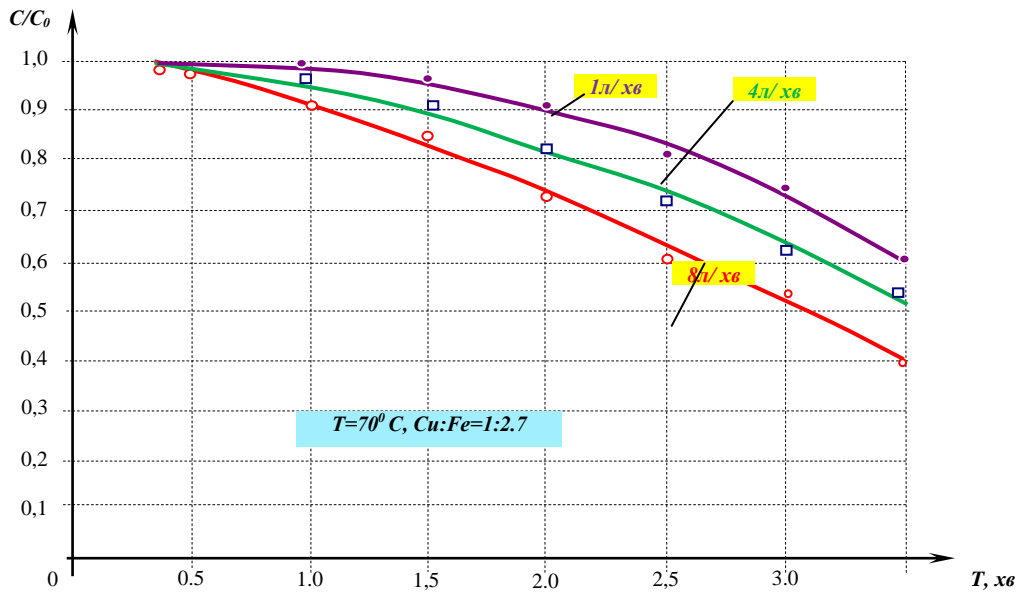


Рис. 4.10. Кінетика зміни концентрації міді в залежності від інтенсивності аерації.

Серія експериментів проведених в діапазоні температур від 20 до 80°C , показала, що утворення феритів можливе і при температурі до 20°C , але ефективність процесу вилучення міді є невисокою (рис. 4.11).

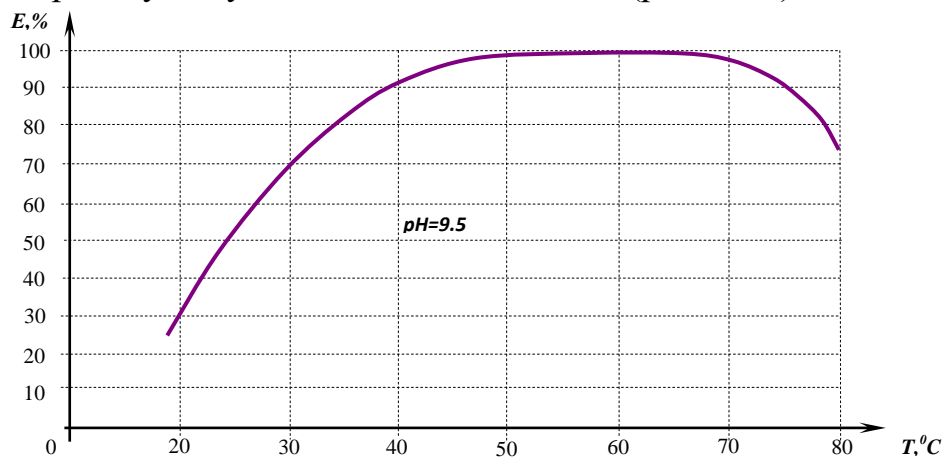


Рис. 4.11. Ефективність проходження процесу.

Розчин, отриманий в процесі феритизації, після вилучення осаду аналізували на залишковий вміст міді двома незалежними методами: полум'яної атомно-абсорбційної спектроскопії і спектрофотометрії. Результати експериментальних досліджень вказують на те, що залишкова концентрація міді в розчині, за умови проведення процесу феритизації згідно теоретично

визначених умов, знаходиться в межах від 0,04 до 0,06 мг/л. Для більшості проведених дослідів ефективність очищення води досягає 99,89% [44].

Після закінчення серії дослідів з феритизації відбирали свіжий зразок осаду з метою дослідження можливості його використання в промисловості.

4.3. Дослідження властивостей осадів

Всі отримані зразки відфільтровували з розчину за допомогою фільтрів Schleicher & Schuell. Осад висушували при кімнатній температурі протягом декількох днів. Оскільки зразки були отримані в лужному середовищі, вони містили значну кількість сульфату натрію (Na_2SO_4). Для того, щоб виділити сульфат натрію, всі зразки, крім зразка F1, промивали дистильованою водою. Зразки спочатку подрібнювали в агатовій ступці, а потім заливали дистильованою водою і залишали у воді при постійному перемішуванні протягом приблизно 10 хвилин. Потім осад знову відфільтровували і сушили при кімнатній температурі.

4.3.1 Фізичні властивості отриманих зразків.

У всіх випадках отриманий матеріал був дуже дрібнозернистим і тому ідентифікувати кристалічні фази візуально було неможливим. Отже, дослідження зразків було обмежено описом кольору та визначення магнітних властивостей звичайним магнітом. Результати наведені в таблицях (А.4 -А.6) Додатку А. Усі зразки мають магнітні властивості, хоча деякі трохи слабкіші за інші.

4.3.2. Дослідження зразків методом Рентгенівської дифракції (XRD)

Рентгенодифракційний аналіз був використаний для виявлення мінералогічного складу зразків та розуміння фазових перетворень, що виникають під час «старіння» та часу експерименту.

На рис. 4.12 показані рентгенограми, отримані при дослідженні зразків серії IN22-28.

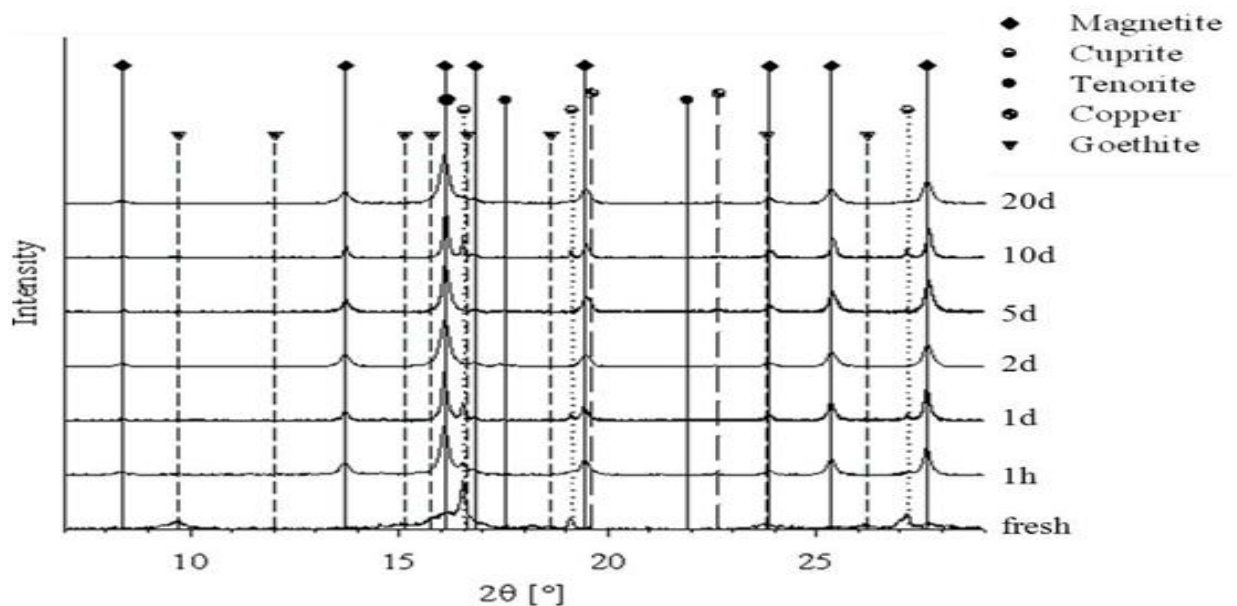


Рис.4.12. Рентгенівська дифрактограма серії зразків IN22-28.

Зразок IN22. Найбільш інтенсивний (за значним запасом) і найгостріший пік рентгенівського шаблону можна виявити при $16,55^\circ 2\theta$ (випромінювання $\text{MoK}\alpha_1$). Цей пік може бути індексований до (111) еталонного піку куприту (Cu_2O), який має інтенсивність 100%. Ідентифіковані фази зразка: куприт, гетит, (феритоутворення).

Зразок IN23 (після витримки протягом 1 години). Рентгенівська картина зразка, отриманого після годинного старіння, істотно змінилася щодо свіжого матеріалу. Ідентифікована наявність кубічної структури з найінтенсивнішим піком при $16,09^\circ$. Цей пік був індексований до еталонного ((311), - 100%) піку магнетиту (Fe_3O_4). Інша нова фаза - металева мідь (Cu), була визначена за допомогою другого найсильнішого ((200), - 46%) піку при $22,6^\circ$. Інтенсивність колишніх піків куприту значно знизилася. Піки гетиту вже не були визначені в шаблоні. Ідентифіковані фази зразка: магнетит, куприт, металева мідь.

Зразок IN24 (після витримки протягом 1 доби). Дифрактограма зразка після одноденного старіння свідчить про збільшення пікової інтенсивності куприту. Фази: магнетит, куприт, металева мідь.

Зразок ПН25 (після витримки протягом 2-х діб). Після дводенного старіння дифракційна картина показує повне зникнення піків куприту. **Фази:** магнетит, тенорит, металева мідь.

Зразок ПН26 (після витримки протягом 5-и діб). Картина, отримана після п'ятиденного старіння, дуже схожа на схему через два дні. Однак спостерігалось незначне зниження інтенсивності піку тенориту із супутнім збільшенням пікової інтенсивності металевої міді. **Фази:** магнетит, тенорит, металева мідь.

Зразок ПН27 (після витримки протягом 10-и діб). Рентгенівська картина зразка після десятиденного старіння показує зникнення тенориту. Однак спостерігалось утворення гетиту та куприту на основі дуже слабких та середньо інтенсивних піків відповідно. **Фази:** магнетит, куприт, гетит, мідь металева.

Зразок ПН28 (після витримки протягом 20-и діб). Після двадцяти денного старіння піки гетиту вже не визначено в рентгенівському шаблоні. **Фази:** магнетит, куприт, металева мідь.

Огляд зразків ПН22-28. Огляд ідентифікованих фаз із оцінкою відносної пікової інтенсивності представлено в таблиці 4.4.

Таблиця 4.4

Огляд результатів XRD аналізу зразків серії ПН22 - 28

Зразок	Час Відстоювання	Феррит	Геотит	Куприт	Тенорит	Сu
	свіжі	34(34)	17	100	-	-
ПН23	1 год.	100(100)	-	23	-	2
ПН24	1 доб.	100(100)	-	35	-	-
ПН25	2 доб.	100(92)	-	-	8	3
ПН26	5 діб	100(95)	-	-	5	6
ПН27	10 діб	100(100)	3	41	-	2
ПН28	20 діб	100(100)	17	15	-	5

На рисунку 4.13 наведено рентгенівську дифрактограму зразків серії ІМу01-03- «свіжі» зразки.

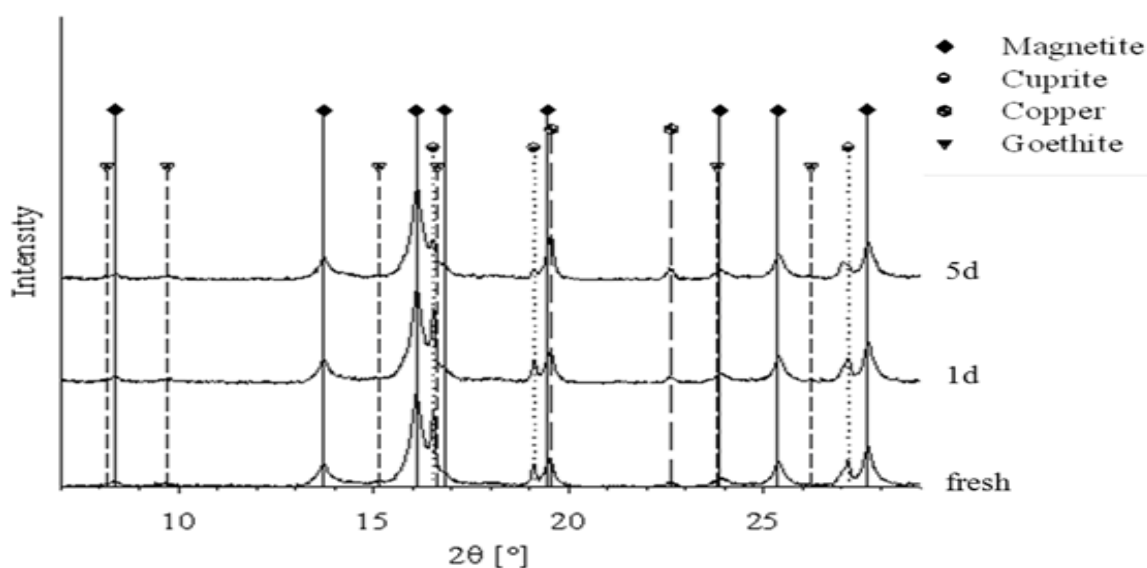


Рис.4.13. Рентгенівська дифрактограма «свіжих» зразків – серія ІМу01-03.

ІМу01 (свіжий зразок). Дифрактограма показує, що найбільш інтенсивний пік - піку магнетиту (Fe_3O_4). Друга фаза, визначена в матеріалі, є купритом (Cu_2O). В якості третьої фази був визначений пік при $22,6^\circ$ - металева мідь (Cu). Визначено **фази:** магнетит, куприт, металева мідь, гетит.

ІМу02 (час старіння 1 доба). Рентгенографічна картина зразка ІМу02 (час «старіння» 1 день) дуже схожа на ту, що отримано зі «свіжого» зразка. Тим не менш можна спостерігати дві речі: перша це незначне зменшення рівня пікової інтенсивності куприту, друга - збільшення пікової інтенсивності металеві міді при $22,6^\circ$. **Фази:** магнетит, куприт, металева мідь, гетит.

ІМу03 (час старіння 5 діб). Дослідження зразку ІМу03 демонструє значне зниження інтенсивності піку купритів та сильне підвищення інтенсивності піку металеві міді. **Фази:** магнетит, куприт, металева мідь, гетит.

В таблиці 4.5 наведено опис результатів XRD аналізу зразків серії ІМу01-03.

Таблиця 4.5

Огляд результатів XRD аналізу зразків серії ІМу01-03

Зразок:	Час старіння:	Ферит	Гетит	Куприт	Мідь Су
ІМу01	свіжий	100	6	80	4
ІМу02	1д	100	3	78	6
ІМу03	5д	100	4	41	13

В таблиці 4.6 наведено розрахункові дані ідентифікований фаз феритів.

Таблиця 4.6.

Константи решітки α феритової фази для зразків серії ІМу01-03

Зразок:	Час старіння:	2θ феритової фази	Константа решітки α [нм]
ІМу01	свіжий	16.10	0.840
ІМу02	1д	16.12	0.839
ІМу03	5д	16.12	0.839

Результати розрахунків розміру зерна наведені в таблиці 4.7.

Таблиця 4.7

Результати розрахунку розміру зерна

Зразок:	Час старіння:	Ферит [нм]	Куприт [нм]	Мідь Су[нм]
ІМу01	свіжий	13	22	16
ІМу02	1д	15	22	17
ІМу03	5д	16	22	20

Зразок А03 (свіжий)

Рентгенівська дифрактограма зразка (рисунок 4.14) показує найінтенсивніший пік магнетиту (Fe_3O_4). Друга сильна фаза – тенорит (CuO).

Виявлено **фази**: магнетит, тенорит, гетит.

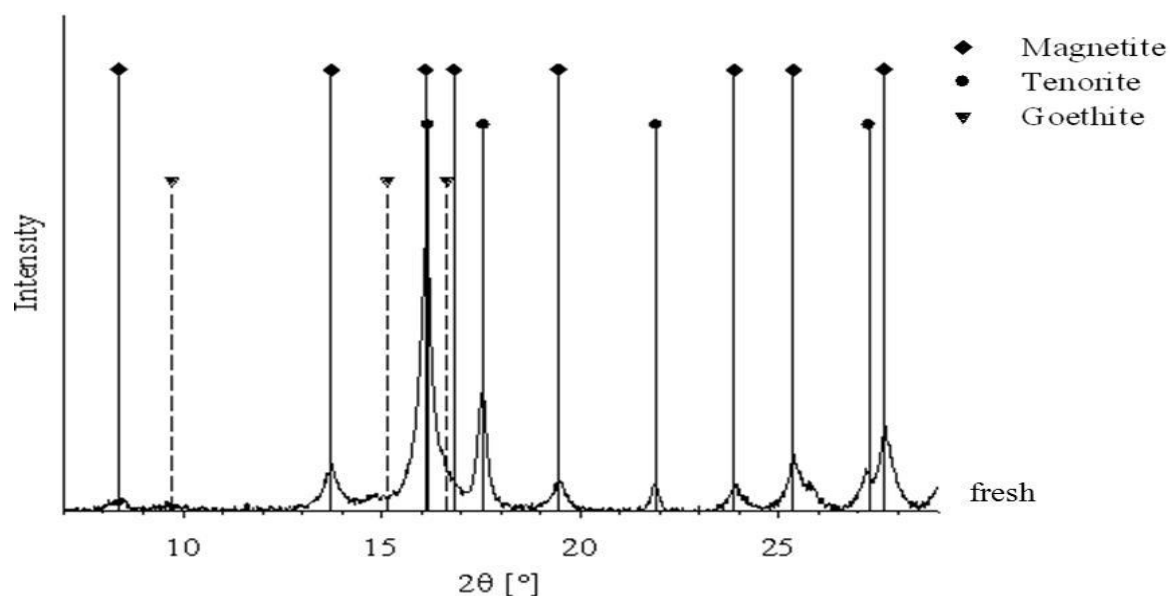


Рис. 4.14 Рентгенограма зразка A03.

В таблиці 4.8 наведено ідентифіковані фази із оцінкою відносної пікової інтенсивності. Значення в дужках дає пік інтенсивності магнетиту (311), відніманого з пікової інтенсивності тенориту (111), яка була розрахована для перекриття обох піків.

Таблиця 4.8

Результати XRD аналізу зразку A03

Зразок:	Час старіння:	Ферит	Гетит	Тенорит
A03	свіжий	100 (57)	6	43

Результати розрахунку параметрів ідентифікованої феритової фази зразка A03 наведено в таблиці 4.9.

Таблиця 4.9

Константи решітки α феритової фази

Зразок:	Час старіння:	2θ феритової фази	Константа решітки α [нм]
A03	свіжий	16.12	0.0839

Результати розрахунку розміру зерна

Зразок:	Час старіння:	Ферит [нм]	Тенорит [нм]
A03	свіжий	13	17

Розраховані значення вказують на те, що кристали фериту та тенориту мають приблизно однаковий розмір.

4.3.3. Дослідження зразків методом інфрачервоної спектроскопії Фур'є (FTIR)

Метод інфрачервоної спектроскопії Фур'є (FTIR) був використаний для дослідження зразків на наявність рентгеноаморфних мінеральних фаз та їх ідентифікація. Дані FTIR також використовувались для аналізу фазових переходів у зразках, отриманих в різних серіях експериментів. Крім того, результати аналізу XRD були перевірені результатами, отриманими FTIR.

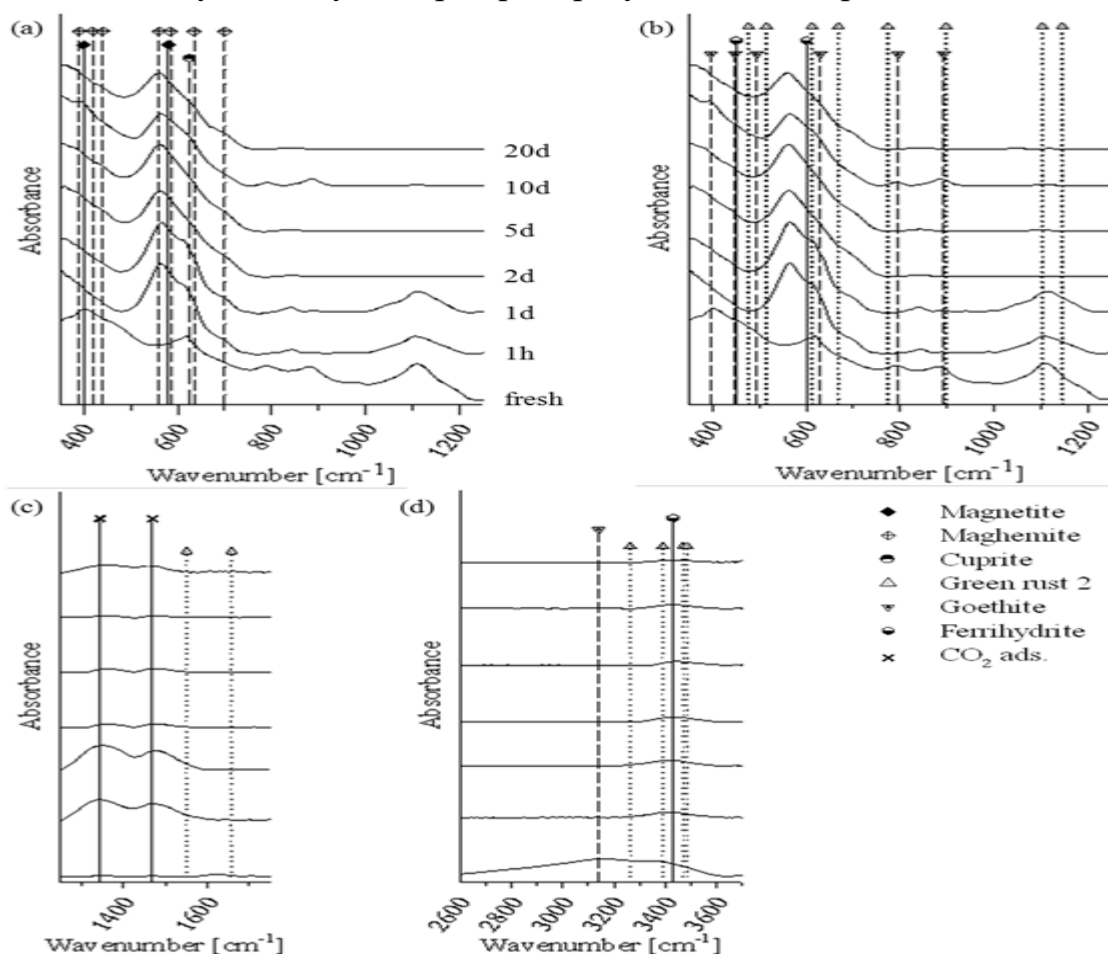


Рис. 4.15. FTIR спектри зразків серії IN22-28.

На рисунку 4.15 (а - d) показані спектри отримані за допомогою спектроскопії FTIR. На рисунку а, b показана область відбитків довжини хвилі від 350 до 1250 cm^{-1} , на рисунку (с) діапазон 1250 - 1750 cm^{-1} і фігура (d) область від 2600 - 3600 cm^{-1} . Більшість мінеральних фаз не мають інфрачервоних активних смуг у цій області, крім зеленої іржі. Масштаб осей абсорбції фігур (с) та (d) збільшено на коефіцієнт приблизно 1,25.

Аналіз зразка ПН22 (свіжий зразок). Перша фаза, яку можна ідентифікувати за допомогою характерних еталонних інфрачервоних смуг на 612 cm^{-1} , 1102 cm^{-1} та 1144 cm^{-1} , - це зелена іржа 2 (GR 2) - шаруватий подвійний гідроксил-сульфат $\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+}$. Гетит другої фази ($\alpha\text{-FeOOH}$) було визначено п'ятьма сильними характерними опорними смугами на 397 cm^{-1} , 630 cm^{-1} , 795 cm^{-1} , 892 cm^{-1} та 3140 cm^{-1} (рис. 4.6 b, c, d). Куприт (Cu_2O) має одну активну інфрачервону смугу на 626 cm^{-1} , яку також можна визначити в спектрі, рисунок (4.6 b). Магнетит (Fe_3O_4) має дві основні смуги: середню на 400 cm^{-1} і дуже сильну на 580 cm^{-1} . Останній було знайдено в плечі вершини, визначеної на 615 cm^{-1} (рисунок 4.6 а). Феригідрит має три основні смуги розміром 450 cm^{-1} , 600 cm^{-1} та 3430 cm^{-1} , які були знайдені у вершинах плечей у відповідній області хвиль спектру (рис. 4.6 b, d). Визначені **фази**: зелена іржа 2, гетит, куприт, магнетит, феригідрит.

Аналіз зразка ПН23 (старіння протягом 1 години). Спектр суттєво змінився порівняно зі свіжим зразком. Він показує повне зникнення гетитових інфрачервоних смуг. Крім того, значно зменшилися пікові позиції зеленої іржі. Спостерігається сильне збільшення піку магнетиту (рис. 4.15 а). Відбулося утворення маггеміту, хоча рентгенографічний аналіз показав, що утворюється виключно магнетит. Підтверджується поява куприту (рис. 4.15 b). Ідентифіковано наступні **фази**: зелена іржа, куприт, магнетит, маггеміт, феригідрит.

