

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

Семенов Євгеній Олександрович

УДК 66.065.2

ТЕХНОЛОГІЯ ОЧИЩЕННЯ ПРОМИСЛОВИХ РІДКИХ
ВІДХОДІВ В АЛМАЗНОМУ ВИРОБНИЦТВІ

Спеціальність 05.17.01 – технологія неорганічних
речовин

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2005

Дисертація є рукопис.

Робота виконана на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут", Міністерство освіти і науки України, м. Харків

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор

Гринь Григорій Іванович,

Національний технічний університет

"Харківський політехнічний інститут",

проректор з науково-педагогічної роботи

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор

Шапка Олексій Васильович,

Українська державна академія залізничного

транспорту, завідувач кафедри охорони праці

та навколишнього середовища, м. Харків

кандидат технічних наук,
Жуковський Тимофій Федорович,
Український науково-дослідний
інститут
екологічних проблем, заступник
директора, м. Харків

Провідна установа: Український державний
хіміко-технологічний
університет, кафедра технології
неорганічних речовин,
Міністерство освіти і науки
України, м. Дніпропетровськ

Захист відбудеться “ 27 ” жовтня _____ 2005 р. о 15
годині на засіданні спеціалізованої вченої
ради Д 64.050.03 у Національному технічному
університеті “ Харківський політехнічний
інститут ” за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у
бібліотеці Національного технічного
університету “ Харківський політехнічний
інститут ”.

Автореферат розісланий “ 14 ” вересня 2005 р .

В.о.вченого секретаря

спеціалізованої

вченої

ради

Семчен

ко Г.Д.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Виробництво

синтетичних алмазів відноситься до одного з екологічно небезпечних виробництв на Україні. У технологічному циклі цього виробництва утворюється велика кількість різних твердих, газоподібних та рідких відходів. Серед них особливо небезпечними є стічні води, які вміщують сполуки важких металів, таких як манган, нікель та хром. До теперішнього часу запропоновані способи утилізації відходів алмазного виробництва, вміщуючих сполуки важких металів, не одержали значного поширення. Тому зі стічних вод важкі метали виділяють осадженням у вигляді нерозчинних сполук. Оскільки отриманий шлам важких металів має складний склад, то він підлягає захороненню. У результаті цього не тільки забруднюється довкілля, але й втрачаються цінні для виробництва компоненти – марганець та нікель. Вирішення існуючої екологічної проблеми неможливе без внесення змін в існуючу технологічну схему. Серед наведених у літературі даних жоден з методів не дозволяє цілком врахувати всі вимоги, запропоновані для процесу утилізації. Крім того наведені дані не

дозволяють оптимізувати процес осадження. Даних з осадження сполук мангану та нікелю з розчинів, які вміщують суміш їхніх сполук, значно менше.

Створення технології очищення рідких відходів алмазного виробництва від сполук мангану та нікелю дозволить не тільки значно покращити екологічне становище у промисловому районі, але й повернути цінні хімічні компоненти – марганець та нікель.

Таким чином, одержання нових даних щодо осадження сполук мангану та нікелю, а також створення технології очищення рідких відходів алмазного виробництва від їхніх солей є важливою і актуальною задачею.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ "ХПІ". Вона пов'язана з виконанням роботи за планом Міністерства освіти і науки України "Вивчення кінетики, механізмів та створення математичних моделей процесів вилучення та осадження металів з багатокomпонентних систем" (наказ №6-ІІІ від 01.01.2000 р.), а також за господарським договором з ВАТ "Концерн Стирол" (м. Горлівка) "Приготування,

випробування адсорбенту для зниження втрат платиної ді в у виробництві азотної кислоти”, у виконанні яких здобувач приймав участь.

Мета і задачі досліджень. Метою роботи є розробка технології очищення стічних вод алмазного виробництва від солей мангану та нікелю з одержанням ліквідних продуктів.

Для досягнення цієї мети необхідно було вирішити наступні задачі:

1. Провести термодинамічну оцінку взаємодії компонентів в відходів з різними відновниками й окиснювачами та вибрати найбільш придатний окиснювач.

2. Провести дослідження з вивчення впливу технологічних параметрів на процес осадження з розчинів, вміщуючих сполуки мангану та нікелю, а також при їхній одночасній наявності в розчині: концентрації реагентів, температури, часу осадження.

3. Встановити на основі отриманих експериментальних даних механізми процесів осадження сполук мангану та нікелю, як з окремих розчинів, так і при їхній одночасній наявності у розчині.

4. Розробити математичну модель, що дозволяє описувати та прогнозувати процеси осадження.

5. Запропонувати принципову технологічну

схему з очищення стічних вод алмазного виробництва від сполук мангану та нікелю.

Об'єкт дослідження – технологія очищення стічних вод від сполук мангану та нікелю.

Предмет дослідження – процес осадження з розчинів сполук мангану та нікелю.

Методи дослідження. Для рішення поставлених задач використовували комплекс сучасних методів в теоретичних та експериментальних досліджень. Статистичну обробку експериментальних даних проводили з використанням комп'ютерних програм: Statistika 6.0, MathCad.

Дослідження процесів осадження проводили з використанням рН-метрії, редоксметрії. Концентрацію розчинів визначали з використанням комплексонометрії та атомно-адсорбційної спектроскопії за відомими у літературі методиками.

Дослідження фазового складу продуктів осадження проводилося з використанням комплексу апаратурних фізико-хімічних методів аналізу – рентгенофазового, інфрачервоної спектроскопії.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Проведені теоретичні термодинамічні дослідження дозволили вибрати найбільш

придатний окиснювач для процесу осадження сполук мангану та нікелю.

2. На підставі проведених експериментальних досліджень запропоновано механізми процесів осадження сполук мангану та нікелю з розчинів, при врахуванні впливу кисню на процес.

3. Запропоновано, для очищення розчинів від сполук мангану та нікелю, використовувати їхне осадження з окиснюванням гідроген пероксидом у лужному середовищі. З'ясовано позитивну роль H_2O_2 при осадженні сполук мангану та нікелю.

4. Виявлено особливості процесів осадження сполук мангану та нікелю при одночасній наявності їх у розчині. Встановлено, що при осадженні мангану та нікелю з розчинів, крім утворення їх гідроксидів та оксидів, відбувається утворення нових сполук.

5. Отримано обґрунтовані математичні моделі процесів осадження сполук мангану та нікелю, які дозволяють розрахувати концентрацію металів у процесах осадження.

Практичне значення отриманих результатів.
Отримані математичні моделі процесів осадження сполук мангану та нікелю з розчинів, в яких присутні сполуки одного з металів, та також при їхній одночасній наявності в розчині, можуть бути використані для розрахунку

оптимальних умов при виборі режимів осадження в промисловості. Встановлено вплив основних технологічних параметрів на процес осадження сполук мангану та нікелю, що дозволяє в промисловості зменшувати витрати осаджувача, досягати високого ступеня осадження, а також одержувати осади, які легко фільтруються. Одержані осади містять манган та нікель в основному у вигляді оксидів та гідроксидів, які можуть бути утилізовані та повернуті у вигляді додаткової хімічної продукції. Запропоновано послідовність технологічних рішень у вигляді схеми з очищення рідких відходів алмазного виробництва від сполук мангану та нікелю. Обрано оптимальні режими для проведення процесу в промисловості в оптимальних умовах. У промислових умовах на ВАТ "Прецизійні абразиви" (м. Київ) та ВАТ "Полтавський алмазний завод" (м. Полтава) проведено випробування запропонованої технології. Показано, що експериментальні результати підтверджуються промисловими даними. Очікуваний економічний ефект для цих підприємств може становити 447922 грн. на рік.

