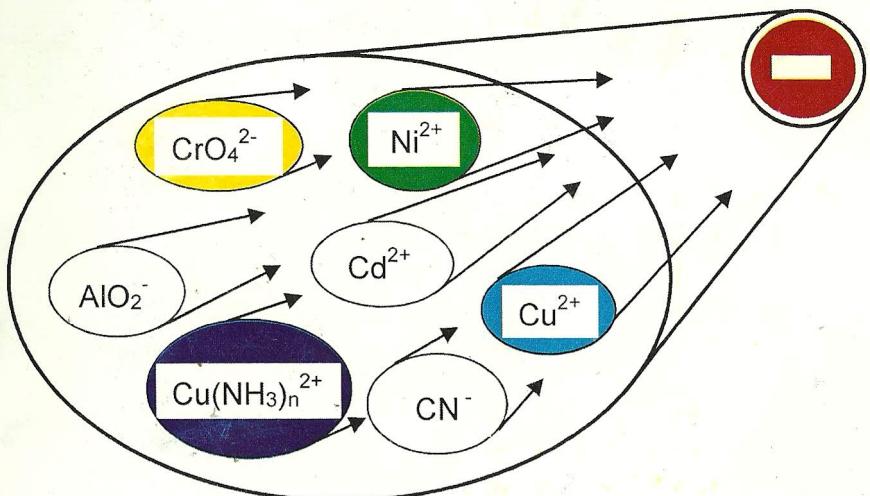


Ю.П.Хранилов

ЭКОЛОГИЯ И ГАЛЬВАНОТЕХНИКА: ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ

Учебное пособие



Киров 2000

СОДЕРЖАНИЕ

Ненапечатанные сокращения	4
Введение	4
1. Гальванихимические производства и загрязнение окружающей среды	5
1.1. Проблема токсичных металлов.....	5
1.2. Движение токсичных металлов в гальванихимическом производстве	10
1.3. Жидкие отходы гальванихимических производств.....	15
1.4. Пути уменьшения экологической опасности	17
2. Реагентная очистка сточных вод гальванихимических производств	18
2.1. Обезвреживание кислотно-щелочных стоков	19
2.2. Обезвреживание циансодержащих стоков	26
2.3. Обезвреживание хромсодержащих стоков	28
2.4. Общая схема реагентной очистки.....	29
3. Электрохимические методы очистки	32
3.1. Электрохимическое окисление цианидов.....	32
3.2. Очистка хромсодержащих стоков	34
3.2.1. Электровосстановление	34
3.2.2. Электроагуляция.....	35
3.3. Электрофлотация. Электрофлотокоагуляция.....	42
3.4. Электрокристаллизация.....	48
4. Ионный обмен	50
4.1. Виды ионитов	50
4.2. Технология ионного обмена.....	53
4.3. Применение ионного обмена в гальваниотехнике.....	56
5. Мембранные методы очистки	57
5.1. Гиперфильтрация (обратный осмос). Ультрафильтрация	57
5.2. Электродиализ	60
6. Прочие методы очистки	62
6.1. Сорбция	62
6.2. Экстракция	63
6.3. Выпаривание	64
7. Поддержание работоспособности технологических растворов	65
8. Переработка концентрированных жидких отходов	71
9. Рациональное водоиспользование	74
10. Проблема гальванических шламов и пути ее решения	80
11. Гальванихимические производства и защита атмосферы	86
Литература	94

УДК 621.367:502.7

Хранилов Ю.П. Экология и гальваниотехника: проблемы и решения. – Киров: изд. ВятГТУ, 2000, 97с.

Учебное пособие соответствует программе курса «Экология электрохимических производств» для студентов специальности 250300 – Технология электрохимических производств. В пособии рассмотрены экологическая опасность гальванических производств и комплекс мер по ее снижению. Представлены теоретические основы различных методов очистки гальванических стоков и описана технология их реализации.

Совет учебно-методического объединения по химико-технологическому образованию при Министерстве образования РФ рекомендует книгу «Экология и гальваниотехника: проблемы и решения» в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений специальности 250300 – Технология электрохимических производств.