Аналіз зразка ПН24 (старіння протягом 1-єї доби). Інфрачервоний спектр після добового старіння дуже схожий на спектр, отриманий через одну годину. Визначені пікові положення є більш-менш однаковими щодо позицій,

виявлених після одногогодинного старіння. Зміни мінералогічного складу не спостерігалися. **Фази:** зелена іржа, куприт, магнетит, маггеміт, феригідрит.

Аналіз зразка ІN25 (старіння протягом 2-ох діб). Крім зникнення зеленої іржі ідентифікований мінералогічний склад не змінився. **Фази:** куприт, магнетит, маггеміт, феригідрит.

Аналіз зразка ІN26 (старіння протягом 5-и діб). Спектр після п'ятиденного старіння становить, майже ідентичний спектру після дводенного старіння. **Фази:** куприт, магнетит, маггеміт, феригідрит.

Аналіз зразка ІN27 (старіння протягом 10-и діб). Спектр після десятиденного старіння змінився в порівнянні з попереднім і демонструє додаткові піки. Нові піки демонструють утворення гетиту знову через десять днів. **Фази:** куприт, магнетит, маггеміт, феригідрит, гетит.

Аналіз зразка ІN28 (старіння протягом 20-и діб). Спектр після двадцяти днів показує зміни щодо спектру через десять днів. Піки, ідентифіковані у зразку через десять днів показують зникнення гетиту в матеріалі. Відбулось збільшення феригідриту в зразку матеріалу. **Фази:** куприт, магнетит, маггеміт, феригідрит.

FTIR аналіз зразків ІMu01-03. На рисунку 4.16 показані спектрограми, отримані при дослідженні зразків серії ІMu01-03, Починаючи зі свіжого зразка в нижній частині ділянки.

Аналіз зразка ІMu01 (свіжий). Магнетит (Fe_3O_4) був ідентифікований за двома характерними інфрачервоними смугами на 400 cm^{-1} та 580 cm^{-1} . Ці положення смуги добре узгоджуються із сильним піком на 565 cm^{-1} та піком плеча на 400 cm^{-1} , знайденим у спектрі (рис. 4.16 а). Принципові інфрачервоні смуги маггеміту ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) знаходяться в спектрі 390 cm^{-1} , 420 cm^{-1} , 440 cm^{-1} , 560 cm^{-1} , 585 cm^{-1} , 635 cm^{-1} і 700 cm^{-1} . Моді маггеміту дуже добре відповідають піку на 565 cm^{-1} , а плечі на 400 cm^{-1} , 625 cm^{-1} та 700 cm^{-1} , визначені в спектрі, вказують на утворення маггеміту в свіжому зразку. Утворення куприту (Cu_2O) у свіжому зразку підтверджується його інфрачервоною смугою на 626 cm^{-1} , яку можна віднести до плеча, знайденого на 625 cm^{-1} (рис. 4.16 b). Проілюстровано

також вміст гетиту ($\alpha\text{-FeOOH}$) у свіжому матеріалі (рис. 4.16b). Характерними інфрачервоними смугами гетиту є 397 cm^{-1} , 630 cm^{-1} , 795 cm^{-1} , 892 cm^{-1} і 3140 cm^{-1} , вони добре відповідають визначеним піковим положенням спектру при 796 cm^{-1} , 894 cm^{-1} і плечам на 625 cm^{-1} та 3170 cm^{-1} . Наявність феригідриту підтверджується, з одного боку, піком при 3430 cm^{-1} , що дуже добре співпадає з принциповою інфрачервоною смугою феригідриту при 3431 cm^{-1} , а з іншого - піками, виявленими в 1355 cm^{-1} та 1472 cm^{-1} , які добре узгоджуються з типовими інфрачервоними смугами CO_2 , адсорбованими на феригідриті при 1345 cm^{-1} та 1470 cm^{-1} . Дуже сильний пік при 352 cm^{-1} призначається феригідриту. Визначені фази: магнетит, маггеміт, куприт, гетит, феригідрит.

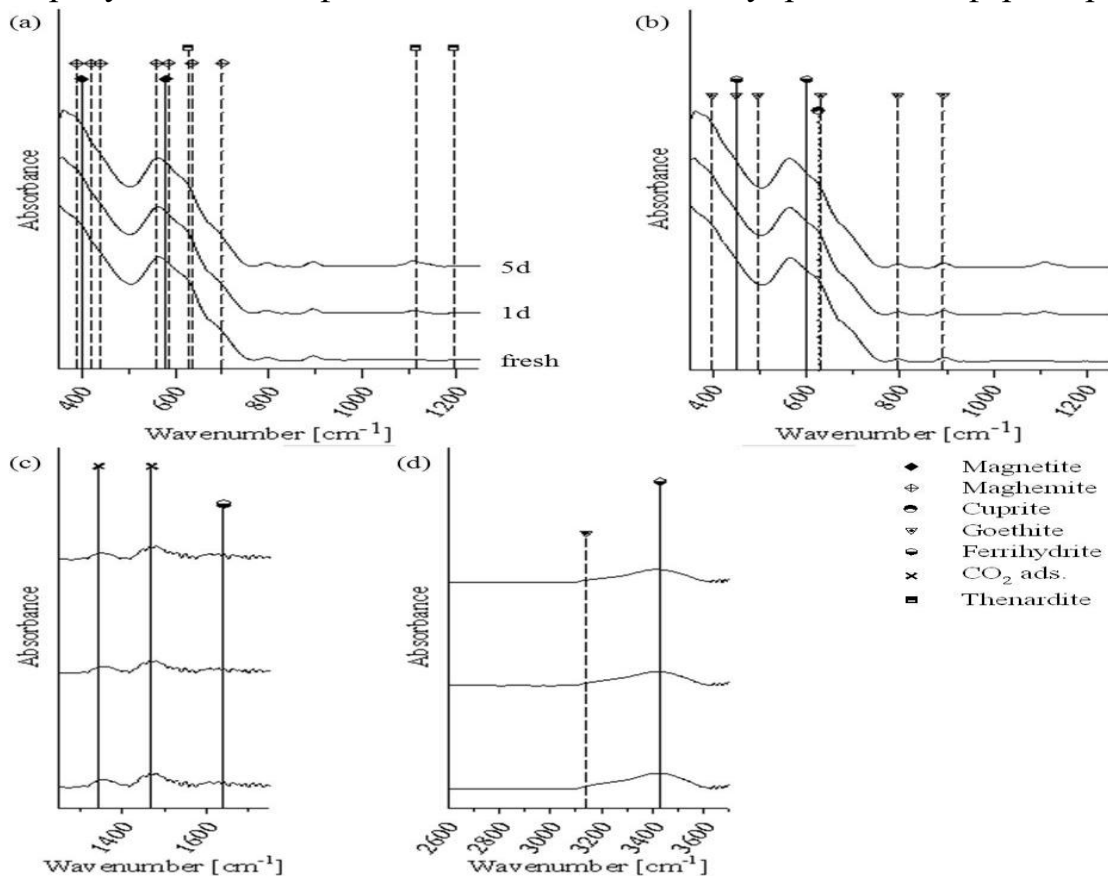


Рис. 4.16. FTIR спектри зразків серії ІМу01-03

Аналіз зразка ІМу02 (старіння протягом 1-єї доби). Інфрачервоний спектр після добового старіння демонструє додатковий дуже слабкий пік тенардиту (NaSO_4). Мінералогічний склад не змінювався порівняно зі свіжим зразком. **Фази:** магнетит, маггеміт, куприт, гетит, феригідрит.

Аналіз зразка ІМу03 (старіння протягом 5-и діб). Спектр зразка після п'ятиденного старіння майже не показує принципові відмінності у положеннях піку та інтенсивності піку порівняно з попереднім спектром. Інтенсивність піку при 1108 cm^{-1} незначно зросла. Мінералогічний склад зразка після п'ятиденного старіння не змінився порівняно з зразком через один день. **Фази:** магнетит, маггеміт, куприт, гетит, феригідрит.

FTIR аналіз зразка А03. На рисунку 4.17 показані інфрачервоні спектри, отримані для зразка А03.

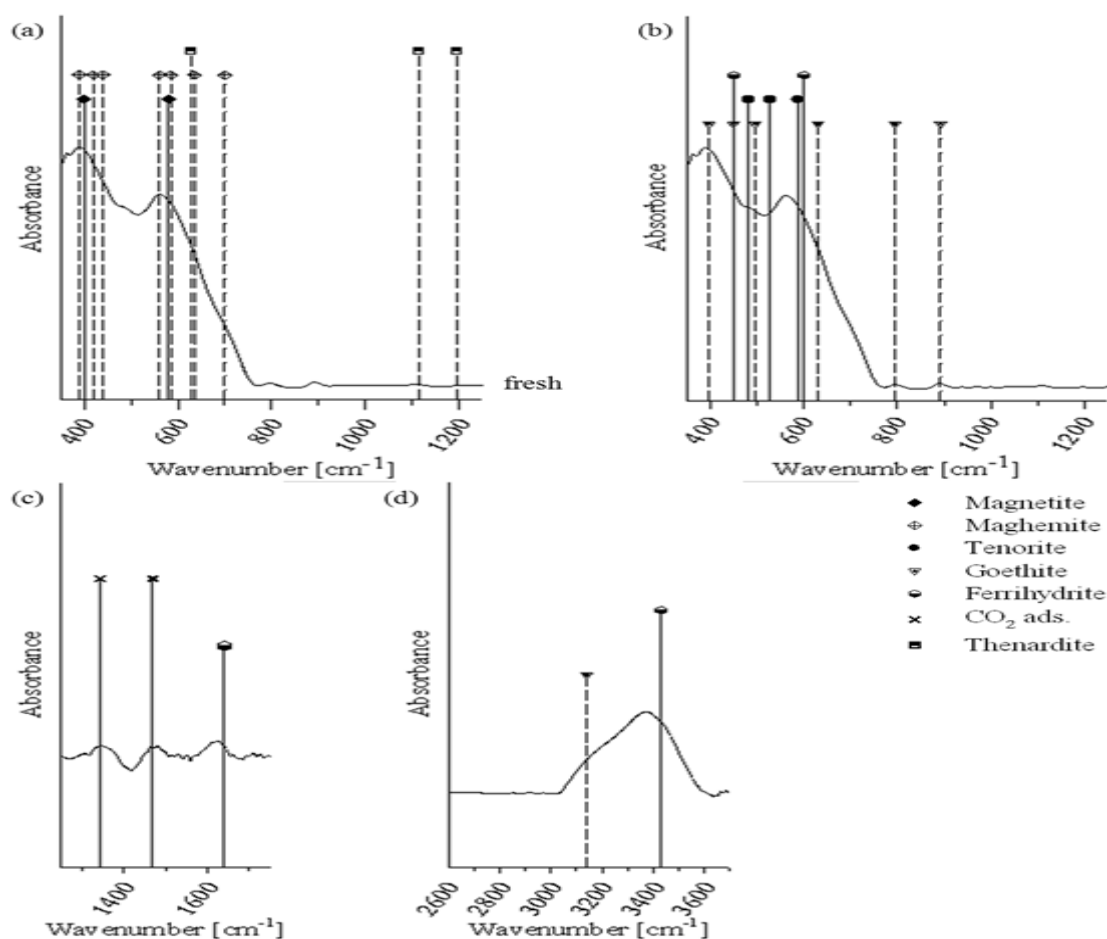


Рис. 4.17. FTIR спектри зразку серії А03

Аналіз зразка А03 (свіжий). Магнетит (Fe_3O_4) має характерні широкі інфрачервоні смуги на 400 і 580 cm^{-1} (рис. 4.17 а). Маггеміт ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) має основні інфрачервоні смуги на 390 cm^{-1} , 420 cm^{-1} , 440 cm^{-1} , 560 cm^{-1} , 585 cm^{-1} , 635 cm^{-1} та 700 cm^{-1} . Наявність тенориту в пікових плечах визначали за допомогою трьох його широких характерних інфрачервоних смуг на спектрі: 482 cm^{-1} , 528 cm^{-1} та 588 cm^{-1} (рис. 4.17 б). Наявність феригідриту визначено його

принциповою інфрачервоною смугою в 3426 см^{-1} (рис. 4.17 d) та піками, виявленими у модах 1347 см^{-1} та 1467 см^{-1} , що добре узгоджується із типовими інфрачервоними режимами CO_2 при 1345 см^{-1} та 1470 см^{-1} (рис. 4.17 c). Утворення гетиту ($\alpha\text{-FeOOH}$) ідентифікується піками на 389 см^{-1} , 796 см^{-1} 890 см^{-1} і піком плеча, знайденим при 3140 см^{-1} . Дуже слабкий пік при 1109 см^{-1} визначає присутність тенардиту (Na_2SO_4). Виявлені **фази**: магнетит, маггеміт, тенорит, феригідрит, тенардит. Для опису виявлених піків у спектрі використано наступне позначення: –vs: дуже сильний, –s: сильний, –m: середній, –w: слабкий, –vw: дуже слабкий, –br: широкий, –sh: плече.

У таблиці 4.11

Наведено виявлені пікові положення у спектрах зразка А03

Хвильове число [см^{-1}]	Свіжий А03
350-400	389vs
401-450	
451-500	483sh
501-550	
551-600	562vsbr
601-650	
651-700	700sh
701-750	
751-800	796vw
801-850	
851-900	890vw
901-1250	109vwbr
1250-1750	1347vwbr
	1467vwbr
	1626vwbr
2600-3600	3140sh
	3380vwbr

4.3.4. Дослідження магнітних властивостей осадів

Магнітні вимірювання проводилися для дослідження характеристик фаз. Після вимірювання температури Кюрі знову виконували XRD та FTIR аналіз для отримання інформації про фазові переходи, які відбулись після нагрівання.

Аналіз магнітних властивостей зразка ПН28 (після 20 д). Вимірювання температури Кюрі для зразка ПН28 проводили шляхом застосування трьох послідовних циклів нагріву та охолодження з відповідною цільовою температурою 200 ° С, 400° С і 600° С. Графіки аналізу петлі гистерезису представлені на рисунку 4.18 (а-с). Вимірювання петлі гистерезису проводили перед кожним циклом нагріву.

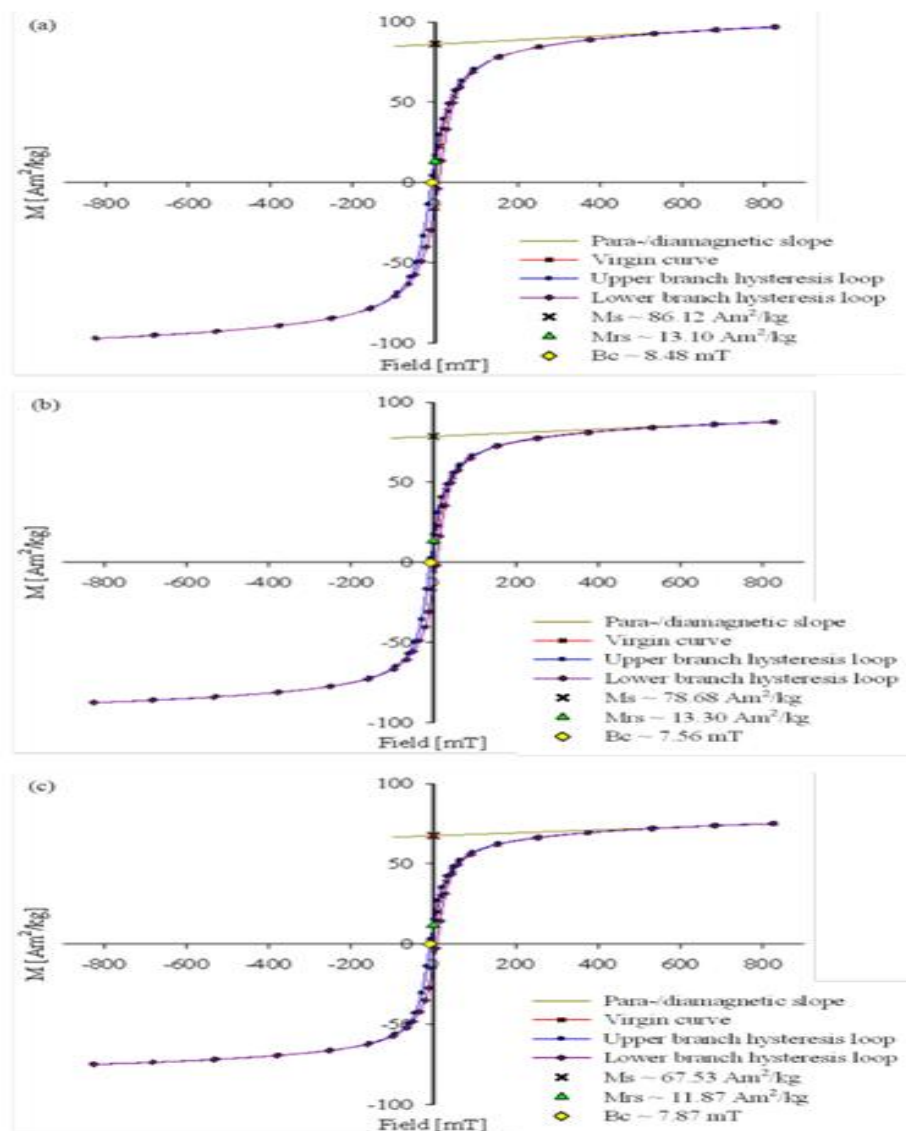


Рис. 4.18. Петля гистерезису зразка ПН28 а) перед циклом нагріву 1, б) перед циклом нагріву 2, в) перед циклом нагріву 3

Дані, одержані вимірюванням зразка ІІН28, зведені в таблицю 4.12.

Таблиця 4.12

Підсумок результатів вимірювання гистерезису зразка ІІН28

Точка вимірювання	M_s [Am ² /кг]:	M_{rs} [Am ² /кг]:	B_c [mT]	Форма гистерезису
до циклу 1 (200°C)	86.12	13.10		бочкоподібна форма
до циклу 2 (400°C)	78.68	13.30	7.56	бочкоподібна форма
до циклу 3 (600°C)	67.53	11.87	7.87	бочкоподібна форма

Індукція насичення (M_s) зразка значно зменшувалася після кожного циклу нагрівання. Форма петлі гистерезису є бочкоподібною, що описує гистерезис, який показує стрімке зростання намагніченості як реакцію на слабе збільшення напруженості магнітного поля у прикладеному магнітному полі. Аналіз вимірювання температури Кюрі проілюстрован на рис. 4.19.

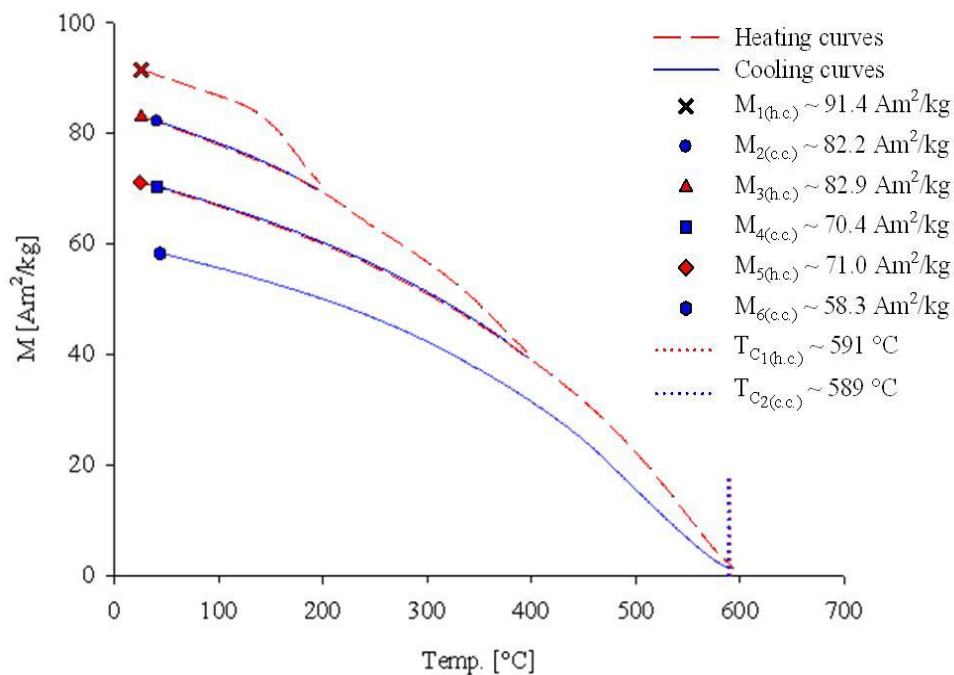


Рис. 4.19. Результати вимірювання температури Кюрі зразка ІІН28

Дані намагніченості початкової та кінцевої точок циклів вимірювань узагальнені в таблиці 4.13.

Таблиця 4.13

Підсумок результатів вимірювання температури Кюрі зразка ІІN28

Вимірювання	Цикл 1 (200 °С)	Цикл 2 (400 °С)	Цикл 3 (600 °С)
$M_{\text{(крива нагріву)}} [Am^2/ кг]:$	$M_{1(h.c.)} \approx 91,4$	$M_{3(h.c.)} \approx 82,9$	$M_{5(h.c.)} \approx 71,0$
$M_{\text{(крива охолодження)}} [Am^2/ кг]:$	$M_{2(c.c.)} \approx 82,2$	$M_{4(c.c.)} \approx 70,4$	$M_{6(c.c.)} \approx 58,3$

Зменшення намагніченості після кожного циклу вимірювання показує, що зразок втрачає магнітні властивості під час вимірювання. Розрахунок на основі площ, оточених кривими нагріву та охолодження призводить до того висновку, що матеріал втратив 29,3% своїх магнітних властивостей під час вимірювання температури Кюрі. На підставі даних вимірювань наведені такі оцінки температури Кюрі кривих нагріву і охолодження:

$$- T_{c1} \text{ (крива нагріву)} \approx 591^\circ \text{C}$$

$$- T_{c2} \text{ (крива охолодження)} \approx 589^\circ \text{C}$$

XRD Аналіз зразка ІІN28 після вимірювання температури Кюрі (після 20d a.c.m.)

Матеріал, отриманий після вимірювання температури Кюрі (a.c.m.), аналізували за допомогою рентгенівської порошкової дифракції з метою виявлення мінералогічного складу після термічної обробки. На рисунку 4.20 показано порівняння дифракційної картини до і після вимірювання температури Кюрі.

Мінералогічний склад зразка через двадцять днів уже був описаний в попередньому розділі і складається з магнетиту, куприту та металевої міді.

Рентгенограма зразку ІІN28 після вимірювання температури Кюрі (після 20 днів a.c.m.) показує ряд змін - зникнення піку куприту та металевої міді, а також одночасне підвищення піку інтенсивності тенориту при $17,55^\circ$. Крім того, можна спостерігати зсув піків магнетиту до вищих значень 2θ , як більш детально показано на рисунку 4.21.

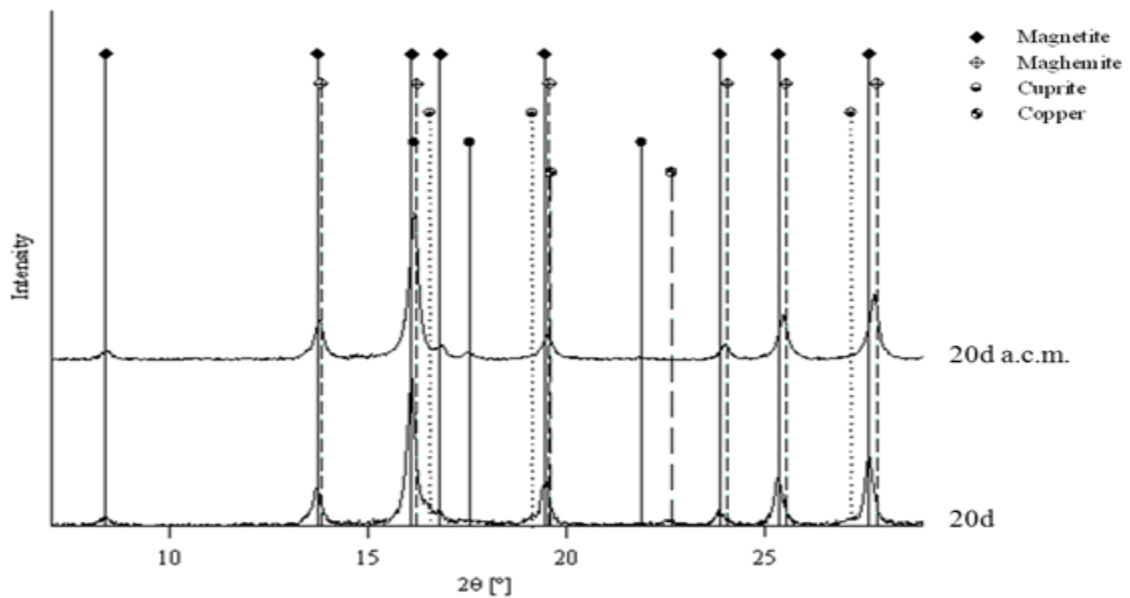


Рис. 4.20. Порівняння дифрактограм зразків ПН28 та ПН28 а.с.м.