Особистий внесок здобувача. Здобувачем дисертації проведено експериментальні дослідження з вивчення впливу основних

технологічних параметрів на процес осадження сполук мангану та нікелю, як з розчинів, вміщуючих сполуку одного з металів, так і при одночасній наявності їх у розчині. На підставі проведених досліджень запропоновано механізми процесів осадження сполук мангану та нікелю з розчинів. Проведено математичну обробку експериментальних даних та отримано математичні моделі досліджених процесів осадження. Розроблено принципovu технологічну схему процесу очищення рідких відходів алмазного виробництва, які містять сполуки мангану та нікелю. На підставі проведених експериментальних досліджень, були проведені дослідно-промислові випробування. Зроблено висновок про доцільність використання технології, яка пропонується.

Апробація результатів роботи. Основні положення дисертаційної роботи було представлено на: Міжнародній науково-методичній конференції “Екологія – освіта, наука й промисловість” (м. Білгород, Російська Федерація, 2002 р.); Міжнародних науково-технічних конференціях “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я” (м. Харків, 2001, 2003, 2004 р.); Всеукраїнських науково-методичних конференціях з

міжнародною участю “ Екологія й інженерія .Стан, наслідки, шляхи створення екологічно чистих технологій ” (м. Дніпродзержинськ, 2002, 2004 р.); на III Міжнародній науковій конференції “ Молодь у вирішенні регіональних і транскордонних проблем екологічної безпеки. Перспективи формування Пан'європейської екологічної мережі ” (м. Чернівці, 2004 р.); Міжнародній науково-практичній конференції “ Комплексне використання сировини, енерго- та ресурсозберігаючі технології у виробництві неорганічних речовин ” (м. Черкаси, 2004 р.). У повному обсязі результати роботи були розглянуті на науковому семінарі на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ “ ХПІ ” (2005р.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 12 робіт: 5 статей у фахових виданнях ВАК України, 1 патент України, 6 матеріалів конференцій та тез доповідей.

Структура й обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, 4 розділів, висновків, 3 додатків. Повний обсяг дисертації дорівнює 182 сторінок; 44 ілюстрації та 10 таблиць за текстом; 3 таблиці на 7 сторінках; 3 додатка на 22 сторінках; 147 найменувань використаних літературних джерел на 15 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність роботи, освітлено наукове і практичне значення отриманих результатів, поставлено мету і визначено напрямки її досягнення, надано загальну характеристику роботи.

Перший розділ присвячено аналізу науково-технічної літератури за темою дисертації. Розглянуто існуючі методи синтезу алмазів, а також технологічний процес синтезу алмазів з графіту в наявності каталізаторів як найпоширеніший з методів. Встановлено, що основним видом відходів є стічні води, що містять сполуки мангану та нікелю. Проведено аналіз існуючих методів очищення стічних вод від сполук мангану та нікелю. Аналіз літератури показав, що одним з найбільш ефективних методів є хімічне осадження їх у вигляді гідроксидів та оксидів. У літературі наводяться дані, згідно яким найбільш повне осадження відбувається з використанням окиснювачів, однак, при цьому вказується на осадження з розчинів, вміщуючих сполуки одного з металів, а не з розчинів, вміщуючих сполуки як мангану, так і нікелю. Це визначило напрямок наукових досліджень

дисертаційної роботи, по-перше: провести термодинамічну оцінку взаємодії основних компонентів в відходів з різними окиснювачами і відновниками та визначити найбільш ефективний з них; по-друге: провести лабораторні дослідження з вивчення процесів осадження сполук мангану та нікелю з розчинів і на підставі проведених досліджень запропонувати послідовність технологічних рішень у вигляді технологічної схеми.

У другому розділі приведено теоретичні термодинамічні дослідження з вивчення взаємодії компонентів в відходів з різними відновниками та окиснювачами, також проведена оцінка термодинамічної імовірності протікання твердофазних реакцій між компонентами відходів. В якості відновників та окиснювачів були розглянуті: HCOOH , HCOH , H_2 , CH_4 , CO , KMnO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NaClO , FeCl_3 , Cl_2 , O_3 , O_2 , H_2O_2 .

Проведений термодинамічний аналіз показав, що найбільш ефективним окиснювачем для процесу осадження сполук мангану та нікелю є кисень та гідроген пероксид, оскільки вони не окиснюють хлориди. Але швидкість окиснювання киснем сполук мангану менше швидкості окиснювання при використанні H_2O_2 , тому найбільш доцільно використовувати в якості окиснювача

гідроген пероксид.

Термодинамічний аналіз взаємодії сполук мангану та нікелю з H_2O_2 показав, що основними сполуками при осадженні у лужному середовищі є $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , а також термодинамічно можливе утворення Ni_3O_4 та Ni_2O_3 . При цьому окиснення чи відновлення Cl^- термодинамічно неможливе.

У третьому розділі приведено результати дослідження процесів осадження сполук нікелю та мангану як з розчинів, вміщуючих сполуки одного з металів, так і при їх одночасній наявності.

Дослідження проводили на експериментальній установці, яка представляла собою скляний реактор періодичної дії з мішалкою. Для дослідження змінювання концентрації іонів гідрогену в розчині використовували рН-метр типу рН-чекер 1, а окисно-відновного потенціалу (ОВП) – ОВП-метр фірми Hanna Instrument. Концентрацію нікелю та мангану в розчинах визначали титруванням трилоном Б, а також за допомогою атомно-адсорбційного спектрофотометра (AAS3). Дослідження фазового складу продуктів осадження здійснювали за допомогою сучасних фізико-хімічних методів аналізу:

рентгенофазового (ДРОН-3М), інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії (Specord M80).

Осадження сполук нікелю. Експериментальні дослідження процесу осадження сполук нікелю з розчинів проводилися при технологічних параметрах: концентрація H_2O_2 $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=5,985 \cdot 10^{-6}-11,735$ г/л; концентрація іонів гідрогену $\text{pH}=6,5-11,2$; концентрація NiCl_2 в розчині (у перерахунку на нікель) $C_{\text{Ni}^{2+}}=0,5-37$ г/л; температура $T=292-370$ К; час осадження $t=5-160$ хвилин. За основний параметр процесу приймали кінцеву концентрацію нікелю в розчині.

Вивчення впливу H_2O_2 на процес осадження сполук нікелю з розчинів ($C_{\text{Ni}^{2+}}=2$ г/л, $T=298$ К) показало, що наявність $5,9257$ г/л H_2O_2 істотно не впливає на зміну величини ОВП розчину, при цьому процес осадження протікає більш стабільний, ніж без нього.

Результати дослідження впливу концентрації гідроген пероксиду на процес осадження сполук нікелю ($C_{\text{Ni}^{2+}}=2$ г/л; $\text{pH}=10,0$; $T=293$ К; $t=0,75$ год) показали, що збільшення концентрації H_2O_2 від $2,385$ до $11,735$ г/л не впливає на механізм процесу осадження. Збільшення концентрації H_2O_2 в розчині до $1,5$ г/л сприяє зменшенню концентрації нікелю до рівня гранично допустимого скиду (ГДС), який дорівнює 1 мг/л.

Аналіз твердих продуктів осадження ($C_{Ni^{2+}}=2$ г/л; $pH=9,0-9,05$; $T=293$ К; $t=0,75$ год) з використанням рентгенофазового аналізу (РФА) показав, що їхній склад близький до $Ni(OH)_2$. Аналіз цих осадів з використанням ІЧ-спектроскопії показав, що на спектрах осадів, отриманих при осадженні в наявності $5,9257$ г/л H_2O_2 , відсутня смуга поглинання 3610 см^{-1} , яка характерна для поглинання групи OH^- в $Ni(OH)_2$. Це вказує на те, що в продуктах осадження, отриманих у наявності H_2O_2 , нікель присутній у двох-та трьохвалентному стані.

Дослідження з вивчення впливу pH на процес осадження сполук нікелю з розчинів (рис. 1) у наявності $5,9257$ г/л H_2O_2 ($C_{Ni^{2+}}=2$ г/л; $T=293$ К; $t=0,5$ год) показали, що в

Рис. 1. Вплив pH на процес порівнянні з осадження сполук нікелю з осадженням без H_2O_2 розчинів:

спостерігається зменшення залишкової концентрації нікелю при $pH=7,2-11,2$. При цьому в наявності H_2O_2 рівень ГДС досягається тільки при $pH \cong 9,8$.