Пособие подготовлено на кафедре ТЭП Вятского государственного технического университета.

Таблиц 15, рис. 24, библиогр. назв. 46.

Составлено
для
специальности
250300
«Экология и гальваниотехника»
в ФГУП «Издательство УдГУ»
под руководством
доктора технических наук
профессора Ю.П. Хранилова

Рецензент: доктор технических наук, профессор В.А.Колесников, РХТУ им. Д.И.Менделеева

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

ГХП – гальванохимические производства

ОПР – отработанный промывной раствор

ОПЭ – объемно-пористый электрод

ОТР – отработанный травильный раствор

ОС – очистные сооружения

ПАВ – поверхностно-активные вещества

ПДК – предельно допустимая концентрация

СВ – сточные воды

ТМ – токсичные металлы

ТР – технологические растворы

ЭК – электрокоагулятор

ЭФК - электрофлотокоагулятор

ВВЕДЕНИЕ

Учебное пособие написано на основе курса лекций «Экология электрохимических производств», который автор читает для студентов специальности 250390 - Технология электрохимических производств.

Ввиду ограниченности объема пособие не претендует на освещение всех аспектов охраны окружающей среды в гальванотехнике. Вместе с тем, учитывая высокую экологическую опасность и значительные масштабы и разнообразие гальванических производств, автор считает необходимым провести определенную систематизацию многочисленного и нередко противоречивого материала, имеющегося в литературе. При этом автор использует личный опыт и наблюдения как свои, так и коллег по работе, которым выражает глубокую признательность за содействие в написании пособия. В определенной степени в пособии отражен также опыт работы кировских предприятий.

Пособие не следует рассматривать как справочник. Оно предназначено в первую очередь для студентов, и этим обстоятельством обусловлен стиль изложения материала, для понимания которого требуются знания из курсов неорганической, физической, колloidной химии, теоретической электрохимии, гальванотехники, процессов и аппаратов химической технологии, оборудования и основ проектирования и других дисциплин. Особое внимание обращено на электрохимические методы обезвреживания и регенерации токсичных отходов гальванотехники. Во многих случаях использован расчетный подход к анализу конкретных ситуаций. Отдельные разделы пособия могут быть полезны инженерам-исследователям, практикам и преподавателям.

Автор выражает глубокую благодарность рецензенту д.т.н., профессору Колесникову В.А. за внимательное прочтение рукописи и ценные замечания.

1. ГАЛЬВАНОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА И ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Обычно применяемый термин *гальванические производства* является недостаточно точным, т.к. он охватывает лишь процессы нанесения гальванических покрытий, а также подготовительных и заключительных операций к ним. Поэтому в тексте пособия будет применяться более общий термин *гальванохимические производства* (ГХП). ГХП включают в себя:

- гальванические цеха и участки, где производят нанесение металлических, анодационных и неметаллических неорганических покрытий (например, фосфатного покрытия);
- цеха и участки по изготовлению печатных плат (с использованием химических и электрохимических операций);
- участки, где производят травление, химическое полирование или электрополирование деталей или полуфабрикатов;
- участки, где производят электрохимическую размерную обработку деталей.

1.1. Проблема токсичных металлов

Проблема загрязнения окружающей среды при работе ГХП связана в первую очередь с *большими масштабами потребления* токсичных металлов (ТМ) в гальванотехнике и в других ГХП и с особой *токсичностью* и экологической опасностью ТМ.

В данной работе, в отличие от многих публикаций, применяется термин не *тяжелые металлы*, а более точный термин *токсичные металлы*. Это объясняется тем, что такие распространенные тяжелые металлы, как олово и железо, не обладают высокой токсичностью, и в то же время токсичными являются некоторые легкие металлы. К ТМ относятся широко используемые в гальванотехнике цинк, никель, хром, медь, кадмий, марганец, алюминий и гораздо реже используемые свинец, ртуть, серебро, кобальт, висмут, титан и некоторые другие металлы.