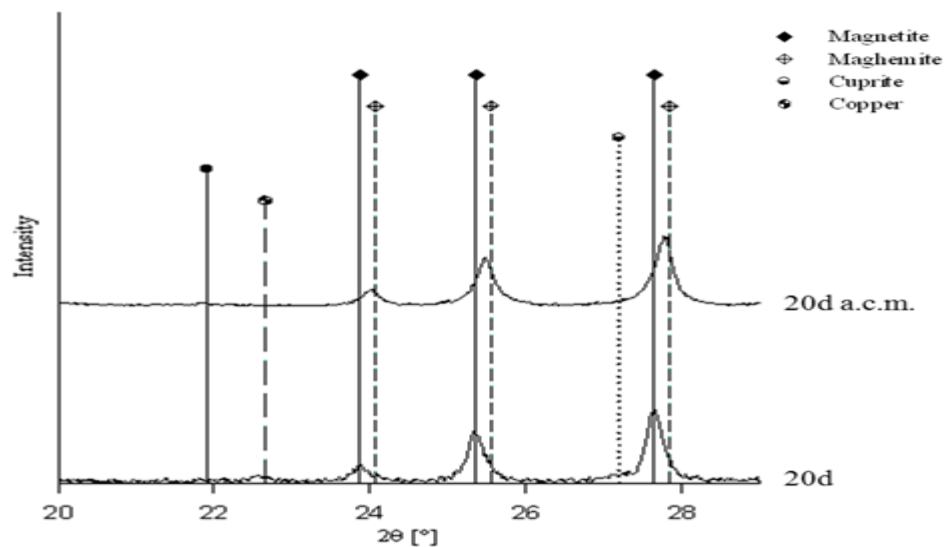


Рис. 4.21. Піковий зсув зразка ПН28 а.с.м.

Позиції піків, які зміщені до $16,17^\circ$, $24,01^\circ$, $25,48^\circ$ і $27,7^\circ$ досить добре узгоджуються з опорними магемітовими піками. Виявлені **фази**: магнетит, магеміт, тенорит.

Наступна таблиця (4.14) надає огляд виявлених фаз з оцінкою відносної пікової інтенсивності. Значення в дужках дає пікову інтенсивність фериту за вирахуванням пікової інтенсивності тенориту (111), яка розраховувалася для врахування перекриття обох піків.

Таблиця 4.14

Огляд результатів XRD ІІN28 та ІІN28 а.с.м., визначені фази та відносна пікова інтенсивність

Зразок:	Час витримки:	Ферит	Куприт	Тенорит	Мідь
ІІN28	20d	100 (100)	15	-	5
ІІN28 а.с.м.	20d	100 (90)	-	10	-

Визначення постійної дифракційної решітки зразка ІІN28 після вимірювання температури Кюрі (після 20d а.с.м.). Результати обчислень постійної решітки для ідентифікованої феритової фази в зразках ІІN28 та ІІN28 а.с.м. наведено в наступній таблиці 4.15.

Таблиця 4.15

Огляд результатів обчислень постійних решіток зразків ІІN28 та ІІN28 а.с.м.

Зразок:	Час витримки:	2θ Ферит [°]	Постійна решітки a [nm]
ІІN28	20d	16.09	0.840
ІІN28 а.с.м.	20d	16.17	0.836

2θ значення зразків до і після вимірювання температури Кюрі чітко вказують на утворення магеміту.

Розрахунок розміру зерна зразка ІІN28 після вимірювання температури Кюрі (ІІN28 а.с.м.). Результати обчислень розміру зерна зразків ІІN28 та ІІN28 а.с.м. наведені в таблиці 4.16.

Таблиця 4.16

Зразок ІІN28 & 28 а.с.м.; огляд результатів розрахунку розміру зерна

Зразок:	Час витримки:	Ферит [nm]	Тенорит[nm]
ІІN28	20d	16	10
ІІN28 а.с.м.	20d	15	18

Відповідно до результатів, розмір зерна фериту залишався постійним, але під час вимірювання спостерігалось зростання тенориту.

FTIR аналіз зразка ІІН28 після вимірювання температури Кюрі (після 20d а.с.м.). На рис. 4.22 порівнюється зразок ІІН28 до і ІІН28 а.с.м. після вимірювання температури Кюрі.

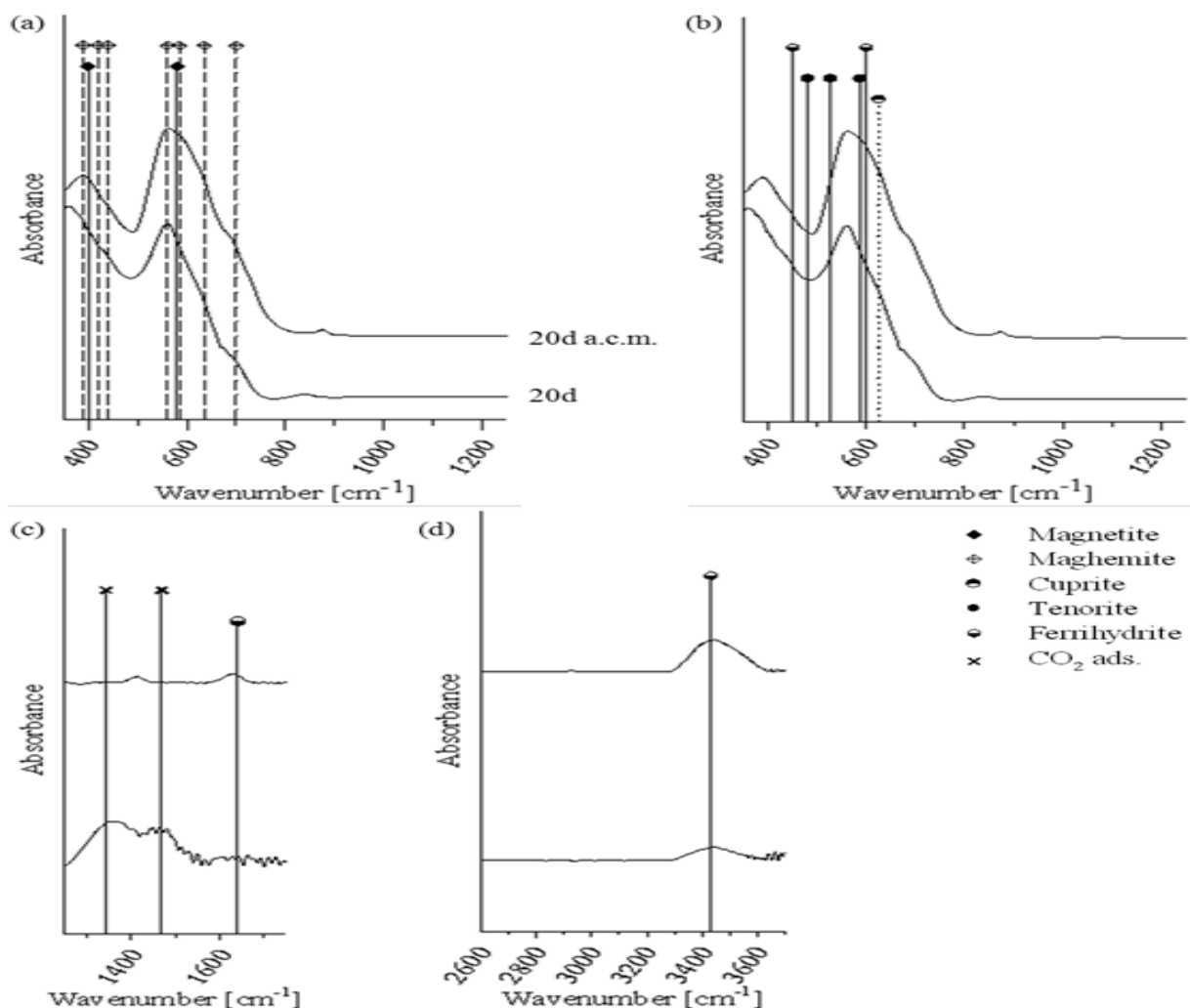


Рис. 4.22. FTIR спектр зразків ІІН28 та ІІН28 а.с.м.

У таблиці 4.17 показаний огляд ідентифікованих положень піків у спектрах серій зразків ІІН28 та ІІН28 а.с.м.

Таблиця 4.17

Зразки ІІН28 та ІІН28 а.с.м. Огляд виявлених пікових положень у спектрах

Хвильове число [cm ⁻¹]	ІІН28 20 діб	ІІН28 а.с.м. 20 діб
1	2	3
350-400	355vs 390sh	390vs
401-450	450sh	450sh
451-500		

1	2	3
501-550		
551-600	560vs	562vs 580sh
601-650		
651-700	700sh	700sh
701-750		
751-800		
801-850	839vw	
851-900		874vw
901-1250		
1250-1750	1359vwbr 1470vwbr	1633vwbr
2600-3600	3440vwbr	3432vwbr

Мінералогічний склад зразка ІІN28 був уже описаний у попередньому розділі й складається з магнетиту, куприту та феригідриту.

Спектр, отриманий у зразку після вимірювання температури Кюрі, показує деякі зміни порівняно з початковим спектром. Смуги адсорбції CO₂ феригідриту повністю зникли. Характерні моди магнетиту при 400 cm⁻¹ та 580 cm⁻¹ досі визначені в спектрі. Визначені **фази**: магнетит, магеміт, феригідрит та тенорит.

Аналіз магнітних властивостей зразка ІМу03 (після старіння 5 днів). Вимірювання температури Кюрі для зразка ІМу03 проводили шляхом застосування трьох наступних циклів нагрівання та охолодження з відповідною цільовою температурою 200° С, 400° С та 620° С. Вимірювання петлі гистерезису проводилися перед кожним циклом нагріву.

Індукція насичення (Ms) зразка зменшувалася після кожного циклу нагрівання. Форма петлі гистерезису є бочкоподібною, що описує гистерезис, який показує різке зростання намагніченості як реакцію на слабе збільшення сили магнітного поля в прикладеному магнітному полі.

Графіки аналізу петлі гистерезису представлені на рис. 4.23 а - с.

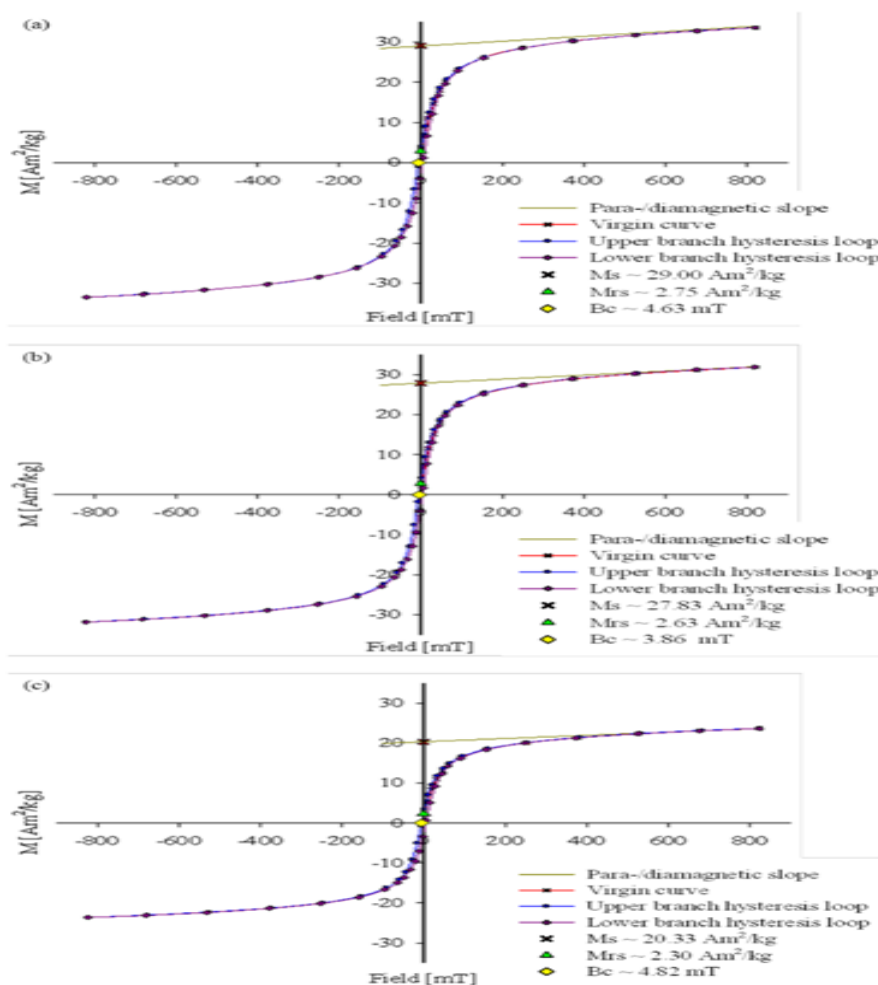


Рис. 4.23. Петлі гистерезису зразка ІМу03 а) перед циклом нагріву 1, б) перед циклом нагріву 2, в) перед циклом нагріву 3

Таблиця 4.18

Огляд результатів вимірювання петлі гистерезису зразка ІМу03

Точка вимірювання	Ms [Am ² /kg]:	Mrs [Am ² /kg]:	Bc [mT]	Форма гистерезису
Перед циклом 1 (200°C)	29.00	2.75	4.63	бочкоподібна
Перед циклом 2 (400 °C)	27.83	2.63	3.86	бочкоподібна
Перед циклом 3 (620 °C)	20.33	2.30	4.82	бочкоподібна

Аналіз зразка ІМу03. Дані, отримані в процесі вимірювання температури Кюрі, проілюстровані рис. 4.24.

Дані намагніченості початкової та кінцевої точок циклів вимірювань підсумовуються в наступній таблиці 4.19.

Таблиця 4.19

Результати вимірювання температури Кюрі зразка ІМу03

	Ms Цикл 1 (200° С)	Цикл 2 (400° С)	Цикл 3 (620° С)
$M_{\text{(крива нагріву)}}$	$M1(\text{h.c.}) \approx 31.6$	$M3(\text{h.c.}) \approx 29.8$	$M5(\text{h.c.}) \approx 21.9$
$M_{\text{(крива охолодження)}}$	$M2(\text{h.c.}) \approx 29.3$	$M4(\text{h.c.}) \approx 21.7$	$M6(\text{h.c.}) \approx 10.4$

Крива нагріву першого циклу вимірювань починається з $M_1(\text{h.c.})$. У першій частині кривої намагніченість показує незначний градієнт до вигину кривої при температурі приблизно при 138° С, що призводить до значно сильнішого зниження намагніченості до досягнення цільової температури 200° С. Крива охолодження, навпаки, слідує більш згладженій траєкторії ніж крива нагріву й демонструє майже лінійне зростання магнетизації зі зниженням температури.

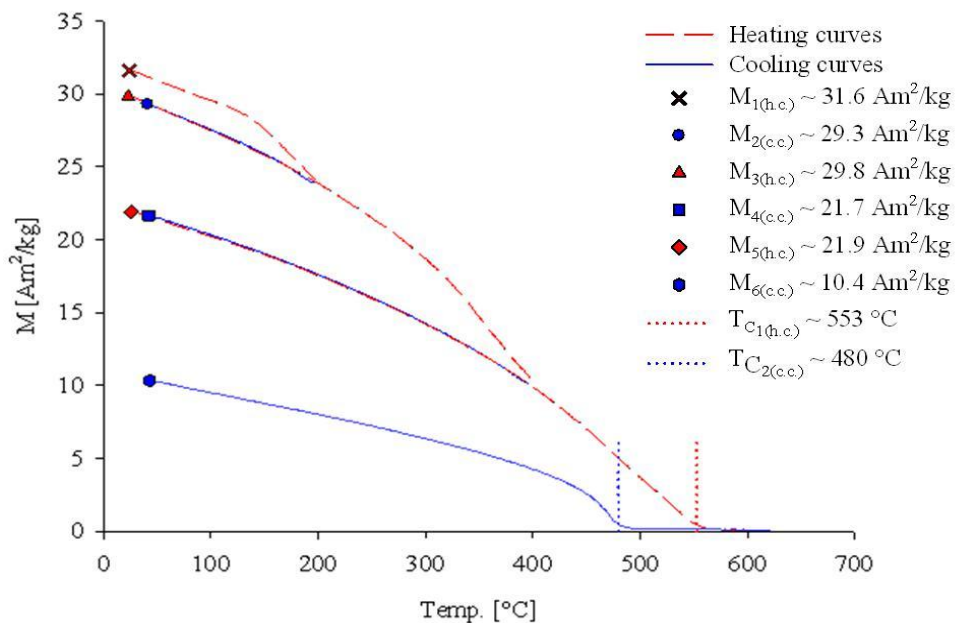


Рис. 4.24. Вимірювання температури Кюрі зразка ІМу03.

Розрахунок на основі площ, оточених кривими нагріву та охолодження показує, що матеріал втратив 66,6% своїх магнітних властивостей під час вимірювання температури Кюрі. На основі даних вимірювань були оцінені наступні температури Кюрі кривої нагрівання та охолодження:

- T_{c1} (крива нагріву) $\approx 553^\circ \text{C}$
- T_{c2} (крива охолодження) $\approx 480^\circ \text{C}$

XRD аналіз ІМу03 після вимірювання температури Кюрі. На рис. 4.25 показано порівняння дифракційної картини зразка ІМу03 до і після вимірювання температури Кюрі.

Мінералогічний склад зразка через двадцять днів був уже описаний у попередньому розділі і складається з магнетиту, металевої міді, куприту та гетиту.

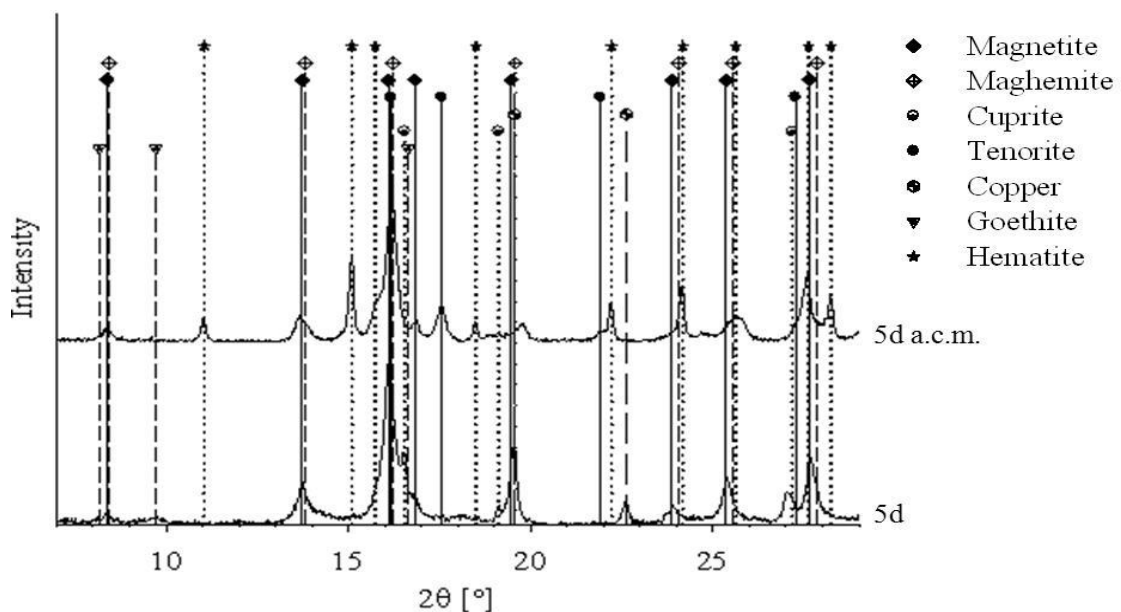


Рис. 4.25. Порівняння між дифрактограмами зразків ІМу03 та ІМу03 а.с.м.

ІМу03 після вимірювання температури Кюрі (а.с.м.). Дифракційна картина показує значні зміни після вимірювання температури Кюрі. Пікова інтенсивність куприту сильно знизилася, і сліди металевої міді та гетиту повністю зникли. На противагу цьому тенорит демонструє чітке збільшення інтенсивності його піків, чітко проілюстровано утворення гематиту у зразку (рис. 4.25).

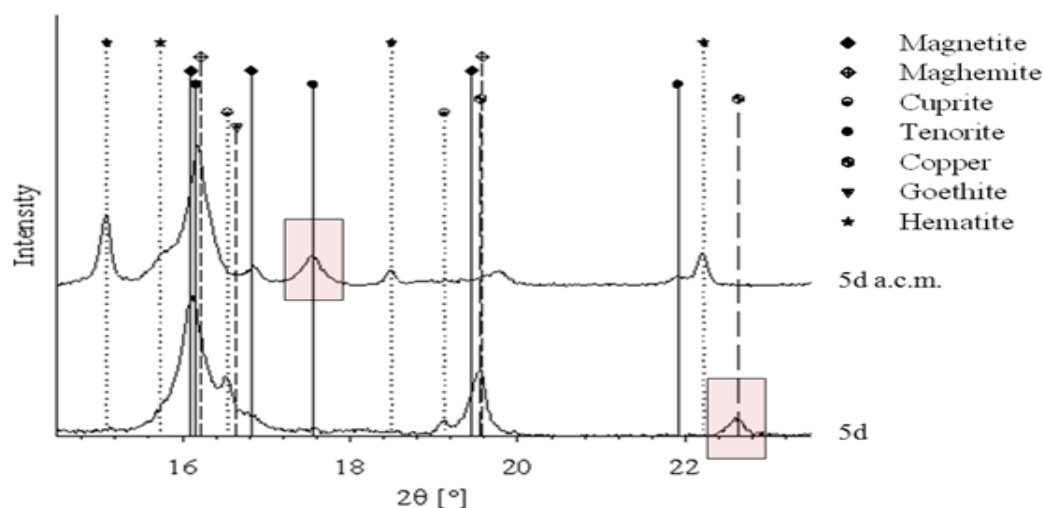


Рис. 4.26. Детальне порівняння зображення дифрактограм зразків ІМу03 та ІМу03 а.с.м.

Наступна таблиця (4.20) надає огляд виявлених фаз з оцінкою відносної пікової інтенсивності. Значення в дужках дають пікову інтенсивність фериту за вирахуванням пікової інтенсивності тенориту (111), яка була розрахована для врахування перекриття обох піків.

Таблиця 4.20

Огляд XRD результатів ІМу03 та ІМу03 а.с.м.

Зразок:	Час витримки:	ферит	гематит	гетит	купірит	тенорит	Сu
ІМу03	20 діб	100		4	41	-	13
ІМу03 а.с.м.	20 діб а.с.м.	100 (86)	50		-	14	-

Порівняння постійних решітки феритової фази до і після вимірювання температури Кюрі показано в наступній таблиці (4.21).

Таблиця 4.21

Огляд результатів обчислення постійної решітки зразків ІМу03 та ІМу03 а.с.м.

Зразок:	Час витримки:	2θ ферит [°]	Постійна решітки a [нм]
ІМу03	5d	16.12	0.839
ІМу03 а.с.м.	5d	16.18	0.836

Розрахунок розміру зерна зразка ІМу03 (а.с.м.) після вимірювання температури Кюрі. Результати розрахунків розміру зерна для зразків ІМу03 та ІМу03 а.с.м. наведені в Таблиці (4.22).

Таблиця 4.22

Огляд результатів розрахунку розміру зерна зразків ІМу03 & 03 а.с.м.

Зразок:	Час витримки:	ферит [нм]	гематит [нм]	тенорит [нм]	куприт [нм]	мідь [нм]
ІМу03	20 діб	15	-	-	22	20
ІМу03 а.с.м.	20 діб а.с.м.	19	24	17	-	-

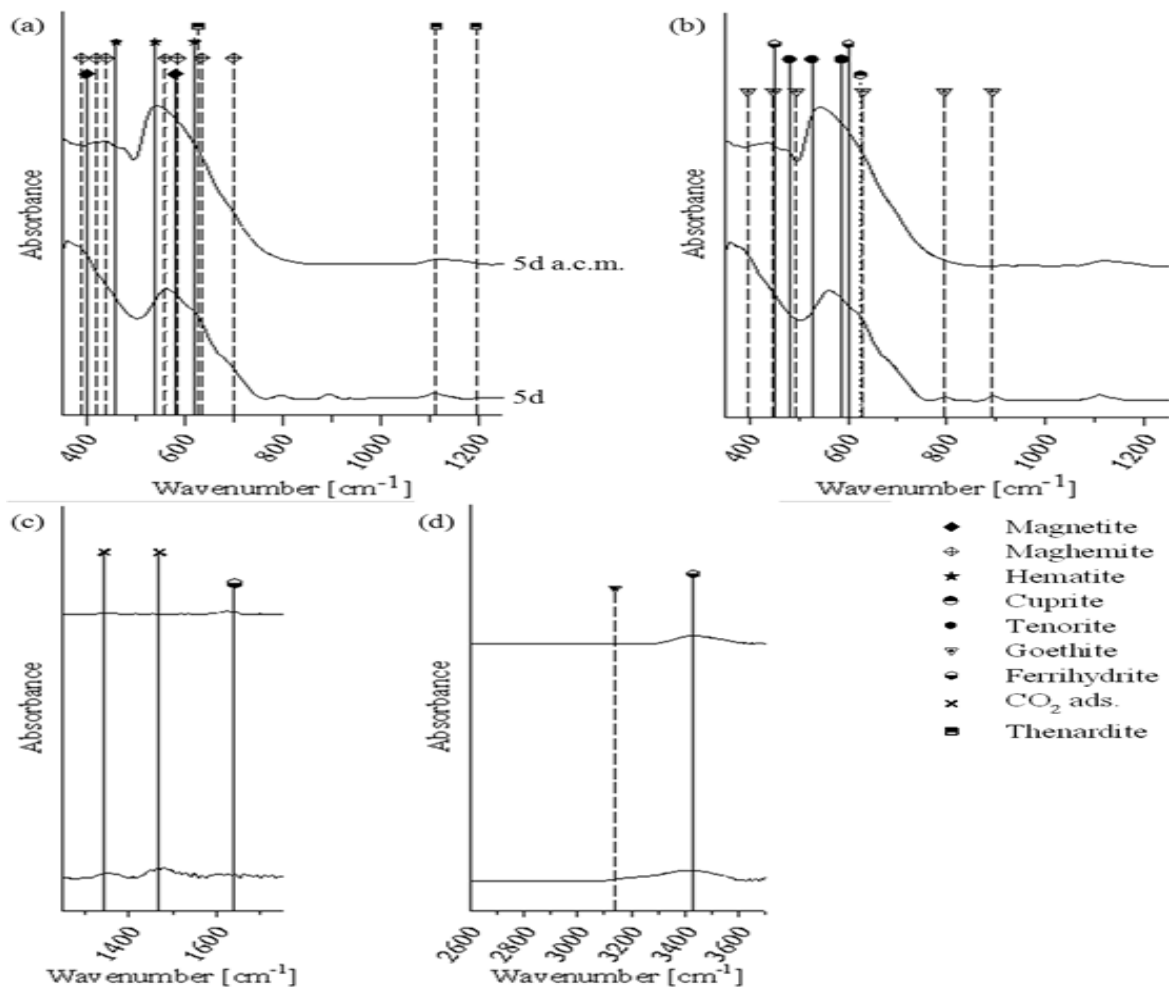


Рис. 4.27. FTIR спектри зразків ІМу03 та ІМу03 а.с.м, FTIR піки ІМу03 та ІМу03 а.с.м.