При осадженні сполук нікелю з розчинів ($C_{Ni^{2+}}=0,5-37$ г/л; $pH=9-9,05$; $T=295$ К; $t=0,75$ год) було визначено,

що у відсутності H_2O_2 збільшення його початкової концентрації майже не впливає на процес осадження.

При осадженні в наявності H_2O_2 відбувається зменшення кінцевого вмісту нікелю при зменшенні його початкової концентрації в розчині. При збільшенні співвідношення $\text{CH}_2\text{O}_2:\text{CNi}^{2+}$ від 0,275 до 0,94 (початкова концентрація нікелю змінювалась від 36,98 до 10,86 г/л) його кінцевий вміст зменшується від 65 до 56 мг/л. Збільшення співвідношення $\text{CH}_2\text{O}_2:\text{CNi}^{2+}$ до 2,49 ($\text{CNi}^{2+}=2,05$ г/л) сприяє зменшенню кінцевого вмісту нікелю до 20 мг/л. Подальше збільшення співвідношення $\text{CH}_2\text{O}_2:\text{CNi}^{2+}$ до 18,35 сприяє зменшенню кінцевого вмісту нікелю до 6,2 мг/л. Таким чином, по-перше при осадженні необхідно підтримувати мольне співвідношення $\text{CH}_2\text{O}_2:\text{CNi}^{2+}=1-2,49$, а по-друге, можливе протікання хімічної взаємодії між $\text{Ni}(\text{OH})_2$ та H_2O_2 при співвідношенні $\text{CH}_2\text{O}_2:\text{CNi}^{2+}=1$. При цьому у всіх серіях досліджень при наявності H_2O_2 спостерігалося утворення осаду сіро-зеленого кольору, на відміну від осадження в його відсутності, коли осад мали зелений колір.

Дослідження впливу температури на процес осадження сполук нікелю ($\text{CNi}^{2+}=2$ г/л; $\text{pH}=9-9,05$; $t=0,5$ год) як у наявності 5,9257 г/л H_2O_2 , так і при його відсутності, показали, що в інтервалі

температур 300-340 К у розчині міститься мінімальна кількість нікелю (рис. 2).

Як видно з рис. 2 при підвищенні температури осадження до температури кипіння, як при відсутності H_2O_2 , так і в його наявності,

Рис. 2. Вплив температури на осадження сполук нікелю:

спостерігається збільшення залишкової

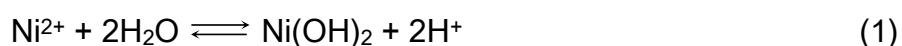
концентрації нікелю в розчині. При цьому, під час проведення досліджень осадження в наявності гідроген пероксиду було помічено, що сіро-зелені осадки, які утворюються при осадженні в інтервалі 293-320 К при підвищенні температури до 327 К стають зеленими, такими ж як і при осадженні без H_2O_2 .

З чого також витікає, що підвищення ступеня осадження, яке спостерігається в наявності H_2O_2 , відбувається за рахунок утворення сполук нікелю з гідроген пероксидом, які розкладаються при підвищенні температури до 327 К. Збільшення вмісту нікелю при температурі 327-370 К можна пояснити різною кристалічною

структурою утворених осадів.

Вивчення впливу часу на осадження сполук нікелю з розчинів ($C_{Ni^{2+}}=2$ г/л; $pH=9-9,05$; $T=298$ К) в наявності $2,3845$ г/л H_2O_2 показало, що при збільшенні часу осадження з 100 до 160 хвилин значного зменшення концентрації нікелю в розчині не відбувається.

На підставі результатів проведених досліджень запропоновано механізм процесу осадження сполук нікелю. При відсутності H_2O_2 механізм процесу пропонується описувати рівняннями електродних потенціалів:



$$E_1 = 0,360 - 0,0591 \cdot pH + 0,02955 \cdot \lg[Ni^{2+}]$$



$$E_2 = 1,229 - 0,0591 \cdot pH + 0,014775 \cdot \lg[P_{O_2}]$$

Незважаючи на те, що процес утворення $Ni(OH)_2$ не є окисно-відновним, ОВП в розчині дорівнює сумі ОВП реакцій утворення $Ni(OH)_2$ та OH^- і складає $E_1 + 0,5E_2$. З рівняння, що описує E_1 видно, що на величину ОВП в отриманому рівнянні (1) впливає концентрація іонів Ni^{2+} . Установлено, що вплив концентрації іонів нікелю на величину ОВП прямо пропорційний логарифму їхньої концентрації.

При осадженні в наявності H_2O_2 сумарний процес взаємодії сполук нікелю з гідроген пероксидом зводиться до його розкладання з утворенням H_2O та O_2 , при цьому можливе утворення комплексів в трьохвалентного нікелю.

Таким чином, у результаті зіставлення теоретичних та експериментальних даних можна констатувати факт протікання в розчині процесів, які описуються рівняннями (1) та (2), а також протікання побічної реакції розкладання H_2O_2 з виділенням O_2 , яка каталізується сполуками нікелю.

На підставі проведених досліджень та отриманого механізму була отримана математична модель процесу осадження сполук нікелю. Для з'ясування загальної математичної моделі процесу осадження сполук нікелю було використано побудову компактної моделі з окремих моделей для різних параметрів. При побудові моделей в якості основного цільового технологічного параметра використовувалася концентрація нікелю в кінцевому розчині. Були побудовані окремі залежності для параметрів, що найбільше впливають на процес осадження: концентрація іонів H^+ , початкова концентрація нікелю в розчині, температура, час осадження, концентрація H_2O_2 . При цьому для кожної з окремих

залежностей, на першому етапі використовувалася поліноміальна залежність. На наступному етапі для кожного з випадків підбиралася найбільш значима залежність, яка має найбільше фізико-хімічне обґрунтування. Коли для всіх випадків виходила найкраща математична залежність, то вона приймалася як базова. Після чого всі окремі моделі поєднувалися в одну модель.

Загальна математична модель процесу осадження сполук нікелю має вигляд:

$$\lg Ni = -1,4764 + \left[1 - \left(1 + \exp\left(\frac{pH - 9,04 - 0,27 \cdot C_{H_2O_2}}{0,534} \right) \right)^{-1} \right] \times \quad (3)$$

$$\times \left[-2,645 + \lg C_{H_2O_2} - (-0,8019 \cdot \exp(-6,19 \cdot 10^{-4} \cdot T) - 0,1179 \cdot T^{0,5} + 2,8583 \cdot \exp(-0,168 \cdot \tau) + 1,000897 \cdot \lg(Ni^{2+}) \right],$$

де pH – негативний десятковий логарифм концентрації іонів гідрогену в розчині, у.о.;

$C_{H_2O_2}$ – концентрація гідроген пероксиду в розчині, моль/л;

T – температура осадження, К;

τ – час осадження, год;

$\lg(Ni^{2+})$ – десятковий логарифм концентрації іонів нікелю в розчині, у.о.

Отримана математична модель враховує вплив основних факторів, які найбільше впливають на

процес осадження в промисловості та характеризується коефіцієнтом регресії, який дорівнює 0,96925. Вона описує процес осадження сполук нікелю в інтервалах: $C_{Ni^{2+}}=1 \cdot 10^{-6}-37$ г/л; $C_{H_2O_2}=5,985 \cdot 10^{-6}-11,74$ г/л; $pH=6,4-11,2$; $T=292-370$ К; $t=5-160$ хвилин.

Осадження сполук мангану. Експериментальні дослідження процесу осадження сполук мангану з розчинів проводилися при таких технологічних параметрах: концентрація H_2O_2 $C_{H_2O_2}=5,985 \cdot 10^{-6}-11,735$ г/л; концентрація іонів гідрогену $pH=6,5-11$; концентрація $MnCl_2$ в розчині (у перерахунку на манган) $C_{Mn^{2+}}=0,5-60$ г/л; температура $T=292-370$ К; час осадження $t=5-160$ хвилин. За основний параметр процесу приймали кінцеву концентрацію мангану в розчині.