По данным Минприроды в 1993 г. общий объем сточных вод (СВ) по России составил 27,24 км³. С ними в природные водные объекты сброшено 19,9 тыс. тонн нефтепродуктов, 5692 тыс. т сульфатов, 8373 тыс. т хлоридов, 55646 т общего фосфора, 48697 т железа, 815 т меди, 1150 т цинка, 581 т никеля, 12020 т алюминия, 585 т хрома, 12,4 т ртути, 116 т свинца, 1,2 т висмута, 0,96 т серебра, 7,1 т олова и 74 т кадмия [1]. Существенная доля этих сбросов обусловлена работой ГХП.

На территории бывшего СССР, по данным 1986 г. [2], гальванические покрытия использовались более чем на 4000 предприятиях машиностроения и металлообработки. По площади покрытий основные процессы распределялись следующим образом: цинкование – 58,8%, никелирование – 29%, меднение и хромирование – по 8,4%, кадмирование – 4,6%, оловянирование – 2,7% (хотя

можно предполагать, что эти данные занижены по меднению, широко используемому в автомобильной промышленности и в приборостроении, и по хромированию).

Согласно [3], в СССР в гальванотехнике потреблялось 25% производимого олова, 15% никеля, 50% кадмия, а масштабы производства в 1985 г. оценивались в 500 млн м² покрываемой поверхности. С каждым м² обрабатываемой поверхности выносится в СВ 0,3 л различных электролитов (величина средняя для уноса на подвесках и в барабанах). По оценкам [3] при этом в СВ переходит 48 г Cr, 27 г Ni, 10 г Cu или Sn, 450 г H₂SO₄, 350 г HNO₃. Согласно [4], на нанесение покрытий полезно используется лишь 30-50 % цветных металлов.

В [2] объем СВ гальванических производств в СССР оценивался в 600 – 800 млн м³. Масштабы машиностроения и металлообработки в Российской Федерации по отношению ко всему СССР составляют около 60%.

Согласно [5], в ФРГ структура покрытий несколько другая (табл. 1.1). Обращают на себя внимание большие масштабы потерь цветных металлов в СВ даже в такой высокоразвитой стране. Естественно, в таких количествах металлы в водоемы не попадают, т.к. они задерживаются в основном на очистных сооружениях (ОС) (для СССР специалисты подсчитали, что если весь объем СВ доводить до предельно допустимой концентрации – ПДК разбавлением, то потребовалась бы вся вода рек и озер европейской части страны). Однако технологии наиболее распространенных методов очистки СВ таковы, что цветные металлы осаждаются в виде шлама – смеси малорастворимых соединений (гидроксидов, карбонатов, основных солей и др.), что практически не позволяет их извлечь раздельно и утилизировать.

Таблица 1.1

Расход цветных металлов в гальванотехнике в ФРГ [2,5]

Металл	Расход, т/год	Потери в сточных водах	
		т/год	%
Золото	15	0,5	3,3
Серебро	700	12	1,7
Медь	350000	2500	0,7
Цинк	320000	17000	5,3
Никель	53000	1100	2,1
Свинец	175000	12000	6,8
Олово	11000	350	3,18

Нас же интересует в первую очередь не экономическая, а экологическая сторона дела. В табл. 1.2 приведены значения ПДК в водоемах рыбохозяйственно-го водопользования (к ним относится р. Вятка) и в питьевой воде для многих токсичных веществ, встречающихся в СВ гальванических производств. Такоже

приведены нормы ПДК для сброса в сеть городской канализации промышленными предприятиями г. Кирова и для сопоставления – г. Чикаго (США).