FTIR Аналіз ІМу03 після вимірювання температури Кюрі (ІМу03 а.с.м.). На рисунку 4.27 порівнюються спектри зразка ІМу03 до і після вимірювання температури Кюрі.

У таблиці 4.23 показаний огляд ідентифікованих положень піків у спектрах серій зразків ІМу03 та ІМу03 а.с.м.

Таблиця 4.23

Огляд виявлених пікових положень у спектрах ІМу03 та ІМу03 а.с.м.

Хвильове число [cm ⁻¹]	ІМу03 5 діб	ІМу03 а.с.м. 5 діб а.с.м
350-400	362vs 400sh	
401-450	440sh	437vs
451-500		475sh
501-550		542vsbr
551-600	562s	585sh
601-650	625sh	628sh
651-700	700sh	700sh
701-750		
751-800	796vw	
801-850		
851-900	893vw	
901-1250	1108vw	1121vwbr
1250-1750	1354vwbr 1473vwb r	1625vwbr
2600-3600	3158sh 3425vwbr	3431vwbr

IMu03 (після 5d). Мінералогічний склад зразка IMu03 був уже описаний у попередньому розділі і складається з магнетиту, магеміту, куприту, гетиту, феригідриту та тенардиту.

IMu03 (a.c.m.). Спектр "після" показує сильні зміни в порівнянні зі спектром до вимірювання температури Кюрі та вказує на утворення гематиту як нової фази в матеріалі. Гематит був визначений за його принциповим інфрачервоним діапазоном при 460 cm^{-1} , 540 cm^{-1} та 620 cm^{-1} (рис. 4.18 a-d). Найсильніший і характерний мод гематиту при 540 cm^{-1} збігається з дуже добре узгодженням із найінтенсивнішим піком (при 542 cm^{-1}), виявленим у спектрі. Інші інфрачервоні смуги були також знайдені в пікових плечах спектру. Наявність магнетиту та магеміту підтверджується взаємовідношенням їх основних інфрачервоних смуг та ідентифікованих піків і плечей спектру, як графічно проілюстровано на Рисунку (4.18 а). Утворення тенориту спостерігалось за допомогою трьох широких характерних інфрачервоних смуг при 482 cm^{-1} , 528 cm^{-1} та 588 cm^{-1} . Вони були ідентифіковані як пікові плечі у відповідній області хвилеподібного спектру, як показано на рисунку 4.18 б. Куприт можна ідентифікувати за його смугою в 626 cm^{-1} , а слабе плече спектру - приблизно в 628 cm^{-1} . Крім того, попередні піки, віднесені до інфрачервоних смуг адсорбції гетиту та карбонату, повністю зникли зі спектру. Тим не менш, присутність феригідриту все ще підтверджується його найхарактернішим модом при 3430 cm^{-1} , що знаходиться в піковому положенні при 3431 cm^{-1} , проілюстрованому на рисунку (4.18 d). Пік, виявлений при 1625 cm^{-1} , присвоюється еталонному інфрачервоному режиму H_2O , адсорбованому феригідритом при 1630 cm^{-1} (рис. 4.18 с). Тенардит присутній у зразку, на що вказує також пік, виявлений при 1121 cm^{-1} (рис. 4.18 а). Ідентифіковані фази: гематит, магнетит, магеміт, куприт, тенорит, феригідрит та тенардит.

Магнітний аналізу зразка A03 (свіжий зразок). Вимірювання температури Кюрі для зразка A03 проводили за один цикл нагрівання та охолодження із цільовою температурою 700°C .

Графік аналізу петлі гистерезису для зразка A03 представлений на рисунку (4.28).

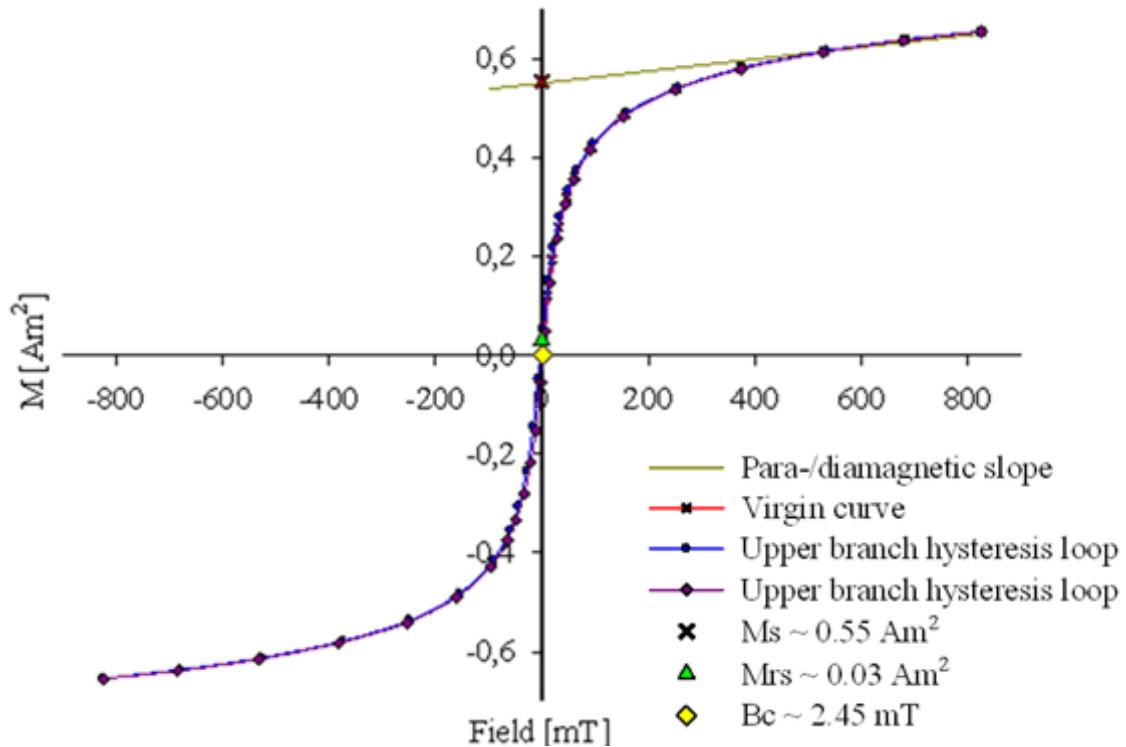


Рис. 4.28. Петля гистерезису зразка A03 перед циклом нагріву.

Вимірювання петлі гистерезису було проведено до циклу нагріву. Дані, досягнуті вимірюванням зразка A03, узагальнені в таблиці 4.28.

Таблиця 4.24

Огляд результатів гистерезису зразка A03.

Точка вимірювання	M_s [Am^2]:	M_r : M_{rs} [Am^2]:	B_c [mT]	Форма гистерезису
до циклу 1 (700°C)	0.55	0.03	2.45	бочкоподібна

Обчислити намагнічення насичення для матеріалу зразка було неможливо. Дані намагніченості, досягнуті вимірюванням температури Кюрі, використовували для отримання інформації про зміни протягом циклу нагріву.

Аналіз температури Кюрі для зразка A03 (свіжий)

На рисунку (4.20) показані дані, отримані за вимірюванням температури Кюрі.

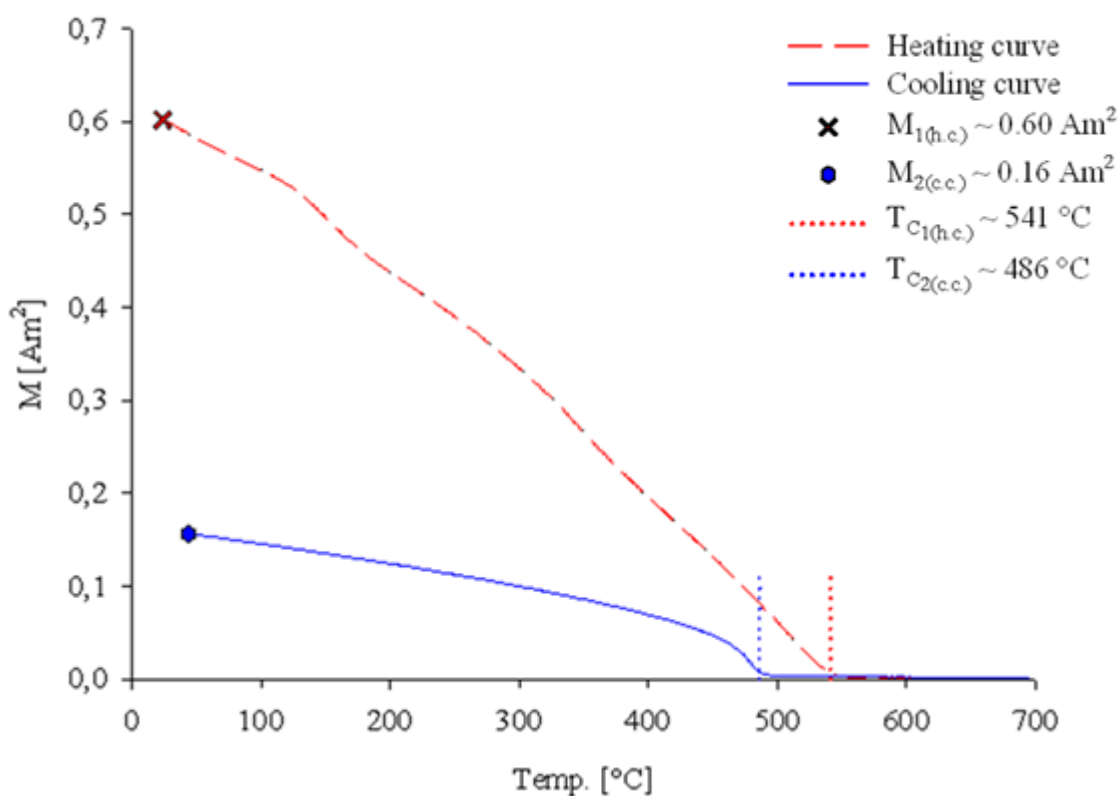


Рис. 4.29 Зразок А03. Вимірювання температури Кюрі.

Дані намагніченості початкової та кінцевої точки циклу вимірювань узагальнені в таблиці 4.25.

Таблиця 4.25

Огляд результатів вимірювання температури Кюрі зразка А03.

Цикл вимірювання	$M_{\text{крива нагріву}} [\text{Am}^2]$:	$M_{\text{крива охолодження}} [\text{Am}^2]$:
Цикл 1 (700°C)	$M1(h.c.) \approx 0.60$	$M2(c.c.) \approx 0.16$

Загалом, намагніченість зразка значно зменшилася після циклу вимірювань. Перша частина кривої нагріву демонструє невеликий (лінійний) градієнт, доки стрибок кривої при температурі близько 128°C не призводить до значно більшого нахилу до приблизно 180°C . Нахил знизився від цієї температури до 200°C . Потім маємо постійне збільшення нахилу кривої до 330°C . За межами цієї температури, зменшення намагніченості демонструє лінійну поведінку доти, доки воно не досягне температурних осей близько 542°C . Крива проходить вздовж осей до досягнення цільової температури при

700° С. Крива охолодження проходить вздовж температурних осей доти, доки нахил не почне плавно підніматися приблизно з більш ніж 500° С до 490° С. Починаючи з 490°С підйом нахилу демонструє експоненціальну поведінку до 475° С. За межами цієї температури намагніченість постійно зменшується приблизно до 300° С. З цього моменту крива демонструє лінійне збільшення. Розрахунок на основі площ, оточених кривими нагрівання та охолодження показує, що матеріал втратив 71,4% своїх магнітних властивостей під час вимірювання температури Кюрі.

На основі даних вимірювань були оцінені наступні температури Кюрі кривої нагрівання та охолодження:

- T_{c1} (крива нагріву) $\approx 541^\circ \text{C}$
- T_{c2} (крива охолодження) $\approx 486^\circ \text{C}$.

XRD зразка A03 після вимірювання температури Кюрі (свіжий а.с.м.)

На рисунку 4.21 показано порівняння дифракційної картини зразка A03 до і після вимірювання температури Кюрі.

Мінералогічний склад свіжого зразка вже описаний вище і складається з магнетиту, тенориту та гетиту.

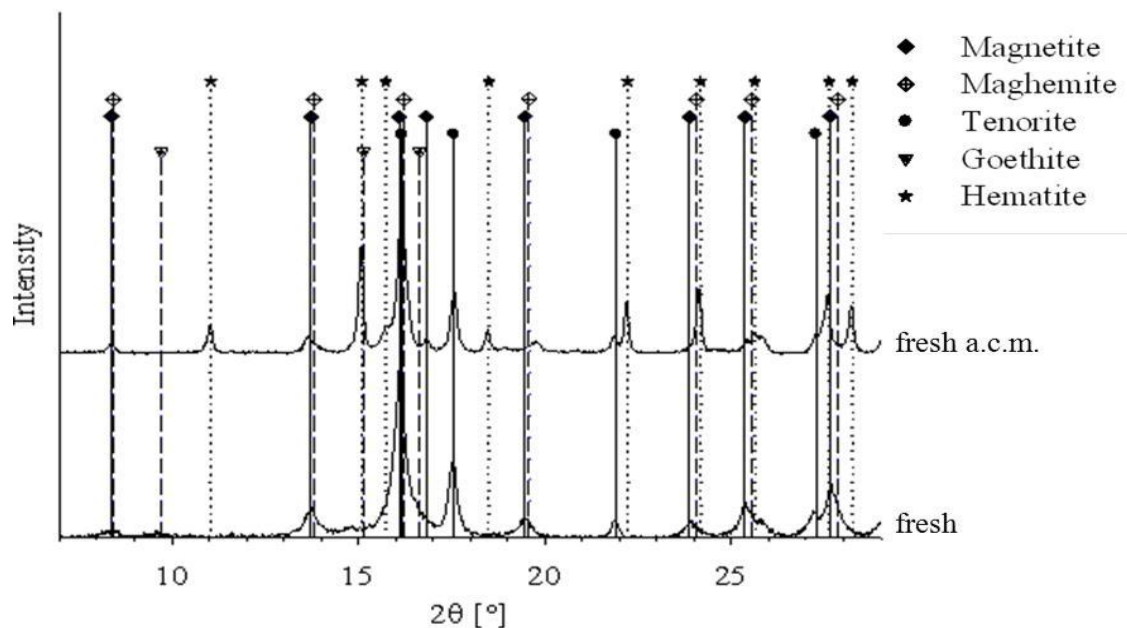


Рис. 4.30. Порівняння дифрактограм зразків A03 та A03 а.с.м.
A03 (свіжий зразок)

A03 після вимірювання температури Кюрі (свіжий а.с.м.).

Рентгенографічна картина зразка після вимірювання температури Кюрі помітно змінилася. Гетитові піки повністю зникли. Найбільш інтенсивний пік, виявлений при $16,12^\circ$, показує зсув до $16,17^\circ$ і наближається до еталонного ((313), - 100%) піку магеміту при $16,22^\circ$. Первісно визначені піки магнетиту при більш високих значеннях 2θ сильно зменшувались по інтенсивності. Спостерігалось утворення нових піків при $11,03^\circ$, $15,08^\circ$, $15,76^\circ$, $18,47^\circ$, $22,18^\circ$, $25,6^\circ$, $27,58^\circ$ та $28,21^\circ$. Вони демонструють відмінну згоду з відповідними піками гематиту (Fe_2O_3) при ((012) - 30%) $11,05^\circ$, ((104) - 100%) $15,09^\circ$, ((110) - 70%) $15,73^\circ$, ((113) - 20 %) $18,49^\circ$, ((024) - 40%) $22,22^\circ$, ((018) - 10%) $25,62^\circ$, ((300) - 30%) $27,62^\circ$ та ((300) - 30%) $28,24^\circ$ і чітко підтверджують наявність гематиту у зразку.

Огляд ідентифікованих піків A03. Наступна таблиця (4.30) надає огляд виявлених фаз із оцінкою відносної пікової інтенсивності. Значення в дужках дає інтенсивність піку магнетиту (311), за вирахуванням пікової інтенсивності тенориту (111), яка була розрахована для врахування перекриття двох піків.

Таблиця 4.26

Огляд результатів XRD для зразків A03 та A03 а.с.м.; визначені фази та відносна пікова інтенсивність.

Зразок	Час витримки	Ферит	Гематит	Гетит	Тенорит
A03	свіжий	100 (57)	-	6	43
A03 а.с.м.	свіжий	100 (65)	61	-	35

Розрахунок постійної решітки зразка A03 після вимірювання температури Кюрі (свіжий а.с.м.).

Результати розрахунку постійної решітки для ідентифікованої феритової фази в зразках A03 наведені в таблиці 4.27.

Таблиця 4.27

Зразки A03 та A03 а.с.м. ; огляд результатів обчислення постійної решітки

Зразок:	Час витримки:	2θ фериту [°]	Постійна решітки a [нм]
A03	свіжий	16.12	0.0839
A03 а.с.м.	свіжий	16.17	0.836

Розрахунок розміру зерна зразка A03 після вимірювання температури Кюрі (свіжий а.с.м.)

Результати розрахунків розміру зерна зразків A03 та A03 а.с.м. наведені в таблиці 4.28.

Таблиця 4.28

Огляд результатів розрахунку розміру зерна зразків A03 та A03 а.с.м.

Зразок:	Час витримки:	Ферит [nm]	Гематит [nm]	Тенорит [nm]
A03	свіжий	13	-	17
A03 а.с.м.	свіжий	22	22	27

Розрахунок показує збільшення розмірів зерна для фериту та тенориту порівняно зі зразком перед нагріванням. Усі розміри зерна знаходяться приблизно в одному діапазоні.

FTIR зразка A03 після вимірювання температури Кюрі (свіжий а.с.м.). На рисунку 4.31 показано порівняння спектрів зразків A03 до і після вимірювання температури Кюрі.

Мінералогічний склад зразка A03 вже був описаний у попередньому розділі і складається з магнетиту, магеміту, тенориту, гетиту, феригідриту та тенардиту.

Спектр значно змінився в порівнянні зі спектром до вимірювання Кюрі. В якості нової фази гематит був визначений за своєю основною інфрачервоною смугою при 460 cm^{-1} , 540 cm^{-1} та 620 cm^{-1} . Найсильніший і характерний з них при 540 cm^{-1} дуже добре узгоджується з найінтенсивнішим піком спектру, виявленим при 536 cm^{-1} . Інші інфрачервоні смуги були представлені як пікові

плечі в спектрі (Рис. 4.31 a-d). Припускається, що інфрачервоні діапазони магнетиту при 400 cm^{-1} та 580 cm^{-1} є присутні у спектрі у вигляді пікових плечей у відповідній хвильових чисел (рис. 4.31 a). Наявність магеміту підтверджується шляхом присвоєння його принципових інфрачервоних смуг ідентифікованим пікам та плечам спектру, як графічно проілюстровано на (рис. 4.31 a). Тенорит має три характерні інфрачервоні смуги при 482 cm^{-1} , 528 cm^{-1} та 588 cm^{-1} , і дві з них можна знайти в пікових плечах на 475 cm^{-1} та 585 cm^{-1} , що вказує на наявність тенориту в зразку (рис. 4.31 b). моди гетиту та адсорбованого CO_2 повністю зникли з спектру. Наявність феригідриту все ще підтверджується його характерною інфрачервоною смугою при 3430 cm^{-1} та відповідним піком при 3425 cm^{-1} (рис. 4.31 d). Пік при 1625 cm^{-1} відповідає інфрачервоній моді H_2O , що адсорбована на феригідриті при 1630 cm^{-1} . Це проілюстровано на рисунку 4.31 c. Пік спектру при 1108 cm^{-1} все ще підтверджує наявність тенардиту в матеріалі зразка. Ідентифіковані фази: гематит, магнетит, магеміт, тенорит, феригідрит та тенардит.

У таблиці 4.29 показаний огляд виявлених пікових положень у спектрах серійних зразків A03 та A03 a.c.m.

Таблиця 4.29

Зразки A03 та A03 a.c.m. Огляд виявлених пікових положень у спектрах

Хвильове число [cm^{-1}]	A03 свіжий	A03 a.c.m. свіжий
1	2	3
350-400	389vs	350vs
401-450		440vsbr
451-500	483sh	475sh
501-550		536vs
551-600	562vsbr	585sh
601-650		
651-700	700sh	

1	2	3
701-750		
751-800	796vw	
801-850		
851-900	890vw	
901-1250	1109vwbr	1108vwbr 1181sh
1250-1750	1347vwbr 1467vwbr 1626vwbr	1625vw
2600-3600	3380vwbr	3425vwbr

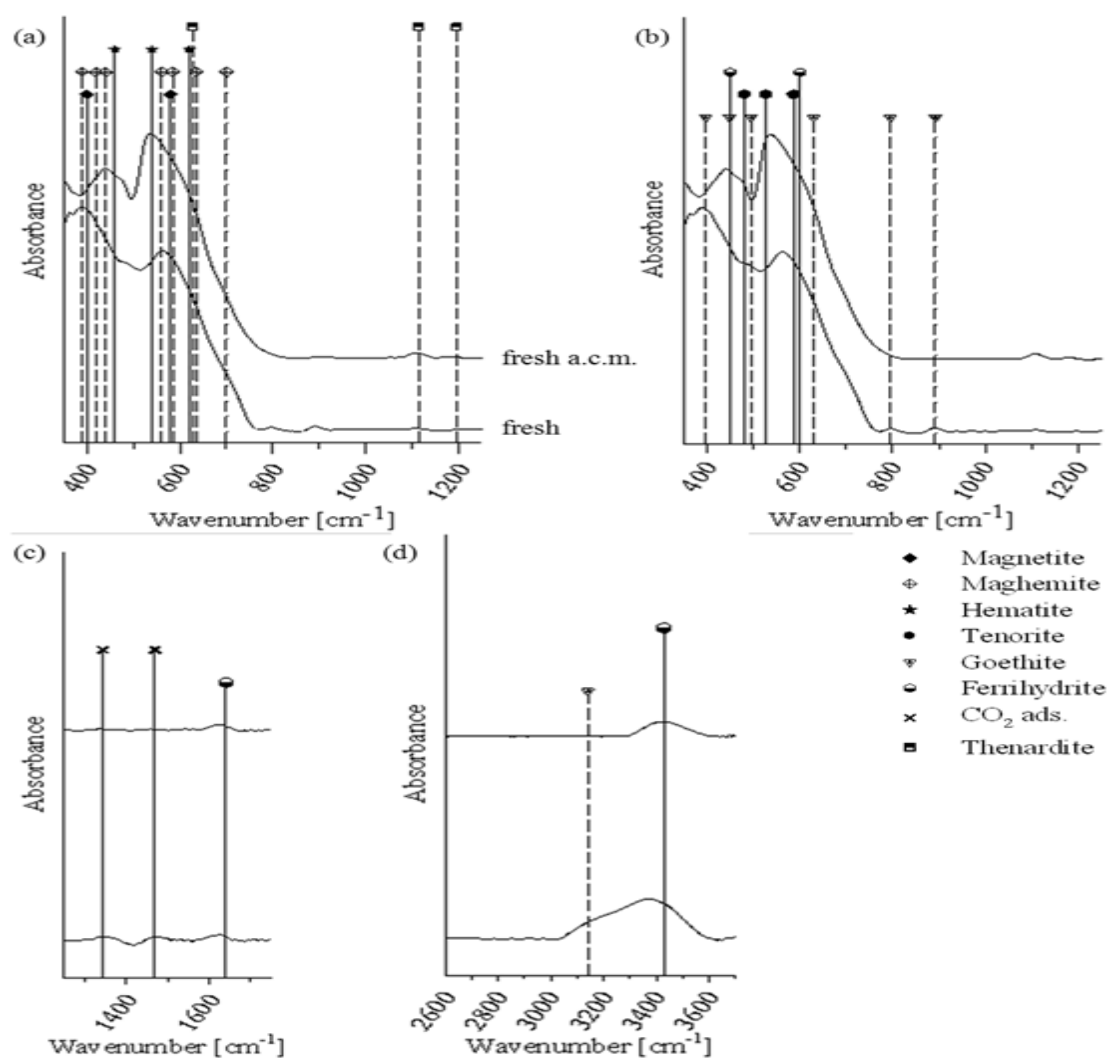


Рис. 4.31. FTIR спектр та піки зразків A03 та A03 a.c.m.

4.3.5. Дослідження зразків методом електронної мікроскопії

Попередні дослідження декількох зразків проводилися за допомогою скануючого електронного мікроскопа. Для того, щоб отримати перше враження про склад матеріалу, були зроблені зображення зразка з використанням режиму вторинного детектування електронів (SE). Головною метою було виявити кристалічні фази та описати їх за їх морфологією, розподілу фаз або розміру кристалів.