При дослідженні впливу концентрації гідроген пероксиду на процес осадження сполук мангану ($C_{Mn^{2+}}=2$ г/л) було отримано, що при $pH \leq 9,5$ збільшення концентрації H_2O_2 з 1,1946 г/л до 11,7353 г/л практично не впливає на величину ОВП в розчині. Встановлено, що при осадженні з розчинів сполук мангану ($C_{Mn^{2+}}=2$ г/л; $pH=10,3$; $T=293$ К; $t=0,75$ год) збільшення концентрації H_2O_2 в розчині до 2,9776 г/л сприяє зменшенню залишкової концентрації мангану до 4,4 мг/л ($ГДС_{Mn^{2+}}=2$ мг/л). Збільшення концентрації H_2O_2 в розчині більше 2,9776 г/л практично не сприяє зменшенню концентрації мангану.

Проведений РФА, показав, що основними продуктами осадження ($C_{Mn^{2+}}=2$ г /л; $pH=10,3$; $T=293$ К; $t=0,75$ год) як при осадженні в наявності $5,9257$ г /л H_2O_2 , так і при осадженні при його відсутності, є Mn_3O_4 та β - $MnOOH$. При цьому, при осадженні в наявності H_2O_2 утворюється осад з більшим розміром кристалів на відміну від осадження без нього.

Дослідження з вивчення впливу pH на осадження сполук мангану з розчинів (рис. 3) у наявності $2,9776$ г /л H_2O_2 ($C_{Mn^{2+}}=2$ г /л; $T=295$ К; $t=0,5$ год) показали, що при осадженні до

Рис. 3. Вплив pH на осадження сполук мангану значення $pH=10,0$ спостерігається зменшення залишкової концентрації мангану в 11,2 рази. Тільки при підвищенні до $pH=10,35$ досягається концентрація мангану $4,395$ мг /л. При осадженні без H_2O_2 рівень ГДС не досягається навіть при $pH=11,0$.

При осадженні сполук мангану з розчинів ($C_{Mn^{2+}}=0,5-60$ г /л; $pH=9-9,05$; $T=295$ К; $t=0,5$ год) було встановлено що, як при відсутності гідроген пероксиду, так і при його наявності, з ростом початкової концентрації мангану збільшується

його кінцевий вміст у розчині. При збільшенні співвідношення $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}:\text{C}_{\text{Mn}^{2+}}$ від 0,12 до 0,65 (концентрація мангану в початковому розчині змінюється від 60,6 до 10,9 г/л) його кінцевий вміст зменшується з 3,03 до 2,44 г/л. При подальшому збільшенні співвідношення $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}:\text{C}_{\text{Mn}^{2+}}$ до 3,4 ($\text{C}_{\text{Mn}^{2+}}=2,09$ г/л) кінцевий вміст його зменшується до 804 мг/л. Збільшення співвідношення $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}:\text{C}_{\text{Mn}^{2+}}$ до 18,33 сприяє зменшенню вмісту мангану до 304,6 мг/л. Таким чином, при осадженні слід підтримувати мольне співвідношення $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}:\text{C}_{\text{Mn}^{2+}}=0,7-3,4$.

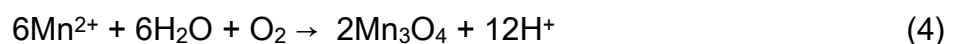
Вивчення впливу температури на процес осадження сполук мангану ($\text{C}_{\text{Mn}^{2+}}=2$ г/л; $\text{pH}=9-9,05$; $t=0,5$ год) показало, що збільшення температури осадження до 325 К сприяє зменшенню залишкової концентрації мангану в розчині як при осадженні у відсутності H_2O_2 , так і у випадку наявності 2,9776 г/л (рис. 4). Збільшення температури до 370 К не приводить до зменшення залишкової концентрації мангану. У випадку осадження без H_2O_2 при підвищенні до 370 К спостерігається збільшення концентрації мангану до 1,2 г/л.

Вивчення впливу часу на осадження сполук мангану з розчинів у наявності 2,9776 г /л H_2O_2 ($C_{Mn^{2+}}=2$ г /л ; рН=9-9,05; $T=298$ К) показало, що найбільш доцільно

Рис. 4. Вплив температури витримувати час на процес осадження осадження не менше сполук мангану з ніж 40 хвилин, при цьому концентрація мангану знаходиться в межах 175-450 мг /л .

На підставі результатів проведених досліджень пропонується механізм процесу осадження сполук мангану .

Було встановлено, що як при осадженні у відсутності H_2O_2 , так і при його наявності до рН=9,0 потенціаловизначною реакцією є реакція окиснювання киснем іону Mn^{2+} до Mn_3O_4 . Рівняння процесу, що відбувається, має вигляд:



$$E = 1,421 - 0,1775 \cdot pH - 0,08865 \cdot \lg[Mn^{2+}] - 0,01475 \cdot \lg[P_{O_2}]$$

При осадженні гідроген пероксид реагує за двома механізмами: по першому – поводить ся як

окиснювач, стосовно сполук мангану, окиснюючи їх, а по другому – відбувається розкладення H_2O_2 на утворених оксидах мангану з виділенням кисню за механізмом самовідновлення-самоокиснення. При осадженні в наявності надлишку H_2O_2 він витрачається на розкладання та виділення кисню, при цьому кисню, який виділяється, значно більше, ніж потрібно для окиснення $Mn(OH)_2$, у результаті чого він виділяється у вільному стані.

На підставі проведених досліджень та механізму, який пропонується, була отримана математична модель процесу осадження сполук мангану з розчинів.

Загальна математична модель процесу осадження сполук мангану має вигляд:

$$\lg Mn = -1,4707 + \left[1 - \left(1 + \exp\left(\frac{pH - 10,8 - 0,18 \cdot C_{H_2O_2}}{0,58} \right) \right)^{-1} \right] \cdot \left[1 - C_{H_2O_2} \right] \times \quad (5)$$

$$\times [16,3624 \cdot \lg(Mn^{2+}) + 2400,72 \cdot \exp(1,39 \cdot 10^{-3} \cdot T) - 199,096 \cdot T^{0,5} - 0,8536 \cdot \lg C_{H_2O_2} - 181,838 \cdot \exp(0,039 \cdot \tau)]$$

де $\lg(Mn^{2+})$ – десятковий логарифм концентрації іонів Mn^{2+} у розчині, у.о.

Отримана математична модель враховує вплив основних факторів, які найбільше впливають на процес осадження в промисловості та характеризується коефіцієнтом регресії, який

дорівнює 0,95995. Вона описує процес осадження сполук мангану з розчинів в інтервалах: $C_{Mn^{2+}}=1 \cdot 10^{-6}$ -60 г /л; $C_{H_2O_2}=5,985 \cdot 10^{-6}$ -11,74 г /л; рН=6,2-11,0; $T=293$ -370 К; $t=5$ -160 хвилини.

Осадження сполук мангану та нікелю з розчинів. Дослідження процесу осадження сполук мангану та нікелю при їхній одночасній наявності в розчині проводилося при технологічних параметрах: концентрація H_2O_2 $C_{H_2O_2}=5,985 \cdot 10^{-6}$ -18,883 г /л; концентрація іонів гідрогену рН=5,5-10,0; $C_{Mn^{2+}}=1$ -60 г /л, $C_{Ni^{2+}}=0,76$ -35 г /л, концентрація іонів мангану та нікелю відповідно; температура $T=292$ -370 К; час осадження $t=5$ -180 хвилини. За основний параметр процесу приймали кінцеву концентрацію мангану та нікелю в розчині.

Вивчення осадження сполук мангану та нікелю з розчинів ($C_{Mn^{2+}}=1,0035$ г /л; $C_{Ni^{2+}}=0,7593$ г /л; $T=295$ К) показало, що при рН $\geq 7,2$ збільшення концентрації H_2O_2 з 0,5979 до 11,7353 г /л не впливає на величину ОВП в розчині. Було встановлено, що при рН=9,0 збільшення концентрації H_2O_2 в розчині більш ніж 0,5979 г /л не сприяє зменшенню залишкової концентрації нікелю в розчині, при цьому відбувається виділення бульбашок газу, який підтримує горіння та ідентифіковано як кисень. Це говорить про те, що H_2O_2 витрачається не тільки на окиснення, а й розкладається на сполуках

мангану та нікелю.