Таблица 1.2
Некоторые нормативы по содержанию токсикантов (мг/л) в воде

Токсикант	ПДК рыбохозяйственных водоемов [1]	ПДК в питьевой воде [6]	ПДК для сброса в канализационный коллектор	
			г. Киров [7]	г. Чикаго [8]
Al ³⁺	0,04	0,5	-	-
B	0,5	0,1	-	-
CN ⁻	0,05	-	0,3	5
Cd ²⁺	0,005	0,001	0,07	2
Cl ⁻	300	350	420	-
Cr ³⁺	0,07	-	1,1	15
Cr(VI)	0,02	0,05	0,03	10
Cu ²⁺	0,001	1,0	0,1	3
F ⁻	0,05	1,5	-	-
Fe	0,1	0,3	1,7	250
Mn ²⁺	0,01	0,1	-	-
NH ₄ ⁺	0,5	2,0	3,9	-
NO ₃ ⁻	40	45	46,8	-
Ni ²⁺	0,01	0,1	0,1	10
P	2,0	3,5	8	-
Pb ²⁺	0,1	0,03	0,1	0,5
SO ₃ ²⁻	1,9	-	-	-
SO ₄ ²⁻	100	500	500	-
Zn ²⁺	0,01	5,0	0,2	15
Нефтепродукты	0,05 [15]	-	0,1	250
Анионоактивные ПАВ	-	-	0,5	1,8 (синтетич. ПАВ)
Фенолы	0,001 [15]	0,001	0,06	-
1,4-бутандиол	0,1	-	-	-
Диспергатор				
НФ	0,25	-	-	-
ОП-7	0,3	-	-	-
ОП-10	0,5	-	-	-
ОС-20	0,01	-	-	-
Сульфонолы				
НП-3, НП-5	0,1	-	-	-
Синтанол ДС-10	0,0005	-	-	-
Флокулянт				
ПАА	0,88	-	-	-

Примечание. Прочерк (-) означает отсутствие либо нормативов, либо информации по ним.

Обращают на себя внимание очень низкие значения ПДК для ионов тяжелых металлов, за исключением железа. Это обусловлено их высокой токсичностью. Следует иметь в виду, что в небольших количествах некоторые тяжелые металлы являются микроэлементами, необходимыми для нормального развития растений и животных (Ni, Zn, Cu, Cr), а ряд соединений тяжелых металлов применяется наружно (обычно в виде мазей, паст, присыпок) в качестве лекарственных препаратов ($ZnSO_4$, ZnO , $CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$).

Согласно [9], к чрезвычайно опасным элементам относятся Hg, Ti, Ni, Ag, Cd, Cr, Pb, Pt, а к высокоопасным – Mn, Co, Cu, Zn, As, Sb, Ba, Au, Bi. Некоторые из этих металлов редко и в малых количествах встречаются в СВ машиностроительных предприятий.

Рассмотрим кратко пути, по которым ТМ поступают из СВ в организм человека. Основные из них следующие:

недоочищенные СВ → водоемы → планктон, моллюски, водоросли → рыбы → человек;

недоочищенные СВ → водоемы → заливные луга → растительность → скот → человек;

шлам → неприспособленные для токсичных отходов свалки → соседние сельхозугодья → скот → человек.

Кадмий, медь, хром аккумулируются в организме рыб, влияют на микрофлору водоемов. При поливе из водоемов цветные металлы выносятся на поля и концентрируются в верхнем, наиболее плодородном гумусосодержащем слое почвы. При этом снижаются азот-фикссирующая способность почвы и урожайность сельхозкультур. Самые же металлы накапливаются в растениях в концентрациях в сотни и тысячи раз выше, чем в почве. Поступая с водой и продуктами питания в организм человека, кадмий, медь, хром, никель накапливаются в почках, печени, поджелудочной железе и трудно выводятся из организма [3].

Некоторые ученые в нашей стране считают, что накопление в водоемах и на сельхозугодьях тяжелых металлов в результате отсутствия или плохого качества очистки СВ и сброса на свалки гальванических шламов является главной причиной мутаций в человеческом организме, приводящих к появлению врожденных уродств. Автор не придерживается столь категоричной точки зрения и считает, что около половины детей – уродов обязаны своим появлением безудержанному пьянству родителей. Однако загрязнение окружающей среды, безусловно, также является мутагенным фактором.

Необходимо также иметь в виду, что многие неорганические вещества, в том числе и содержащие тяжелые металлы, препятствуют качественной биологической очистке СВ. Установлены значения ПДК_б – концентрации вещества, при превышении которых может быть отмечено какое-либо отрицательное действие на процесс биоокисления и на процесс жизнедеятельности клетки. Согласно [10], значения ПДК_б (мг/л) составляют: для Cr (VI), Be, Ti, Hg – 0,01; для бора – 0,05; для Bi, V, Cd, Ni – 0,1; для меди – 0,2; для KCN – 2.