Фотографії, представлені в цьому розділі, були взяті з таких зразків:

- IN01
- IN01 a.c.m.
- IN12

Представлення зображень у цьому розділі відбувається наступним чином. Зображення зліва (а) було зроблене з низькою роздільною здатністю і слугує оглядом зразка, тоді як зображення з правого (b) боку було зроблене з використанням більш високої роздільної здатності і детальніше показує матеріал.

Зображення вказують на нанокристалічний склад зразка.

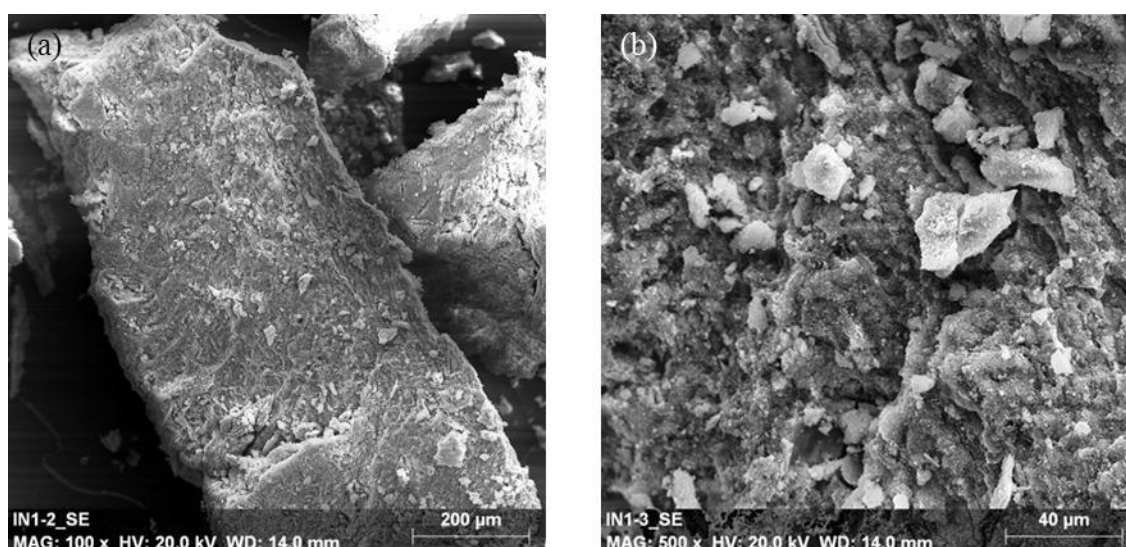


Рис. 4.32. SEM-зображення зразка IN01. Ліворуч (а) –низька роздільна здатність, праворуч (b) висока роздільна здатність.

На оглядовому зображенні (рис. 4.32 а) показано блочний матеріал, який здається дуже щільним і стислим. Це схоже на маленькі осколки з пластівцями на поверхні. Детальне зображення (рис. 4.32 б) праворуч підтримує це враження від стисненого матеріалу. Кристалічних фаз не виявлено.

На рисунку (4.33 а, б) показаний зразок IN01 (а.с.м.). Під час вимірювання зразок нагрівали до 700° С.

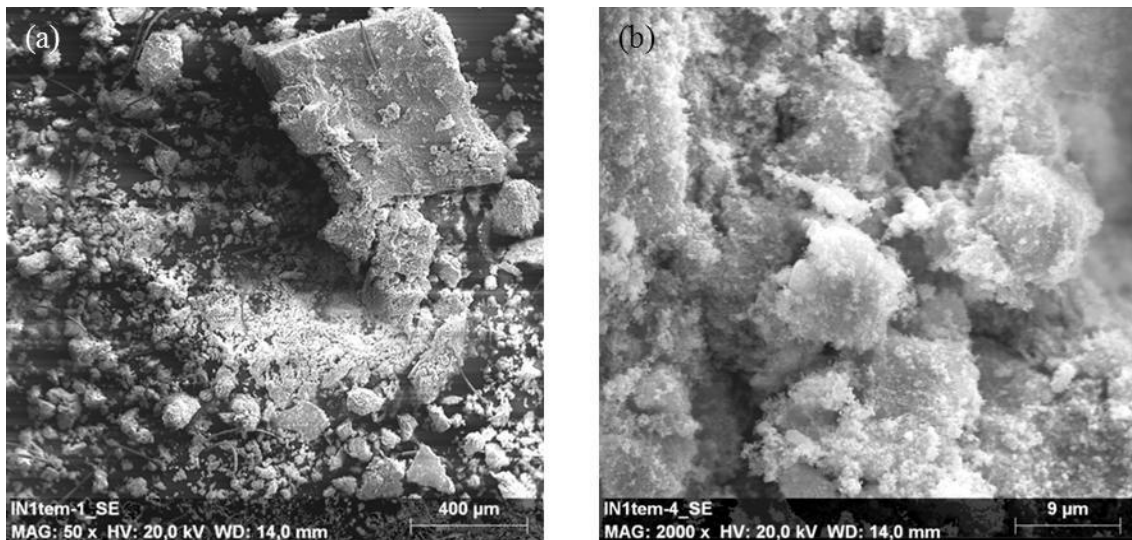


Рис. 4.33. SEM-зображення зразка IN01 (а.с.м.)

Після термічної обробки зразка, нічого не змінилося порівняно зі зразком IN01. Кристалічної фази в речовині не виявлено.

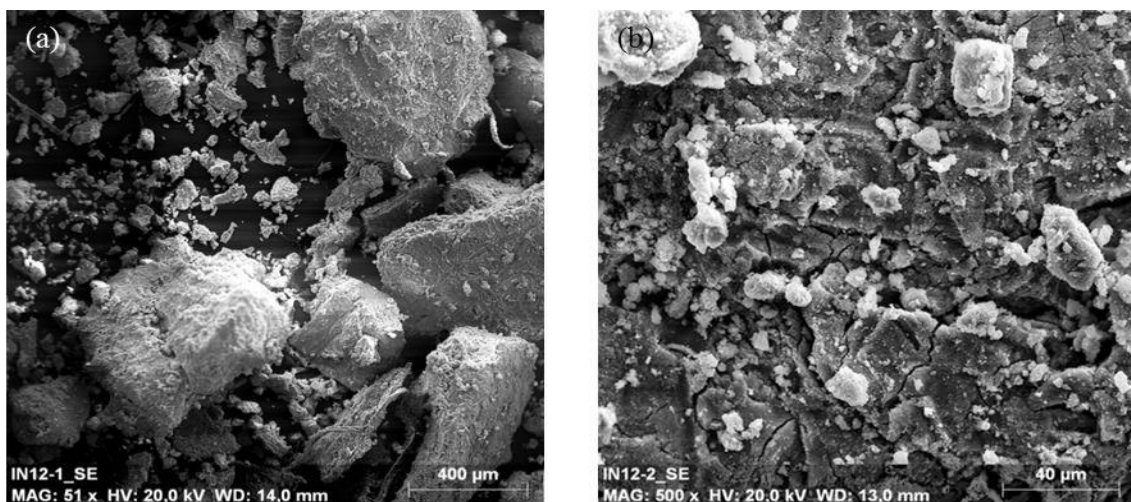


Рис. 4.34. SEM-зображення зразка IN12.

Обидва зображення зразка IN12 є майже дублікатами зображень описаних вище зразків. Вони показують блочний, стислий матеріал. Окремих кристалів не виявлено.

Скануюча електронна мікроскопія високої роздільної здатності (HRSEM) наступних зразків:

–ІІN22 (свіжий), ІІN23 (старіння протягом 1 год), ІІN28 (старіння 20 днів) та ІІN28 після вимірювання температури Кюрі (а.с.м.)

–ІМу01 (свіжий), ІМу02 (старіння протягом 1 дня) та ІМу03 (старіння 5 днів) та ІМу03 після вимірювання температури Кюрі (а.с.м.)

–А03 (свіжий) та А03 після вимірювання температури Кюрі (а.с. м.).

Представлення зображень відбувається наступним чином. На рисунку з лівого боку (а) показано оригінальне зображення HRSEM, а на правому (b) - збільшена область вихідного зображення.

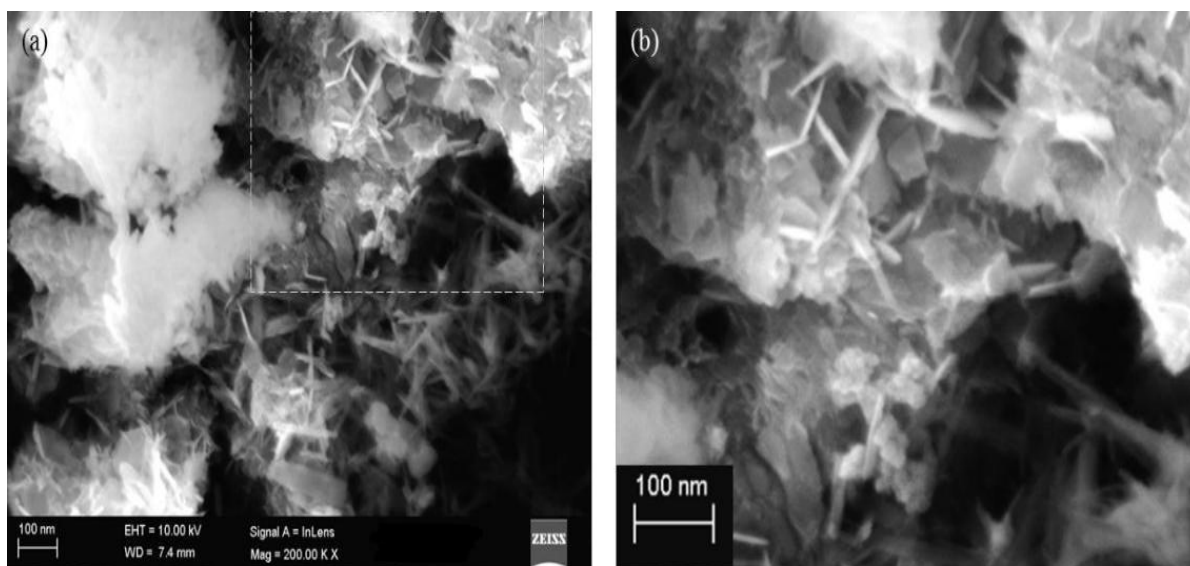


Рис. 4.35. HRSEM зображення зразка ІІN22, а - огляд, b - детальне зображення.

На рисунку 4.35 а, b показано зразок ІІN22, отриманий безпосередньо в процесі феритизації. Найбільш домінуюча фаза виявляє кристалічні пластинки 20 - 80 нм товщиною близько 5 нм. Як незначна фаза, у глобулярних масах виникають поодинокі сфери розміром близько 10 нм. Іноді спостерігаються октаедричні кристалічні форми довжиною ребра 5 - 50 нм.

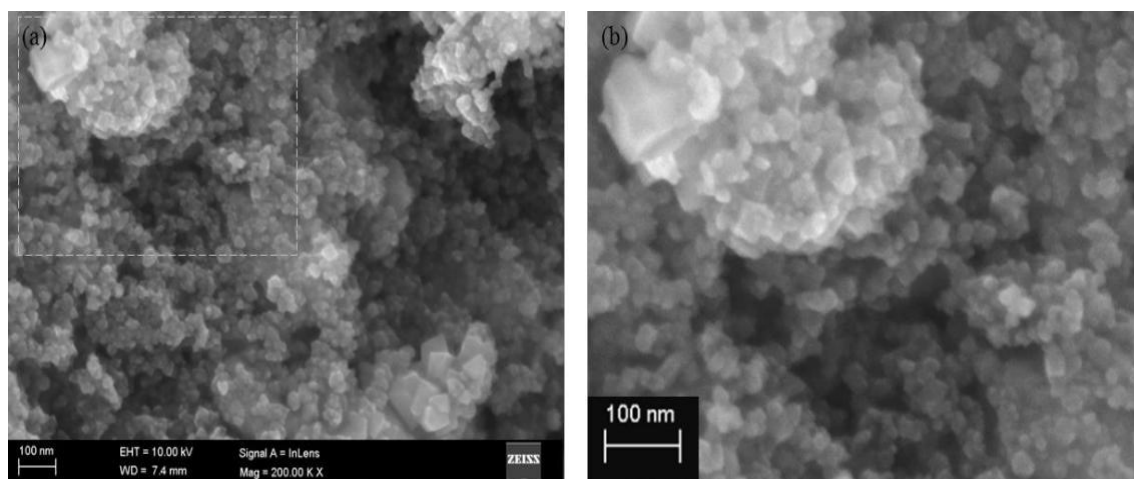


Рис. 4.36. HRSEM зображення зразка ПН23, а - огляд, б - детальне зображення.

Зразок ПН23 показаний на рисунку 4.36 а, б. Зображення наочно ілюструють значну зміну складу матеріалу. Кристалічні пластинки зникли, і домінуюча фаза тепер є зернистими кристалами розміром близько 10 - 20 нм. Спостерігається збільшення розміру та кількості ідіоморфних октаедричних кристалів довжиною ребра 20 - 80 нм і їх можна побачити в нижній правій частині рисунку 4.36 а.

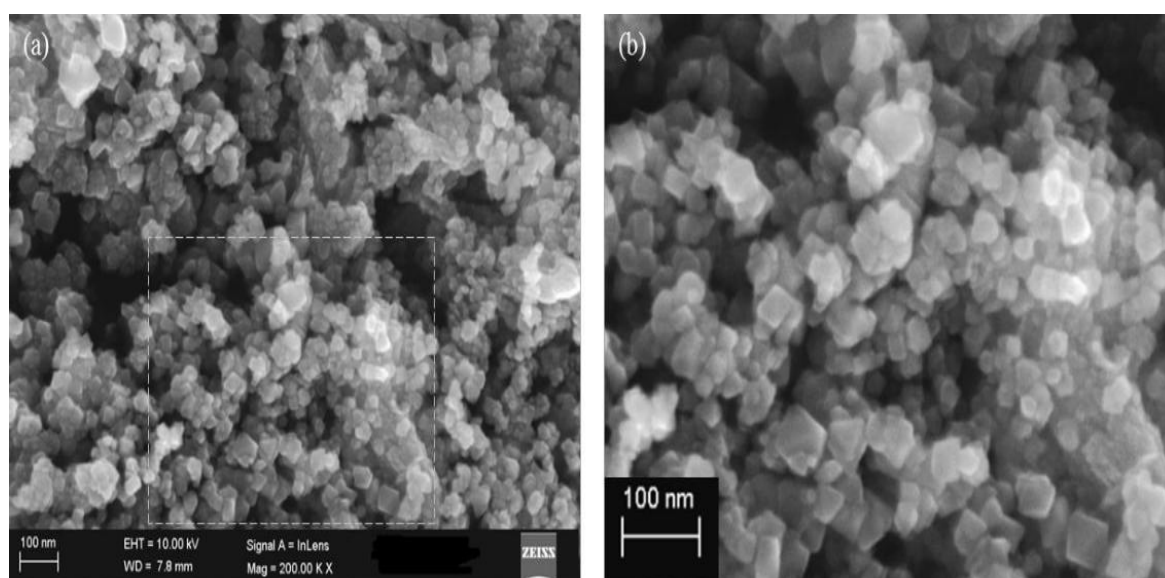


Рис. 4.37. HRSEM зображення зразка ПН28, а - огляд, б - детальне зображення.

Зображення зразку ІІN28 показано на рисунку 4.37 а, б. Основна фаза представлена ідіоморфними кристалами з восьмигранною формою розміром 20 - 80 нм. На додаток до цього є зернисті кубічні кристали розміром 10 - 20 нм, а також незначна кількість ксеноморфної цементоподібної фази, як показано на правій частині рисунку.

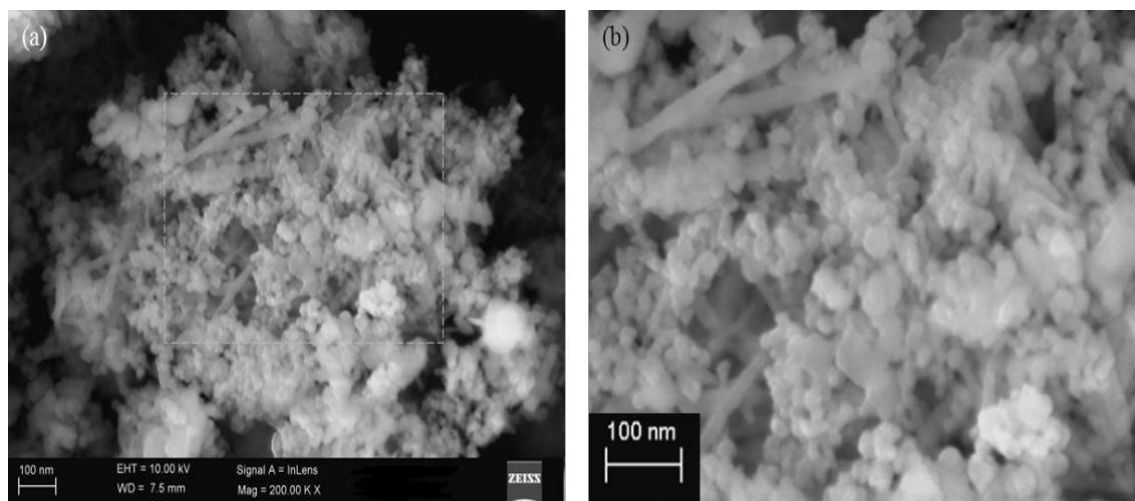


Рис. 4.38. HRSEM зображення зразка ІІN28 а.с.т., а - огляд, б - детальне зображення.

На рисунку 4.38 а, б – показано зображення зразку ІІN28 а.с.т. Найбільш очевидною зміною складу кристалів є утворення суглобової фази довжиною до 300 нм і діаметром 10 нм, особливо добре показаної на лівій верхній частині рисунка 4.38 б. Раніше ідіоморфний характер октаедральних кристалів змінився на округлий і став схожим на краплі.

На рисунку 4.39 а, б показано зображення зразка ІМу01, отриманого безпосередньо в процесі феритизації. Зображення ілюструють наявність трьох різних фаз. Найбільш домінуюча фаза складається з зернистих кристалів розміром близько 5 - 20 нм. Друга найпоширеніша фаза, мигдалеподібні кристали розміром близько 100 нм в довжину, 60 нм в ширину і 40 нм в глибину, показана в центрі знімку (4.39 а) і в верхній частині знімку (4.39 б). Інколи спостерігали ідіоморфні октаедричні кристали з довжиною ребра близько 50 нм.

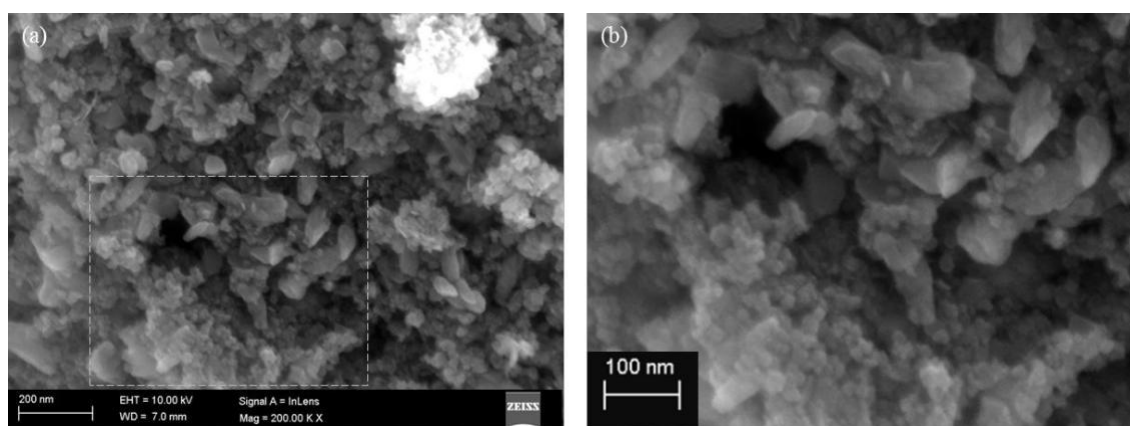


Рис. 4.39. HRSEM зображення зразка ІМу01,
а - огляд, б - детальне зображення.

Зразок матеріалу ІМу02 показаний на рисунку 4.40 а, б. Зернисті кристали близько 5 - 20 нм досі є найбільш домінуючою фазою зразка. Спостерігаємо значне зниження мигдалеподібних форм. Збільшилась кількість кристалів з ідіоморфною октаедричною формою. З'явилась фаза пластинчастих кристалів, довжиною кута близько 30 нм та товщиною 5 нм.

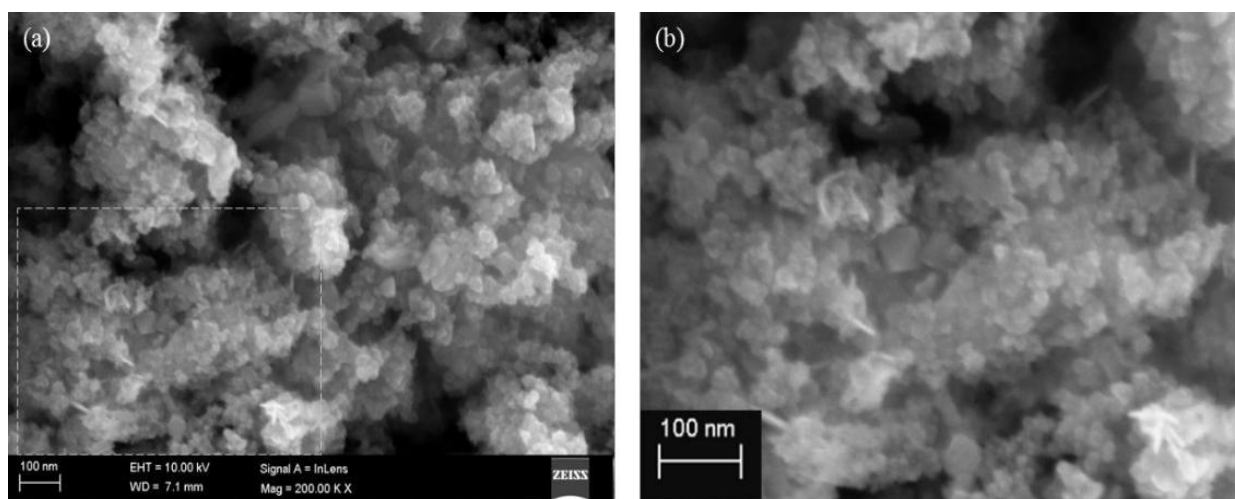


Рис. 4.40. HRSEM зображення зразка ІМу02, а - огляд, б - детальне зображення.

На рисунку 4.41 а, б показано зображення зразку ІМу03. Дві фази можна чітко відрізнити одна від одної. З одного боку - зернисті кристали розміром 5 - 20 нм, а з іншого - октаедричні кристали довжиною краю 20 - 60 нм, малюнок 4.41 б.

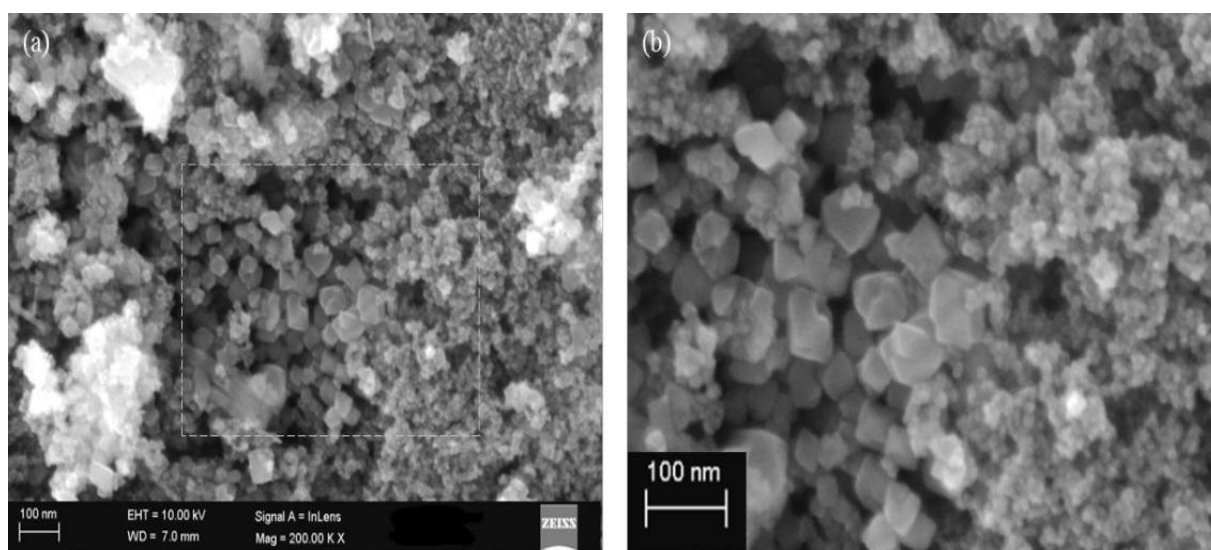


Рис. 4.41. HRSEM зображення зразка ІМуОЗ, а - огляд, б - детальне зображення.

Зображення зразка ІМуОЗ а.с.т. показує значну зміну фазового складу, рисунок 4.42 а, б. Зразок в основному складається з краплинних фаз розміром 20 - 40 нм.