Результати РФА осадів, отриманих при рН=8,5-9, показали, що, як при осадженні без H_2O_2 , так і при осадженні в його наявності, їхній склад близький до $\alpha-3Ni(OH)_2 \cdot 2H_2O$. Вивчення складу осадів методом ІЧ-спектроскопії свідчить про окиснювання Mn(II) до Mn(III) та Mn(IV) й утворення сполуки мангану з нікелем, приблизно складу $NiMn_2O_4$.

Вивчення впливу рН на процес осадження сполук мангану та нікелю (Т =293 К; т =0,5 год; $C_{Mn^{2+}}=0,9887-1,002$ г /л; $C_{Ni^{2+}}=0,7547-0,9056$ г /л;) показало, що при осадженні з розчинів без H_2O_2 навіть при рН=9,9 не

Рис. 5. Вплив рН на осадження сполук

відбувається зменшення залишкових концентрацій до норм ГДС (рис. 5, 6).

При осадженні в наявності 0,6659 г/л H_2O_2 , в порівнянні з осадженням без нього, при рН=9,0 концентрація мангану в розчині зменшується в 100 разів (рис. 5), а нікелю приблизно в 60-70 разів (рис. 6), з урахунок утворення їх спільної сполуки.

При цьому кінцева концентрація нікелю дорівнює 2, мангану – 5-7 мг/л, а ступінь їхнього осадження дорівнює 99%.

Дослідження з вивчення впливу початкової концентрації мангану та нікелю на процес осадження були проведені, як при відсутності, так і в наявності різної кількості H_2O_2 , яка змінювалася від 0,6659 до 18,883 г/л, відповідно до збільшення концентрації мангану та нікелю, при зміні параметрів ($C_{Mn^{2+}}=1-60$ г/л; $C_{Ni^{2+}}=0,76-40$ г/л; $pH=9-9,05$; $T=296$ К; $t=0,5$ год).

У результаті проведених досліджень було встановлено, що для підвищення ступеня осадження сполук мангану та нікелю з розчинів необхідно підтримувати співвідношення

Рис. 6. Вплив pH на осадження сполук нікелю:

$C_{H_2O_2}:C_{Mn^{2+}}=0,55-1$ при мольному співвідношенні в розчині $C_{Mn^{2+}}:C_{Ni^{2+}}=1,5$.

Дослідження впливу температури на процес осадження сполук мангану та нікелю, при $pH=9-9,05$ без H_2O_2 , дозволили встановити, що в інтервалі 313-343 К спостерігається мінімальна

концентрація мангану в розчині, яка дорівнює 105-450 мг/л. Збільшення температури осадження до температури кипіння розчину сприяє збільшенню концентрації мангану. При осадженні в наявності 2,0721 г/л H_2O_2 температура практично не впливає на кінцеву концентрацію мангану в розчині. Для нікелю, як при осадженні без H_2O_2 , так і при осадженні при його наявності, спостерігається мінімальна концентрація в розчині в інтервалі температур 313-343 К. Збільшення температури осадження до температури кипіння розчину сприяє збільшенню концентрації нікелю в розчині.

Дослідження впливу часу на осадження сполук нікелю та мангану з розчинів ($C_{\text{Mn}^{2+}}=1,0035$ г/л; $C_{\text{Ni}^{2+}}=0,7593$ г/л; $T=295$ К) в наявності 2,072 г/л H_2O_2 показало, що при досягненні часу осадження 1,5-2 години спостерігається мінімальна концентрація мангану та нікелю в розчині. Збільшення часу осадження до 3 годин призводить до незначного збільшення концентрації мангану та нікелю в розчині. Це може бути пов'язано з тим, що в початковий період утворення осадів, наявність H_2O_2 приводить до розчинення дрібних часточок (Оствальдове дозрівання).

Для вивченого процесу осадження сполук мангану та нікелю з розчинів при їхній спільній

наявності запропоновано механізм. При осадженні, без гідроген пероксиду до значення $pH=6,5$, відбувається переважно осадження сполук нікелю. При подальшому збільшенні pH до $8,5$ в розчинах починається осадження сполук мангану. Після $pH=8,5$ на процес осадження чинить вплив утворення $Ni(OH)_2$ та Mn_3O_4 (рівняння 1, 2, 4).

При осадженні в наявності H_2O_2 до $pH=6,5$ в розчині протікає переважно осадження сполук нікелю. При подальшому підвищенні pH до $7,5$ в розчині протікають процеси, сумарний ОВП яких не залежить від концентрації іонів H^+ в розчині. При подальшому збільшенні pH до $8,4-8,5$ спостерігається утворення продуктів осадження коричневого кольору та відбувається виділення бульбашок газу, ідентифікованого як кисень. Таким чином механізм аналогічний механізму процесів, які протікають при осадженні сполук мангану з розчинів. Після $pH=8,5$ процес осадження характеризується утворенням $Ni(OH)_2$ та Mn_3O_4 .

На підставі проведених досліджень, та механізму, який пропонується, була отримана математична модель процесу осадження сполук мангану та нікелю при їхній одночасній наявності в розчині, при цьому враховувався вплив кожного з металів. При побудові моделі

використовувався такий же метод, що й при побудові моделей процесів осадження з окремих розчинів (рівняння 3, 5).

Процес осадження сполук мангану та нікелю з розчинів описується залежністю:

$$\lg Mn = -1,774 + \left[1 - \left(1 + \exp\left(\frac{pH - 10,92 + 1,66 \cdot C_{H_2O_2}}{0,713} \right) \right)^{-1} \right] \cdot \left[-C_{H_2O_2} \right] \times [96,208 \cdot \lg Mn^{2+} - 80,474 \cdot \lg Ni^{2+} - 60,57 \cdot \exp\{6,23 \cdot 10^{-4} \cdot T\} + 0,485 \cdot T^{0,5} - 2,607 \cdot \lg C_{H_2O_2} + 39,509 \cdot \exp\{0,33 \cdot \tau\}] \quad (6)$$

$$\lg Ni = -1,295 + \left[1 - \left(1 + \exp\left(\frac{pH - 9,28 + 0,038 \cdot C_{H_2O_2}}{1,31} \right) \right)^{-1} \right] \cdot \left[-C_{H_2O_2} \right] \times [-2225,01 + 0,263 \cdot \lg Mn^{2+} \cdot \lg C_{H_2O_2} + 5,767 \cdot \lg Ni^{2+} + 1932,6 \cdot \exp\{2,64 \cdot 10^{-3} \cdot T\} + 78 \cdot T^{0,5} + 0,668 \cdot \exp\{0,87 \cdot \tau\}] \quad (7)$$

Для перевірки отриманих математичних моделей, які описують процес осадження з розчинів, були взяті експериментальні дані з вивчення впливу рН на процес осадження і розраховані за рівняннями (6) та (7). Результати розрахунків наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Результати розрахунків процесу осадження сполук мангану та нікелю за математичними моделями (6) та (7)

Експериментальні дані	Розрахункові дані	Експериментальні дані	Розрахункові дані

Осадження сполук мангану , С _{Mn} , мг /л		Осадження сполук нікелю , С _{Ni} , мг /л	
Осадження без Н ₂ О ₂			
1002	906,5	754,7	784,3
1002	905,7	754,7	746,0
884,5	887,4	459,3	385,7
740,7	677,4	284,0	233,2
605,1	641,8	19,1	20,6
306	320,8	4,2	5,35
49,2	48,5	2,4	2,3
Осадження в наявності Н ₂ О ₂			
988,7	832,5	905,6	935,5
988,7	754,3	905,6	598,0
228,7	281,5	25,8	29,7
140,6	65,3	8,5	4,5
17,55	18,08	2,18	1,47
0,38	0,19	0,21	0,33
0,01	0,014	0,27	0,22

З результатів, наведених в табл. 1, видно, що отримані математичні залежності досить точно описують процеси осадження сполук мангану та нікелю з розчинів.