Обобщая, отметим дополнительно, что основные металлы, применяемые в гальванотехнике, обладают *токсическим* (Cd, Cu, Ni, Cr), *аллергенным* (Ni, Cr), *тератогенным* (Cd), *канцерогенным* (Ni, Cr, Zn) и *мутагенным* действием (Cd, Cr, Ni, Cu, Zn) и затрудняют биологическую очистку СВ на городских ОС [1,10]. (Тератогенное действие – это возникновение уродств у детей; мутагенное действие – изменение наследственности).

В табл. 1.3 представлена обобщающая информация по качеству воды в г. Кирове. В ГХП используется как питьевая вода, так и техническая вода, забираемая некоторыми предприятиями непосредственно из Вятки. Частично очищенные на предприятиях производственные СВ направляются в канализационный коллектор вместе с хозяйственно-бытовыми стоками города на городские ОС. *Городские очистные сооружения не предназначены для очистки от ТМ* (хотя практически дополнительная очистка от ТМ на них происходит, что проявляется в накоплении ТМ на иловых картах).

Таблица 1.3

Информация по среднегодовому содержанию токсикантов (мг/л) в воде г. Кирова (предоставлена МУП "Водоканал", г. Киров)

Токсикант	Вятка, 1997 г. (перед водо- забором в Корчемкино)	Питьевая вода, 1994-97 гг. (диапазон)	Сброс в Вятку после очистных сооруже- ний, 1990-96 гг. (диапазон)
Al ³⁺	0,032	0,22 – 0,303	0,11 (1996 г.)
Cd ²⁺	0,0002	от н/о до 0,0009	0,004 – 0,019
Cl ⁻	12,3	16,8 – 17,8	63 – 86
Cr ³⁺	н/о	н/о	0,008 – 0,09
Cr(VI)	н/о	н/о	от н/о до 0,001
Cu ²⁺	0,0034	от н/о до 0,0027	0,02 – 0,23
F ⁻	<0,18	<0,18	нет данных
Fe	0,73	0,2 – 0,27	0,35 – 2,7
Mn ²⁺	0,097	0,032 – 0,056	0,04 – 0,09
NH ₄ ⁺	0,46	0,11 – 0,25	4 – 45,9
NO ₃ ⁻	1,22	0,32 – 1,98	1,2 – 7,14
Ni ²⁺	0,0031	0,0008 – 0,0019	0,022 – 0,12
P	0,252	0,095 – 0,148	3,9 – 6,1
Pb ²⁺	0,0065	от н/о до 0,006	0,008 (1996 г.)
SO ₄ ²⁻	13,4	20,5 – 32,4	53 – 228
Zn ²⁺	0,01	от н/о до 0,0097	0,07 – 0,33
Нефтепродукты	0,51	0,14 – 0,33	0,91 – 6,3
Фенолы	0,001	от н/о до 0,0005	0,003 – 0,08
Анионактив- ные ПАВ	н/о	от н/о до <0,2	0,11 – 1,9

Примечание. Н/о – токсикант не обнаружен.

Из данных табл. 1.3 видно, что в результате работы кировских предприятий существенно увеличивается содержание в воде кадмия, хрома, меди, никеля, цинка, а также аммонийного азота, фосфатов, хлоридов, сульфатов, ПАВ, нефтипродуктов и фенолов. Работой ГХП и недостаточной очисткой СВ на предприятиях обусловлен основной рост концентрации ТМ, хлоридов и сульфатов и значительная часть роста концентрации других токсикантов (за исключением нефтипродуктов и фенолов). Концентрации кадмия, меди, никеля и цинка в сбрасываемых в Вятку водах существенно выше ПДК рыбохозяйственных водоемов. В результате в р. Вятка систематически обнаруживается превышение ПДК по меди и цинку. Это обусловлено в немалой степени и большими масштабами цинкования и травления меди на предприятиях г. Кирова.