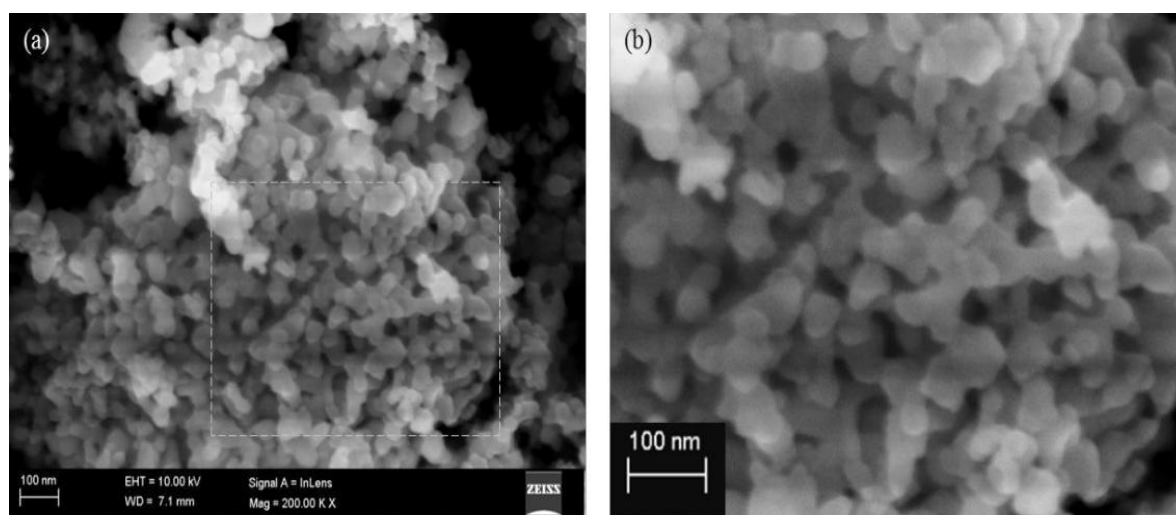


Рис. 4.42. HRSEM зображення зразка ІМуОЗ а.с.т., а - огляд, б - детальне зображення.

Зображення зразку АОЗ показано на рисунку 4.43 а, б. Можна виділити дві фази. Найвищу частку в фазовому складі мають зернисті кристали розміром

5-20 нм. Друга фаза складається з вигнутих кристалів розміром 100-400 нм довжиною, шириною 80–150 нм та товщиною близько 5 нм.

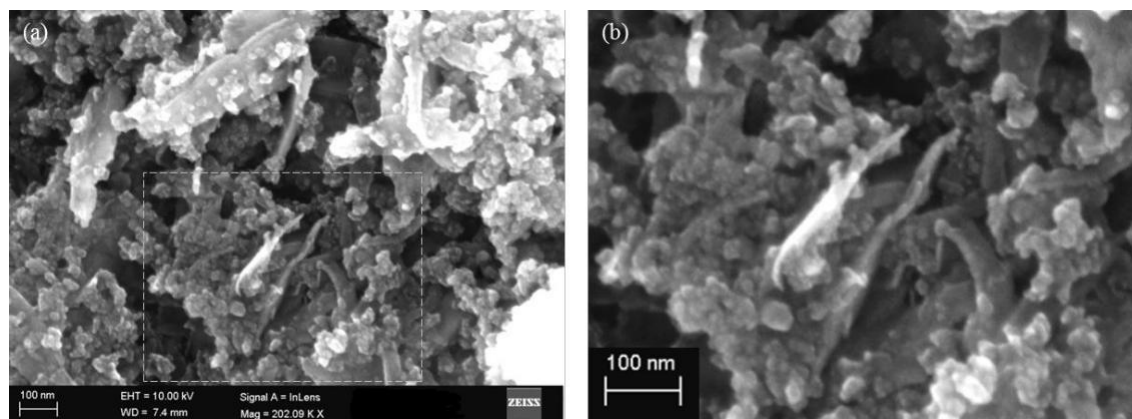


Рис. 4.43. HRSEM зображення зразка A03, а - огляд, б - детальне зображення.

Зразок A03 а.с.т. демонструє зменшення кристалічної пластинчастої фази (рис. 4.44) . Колишні зернисті кристали мають краплинну форму і їх розмір збільшився до 5-40 нм.

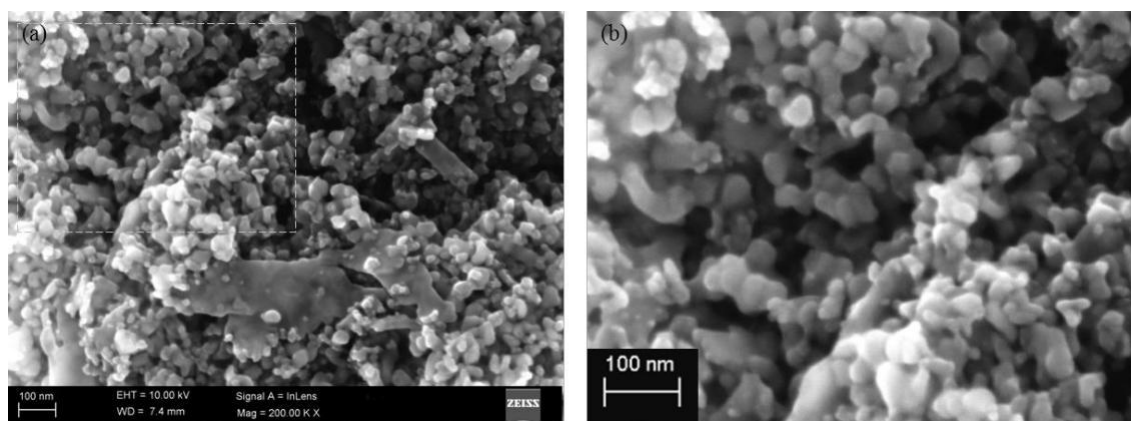


Рис. 4.44. HRSEM зображення зразка A03 а.с.т., а - огляд, б - детальне зображення.

Трансмійсна електронна мікроскопія (ТЕМ)

Зразок ПН28 досліджували за допомогою ТЕМ з метою отримання додаткової інформації про хімічний склад ідентифікованих восьмигранних фаз у матеріалі.

На рисунку 4.45 а показано зображення світлого поля зразка ІІN28. На рисунку 4.45 б показана відповідна схема дифракції електронів.

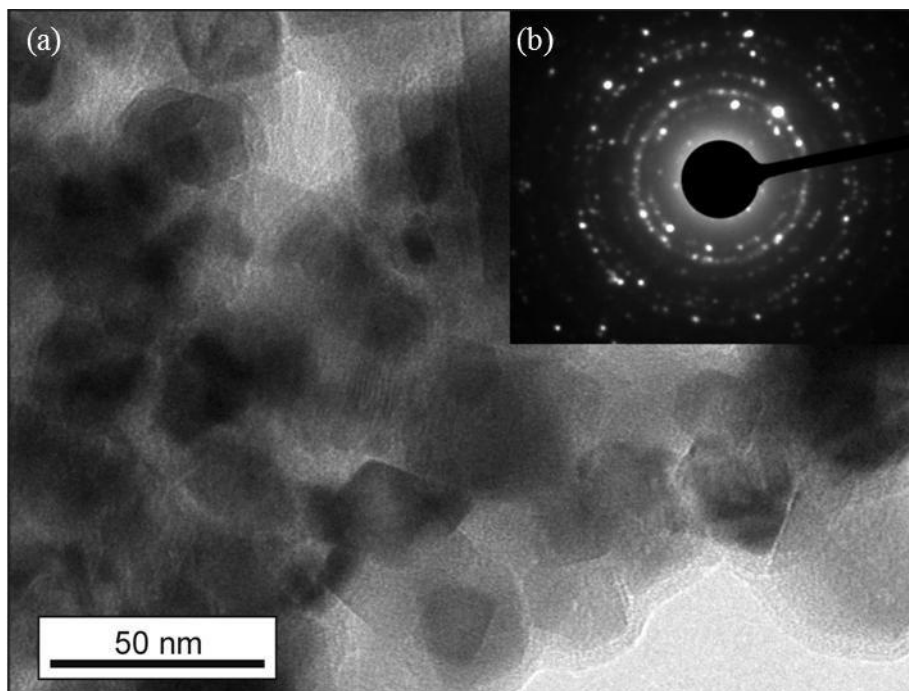


Рисунок 4.45. Зразок ІІN28 а) зображення світлого поля ТЕМ, б) пов'язана дифрактограма електронів.

На зображенні світлого поля показані нанокристали з характерними ядрами. Згідно точкових вимірювань EDS, вміст міді сильно пов'язаний з цими темними ядрами. Інтенсивність кисневих піків у спектрах сильно корелює з інтенсивністю заліза, але не виявляє ніякої кореляції з міддю. Очевидно, мідь зустрічається виключно в металевому стані всередині темних ядер. Схема дифракції електронів (рис. 4.45 б) являє собою виключно d-проміжки фази з феритовою структурою.

4.3.6. Атомно-абсорбційна спектроскопія (FAAS)

Після проведення процесу феритизації осад відфільтрували. З метою визначення залишкової кількості міді в розчині виконали дослідження з використанням атомно-сорбційної спектроскопії (FAAS).

Результати підсумовані в таблиці 4.30.

Таблиця 4.30

Ефект очистки мідьвміщуючих стічних вод феритизацією.

Зразок:	Час старіння	Початкова концентрація Cu в розчині, (мг/л)	Кінцева концентрація Cu в розчині, (мг/л)	Ефект очистки, (%)
Іmu01	Свіжий	10	0,137±2	99,9986
ІMu02	1 д	10	0,328±2	99,9967
ІMu03	5 д	10	0,201±2	99,9980
ІІMu01	Свіжий	10	0,264±2	99,9974
ІІMu02	1 д	10	0,476±4	99,9952
ІІMu03	5 д	10	0,178±4	99,9982
O2_1	Свіжий	10	0,355±3	99,9964
O2_2	1д	10	0,480±1	99,9952
O2_3	5 д	10	0,328±1	99,9967
A02_1	Свіжий	10	0,350±1	99,9997
A02_2	5 д	10	0,600±3	99,9994
A03	Свіжий	3	0,448±3	99,9955
A04	Свіжий	1	0,533±3	99,9840
A05	Свіжий	1	0,197±1	99,9941
A06	Свіжий	1	0,216±1	99,9935
A07	Свіжий	1	0,198±2	99,9940
F1	Свіжий	10	0,152±6	99,9998

Результатом використання феритної технології для вилучення міді з стічної води підприємств є ефективність її вилучення майже на 100% (99.99).

4.3.7. Дослідження фазової стабільності осаду в кислому середовищі.

Метою проведення наступних циклів експериментів з вилуговування було отримання інформації про фазову стабільність осадів в кислому середовищі.

Результати досліджень наведено в таблиці 4.31.

Таблиця 4.31

Результати випробування на вилуговання

Зразок:	Подавали HCl, (мл)	Коригували рН	Концентрація Cu в розчині, (мг/л)
IN21	0,940	4,07	765±7
IN28	1,070	4	954±11

4.3.8. Висновки по розділу 4

1. Експериментальні дослідження очистки води від іонів міді дозволили встановити наступне:

- визначені зміни основних технологічних параметрів процесу (концентрація міді, температура, рН середовища, властивості завантаження реактора-цементатора, час контакту);
- визначені коефіцієнти теоретично отриманих співвідношень для описання процесу очистки води;

2. Вивчено вплив на хід процесу феритизації умов її проведення – концентрації і співвідношення іонів міді і заліза, температури, рН середовища, витрати окислювача – кисню повітря. Визначено оптимальні параметри проведення процесу феритизації для очистки стічних вод від міді з початковою концентрацією до 10 г/л. Показано можливість утворення фериту міді без аерації при температурі 20⁰ С.

3. Виконано поглиблене вивчення мінералогічного складу осадів, отриманих в процесі феритизації, фазових перетворень, їх стійкість до вилуговання, структуру отриманих феритів.

4. Для виявлення мінералогічного складу зразків та розуміння фазових перетворень, що виникають під час «старіння» та часу експерименту був використаний рентгенодифракційний метод аналізу, який підтвердив наявність

феритних сполук та металевої міді, при цьому з «старінням» зразків кількість феритної фази і металевої міді зростає.

5. Підтверджено наявність рентгеноаморфних мінеральних фаз та виконана їх ідентифікація. Дані FTIR використовувались для аналізу фазових переходів у зразках. На основі цих визначено константи решітки α феритової фази та виконано розрахунки розміру зерна.

6. Вимірювання магнітних властивостей отриманих зразків дозволили отримати додаткові дані для розрахунку споруд з магнітної сепарації осадів та визначити можливості використання цих осадів у вигляді товарного продукту.

7. Електронно-мікроскопічним аналізом доказано, що в зміненому за рахунок утворення нових фаз поверхневому шарі одночасно співіснують мідьвмісні залізоокисні утворення, утворення цементної міді та купрошпінель. Перехід міді в тверду фазу здійснюється за різними механізмами – цементаційному, адсорбційному і феритизаційному.

8. Результати кількісного фазового аналізу осаду свідчать про те, що підвищення сумарної концентрації іонів заліза у вихідній воді призводить до збільшення фази фериту міді. Це пояснюється тим, що іони міді, які знаходяться в розчині, виступають в якості відновлювача.

9. Результати експериментальних досліджень, показують залишкову концентрацію міді в розчинах, яка знаходиться в межах від 0,14 до 0,6 мг/л після застосування феритної технології. Ефективність видалення міді становить 99,98% .

РОЗДІЛ 5

ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНА ЕФЕКТИВНІСТЬ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИСТКИ СТІЧНИХ ВОД ВІД СПОЛУК МІДІ

5.1. Технологічна схема очистки стічних вод від сполук міді.

В цьому підрозділі наведений метод інженерного розрахунку комплексної технології вилучення іонів міді з стічних вод промислового підприємства. На основі виконаних в роботі теоретичних і експериментальних досліджень алгоритм інженерного розрахунку представлений на рис. 5.1.

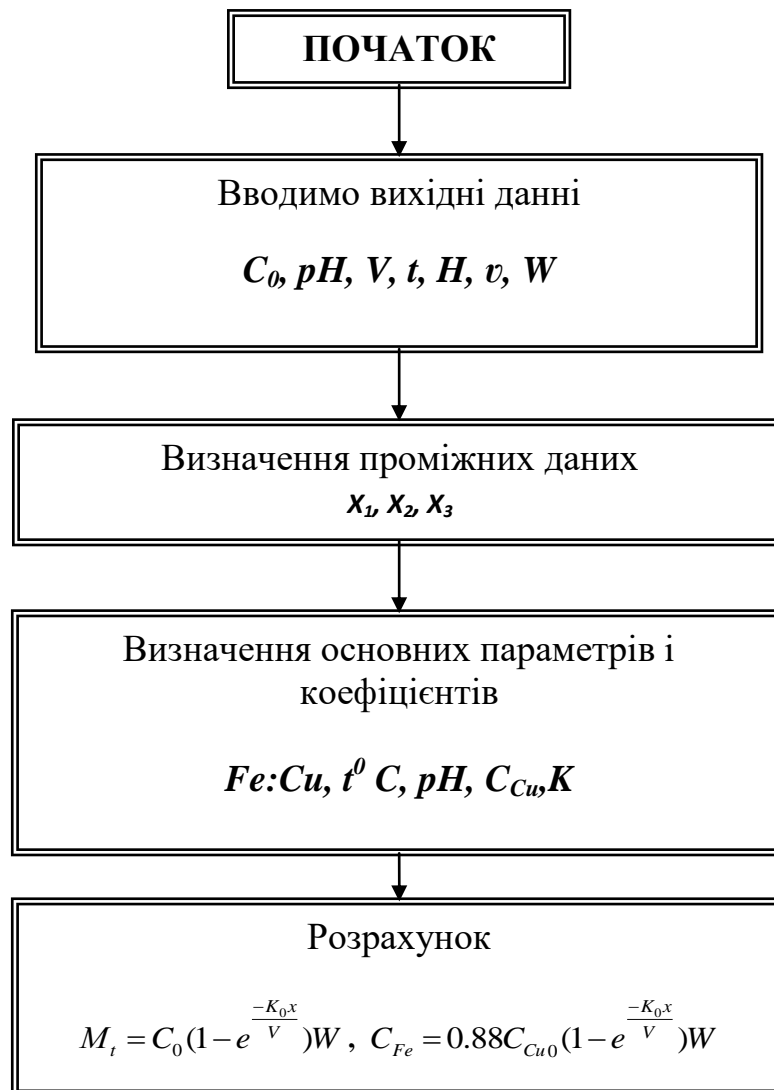


Рис. 5.1. Алгоритм інженерного розрахунку

Технологічна схема очистки мідьвміщуючих стічних вод представлена на рисунку 5.2.

Стічні води, які вміщують мідь в кількості 15-20 г/л подаються в ємність 3. Витрата таких вод складає 15 м³/добу. Ємність 7 призначена для збору лужних стічних вод, які можуть вміщувати як іони міді, так і іони інших металів.

Для більш швидкого та ефективного проходження процесу цементації проводиться корекція рН. За показниками рН-зонду 5, в усереднювач 3 насосом-дозатором подають 15% розчин сірчаної кислоти з баку 2. Корекція рН відбувається автоматично і може бути за потреби легко змінена в достатньо широких межах. Підготовлена (відкорегована за значенням рН) стічна вода потрапляє в цементатор 4. Цементатор 4 виконано з кислотостійкого матеріалу, круглим в плані. Він являє собою безнапірну ємність-резервуар, в якому в три яруси встановлено поперечні перфоровані перегородки-полиці. В реактор-цементатор 4 подають порошок заліза автоматизованим механічним способом. Порошок рівномірно розподіляється по ярусам шаром однакової товщини. В нижній конічній частині цементатора передбачено пристрій для видалення вилученої з стічної води металеві міді. Свіжа порція металевого порошку подається постійно, за умови постійного надходження в цементатор стічної води. Час контакту в цементаторі визначається розрахунком. Після вилучення в цементаторі основного об'єму міді з стічної води вона за допомогою насосу 11 подається на наступну ступінь очищення – феритизацію. Реактор-феритизатор (поз.8) виготовлено з корозійностійкого немагнітного матеріалу, який може витримувати температуру більш ніж 170⁰ С. Реактор обладнано системою розподілу повітря в нижній частині, яка забезпечує подачу кисню повітря та перемішування розчину. В реактор-феритизатор подають мідьвміщуючу стічну воду, яка пройшла попередню обробку в цементаторі та лужну стічну воду з ємності 7. Для отримання феритів необхідною умовою, згідно наших досліджень, підтримування певного значення рН, температури і співвідношення

кількості іонів заліза до іонів міді. Луг подається насосом-дозатором 12, який здатен за допомогою сенсора рН 5, встановленого в реакторі-феритизаторі, автоматично розраховувати кількість доданого розчину і підтримувати значення рН розчину з точністю в межах $\pm 0,5$ рН. Насос-дозатор луку та насос-дозатор розчину сульфату заліза отримує показник температури розчину з датчика температури 1, встановленого в реакторі-цементаторі і згідно з визначеною температурою також відбувається корегування подачі реагентів. У такий спосіб відбувається підтримування технологічних параметрів процесу феритизації на оптимальному рівні. Розчин сульфату заліза готується в ємності 6. Дозування розчину забезпечує насос-дозатор, згідно показників концентрації іонів міді у вихідній воді та дійсного значення температури. Повітря подається в реактор-феритизатор за допомогою повітрорудки 13. Для відокремлення утвореної феритної сполуки від розчину використовується найбільш ефективний метод – магнітна сепарація. Розчин, отриманий в реакторі-феритизаторі, подається на магнітний фільтр 9. Конструктивно магнітний фільтр виконано таким чином, щоб феритвміщуючий розчин, який в ньому обробляється, не мав прямого контакту з встановленими у фільтрі постійними магнітами. Такий принцип дозволяє достатньо швидко вилучити тверду фазу, яка має магнітні властивості, не перериваючи постійний рух води крізь фільтр. Швидкість фільтрації знаходиться в межах 25-30 м/год. Вода, що пройшла крізь фільтр, подається на повторне використання у виробничий цикл підприємства. Осад, затриманий на магнітному фільтрі потрапляє на фільтр-прес 10. Зневоднений осад додатково підсушують протягом певного терміну, витримуючи його в звичайних атмосферних умовах. Після підсушування отримують товарний продукт.

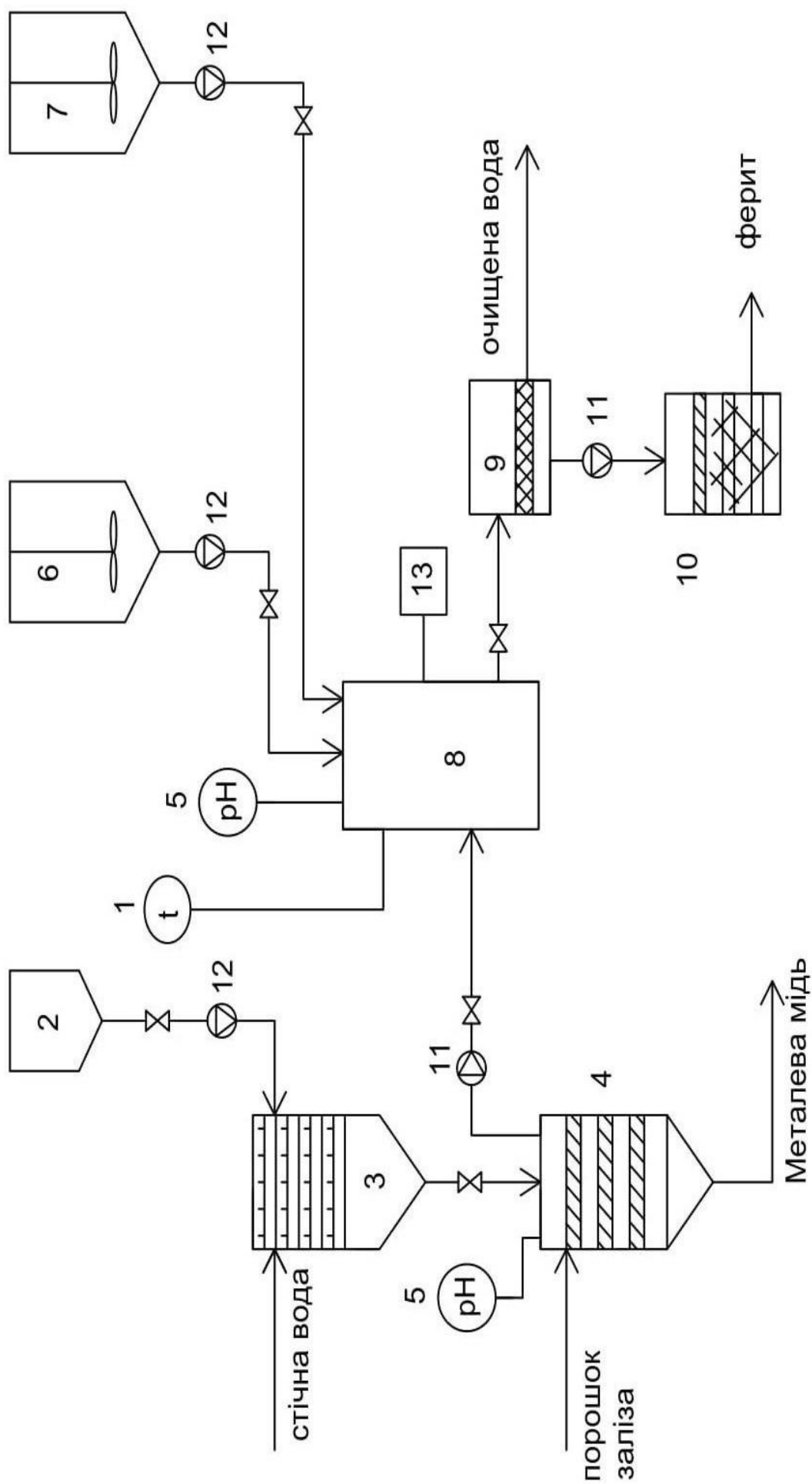


Рис. 5.2. Технологічна схема.

1 – термометр, 2 - розчин кислоти, 3 – усереднювач, 4 – цементювач, 5 - рН – метр, 6 - розчин заліза (II), 7 - лужний розчин, 8 – феритизатор, 9 - магнітний сепаратор, 10 - фільтр-прес, 11 – насос, 12 – насос-дозатор, 13 – повітродувка.

5.2. Техніко-економічна ефективність комплексної технології очистки стічних вод від сполук міді

Економічний ефект від впровадження технології вилучення міді із мідьвміщуючих стічних вод визначається:

- Інтенсифікацією процесу очистки води і скорочення витрат реагентів за рахунок утворення феромагнітних речовин;
- Утилізації металеві міді, отриманої в процесі очистки;
- Зниження енерговитрат на очистку стічних вод;
- Покращення економічних і екологічних умов експлуатації очисних споруд;
- Скорочення витрат на водопідготовку за рахунок повернення очищеної води в системи оборотного водопостачання.

Для оцінки економічної ефективності запропонованої технології розглянуто дві технологічні схеми традиційна - реагентна обробка, яка використовується в гальванічному цеху підприємства ДПВО «Київприлад» і вдосконалена технологія очистки цементацією і феритизацією. Як в першому, так і в другому варіанті до складу очисних споруд входять змішувачі, відстійник, фільтр-прес, тобто очисні споруди по вдосконаленій технології можливо розташовувати на майданчику існуючих очисних споруд з використанням існуючого обладнання або еквівалентного йому за вартістю.

Враховуючи вищесказане, капітальні витрати обох варіантів вважаємо однаковими і, відповідно, амортизаційні відрахування і витрати на заробітну платню приймаємо також однаковими.

Порівняння витрат на обслуговування очисних споруд наведено в таблиці 5.1.

Впровадження розробленої технології очистки мідьвміщуючих стічних вод дозволяє отримати товарний продукт – металеву мідь, яка

використовується у виробництві, феритні сполуки, що дозволяє отримати прибуток підприємству, а не тільки витрати на очистку, як за існуючою технологією.

Таблиця 5.1.

Річні витрати на експлуатацію очисних споруд по існуючій схемі очистки і за вдосконаленою технологією.