Таким чином, отримані математичні моделі для процесу осадження сполук мангану та нікелю, при їхній одночасній наявності, враховують вплив основних найбільш важливих факторів на процес осадження в промисловості та характеризуються коефіцієнтами регресії 0,9572 та 0,9555 для мангану та нікелю відповідно. Вони

описують процес осадження сполук мангану та нікелю в інтервалах: $C_{Mn^{2+}}=1 \cdot 10^{-6}-60$ г /л; $C_{Ni^{2+}}=1 \cdot 10^{-6}-35$ г /л; $C_{H_2O_2}=5,985 \cdot 10^{-6}-18,883$ г /л; рН=6,2-10,0; $T=293-370$ К; $t=5-180$ хвилини можуть бути використані для розрахунку концентрації цих металів у процесі осадження.

У четвертому розділі наведено результати дослідно-промислових випробувань, які показали ефективність використання H_2O_2 при очищенні стічних вод алмазного виробництва від сполук мангану та нікелю.

Проведені випробування очищення стічних вод алмазного виробництва від сполук мангану та нікелю підтвердили експериментальні дослідження і наведені в табл.2.

Таблиця 2

Результати випробування технології очищення стічних вод від сполук мангану та нікелю

Характеристика	Розчин до очищення	Розчин після очищення	ГДС, не більше
Mn^{2+} , г /л	5,0-10,0	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Ni^{2+} , г /л	3,33-6,67	$0,9 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
рН	0,22	9,0	6-9

Запропонована принципова технологічна схема очищення стічної води виробництва

синтетичних алмазів від солей мангану та нікелю показана на рис.7.

Рис.7. Технологічна схема очищення

Розчин, який містить HCl , MnCl_2 , NiCl_2 , надходить для осадження в реактор-змішувач, до якого подається розчин лугу і H_2O_2 . Отримана суспензія після відстоювання фільтрується, в результаті чого утворюється очищена рідина та твердий осад, що містить переважно гідроксиди й оксиди мангану та нікелю. Відфільтрована рідина направляється на переробку, а тверда фаза

піддається обробці розчином NH_4OH з концентрацією 20-24 %. У результаті такої обробки сполуки нікелю переважно переходять в розчин, а сполуки мангану залишаються в нерозчинному вигляді. Після виділення твердої фази, в розчин, що містить аміачні комплекси нікелю додається розчин NaOH з концентрацією 35-40 %, а потім відганяється кип'ятінням розчин аміаку. Після відгонки водного розчину аміаку, він направляється для конденсації та спрямовується на вилуження сполук нікелю. У результаті відгонки водного розчину аміаку, нікель випадає в осад у вигляді гідроксиду, який відокремлюється від розчину фільтруванням. Обробкою осаду нікелю (II) гідроксиду за допомогою HCl отримують NiCl_2 , який є товарним продуктом. Після фільтрування розчин NaOH спрямовується на осадження $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Тверда фаза, яка містить сполуки мангану і 15-20 % нікелю, у перерахунку на чистий метал, спрямовується на металургійну переробку.

Таким чином, запропонована схема дозволяє значно поліпшити екологічну обстановку в промисловому районі, та повернути дорогоцінний нікель у вигляді додаткової ліквідної хімічної продукції.

Для існуючого виробництва синтетичних

алмазі в запропоновано технологічну схему очищення стічних вод, вміщуючих сполуки мангану та нікелю, з двома способами утилізації водно-сольового розчину: електродіаліз з одержанням розчину NaClO та водню або спрямовування в водозворотню систему підприємства.

На підставі проведеного економічного розрахунку запропоновано якнайбільше ефективний варіант схеми, варіант з напрямком водно-сольового розчину в водозворотню систему підприємства.

Основні результати проведеної роботи ввійшли до складу розроблених "Вихідних даних" для проектування дослідно-промислової установки очищення стічних вод алмазного виробництва від сполук нікелю та мангану. Очікуваний економічний ефект для з цих підприємств може становити 447922 грн. на рік.

У додатках приведені результати експериментальних досліджень, розрахунок економічних показників запропонованої технології, акти впровадження наукових розробок на ВАТ "Прецизійні абразиви" (м. Київ) та ВАТ "Полтавський алмазний завод" (м. Полтава).

ВИСНОВКИ

На підставі аналізу літературних даних та результатів виконаних досліджень вирішено науково-практичну задачу розробки технології очищення стічних вод алмазного виробництва від сполук мангану та нікелю, яка дозволяє поліпшувати екологічне становище в промисловому регіоні і одержувати важливу хімічну продукцію.

1. Встановлено, що основним джерелом забруднення навколишнього середовища у виробництві синтетичних алмазів є стічні води, які містять сполуки мангану та нікелю. Одним з найбільш ефективних методів утилізації цього виду відходів може бути хімічне осадження їх у вигляді оксидів та гідроксидів, при цьому встановлено, що найбільш повно вони осаджуються в наявності окиснювача.

2. Проведено термодинамічний аналіз з вивчення взаємодії компонентів відходів з такими відновниками й окиснювачами, як: HCOOH , HCOH , H_2 , CH_4 , CO , KMnO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NaClO , FeCl_3 , Cl_2 , O_3 , O_2 і H_2O_2 . Встановлено, що найбільш ефективним окиснювачем для осадження сполук мангану та нікелю з розчинів, вміщуючих MnCl_2 , NiCl_2 та HCl , є H_2O_2 . При цьому найбільш імовірно утворення $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , NaCl та можливе утворення Ni_3O_4 і Ni_2O_3 .

3. Вивчено та встановлено вплив на процеси осадження у випадку наявності одного з металів у розчині, і при їхній одночасній наявності, що містять 1-60 і 0,76-40 г/л мангану та нікелю відповідно, технологічних параметрів: концентрації реагентів, температури, терміну осадження.

4. Показано, що при осадженні сполук нікелю при $\text{pH}=10,0$ збільшення концентрації H_2O_2 з 2,385 до 11,735 г/л не впливає на механізм процесу осадження. Збільшення концентрації H_2O_2 в розчині до 1,5 г/л сприяє зменшенню концентрації нікелю в розчині до 1 мг/л. У результаті проведеного РФА та ІЧ-спектроскопії встановлено, що в продуктах осадження, отриманих при використанні H_2O_2 , нікель присутній у двох-та трьохвалентному стані. При осадженні спостерігається зменшення залишкової концентрації нікелю при $\text{pH}=7,2-11,2$ в порівнянні з осадженням без H_2O_2 . Під час осадження сполук нікелю з розчинів, вміщуючих 0,5-37 г/л нікелю, при $\text{pH}=9-9,05$ у відсутності H_2O_2 , початкова концентрація нікелю майже не впливає на процес осадження. При осадженні разом з H_2O_2 спостерігається зменшення кінцевого вмісту нікелю при зменшенні його початкової концентрації в розчині. З'ясовано,

що при осадженні з H_2O_2 слід підтримувати співвідношення $\text{CH}_2\text{O}_2:\text{CNi}^{2+}=1-2,49$. Показано, що можливе протікання хімічної взаємодії між $\text{Ni}(\text{OH})_2$ та H_2O_2 в співвідношенні $\text{CH}_2\text{O}_2:\text{CNi}^{2+}=1$ моль/моль. Установлено, що при осадженні сполук нікелю з розчинів, як з H_2O_2 , так і при його відсутності, в інтервалі 300-340 К у розчині міститься мінімальна кількість нікелю. Збільшення температури осадження до температури кипіння розчину приводить до збільшення вмісту нікелю. З'ясовано, що при осадженні сполук нікелю з H_2O_2 при збільшенні часу осадження з 100 до 160 хвилин значного зменшення концентрації нікелю в розчині не відбувається.