Следует признать, что многие значения ПДК установлены волевым порядком без должного технико-экономического обоснования. В нашей стране на некоторые ТМ ПДК существенно ниже, чем, например, в ФРГ. И тем не менее, в ФРГ даже высокие, по нашим меркам, ПДК оспариваются [11]. Мотивировка даже высокие. Почему ПДК для меди в СВ установлена 0,5 мг/л, тогда при этом следующая. Почему ПДК для меди в СВ установлена 0,5 мг/л, тогда как в 1 кг хлеба содержится 4 мг Cu, а в 1 кг картофеля – 2 мг Cu? Человек потребляет с пищей металлов больше, чем разрешается иметь в СВ. В ФРГ есть норма на содержание цинка в питьевой воде (2 мг/л), так как человек должен потреблять в сутки 15 мг цинка в качестве микроэлемента.

О недостаточном обосновании ПДК некоторых токсикантов говорит и такой факт. Российскими нормативными документами [6] разрешено иметь в питьевой воде содержание меди и цинка соответственно в 1000 и 500 раз больше, чем в воде рыбохозяйственных водоемов (табл. 1.2). Отметим, что в г. Кирове содержание меди и цинка в питьевой воде в 370 и 500 раз ниже максимально допустимых значений (табл. 1.2 и 1.3).

Гораздо менее жесткие американские нормативы дляброса токсикантов канализационный коллектор (табл. 1.2) свидетельствуют о более прагматичном подходе в США к очистке СВ. Природоохранные органы США не ставят задачи разорить предприятия на строительстве ОС. Нормативы обсуждаются общественностью совместно с представителями предприятий и периодически ужесточаются по мере выполнения предприятиями пятилетних экологических этапов.

Как бы то ни было, предприятия и очистные сооружения России вынуждены ориентироваться на жесткие значения ПДК.

1.2. Движение токсичных металлов в гальванохимическом производстве

В самом общем виде материальные объекты гальванохимического производства, содержащие ТМ, представлены в табл. 1.4.

Многие детали или полуфабрикаты подвергаются гальванохимической обработке таким образом, что растворяется их поверхностный слой, в результате чего в технологические растворы поступают ТМ.

К таким видам обработки относятся:

- травление деталей или полуфабрикатов из ТМ (или их сплавов) с целью удаления окалины;
- активация (легкое травление) деталей из ТМ (или их сплавов) перед нанесением гальванических покрытий;
- травление печатных плат с целью удаления меди с пробельных мест;
- химическое полирование и электрохимическое полирование деталей из ТМ или их сплавов;
- осветление и пассивирование оцинкованных и кадмированных деталей; при этом в технологическом растворе растворяется некоторая часть гальванического покрытия;
- химическое или электрохимическое (анодное) растворение покрытия, содержащего ТМ, с бракованных деталей;
- растворение гальванического покрытия (цинкового или кадмивого) с неизолированной части технологических спутников (подвесок, корзин);
- электрохимическая размерная обработка деталей из ТМ или их сплавов;
- прочие виды обработки, сопровождающиеся растворением металла.

Таблица 1.4

Материалы и отходы, содержащие ТМ

Расходуемые материалы: аноды из ТМ; химикаты, содержащие ТМ. Растворяемый поверхностный слой обрабатываемых деталей (полуфабрикатов), содержащий ТМ.	Технологические растворы: растворы, изначально содержащие ТМ; растворы, в которых ТМ появляется при растворении поверхностного слоя обрабатываемых деталей (полуфабрикатов), содержащий ТМ.	Готовая продукция (детали с покрытием, содержащим ТМ). Отходы: жидкые; твердые; выбросы в атмосферу
--	---	---

Непосредственно после технологического процесса образуются следующие виды **твердых отходов**, содержащих ТМ:

- часть деталей с бракованным покрытием (неисправимый брак);
- часть анодного скрапа, не используемая в производстве и сдаваемая в металлолом;
- металлические покрытия на неизолированных частях подвесок и корзин.