№ п/п	Найменування витрат	Одиниці виміру	Вартість, грн.	Технологічна схема			
				існуюча		вдосконалена	
				Кількість	Загальна вартість, грн	Кількість	Загальна вартість, грн
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Витрати сірчаної кислоти	т	15000	1.7 кг/доб	9 307,5	1.3 кг/доб	7 118
2	Витрати гідроксиду натрію	т	20000	9,6 кг/доб	70 125	7.2 кг/доб	52 560
3	Сірчанокисле залізо	т	7000	-	-	8.3 кг/доб	21 207
4	Витрати металевого порошку	кг	40	-	-	5.3 кг/доб	77 423
5	Витрати електроенергії	кВт	1,88	11.0	7 548,2	6.0	4 117.2
Всього					86 981		162 425

Таблиця 5.2

Прибуток за рік від очистки мідьвміщуючих стічних вод цементациєю і феритизацією

№ п/п	Стаття прибутку	Одиниці виміру	Вартість одиниці без ПДВ, грн.(USD)	Кількість	Загальна вартість без ПДВ, тис.грн.(USD)
1	Реалізація мідного порошку	кг	400 (16.33)	1825	730 000 (29 796)
2	Реалізація феритних сполук	кг	210 (8.57)	1570	329 700 (13 457)
	Всього:				1 059 700 (43 253)

Таблиця 5.3

Баланс річних витрат і доходів

№ п/п	Технологія очистки	Видатки, тис.грн / без ПДВ	Прибуток, тис.грн/ без ПДВ
1	Базовий	86981	-
2	Вдосконалена	162425	1 059 700

Баланс традиційної реагентної схеми очистки (базовий) становить 86 981 грн/рік видатків (без ПДВ). Баланс вдосконаленої технології очистки стічних вод міді цементациєю та феритизацією становить $1\,059\,700 - 162\,425 = 897\,275$ грн/рік прибутку (без ПДВ).

Економічний ефект від впровадження запропонованої схеми становить 972 719 грн/рік (без ПДВ) або 39 703 USD/рік.

5.3. Висновки по розділу 5

1. На основі рівнянь математичної моделі розроблені рекомендації до інженерного розрахунку основних технологічних параметрів процесу комплексної очистки стічних вод від сполук міді.

2. Приведено техніко-економічний розрахунок запропонованої технологічної схеми очистки стічної води від сполук міді, економічний ефект від використання якої становить 972,7 тис. грн/рік.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. На підставі аналізу літературних даних щодо існуючих методів очистки стічних вод від сполук міді встановлено, що найбільш доцільним є її видалення шляхом відновлення до металу цементациєю на металевому порошку з утилізацією отриманого розчину солі заліза методом феритизації.

2. Науково обґрунтовано і побудовано математичні моделі процесів очистки води від сполук міді цементациєю і феритизацією, які враховують різні фактори, що впливають на процес очистки (концентрація міді і заліза, рН, температура, наявність та інтенсивність аерації).

3. Дослідження процесу видалення з води міді цементациєю і феритизацією дозволило розробити методику розрахунку і одержати необхідні співвідношення, які враховують вміст міді і заліза у воді.

4. Розроблено вдосконалену ресурсозберігаючу технологічну схему для комплексної очистки стічних вод від сполук міді, використання якої забезпечує ефект очистки води до 99.9 %.

5. Виконано комплекс взаємозв'язаних теоретико-експериментальних досліджень, за результатами яких вдосконалено методи і розроблена технологічна схема комплексного очищення стічних вод з можливістю повторного використання води і сполук міді та заліза.

6. Досліджено процес утворення феромагнітних сполук міді і заліза. Виконано комплексні дослідження фізико-хімічних властивостей осадів, що утворюються в процесі феритизації. Встановлено, що при температурі проведення процесу в межах $50...70^{\circ}\text{C}$, співвідношенні $\text{Cu:Fe} = 1:2.7$, $\text{pH} = 8.8...10.5$ та інтенсивності аерації $4...8$ л/хв утворюються осадки, які складаються в переважній більшості з феритів та невеликої кількості металевої міді.

7. Експериментально перевірено математичні моделі очистки води від сполук міді. Отримані залежності дозволили розробити методику інженерного розрахунку зазначеного технологічного процесу очистки.

8. Проведено апробацію запропонованих методів розрахунку з використанням дослідних даних, одержаних у виробничих і лабораторних умовах. Результати теоретичних розрахунків в цілому добре узгоджуються з дослідними даними. Здійснено оцінку економічної ефективності реалізації комплексної технології очистки стічних вод від іонів міді. Результати досліджень були впроваджені на очисних спорудах гальванічного цеху ДП ВО «Київприлад».

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. А.с. 1790997 СССР. МКИ5 В 01.20/06 Способ получения ферромагнитного сорбирующего реагента / В.Е.Терновцев, Г.М. Кочетов, А.Н. Кушка. (СССР); - №4908684; Заявл.06.02.91; Оpubл.30.07.93. Бюл. №4.-2с.
2. А.с. 1836299 СССР. МКИ5 С02 / 1/ 48, 1/28/ А.Н. Кушка, И.А. Забулонский, Г.М. Кочетов, Б.М. Емельянов (СССР) – Оpubл. 30.07.93, Бюл. №4.- 2с.
3. А.с. 1787522 СССР, МКИ В01 /20/06 Способ получения ферромагнитного сорбента /А.Н. Кушка, И.А. Забулонский, В.Е. Терновцев, Х. Сальмин (СССР) – Оpubл. 15.01.93, Бюл. №8, 2с.
4. Алферова Л.А. Замкнутые системы водного хозяйства промышленных предприятий, комплексов и районов. / Л.А. Алферова, А.П. Нечаев. М., Стройиздат,1984г., 272с.
5. Алемасов А.С. Аналитическая атомно-сорбционная спектроскопия: Учебное пособие / А.С. Алемасов, А.Н. Рокун,- Донецк, 2003.-327 с.
6. Астрелин І.М. Дослідження фотоекстракційного вилучення іонів міді із стічних вод. // НТУ «ХП»-2010.- №11- С.84-94.
7. Антропов Л.И. Контактный обмен (цементация) металлов / Л.И. Антропов, М.И. Донченко // Коррозия и защита от коррозии. –М.: ВИНТИ, - 1973. – С.113-170.
8. Балакирев В.Ф. Обработка агрессивных промышленных стоков /В.Ф. Балакирев, В.И. Аксенов, В.В. Крымский- Москва: РАН. 2019.- 115 с.
9. Белова Т.П. Адсорбция меди, никеля и кобальта натуральным цеолитом из водных растворов. / Т.И. Ратчина, Ю.С. Гавриленко // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал).- 2014.-№6.- С.76-80.
10. Блуштейн С. Процесс травления печатных плат и регенерация травящего раствора фирмы Ею-СНЕМ. / Компактные технологии, 32, -2002.- С.124-127.

11. Божко А . Извлечение меди из сточных вод производства печатных плат. Автореф. диссерт. канд. техн. наук. К.: КИСИ.1986 - 20с.
12. Брусницына Л.А. Технология изготовления печатных плат / Л.А. Брусницына, Е.И. Степановских. Екатеринбург.- 2015-145 с.
13. Брык М.Т. Ультрафильтрация / М.Т. Брык, Е.А. Цапюк. К.: Наук. Думка. 1989. 288с.
14. Бурюкина П.А. Определение металлов в природных водах методом спектрофотометрии в сочетании с алгоритмом PLS / П.А. Бурюкина, И.В. Власова, К.А. Спиридонова // Аналитика и контроль.- 2014.- Т.18. - №4.- С.418-423.
15. Бучило Э.К. Очистка сточных вод травильного и гальванического отделений.- М., Metallurgia, 1980, - 198с.
16. Вайнштейн И.А. Очистка и использование сточных вод травильных отделений. М.: Metallurgia, 1986г.,110с
17. Василенко О.А. Сучасні технології очистки стічних вод. / О.В. Василенко, В.О.Терновцев, Л.О. Василенко, О.В. Зоря, С.Л. Сіхарулідзе. К.: ДППК МінЕкобезпеки України,1998, 62с.
18. Васильев А. Технологии предупреждения распространения тяжелых металлов в окружающей среде // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2000. - №2. – С.36-44.
19. Виноградов А.С. Экологически безопасные гальванические производства. М.:Глобус, 2002.-352с.
20. Гарбер М.И. Ресурсозберегающая технология гальванических покрытий. –М.:Машиностроение, 1988.- 58с.
21. Генкин В.Е. Извлечение меди из высококонцентрированных сточных вод внутренним электролизом. / В.Е. Генкин, А.В. Акопян, Е.А. Оброков // Физико-химическая очистка промышленных сточных вод и их анализ.- М.: ВНИИ ВОДГЕО.1986. - С.45-50.
22. Гіроль М.М. Технології водовідведення промислових підприємств. / М.М. Гіроль , А.М. Гіроль .Навч. посібник .-Рівне: НУВГП ,2013.-625 с.

23. Гиндуллина Т.М. Хроматографические методы анализа. / Т.М. Гиндуллина, Н.М. Дубова. Уч-метод. пособие. - Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. - 80с.
24. Гомеля Н.Д. Электролитическое извлечение ионов тяжелых металлов из солянокислых растворов / Н.Д. Гомеля, Е.В. Глушко, А.Г. Трохименко, А.И. Бутченко // Энерготехнологии и ресурсосбережение -2017. - №1. - С. 60-67.
25. Гомеля М.Д. Очищення води від важких металів при використанні магнетиту / М.Д.Гомеля, І.М. Трус, В.С. Камаєв //Хімічні технології.Том.30 .(69), Ч.2, № 2, 2019 .- С87-88.
26. Гончарук В. В. Отримання та використання високодисперсних сорбентів з магнітними властивостями. / В.В. Гончарук, В.М. Радовенчик, М.Д. Гомеля. К.: Графіка. -2003, 265 с.
27. Груев И.Д. Электрохимические покрытия изделий радиоэлектронной аппаратуры / И.Д. Груев, Н.Н. Матвеев, Н.Г. Сергеев. Справочник. М.: Радио и связь, 1988.-304 с.
28. Горобець С.В. Електроніка і зв'язь / С.В. Горобець, О.Ю. Горобець, О.К. Двойнеко // Тематич.выпуск « Електроніка і нанотехнології». Ч.2.- 2009- 146с.
29. Долина Л.Ф. Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов. Монография.-Д.: Континент,2008.- 254 с.
30. Долина Л.Ф. Проектирование и расчет сооружений и установок для физико-химической очистки производственных сточных вод. Учебное пособие.- Д.: Континент. 2004.-127с.
31. Долина Л.Ф. Сорбционные методы очистки производственных сточных вод. Учебное пособие.- Д.: ДИИТ.-2000.-84с.
32. Донченко М.І. Екологічна безпека гальванотехніки. Частина 1. Стічні води, Механічна та сорбційна очистка /М.І. Донченко, С.В. Фроленкова. Навч.посібник.- К.: НТУ «КПІ», 2016 - 202с.

33. Душкин С.С. Интенсификация реагентных методов очистки воды. К.:УМКВО, 1991.-168с.
34. Єфремов А.Б. Вдосконалена технологія очистки стічних вод гальванічних виробництв. Автореф.дис. к.т.н., Харків, 2008, - 20с.
35. Епоян С.М., Ефремов А.Б. Очистка сточных вод гальванических производств на машиностроительных предприятиях и методы ее интенсификации / Тез.докл. XXXIV науч.-технич. конф. преподавателей, аспирантов и сотрудников ХНАГХ. 2008, -Ч.1.- С.227-229.
36. Евдокимов Н.А. Утилизация медьсодержащих отработанных травильных растворов. /Н.А. Евдокимова, В.М. Макаров. // Экология и промышленность России. 2005. №1. С.28-29.
37. Жуков А.И., Монгайт И.Л., Родзиллер И.Л. Методы очистки производственных сточных вод.- М.: Стройиздат, 1977.- 208 с.
38. Забулонский И.А. Обезвреживание отработанных растворов производства печатных плат с утилизацией отходов. Автореф.дисертац. канд.техн.наук. , К.: КІБІ, Київ,-1993.-20с.
39. Запольский А.К. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод. / А.К. Запольский, Н.А. Мішкова-Клименко, І.М. Астрелін, М.Т. Брик, П.І. Гвоздяк, Т.В. Князькова. Підручник.-К.:Лібра,2000.-552 с.
40. Запольский А.Н. Очистка сточных вод гальванических покрытий -Киев: Техника, 1975.- 290с.
41. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии: В 2-х т.- М.: Высш. школа, 1999.-Т.-405 с.
42. Зоря Д. І. Дослідження процесу очищення води цементациєю в статичних умовах в процесі її відновлення на частинках залізного порошку // Шляхи підвищення ефективності будівництва в умовах формування ринкових відносин. Зб.наук.праць. Вип. 28, Част. 2, С. 39-44, К.: КНУБА, 2012.- С. 39-44.
43. Зоря Д.И. Физико-химические основы очистки воды от меди цементацией и феритизацией. // Тези доповідей «Наукова конференція

молодих вчених, аспірантів і студентів», Част. 1, 1-3 листопада 2011 року. К.: КНУБА, 2011.- С. 205.

44. Зоря Д. І. Математична модель відновлення міді на сталевих частинках // Матеріали 74 науково-практичної конференції КНУБА 14-16 квітня 2013 року. К.: КНУБА, - 2013. - С.43

45. Зоря Д.І. Очистка і утилізація відходів стічних вод, що містять сполуки міді. // Матеріали 4 міжнародної науково-технічної конференції 27-28 березня 2019р. м. Київ. Ліра. – 2019.- С .200-202.

46. Зоря О.В. Ресурсоощадна технологія очистки промислових стічних вод від нікелю / О.В. Зоря, О.В. Терновцев, Д.І. Зоря // Шляхи підвищення ефективності будівництва в умовах формування ринкових відносин. Зб. науч. праць. Вип.39, Част. 2., К.:КНУБА, 2019,- С. 123-130.

47. Зоря О.В. Вдосконалена ресурсоощадна технологія очистки мідьвміщуючих стічних вод феритизацією / О.В. Зоря, О.В. Терновцев, Марія-Юланта Валері // Шляхи підвищення ефективності будівництва в умовах формування ринкових відносин Зб. науч. праць Вип. 41 Технічний 2019 , - С.123 -130.

48. Зоря О.В. Ресурсоощадна технологія очистки промислових стічних вод від іонів нікелю / О.В. Зоря, О.В. Терновцев, Д.І. Зоря // Матеріали 4 міжнародної науково-технічної конференції 27-28 березня 2019р., м. Київ. К.: Ліра - С. 200-202.

49. Зубарева Г.И. Способы очистки сточных вод от катионов тяжелых металлов. / Г.И. Зубарева, А.В. Гуринович, М.И. Дектев. // Экология и промышленность России. 2008., №1. С.18-20.

50. Зубченко В.Л. Гибкие автоматизированные гальванические линии. / В.Л. Зубченко, В.И. Захаров, В.М. Рогов. -М.: Машиностроение, 1989.-672с.

51. Иванова В.П. Концентрування та вилучення іонів важких металів із води. Автореф. Дисерт.к.т.н..2019- Київ, 20с.

52. Иканина Е.В. Реагентные методы очистки стоков от меди (II) / Е.В. Иканина, В.Ф. Марков //Вода, химия и экология. № 9.- 2011.- С.39-45.

53. Илларионова Е.А. Химико-токсикологический анализ тяжелых металлов. учебное пособие / Е.А.Илларионова, И.П. Сыроватский. ГФБОУ ВО ИГМУ Минздрава России, кафедра фармацевтической и токсикологической химии. – Иркутск: ИГМУ, 2016.- 56 с.

54. Калимон Я.А. Вилучення сполук міді і цинку із відходів гальванічних виробництв. /Я.А. Калимон, О.О. Тригуба, В.Т. Яворський, Н.Й. Чайко // Львівська політехнік, Вісник №2. 2003. - С.17-23.

55. Кафаров В.В. Основы масопередачи. М.: Высшая школа, 1979-439с.

56. Клап В.З. Выделение меди и никеля из растворов и пульп в виде сульфидов / В.З. Клап, А.Д. Михеев // Цветные металлы. – М.: Metallurgy. – 1985. - №4. – С.37-40.

57. Коваленко Д.Г. Современное состояние и перспективы развития гальванопроизводств // Перспективная технология производства РЭА. – Л., 1991.- №3.- С.3-5.

58. Когановский А.М. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении./ А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко, Р.М. Марутовский, И.Т. Рода. М., Химия, 1983.- 288с.

59. Когановский А.М. и др. Очистка промышленных сточных вод.- К.: Техника, - 1985г.- 257с.

60. Колегова А.С., Трохименко Г.Г., Гомеля М.Д. Іонообмінне вилучення іонів міді, цинку та нікелю з стічних вод металооброблювальних підприємств. / А.С. Колегова, Г.Г. Трохименко, М.Д. Гомеля // Матеріали VI Міжнародної науково-практичної конференції 14-15 листопада 2019р.. НТІ «КПІ ім. Сікорського», 2019.- С.120-123.

61. Корчик Н.М. Накопичення та формування стоку при очищенні стічних вод гальванічного виробництва. / Н.М. Корчик, А.А. Нестер, С.В. Белікова // Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах. - 2012. -№1.-С.152-156.

62. Кочетов Г.М. Регенерация тяжелых металлов из промышленных сточных вод гальванических производств / Г.М. Кочетов, В.Е. Терновцев, Б.М. Емельянов // Экотехнологии и ресурсосбережение. К.: - 2004.- №1.- С.35-37.
63. Кочетов Г.М. Сорбционно-окислительный метод очистки отработанных технологических растворов. / Г.М. Кочетов, В.Е. Терновцев, В.Н. Зайцев, С.А. Алексеев // Химия и технология воды.-2004.-№5.- К.: С.444-449.
64. Кочетов Г.М. Розробка технології утилізації міді із стічних вод гальванічного виробництва / Г.М. Кочетов, О.В. Зоря // Вісник національного університету водного господарства та природокористування.- Вип.3(47). Ч. 2, Рівне.-2009.- С. 234-241.
65. Кочетов Г.М. Розробка системи очищення промивних вод гальванічних виробництв // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки: Наук.-техн.зб.Вип.10. К.: КНУБА – 2008.-С. 72-78.
66. Кочетов Г.М., Гриненко Ю.В. Отримання фериту міді із рідких відходів очищення / Г.М. Кочетов, Ю.В. Гриненко // Коммунальное хозяйство городов: Научн.-техн. сб. Вип. 97.-Х.:Техника, 2009.- С.102-108.
67. Кочетов Г.М., Зоря Д.І. Физико-химические основы очистки растворов от меди цементацией и феритизацией. //Материалы международного водного форума ЭКВАТЕК-2010. Москва, Россия, С. 45-49.
68. Кудрявцев Н.Т. Практикум по прикладной электрохимии. Л.: Химия, ЛО,-1980.-287с.
69. Кульский Л.А. Очистка воды электрокоагуляцией / Л.А. Кульский, П.П. Строкач, В.А. Слипченко, Е.И. Сайгак. К.: Будівельник, 1978. – 112с.
70. Курилина Т.А. Повышение эффективности гальванокоагуляционного обезвреживания медьсодержащих сточных вод. Автореф.дисс. на соиск. учен.степени канд.техн.наук. Новосибирск,2010.
71. Кутапов А.М., Бондарева Т.І., Беренгартен М.Г. Общая химическая технология.- М.: Высшая школа, 1985.-448 с.

72. Кушка А.М., Степова Н.Г., Кочетов Г.М. Получение реагентов, обладающих магнитно-сорбционными свойствами. // Экотехнологии и ресурсосбережение.-2001.-№4.-С.44-47.

73. Ласкорин Б.Н. Безотходная технология в промышленности /Б.Н. Ласкорин, Б.В. Гронов, А.П. Цыганков. М.: Стройиздат. – 1988. -248с.

74. Лупандина Н.С. Использование производственных отходов для очистки сточных вод. / Н.С. Лупандина, Н.Ю. Кирюшина, Ж.А. Свергузова, Д.А. Ельников // экология и промышленность России. 2010.№5. С.38-41.

75. Лурье Ю.Ю. Химический анализ производственных сточных вод / Ю.Ю. Лурье, А.И. Рыбников. – М.: Химия, 1974, 128с.

76. Маркова Н.П., Памелько-Лобачева Г.М. Охрана водного бассейна от токсичных загрязнений. К., 1988, С.45 (обзор информ. УкрНИИТИ).

77. Меркушев Ю.Н. Технологии извлечения меди, никеля, цинка из отработанных концентрированных растворов / Ю.Н. Меркушев, В.Г. Маклецов, В.Г. Петров // Гальванотехника, обработка поверхности и экология.-2002: Тез. докл. Всесоюзн.наук.-практ.конф.-М.:ИЦ РХТУ им.Д.И.Менделеева, 20027. - С.74.

78. Милованов Л.А. Очистка сточных вод предприятий цветной металлургии.- М.: Металлургия, 1971.- 378с.

79. Миронов В.А., Шишкин А.Ю., Поляков А.В., Трейс Ю.К. Извлечение меди из водных растворов с использованием железных порошковых материалов / В.А. Миронов, А.Ю. Шишкин, А.В. Поляков, Ю.К. Трейс // Экология, №1, 2018.- С.97-102.

80. Мировой рынок меди. URL. : www.commarkets./cuword.html.

81. Мишурина О.А., Чупрова Л.В. Химические аспекты извлечения ионов меди из технических растворов гальваническими методами / О.А. Мишурина, Л.В. Чупрова // Успехи современного естествознания. №12(часть 2) 2016. - С.428-432.

82. Мухин В.А. Очистка промывных вод сернокислого гальванического меднения / В.А. Мухин, Т.В. Яцкевич. // Тез. докл. Всесоюзн. Научн.-практич. конф., - Барнаул, 1990.- С. 232.
83. Набойченко С.С. Проблемы регенерации растворов медеэлектролитного производства / С.С. Набойченко, И.В. Заузолков, В.А. Шаболин // Цветные металлы. М.: 1990. №1. С.42-46.
84. Національна доповідь про стан навколишнього середовища в Україні у 2014 році. - К: Міністерство екології та природних ресурсів України, ФОП Грінь Д.С.-2016.-350 с.
85. Обущенко Т.І. Дослідження флотоекстракційного вилучення іонів міді зі стічних вод / Т.І. Обущенко, І.М. Астрелін // Вісник Нац.техн.ун-ту «ХП»: зб.наук.пр.Темат.вип.:Хімія, хімічна технологія та екологія.- Харків:НТУ «ХП».- 2010.-311.- С. 85-95.
86. Обущенко Т.І. Флотоекстракційне вилучення іонів міді з водних розчинів./ Т.І. Обущенко, Н.М.Толстопалова, Н.В. Брирпнюк // Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи. Матеріали III Всеукраїнської науково-методичної конференції, м. Шостка, 19 квітня 2018р.- Суми: СумДУ, 2018.- С.24.
87. Пантелят Г.С. Очистка сточных вод гальванических и травильных отделений металлургических и машиностроительных заводов / Г.С. Пантелят, А.Б. Ефремов // Науковий вісник будівництва.- Харків. ХДТУБА. ХОТВ АБУ.- 2006.- Вип.35.- С.209-212.
88. Перельгин Ю.П. Реагентная очистка сточных вод и утилизация отработанных растворов и осадков гальванических производств:учеб. пособие / Ю.П. Перельгин, О.В. Зорькина, И.В. Рашевская, С.Н. Николаева. – Пенза: Изд-во ПГУ. 2013.- 80с.
89. Пилипенко А.Т. Аналитическая химия. / А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий. - М.: Химия, 1990- 696с.
90. Подольская З.В. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов с использованием гальваношламов / З.В. Подольская, В.В. Семенов, М.В.

Бузаева, Е.С. Климов // Науч.-теор.журнал « Успехи современного естествознания», Ульяновск, № 33, 2009-С.25-31.

91. Покрытие и обработка поверхности. Последние достижения в технологиях , экологии и оборудовании. Сб.науч.тр. – М.:РХТУ им. Менделеева, 2015.-120с.

92. Постанова Кабинету міністрів України від 10 травня 1995року №330 про Комплексну програму розвитку промислової бази для виробництва міді, її сплавів, напівфабрикатів (Мідь України).

93. Ризо Е.Г. Очистка промышленных сточных вод методом ферритизации / Е.Г. Ризо, С.Н. Дмитриев, Г.Г. Рудский, М.К. Негматов // Методы и сооружения для очистки и доочистки сточных вод и систем водопользования. – Л. – 1988. - С. 74-79.

94. Седов Л.И. Методы подобия и размерностей в механике. М.: Наука. 1965 – 395с.

95. Себба Ф. Ионная флотация.[перев.с англ. В.П. Неберы и А.М. Гольмана],- М.: Металлургия. 1965- 170с.

96. Семенюк В.Д. Комплексное использование воды в промышленном узле / В.Д. Семенюк, В.Е. Терновцев. К.: Будівельник,-1974.- 232с.

97. Смирнов Д.Н. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов / Д.Н. Смирнов, В.Е. Генкин.- М., Металлургия, 1980.- 293с.

98. Смирнов Е.М. Замкнутые системы водного хозяйства производств печатных плат с использованием метода гальванокоагуляции / Е.М. Смирнов, С.Л. Никулин, В.Г. Зудов // Тезисы докладов всесоюзн. Науч.-техн. семинара « Создание технологий и оборудования для замкнутых систем водного хозяйства гальванических производств» 5-7 декабря 1989г., Харьков, ЦНИИТЭИ, 1989.- С.55-56

99. Смирнова О.Л. Ресурсозберігаючі електрохімічні виробництва. / О.Л. Смирнова, С.А. Лещенко. Навч. посібник, Харків, видав-во Іванченка І. - 2019-120 с.