5. Установлено, що при осадженні сполук мангану при $\text{pH} \leq 9,5$ збільшення концентрації H_2O_2 з 1,1946 г/л до 11,7353 г/л майже не впливає на величину ОВП в розчині. Під час осадження з розчинів з початковою концентрацією мангану 2 г/л, при $\text{pH}=10,35$ збільшення концентрації H_2O_2 в розчині до 2,9776 г/л сприяє зменшенню концентрації мангану до 4,4 мг/л. Збільшення концентрації H_2O_2 в розчині більше 2,9776 г/л майже не сприяє зменшенню концентрації мангану. При осадженні як з H_2O_2 так і за його відсутністю основними продуктами осадження є Mn_3O_4 та $\beta\text{-MnOOH}$. При осадженні з використанням H_2O_2 утворюється осад з більшим

розміром кристалів на відміну від осадження без H_2O_2 . Показано, що при осадженні без H_2O_2 рівень ГДС не досягається навіть при $\text{pH}=11,0$. При осадженні сполук мангану з розчинів у наявності $2,9776 \text{ г/л } \text{H}_2\text{O}_2$ при $\text{pH}=10,35$ досягається концентрація мангану $4,395 \text{ мг/л}$. Установлено, що при осадженні сполук мангану з розчинів з концентрацією $0,5-60 \text{ г/л}$ без гідрогенпероксиду і в наявності $5,9257 \text{ г/л } \text{H}_2\text{O}_2$, при $\text{pH}=9,0$ слід підтримувати співвідношення $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}:\text{C}_{\text{Mn}^{2+}}=0,7-3,4$. При осадженні сполук мангану з розчинів збільшення температури осадження тільки до 325 К сприяє зменшенню концентрації мангану в розчині до $122-175 \text{ мг/л}$. Подальше збільшення температури не призводить до зменшення залишкової концентрації мангану. У випадку осадження у відсутності H_2O_2 при підвищенні температури до 370 К спостерігається збільшення концентрації мангану до $1,2 \text{ г/л}$. Установлено, що при осадженні сполук мангану в наявності H_2O_2 , найбільш доцільно витримувати час осадження не менше 40 хвилин .

6. Показано, що при осадженні сполук мангану та нікелю з розчинів при їхній одночасній наявності, при значенні $\text{pH} \geq 7,2$, збільшення концентрації H_2O_2 не впливає на процес осадження. Установлено, що при $\text{pH}=9,0$ збільшення концентрації H_2O_2 в розчині більш ніж $0,5979 \text{ г/л}$ не

сприяє зменшенню концентрації нікелю в розчині. Результати РФА осадів, отриманих при $\text{pH}=9,0$, показали, що до їх складу належить $\alpha\text{-}3\text{Ni}(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Вивчення складу осадів методом ІЧ-спектроскопії свідчить про окиснення $\text{Mn}(\text{II})$ до $\text{Mn}(\text{III})$ та $\text{Mn}(\text{IV})$ й утворення сполуки приблизно складу NiMn_2O_4 . Показано, що при осадженні в наявності H_2O_2 при $\text{pH}=9,0$ концентрація мангану в розчині зменшується в 100 разів, а нікелю в 60-70 разів, а ступінь їхнього осадження дорівнює 99%. З'ясовано, що для підвищення ступеня осадження сполук мангану та нікелю з розчинів необхідно підтримувати мольне співвідношення $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}:\text{C}_{\text{Mn}^{2+}}=0,55-1$. При відсутності H_2O_2 при $\text{pH}=9$ в інтервалі 313-343 К спостерігається мінімальна концентрація мангану в розчині. Доведено, що при осадженні в наявності H_2O_2 температура практично не впливає на концентрацію мангану в розчині. Для нікелю спостерігається мінімальна концентрація в розчині при 313-343 К. Збільшення температури осадження до температури кипіння розчину сприяє збільшенню концентрації нікелю в розчині. Встановлено, що з H_2O_2 протягом 1,5-2,0 години спостерігається мінімальна концентрація мангану та нікелю в розчині.

7. Установлено механізми процесів осадження сполук мангану та нікелю з розчинів.

8. Запропоновано математичні моделі процесів осадження сполук мангану та нікелю, як для випадку наявності в розчині сполук одного з металів, так і для випадку наявності сполук двох металів, які враховують вплив концентрації реагентів, температуру й час осадження та особливості кожного з них. Отримані математичні моделі можуть бути використані для розрахунку концентрації цих металів у розчинах у процесі осадження.

9. Проведено дослідно-промислове випробування очищення рідких відходів від сполук мангану та нікелю і підтверджено доцільність використання H_2O_2 при їхньому осадженні.

Запропоновано принципovu технологічну схему очищення стічних вод, вміщуючих сполуки мангану та нікелю. Очікуваний економічний ефект запропонованої технологічної схеми при використанні її у виробництві синтетичних алмазів становить 447922 грн. на рік.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Технология извлечения соединений ванадия из вторичного сырья / Гринь Г.И., Козуб П.А.,

Федорченко Т.В., Семёнов Е.А., Коробец О.В. // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2001. – №3. – С. 52-55.

Здобувачем запропонована і відпрацьована методика та проведено дослідження з вивчення окиснювально-відновних взаємодій в системі $V_2O_5-Fe^{2+}-Fe^{3+}$ і $V_2O_3-Fe^{2+}-Fe^{3+}$.

2. Гринь Г.И., Семенов Е.А., Козуб П.А. Изучение процесса удаления соединений марганца из природных и сточных вод // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2003. – Т.1, №11. – С. 53-56.

Здобувачем проведено дослідження процесу осадження сполук мангану з розчинів у присутності різних окиснювачів.

3. Семенов Е.А., Козуб П.А., Гринь Г.И. Изучение процесса осаждения соединений никеля в окислительных средах // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2003. – №13. – С. 33-36.

Здобувачем проведено дослідження процесу осадження сполук нікелю з розчинів, запропоновано механізм процесу.

4. Козуб П.А., Гринь Г.И., Семенов Е.А. Изучение

процесса осаждения соединений марганца в щелочных окислительных средах // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ. – 2004. – №4. – С. 144-147.

Здобувачем запропоновано механізм процесу осадження сполук мангану з розчинів.

5. Гринь Г.И., Козуб П.А., Семенов Е.А. Изучение процесса осаждения соединений марганца и никеля из водных растворов. // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" – Харків: НТУ "ХПІ". – 2004. – №14. – С. 11-14.

Здобувачем проведено дослідження впливу різних технологічних параметрів на склад продуктів осадження.

6. Пат. 69440 С2 України, МПК⁷ С 22 В 34/22, С 01 G 31/00 № 2001096097; Спосіб вилуговування сполук ванадію / Козуб П.А., Семенов Є.О., Федорченко Т.В., Гринь Г.І., Коробець О.В. Заявл. 04.09.2001; Опубл. 14.09.2004, Бюл. №9.

Здобувачем проведено дослідження вилуговування сполук важких металів при наявності сполук феруму.

7. Гринь Г.И., Козуб П.А., Семенов Е.А., Коробець О.В. Очистка сточных вод от соединений поливалентных металлов // Труды IV Всеукраинской научно-методической конференции с международным участием "Экология и инженерия."

Состояние, последствия, пути создания экологически чистых технологий”. – Днепропетровск: ДГТУ. – 2002. – С. 119-120.

Здобувачем проведено дослідження впливу окисно-відновного потенціалу на процес осадження сполук полівалентних металів.

8. Семенов Е.А., Козуб П.А., Гринь Г.И. Изучение процесса осаждения соединений марганца и никеля из водных растворов. // Труды XII международной научно-практической конференции “Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье”. – Харьков: НТУ “ХПИ”. – 2004. – С. 474.

Здобувачем досліджено вплив концентрації H_2O_2 та рН на кінцеву концентрацію мангану та нікелю в розчині.

9. Анализ основных причин загрязнения окружающей среды в производстве искусственных алмазов / Семенов Е.А., Ковальчук О.А., Синицкая А.М., Гринь Г.И., Козуб П.А. // Труды Международной научно-методической конференции “Экология – образование, наука и промышленность”. – Белгород: БелГТАСМ. – 2002. – Ч.3. – С. 211-212.