100. Татаева С.Д. Групповое концентрирование и спектроскопическое определение некоторых d -элементов. / С.Д.Татаева, А.Ш. Рамазанов, К.Э. Магомедов // Аналитика и контроль.- 2012.- № 1026.- С.200-211.
101. Терновцев В.Е. Магнитные установки в системах оборотного водоснабжения. К.: Будівельник.- 1986.-129с.
102. Терновцев В.Е. Очистка промышленных сточных вод. / В.Е. Терновцев, В.М. Пухачев - К.: Будівельник, 1986.-120с.
103. Терновцев В.Е. Извлечение меди из сточных вод печатных плат /В.Е. Терновцев, А. Божко // Сб.науч.-торетич.конф-я сов.и польск.ученых, Киев, 1984.- С.137-139.
104. Терновцев В.Е Исследование реакторов, загруженных стальной стружкой для очистки сточных вод от меди / В.Е. Терновцев, А. Божко // Сб.науч.работ ВИНТИ. №9, -1985.-С.9-11.
105. Терновцев В.Е. Технологии очистки воды на основе оксидов железа. Автореф.диссерт д.т.н., Киев. КИСИ, 1993.-36с.
106. Терновцев О.В. Очистка стічних вол від сполук міді в реакторах, завантажених металевим порошком / О.В. Терновцев, Д.І. Зоря // Шляхі підвищення ефективності будівництва в умовах формування ринкових відносин. Збірник наук.праць. Вип.38.,К.:КНУБА.- 2018.- С.56-60.
107. Терновцев О.В. Ресурсозберігаюча технологія очистки стічних вод виробництва друкованих плат /Терновцев О.В., Д.І. Зоря, Г.М. Кочетов.// Матеріали науково-практичної конференції жовтня 2019р.-Харків;ХНУБА, 2019- С.115-117.
108. Терновцев В.Е. Утилизация шламов, содержащих ионы тяжелых металлов, на предприятиях стройиндустрии / В.Е. Терновцев, И.А. Забулонский, А.М. Кушка // Материалы науч.-практич. конференц. «Строительная наука Украины: перспективы развития в новых экономических условиях.18-19 апреля 1991г.- Киев.: УкрНИНТИ. 1991.- С.135-136.

109. Терновцев В. Е. Разработка технологий очистки воды на основе реагентов, содержащих оксиды железа. Тез.докл. республ. Наук.-техн. Конференции. Ровно, 1983,- С.11-12.

110. Тугай А.М. Терновцев В.О..Кочетов Г.М., Ємельянов Б.М. Водопостачання і водовідведення промислових підприємств м.Києва і впровадження на його основі комплексних технологій очищення стічних вод А.М. Тугай, В.О. Терновцев, Г.М. Кочетов // Матеріали наук.-техн.конф. «Вищі навчальні заклади – Києву».- К.: КМДА, 2004.- Ч,2.- С.49-51.

111. Филатова Е.Г. Обзор технологий очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов тяжелых металлов, основанных на физико-химических процессах. Известия вузов. //Прикладная химия и биотехнология, 2015, №22 (13).2015- С.97-107.

112. Филипчук В.Л. Природоохоронні системи очистки та використання багатокomпонентних стічних вод із важкими металами. Автореф. дис. д. т. н., Донецьк, ДНУ, 2008, 35с.

113. Хохотва О. Використання модифікованих і композиційних феритних сорбентів для селективного вилучення міді / О. Хохотва, А. Бутченко, М. Гомеля //Технічні науки та технології. Наук. журнал Чернігів .нац. технол. ун-т.- Чернігів:Черні. 2016.- №4.- 246с.

114. Ципух В.Я. Аналіз методів очищення стічних вод шкіряно-хутряних виробництв від важких металів / В.Я. Ципух, Л.А. Саблій, Л.М. Летюк, Г.И. Журавлев //Химия и технология ферритов. Химия, 1983, -256с.

115. Чубенко М.Н. Разработка технологии очистки производственных стоков с утилизацией соединений меди и цинка. Автореф.диссерт.на соиск.учен.степени канд.техн.наук. Нижний Новгород, 2004г

116. Чупрова Л.В. Физико-химические методы определения микроколичеств ионов меди в сточных водах. / Л.В.Чупрова // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований.№11.- 5. 2006. - С.864-867.

117. Шкундина С. Очистка сточных вод. Ферроферригидрозоль из наночастиц // Печатный монтаж. Вып. №3.- 2011.-С.19-23.
118. Яковлев С.В. Приоритетные направления в области очистки сточных вод и обработки осадка. М., Стройиздат,1987. - 484с.
119. Яковлев С.В. Технология электрохимической очистки воды / С.В. Яковлев, И.Г. Краснобородько, В.М. Рогов. М.: Стройиздат, 1987- 312с.
120. Яцков М.В. Вилучення міді із висококонцентрованих відходів із подальшим її використанням. / М.В. Яцков, Н.М. Корчик, О.А. Пророк // Вісник НУВГТ «Технічні науки», вип. 3(75) . 2016.-С. 222-229.
121. Annamalai V. Influence of deposit morphology on the kinetics of cooper cementation method / V. Annamalai , L. Murr // Hydrometallurgy. №4. 1997. P.57-82.
122. Barrado E. et al. Optimization of the operational variables of a medium-scale reactor for metal-containing wastewater purification by ferrite formation. Water Research, 32(10): 1998.- P. 3055-3061.
123. BfG and Umweltbundesamt, Bericht des Bundesministeriums für Gesundheit und des Umweltbundesamtes an die Verbraucherinnen und Verbraucher über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasser) in Deutschland.: Bonn . Dessau-Roßlau. 2011p.-165p.
124. Brink P., S. Bassi and M. Vergnon Benefits of Environment in ENP Countries. Methodology test case: Ukraine in Working Document for DGENV of the European Communities. 2008.
125. Company T.N. Introduction to Fourier Transform Infrared Spectroscopy / T. Nicolet, Editor: Madison, Wisconsin, USA. p. 8.
126. Chompoonut Chaiyaraksa C.K. Removal of heavy metals from electroplating wastewater by ferritisation kmitl Sci. Tech. J., 2006. 6(2).
127. Cornel U.S. The Iron Oxides. 2 ed. 2003: WILEY-VCH.
128. Dauderer M. Handbuch der Umweltgifte. 2006, econmed Medizin, Verlagsgruppe Hüthig Jehle Rehm GmbH. 2006 -34p.

129. Dinnebier, R.E. and S.J.L. Billinge, Powder diffraction : theory and practice. Cambridge: Royal Society of Chemistry. xxi, 2008.- 582p.
130. Duran C. Solid-phase extraction of Mn (II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions from environmental samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS)[Екстракція із твердих фаз іонів Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) та Pb(II) із зразків навколишнього середовища за допомогою пласти атомно-сорбційної спектрометрії (FAAS)]/ C. Duran // Journal of Hazardous Materials.- 2007V,- №1.- 346 – 355.
131. Goldman A. Modern Ferrite Technology. 2 ed. 2006: Springer Science&Media, Inc.- 2006.
132. Goldstein J. Scanning Electron Microscopy and X-ray microanalysis. 2003, Springer: New York. 690p.
133. Guiner A. X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies. San Francisco, Calif. ; London: Freeman. 1963.- 378p.
134. Hausner D.B. Ferrihydrite reactivity toward carbon dioxide. Journal of Colloid and Interface Science, 2009. 337(2): P. 492-500.
135. Hognas A.B. Cementation processes.4/4.2002
136. Hunel R.E. Electronic Properties of Materials, Fourth Edition. Electronic Properties of Materials, Fourth Edition. 2011, New York: Springer. 1-488.
137. Katsura T. Treatment of laboratory wastewaters by the magnetic separation process / T. Katsura , H. Tamaura, and H. Terada // Ind. Water, 233: 1997.- P. 16-24.
138. Kittel C. Introduction to solid state physics. 8 ed. : John Wiley & Sons, Inc. 2005.
139. Klapper D. Characterization of Copper minerals recovered from process water / D. Klapper, G. Kochetov, D. Zorya, S.Hauss-Abichler // Jahrestagung der Osterreichischen Mineralogischen Gesellschaft 20-24 September 2011, Salzbur. Referate Oldenburg., P. 58-60, 2011.

140. Kochetov G. Integrated treatment of rising copper containing wastewater / G. Kochetov, D. Zorya, Y. Grinenko // Civil and Environmental Engineering. Bialistok, Vol. n. 4, 2010.- P.301-305.
141. Kochetov G. Development of a technology for recover of copper from electroplating wastewater treatment plants /G. Kochetov, D. Zorya, S. Hauss-Abichler // Material of 2-nd International Conference on Hazardous and industrial Waste Management 5-8 october 2010. Chanisa, Crete, Greece. P.35-37.
142. Kochetov G.. Environmentally sound technology for treatment of copper-containing wastewater / G.Kochetov D.Samchenko, D.Zorya // International water solutions for a green economy, Amsterdam, Holland.,2013.- P.67-68.
143. Leng Y. Materials characterization :introduction to microscopic and spectroscopic methods / Hoboken, N.J., Chichester: Wiley. xii, 2008.- P. 337
144. Laga Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen und chemischen Untersuchungen von Abfällen, verunreinigten Böden und Materialien aus dem Altlastenbereich, L. Abfall, Editor. 2002.
145. Mandaokar S.S., D.M. Dharmadhikari, and S.S. Dara, Retrieval of heavy metal ions from solution via ferritisation. Environmental Pollution, 83(3): 1994.- P. 277-282.
146. Nesse W.D. Introduction to Mineralogy. New York: Oxford University Press. 2000
147. Okrusch M. and S. Matthes. Mineralogie. Vol. 7. Springer. 2005.-P. 526.
148. Okuda T.. Removal of heavy metals from wastewater by ferrite coprecipitation Filtration and Separation / Okuda T., Sugano I., Tsuji T. 1975/ 12 (5); 1975.- P. 475-478.
149. O'Loughlin E.J. et al., Reduction of AgI, AuIII, CuII, and HgII by FeII/FeIII hydroxysulfate green rust. Chemosphere, 2003. 53(5): P. 437-446.
150. Pecharsky V.K., Zavalij P.Y. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials/2nd ed.,; Springer: new York, 2009.

151. Polyakov A., Polyakova E. Hydrodynamic cavitation homogenizer. Patent LV 15143, 20.07.2016.
152. Speakman S.A. Estimating Crystallite Size Using XRD. [PowerPoint Presentation] 2009; Available from: <http://prism.mit.edu/xray>.
153. Spieb e.a.L. Moderne Röntgenbeugung. Vol. 2. 2009, Wiesbaden: Vieweg + Teubner. 2009.134p.
154. Stuart B., Infrared spectroscopy : fundamentals and applications. Chichester : Wiley x.v. 2004.- 224 p.
155. Stefanovicz T. Copper recovery by the cementation method / T. Stefanovicz , M. Osinska , S. Napieralska - Zagozda // Hydrometallurgy. 1997№4. P. 57-82.
156. Takeno, N. Atlas of Eh-pH diagrams Intercomparison of thermodynamic data. 2005, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.
157. West A.R. Solid state chemistry and its applications. Chichester: Wiley. vii, 1984.- P.734.
158. Wang J. Study on the process and mechanism of the formation of Fe_3O_4 at low temperature / J.Wang , T. Deng , Y. Dai // Journal of Alloys and Compounds 390, 2005. - P.127-132.
159. Rodenas L.G. Reactivity of metal oxides: thermal and photochemical dissolution of M_O and MFe_2O_4 (M=Ni, Co, Zn) / L.G. Rodenas , M.A. Blesa., P.J. Morando // Journal of Solid State Chemistry 2008, 181, 2350-2358.
160. Zoria Dmutro. Cleaning copper enclosing wastewater by ferritisation. Inovative technologies in water management complex // Collected articles of young scientists/issue II, Rivne-2012, P. 185-186.

ДОДАТОК А

Таблиця А.1

Референтні FTIR спектри

Wavenumber	Magnetite		Maghemite		Hematite		Cuprite		Tenorite	
[cm ⁻¹]	Fe ₃ O ₄		γ-Fe ₂ O ₃		α-Fe ₂ O ₃		Cu ₂ O		CuO	
350-400	400br	v-FeO	390br	v-FeO	460br	v-FeO				
401-450			420	v-FeO						
			440	v-FeO						
451-500									482br	vCuO
501-550					540br	v-FeO			528br	vCuO
551-600	580br	v-FeO	560	v-FeO					588br	vCuO
			585br	v-FeO						
601-650			635	v-FeO	620sh	v-FeO	626s	v-CuO		
651-700			700	v-FeO						
701-750										
751-800										

Для опису виявлених піків у спектрі використано наступне позначення:

–vs: дуже сильний, –s: сильний, –m: середній, –w: слабкий, –vw: дуже слабкий, –br: широкий, –sh: плече.

Продовження ДОДАТКУ А

Таблиця А.3

Мідь Cu			Куприт Cu ₂ O			Тенорит CuO			Делафоссит CuFeO ₂		
2θ	I	hkl	2θ	I	hkl	2θ	I	hkl	2θ	I	hkl
19.56	100	(111)	7.11	10	(003)	16.12	50	(002)	7.11	10	(003)
22.62	46	(200)	14.24	60	(006)	16.16	100	(-111)	14.24	60	(006)
			15.70	9	(101)	17.56	96	(111)	15.70	9	(101)
			16.23	100	(012)	17.65	30	(200)	16.23	100	(012)
			18.21	22	(104)	21.91	25	(-202)	18.21	22	(104)
			19.57	3	(015)	27.26	20	(-113)	19.57	3	(015)
			21.44	7	(009)				21.44	7	(009)
			24.64	20	(018)				24.64	20	(018)
			27.03	20	(110)				27.03	20	(110)
									27.03	20	(110)

Продовження ДОДАТКУ А

Таблиця А.4

Описання зразків серії ІN01-ІN28

Зразок:	Час старіння:	Колір:	Магнітні властивості:
ІN01	свіжий	земле-коричневий	сильні
ІN02	1 год	земле-коричневий	сильні
ІN03	1д	земле-коричневий	сильні
ІN04	2д	земле-коричневий	сильні
ІN05	5д	земле-коричневий	сильні
ІN06	10д	темно-коричневий	сильні
ІN07	20д	чорно-коричневий	сильні
ІN08	свіжий	темно-коричневий	сильні
ІN09	1 год	темно-коричневий	сильні
ІN10	1д	темно-коричневий	сильні
ІN11	2д	темно-коричневий	сильні
ІN12	5д	темно-коричневий	сильні
ІN13	10д	темно-коричневий	сильні
ІN14	20д	темно-коричневий	сильні
ІN15	свіжий	темно-коричневий	сильні
ІN16	1 год	темно-сірий	сильні
ІN17	1д	темно-сірий	сильні
ІN18	2д	земле-коричневий	сильні
ІN19	5д	земле-коричневий	сильні
ІN20	10д	земле-коричневий	сильні
ІN21	20д	земле-коричневий	сильні
ІN22	свіжий	земля-коричнева	сильні
ІN23	1 год	чорно-коричневий	сильні
ІN24	1д	чорно-коричневий	сильні
ІN25	2д	чорно-коричневий	сильні
ІN26	5д	чорно-коричневий	сильні
ІN27	10д	чорно-коричневий	сильні
ІN28	20д	чорно-коричневий	сильні

Продовження ДОДАТКУ А

Таблиця А.5

Описання вибірових зразків серії IN01-IN12

Зразок:	Час старіння:	Колір:	Магнітні властивості:
IN01	свіжий	земле-коричневий	сильні
IN02	свіжий	земле-коричневий	сильні
IN03	свіжий	земле-коричневий	сильні
IN09	1д	чорно-коричневий	сильні
IN12	свіжий	чорно-коричневий	дуже слабкі

Таблиця А.5

Описання вибірових зразків серій ІМу, А0_, О2_

Зразок:	Час старіння:	Колір:	Магнітні властивості:
ІМу01	свіжий	чорно-коричневий	сильні
ІМу02	1д	чорно-коричневий	сильні
ІМу03	5д	чорно-коричневий	сильні
А02_1	1д	чорно-коричневий	сильні
А02_2	5д	чорно-коричневий	сильні
О2_1	свіжий	темно-коричневий	сильні
О2_2	1д	темно-коричневий	сильні
О2_3	5д	темно-коричневий	сильні

Таблиця А.6

Описання вибірових зразків серій А0, F0

Зразок:	Час старіння:	Колір:	Магнітні властивості:
А03	свіжий	чорно-коричневий	сильні
А04	свіжий	чорно-коричневий	сильні
А05	свіжий	чорно-коричневий	сильні
А06	свіжий	чорно-коричневий	сильні
А07	свіжий	чорно-коричневий	сильні
F01	свіжий	чорно-коричневий	сильні

Продовження ДОДАТКУ А

Таблиця А.7

Пікові положення зразків ІН22-28, визначені в результаті досліджень FTIR

	ІН22 (свіжий)	ІН23 (1год)	ІН24 (1д)	ІН25 (2д)	ІН26 (5д)	ІН27 (10д)	ІН28 (20д)
350- 400		352vs	352vs	360vs	352vs 390sh	352vs 393vs	355vs 390sh
401- 450	403vsbr			450sh			450sh
451- 500							
501- 550							
551- 600		566vs	566vs	56vs2	562vs	565vs	560vs
601- 650	615s	612sh	612sh			620sh	
651- 700		700sh	700sh	700sh	700sh	700sh	700sh
701- 750							
751- 800	790m					790vw	
801- 850	880m	843vw	840vw	843vw	842vw		839vw
851- 900		889vw	889vw			886vw	
901- 1250	980sh 1109m	989vw 1104wbr	1110wbr				
1250- 1750	1359vw 1473vw 1628vw	1345wbr 1472wbr	1350wbr 1474wbr	1367vwbr 1474vwbr	1364vwbr 1473vwbr	1362vwbr 1472vwbr	1359vwbr 1470vwbr
2600- 3600	3060w 3400wsh	3430vwbr	3428vwbr	3430vwbr	3438vwbr	3438vwbr	3440vwbr

Продовження ДОДАТКУ А

Таблиця А.8

Визначені пікові позиції зразків ІМу01-03

Хвильове число [cm ⁻¹]	Свіжий (ІМу01)	1 доба(ІМу02)	5 діб(ІМу03)
350-400	350vs	359vs	362vs
	400sh	390sh	400sh
401-450	450sh		440sh
451-500			
501-550			
551-600	565s	563s	562s
601-650	625sh	625sh	625sh
651-700	700sh	700sh	700sh
701-750			
751-800	796vw	796vw	796vw
801-850			
851-900	894vw	894vw	893vw
901-1250		1108vw	1108vw
1250-1750	1355vwbr	1355vwbr	1354vwbr
	1472vwbr	1471vwbr	1473vwbr
2600-3600	3170sh	3160sh	3158sh
	3431vwbr	3427vwbr	3425vwbr

Для опису виявлених піків у спектрі використано наступне позначення:

–vs: дуже сильний, –s: сильний, –m: середній, –w: слабкий, –vw: дуже слабкий, –br: широкий, –sh: плече.

ДОДАТОК Б

АКТ

впровадження промислових випробувань очищення стічних вод від іонів міді цементацією та ферритизацією за результатами дисертаційної роботи Зорі Д.І.
Комплексна очистка стічних вод промислових підприємств від сполук міді.

Комісія у складі представників Державного підприємства „Виробниче об'єднання „Київприлад” та Київського національного університету будівництва та архітектури д.т.н., проф. Кочетов Г.М., аспірант Зоря Д.І. в рамках робіт згідно договору № 1 від 15.07.2013 року склали цей акт про те, що на хіміко-гальванічній лінії підприємства були проведені промислові випробування дослідного обладнання, зачищення стічних вод від іонів міді цементацією і ферритизацією.

В результаті проведених досліджень встановлено, що розроблена аспірантом Зорею Д.І. технологія дає можливість очистити стічні води від міді на 99 %, що відповідає допустимим концентраціям для скиду в каналізаційну мережу, а також можливість використовувати очищену воду в оборотному циклі промислового водопостачання.

Від ДП ВО „Київприлад”
 Заступник генерального директора



В.І. Литвинов

Від „КНУБА”
 Аспірант



Д.І. Зоря

Науковий керівник
 Д.т.н., професор

Г.М. Кочетов

Проректор з наукових робіт

П.П. Лізунов

ДОДАТОК В

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Kochetov G Integrated treatment of rising copper containing wasterwater / G. Kochetov, D. Zorya, Y. Grinenko. // Civil and Environmental Engineering . Bialistok, Vol. 1, 2010, № 4, P.301-305.

Особистий внесок Зорі Д.І. полягає у проведенні експериментальних досліджень на розробленій установці та визначенні оптимальних умов з отримання фериту міді.

2. Зоря Д.І. Дослідження процесу очищення води цементациєю в статичних умовах в процесі її відновлення на частинках залізного порошку /Д.І.Зоря // Шляхи підвищення ефективності будівництва в умовах формування ринкових відносин. Зб. наук. праць, Вип. 28, Ч. 2, К.: КНУБА, 2012р., С. 39-44.

3. Zoria D. Using cementation and fertilization in industrial wastewater cleaning from copper / D.Zoria, G.M. Kochetov. // Enviromental engineering - trough a young eye. Vol. 4, 2014, P.144-149.

Особистий внесок Зорі Д.І. полягає в проведенні досліджень очистки промислових стічних вод від сполук міді цементациєю і феритизациєю.

4. Терновцев О.В. Очистка стічних вод від сполук міді в реакторах, завантажених металевим порошком. /О.В. Терновцев, Д.І.Зоря // Шляхи підвищення ефективності будівництва в умовах формування ринкових відносин. Зб. наук.праць. Вип. 37, К.: КНУБА, 2018р. С.121-125.

Особистий внесок Зорі Д.І. полягає в в проведенні експериментальних досліджень в реакторі періодичної дії, вибору основних параметрів процесу цементациї та в аналізі отриманих результатів .

5. Зоря О.В. Ресурсоощадна технологія очистки промислових стічних вод від нікелю / О.В. Зоря, О.В. Терновцев, Д.І. Зоря //Шляхи підвищення ефективності будівництва в умовах формування ринкових відносин. Зб. наук. праць. Вип. 39, Ч. 2, К.: КНУБА, 2019р. С.123-130.

Особистий внесок Зорі Д.І. полягає у визначенні умов очистки нікельвміщуючих стічних вод феромагнітними реагентами, підбрано оптимальний склад реагенту, виконано аналіз і обробку отриманих результатів.

6. Зоря О.В. Вдосконалена ресурсоощадна технологія очистки мідьвміщуючих стічних вод феритизацією. / О.В. Зоря, О.В. Терновцев, Валері Марія-Іоланта, Д.І. Зоря // Шляхи підвищення ефективності будівництва в умовах формування ринкових відносин", Вип.41 Технічний, Ч.2, К.: КНУБА, 2019 р. С. 123-130.

Особистий внесок Зорі Д.І. полягає у визначенні складу осадів, отриманих в процесі очистки стічних вод лінії міднення.

7. Кочетов Г.М. Физико-химические основы очистки растворов от меди цементацией и феритизацией / Г.М. Кочетов, Д.И. Зоря // Материали міжнародного водного форуму ЭКВАТЕК-2010, Москва, Россия, М: С.45-49.

Особистий внесок Зорі Д.І. полягає в теоретичному аналізі застосування методів цементації і феритизації для очистки стічних вод від іонів міді.

8. Kochetov G. Development of a technology for recover of copper from electroplating wastewater treatment plants / G. Kochetov, D. Zorya, S. Heuss-Abichler // Material of 2-nd International Conference on Hazardous and industrial Waste Management 5-8 october 2010. Chanisa, Crete, Greece, P.35-37.

Особистий внесок Зорі Д.І. полягає у проведенні експериментальних досліджень на розробленій установці та визначенні раціональних умов очистки стічних вод феритним методом від сполук міді.

9. D. Klapper, Characterization of Copper minerals recovered from process water / D. Klapper, G. Kochetov, D. Zorya, S. Heuss-Abichler // Jahrestagung der Osterreichischen Mineralogischen Gesellschaft 20-24 September 2011, Salzburg. Referate Oldenbur, P. 58-60.

Особистий внесок Зорі Д.І. полягає у визначенні умов очистки стічних вод від іонів міді і дослідженнях фазового складу осаду.

10. Kochetov G. Development of copper utilization from electroplating wastewater / G. Kochetov, D. Zorya, D., S.Heuss-Abichler //Articles of scientists 2013. P.34-36.

Особистий внесок Зорі Д.І. полягає у проведенні досліджень по вилученню іонів міді з розчинів електролітів .

11. Zoria Dmytro. Cleaning copper enclosing wastewater by ferritisation. Inovative technologies in water management complex // Collected articles of young scientists / issue II, Rivne-2012, С. 185-186.

Особистий внесок Зорі Д.І. полягає у проведенні експериментальних досліджень по вилученню іонів нікелю з промивних стічних вод ферромагнітними реагентами.

12. Kochetov G. Environmentally sound technology for treatment of copper-containing wasterwater. / G. Kochetov, D. Samchenko, D. Zorya // International water solutions for a green economy, Amsterdam, Holland, 2013, P. 67-68.

Особистий внесок Зорі Д.І. полягає у проведенні досліджень з визначення структурного складу осадів, що утворюються в процесі очистки стічних вод від сполук міді цементациєю і феритизациєю.

13. Терновцев О.В. Ресурсозберігаюча технологія очистки стічних вод виробництва друкованих плат / О.В. Терновцев, Д.І. Зоря , Г.М. Кочетов // Матеріали науково-практичної конференції «Ресурс і безпека експлуатації конструкцій, будівель і споруд» 15-16 жовтня 2019р. - Харків: ХНУБА, 2019- С. 115-117.

Особистий внесок Зорі Д.І. полягає у визначенні магнітних властивостей фериту міді.