Здобувачем проведено аналіз джерела утворення відходів у виробництві синтетичних алмазів у промислових умовах.

10. Сравнительный анализ токсичности

соединений тяжелых металлов и источников их возникновения / Синицкая А.М., Семенов Е.А., Олефиренко А.Ю., Козуб П.А., Гринь Г.И. // Труды Международной научно-методической конференции “ Экология – образование, наука и промышленность ” . – Белгород: БелГТАСМ. – 2002. – Ч.3. – С213-217.

Здобувачем проведено дослідження джерел виникнення відходів вміщуючих важкі метали.

11. Гринь Г.И., Семенов Е.А., Козуб П.А. Вопросы ресурсосбережения в производстве синтетических алмазов // Матеріали ІІІ Міжнародної наукової конференції “ Молодь у вирішенні регіональних і транскордонних проблем екологічної безпеки. Перспективи формування Пан'європейської екологічної мережі ” . – Чернівці: Зелена Буковина. – 2004. – С. 180-182.

Здобувачем проведено аналіз існуючих рідких відходів у виробництві синтетичних алмазів та запропоновані методи їх утилізації.

12. Гринь Г.И., Семенов Е.А., Козуб П.А. Разработка технологии регенерации марганца и никеля из растворов их солей // Сборник научных трудов международной научно-практической конференции “ Комплексное использование сырья, энерго- и ресурсосберегающие технологии в

производстве неорганических веществ” . – Черкасы:Вертикаль.– 2004.– С.44-45.

Здобувачем запропонована технологія очищення стічних вод алмазного виробництва від солей мангану та нікелю з одержанням хімічних продуктів.

АНОТАЦІЇ

Семенов Є.О. Технологія очищення промислових рідких відходів в алмазному виробництві .– Рукопис .

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2005.

Дисертація присвячена розробці технології очищення стічних вод алмазного виробництва від солей мангану та нікелю, що дозволяє одержувати продукти ліквідні на хімічному ринку .

У дисертації проведено термодинамічні дослідження з вивчення взаємодії компонентів відходів з різними відновниками та окислювачами : HCOOH , HCOH , H_2 , CH_4 , CO , KMnO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,

NaClO, FeCl₃, Cl₂, O₃, O₂, H₂O₂. Проведено дослідження з вивчення впливу різних параметрів на процес осадження сполук нікелю та мангану з розчинів, які вміщують сполуку одного з металів, та з розчинів, в яких є сполуки двох металів: концентрації реагентів, температури та часу осадження.

Установлено механізми процесів осадження, як для осадження з розчинів, в яких є сполуки одного з металів, так і з розчинів в яких є як сполуки мангану, так і нікелю. На підставі отриманих даних й встановлених механізмів запропоновано математичні моделі процесів осадження сполук нікелю та мангану, які враховують вплив концентрації реагентів, температури та часу осадження.

Запропонована принципова технологічна схема очищення стічних вод, вміщуючих сполуки мангану та нікелю з різними способами утилізації водно-сольового розчину. У результаті проведеного техніко-економічного розрахунку встановлено, що найбільш ефективним варіантом є напрямок водно-сольового розчину в водозворотню систему підприємства.

Ключові слова: алмазне виробництво, стічні води, манган, нікель, хімічне осадження,

окиснювання, технологія.

Семенов Е.А. Технология очистки промышленных жидких отходов в алмазном производстве. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ. – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, Харьков, 2005.

Диссертация посвящена разработке технологии очистки сточных вод алмазного производства от солей марганца и никеля, которая позволяет получать продукты ликвидные на химическом рынке.

Проведены термодинамические исследования по изучению взаимодействия компонентов отходов с различными восстановителями и окислителями, а так же термодинамическая оценка вероятности протекания твёрдофазных реакций. В качестве восстановителей и окислителей были рассмотрены: HCOOH , HCOH , H_2 , CH_4 , CO , KMnO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NaClO , FeCl_3 , Cl_2 , O_3 , O_2 , H_2O_2 . В качестве наиболее эффективного окислителя для осаждения соединений марганца и никеля из растворов выбран пероксид водорода.

Проведены экспериментальные исследования по изучению влияния различных параметров: концентрации реагентов, температуры и времени на процесс осаждения соединений марганца и никеля из растворов, содержащих соединения одного из металлов, а так же для случая присутствия соединений двух металлов, которые позволили установить влияние этих параметров на конечную концентрацию металлов в растворе.

Выявлены и установлены особенности процессов осаждения соединений марганца и никеля при их одновременном присутствии в растворе в присутствии H_2O_2 . Установлено, что при осаждении марганца и никеля из растворов содержащих смесь их соединений, кроме образования их гидроксидов и оксидов, происходит образование соединения предположительно состава $NiMn_2O_4$, в отличие от осаждения из растворов содержащих соединения только одного металла.

Установлены механизмы процессов осаждения соединений марганца и никеля из растворов. На основании установленных механизмов предложены математические модели процессов осаждения соединений марганца и никеля из растворов, в которых присутствуют соединения как одного из металлов, так и соединения двух

металлов. Полученные модели учитывают влияние на процесс концентрации реагентов, рН, температуру и время осаждения, а также влияние каждого из металлов. Проведены опытно-промышленные испытания по очистке сточных вод от соединений марганца и никеля, которые показали целесообразность использования H_2O_2 при их осаждении.

Предложена принципиальная технологическая схема по очистке сточных вод содержащих соединения марганца и никеля, с различными способами утилизации образующегося водно-солевого раствора. В результате проведенного технико-экономического расчета было установлено, что наиболее эффективным вариантом является направление водно-солевого раствора в водооборотную систему предприятия.

Предложена усовершенствованная технологическая схема, которая позволяет не только снижать концентрации по загрязняемым компонентам до санитарных норм, но, и позволяет получать продукты ликвидные на химическом рынке Украины.

Разработанная технология успешно прошла промышленное испытание на ОАО "Прецизионные абразивы" (г. Киев) и ОАО "Полтавский алмазный

з а в о д ” (г . П о л т а в а).

К л ю ч е в ы е с л о в а : а л м а з н о е п р о и з в о д с т в о ,
с т о ч н ы е в о д ы , м а р г а н е ц , н и к е л ь , х и м и ч е с к о е
о с а ж д е н и е , о к и с л е н и е , т е х н о л о г и я .

Semyonov E .A . Technology of clearing of industrial liquid wastes in diamond manufacture. – Manuscript.

The thesis for a candidate' s degree of technical science by specialty 05.17.01 – technology of inorganic substances. – National technical university “ Kharkov polytechnic institute” , Kharkiv, 2005.

The dissertation is devoted to development of technology of clearing of wastewater of diamond manufacture from salts of manganese and nickel, which allows receiving products liquid on the chemical market.

In the dissertation, the thermodynamic researches on study of interaction of components wastes with various reducezers and oxidizers: HCOOH, HCOH, H₂, CH₄, CO, KMnO₄, (NH₄)₂S₂O₈, K₂Cr₂O₇, NaClO, FeCl₃, Cl₂, O₃, O₂, H₂O₂ are carried out. The researches on study of influence of various parameters on process precipitation of compounds manganese and nickel from solutions, which are, contained compound out of metals and at a solution by connections of compounds of two metals: concentration reagents, temperature of time precipitation.

Are established chemises of processes precipitation, as for precipitation from solutions in which there is one of metals, and from solutions in which is present as compounds of manganese and nickel. Based on received given and established the mechanism offers mathematical models of processes precipitation of compounds manganese and nickel from solutions, which are taking into account influence of concentration reagents, temperature and time of precipitation.

The circuit of principle technological on clearing wastewater of containing compounds of

manganese and nickel, with various ways of recycling of a formed water-salt solution is offered. As a result of the carried out technical-economic account was established, that the most effective variant is the direction of a water-salt solution in water circle system of the plant.

Key words: diamond manufacture, wastewater, manganese, nickel, chemical precipitation, oxidation, technology.