Неисправимый брак и часть анодного скрапа попадают в металлолом. Цинковое и кадмивое покрытия на неизолированных частях подвесок и корзин, как правило, растворяются в кислоте при повторном использовании технологических спутников во время операций травления и активации и таким образом переходят в жидкие отходы. Частично с подвесных приспособлений растворяется и хромовое покрытие. Медное покрытие с неизолированных частей подвесок иногда растворяют в растворе хромового ангидрида, который периодически

сбрасывается на очистные сооружения. Никелевое покрытие на крючках подвесок наращивается в виде крупных дендритов, которые периодически отламываются и сдаются в металломолом.

В результате технологического процесса гальванохимической обработки образуются следующие виды **жидких отходов**, содержащих ТМ:

- **промывные воды** после промывки деталей, печатных плат, полуфабрикатов;
- **запловые сбросы** технологических растворов;
- промывные воды после промывок фильтров, анодных чехлов, ванн.

Довольно часто все эти отходы без какой-либо обработки направляют на очистные сооружения. Однако сброс ТМ на очистку может быть значительно уменьшен при рекуперации металла из промывных вод и при утилизации металла из запловых сбросов. Если утилизация проводится на том же предприятии, после нее образуются сточные воды с некоторым остаточным содержанием ТМ, которые также направляются на очистку.

Общая схема движения материальных потоков, содержащих ТМ, в ГХП представлена на рис.1.1. Из нее видно, что ТМ распределяется в готовой продукции (в виде **покрытия**), в твердых отходах (в виде **металломолома**), в **жидких отходах**, направляемых на ОС, в **выбросах в атмосферу** и в отдельных случаях – в продукте утилизации заплового сброса.

В результате работы ОС получаются:

- **сточные воды, очищенные до определенной степени** и направляемые в городской канализационный коллектор;
- **шламы** ОС, имеющие влажность 95-99,5 % (при отсутствии обезвоживания или 42-85 % (после обезвоживания на барабанных вакуум-фильтрах или в фильтр-прессах) [1, 10].

ТМ, попадающие на ОС, в значительной степени переходят в шлам и частично - в очищенные СВ. Количество ТМ в очищенных СВ определяется как уровнем технологии ГХП, так и уровнем технологии очистки. Некоторые факторы, снижающие эффективность очистки от ТМ на ОС:

- большие объемы концентрированных по ТМ запловых сбросов; ТМ распределяется между шламом и мелкодисперсной взвесью (часть очищенных СВ) в определенной пропорции; поэтому, чем больше абсолютный сброс ТМ на очистку, тем выше содержание ТМ в сбросе в горколлектор в виде мелкой взвеси;
- несоответствие габаритов ОС реальному объему СВ (или: резко завышенный сброс промывных вод на очистку, превосходящий возможности ОС); прежде всего это приводит к уменьшенному времени отстаивания шлама в отстойнике и увеличению сброса ТМ в виде мелкодисперсной взвеси;
- наличие в СВ больших количеств комплексообразователей, препятствующих надежному осаждению ТМ на ОС; это прежде всего аммонийный азот, присутствующий в растворах аммиакатного цинкования, травления печатных плат, химического никелирования.

Кроме указанных причин, повышенный сброс токсичных примесей в окружающую среду с предприятий в общем случае может быть также обусловлен: несоответствием между ОС и технологическим процессом в гальваническом цехе; недобросовестной и неумелой эксплуатацией ОС; нарушением технологии гальванического производства и отсутствием взаимодействия между производственниками и работниками ОС; отсутствием ОС; сбросами токсичных веществ из заводских лабораторий в систему бытовых СВ; несанкционированными сбросами неочищенных СВ в обход ОС в систему ливневой канализации; сбросами гальванических шламов на свалки бытовых отходов и даже в горколлектор. Последние две причины иначе, чем преступлением, назвать нельзя. К сожалению, все вышеуказанные причины загрязнения окружающей среды имеют место на предприятиях г. Кирова и области.



Рис. 1.1. Схема движения материальных потоков, содержащих ТМ, в гальванохимическом производстве

Сброс ТМ на ОС может быть рассчитан с помощью методик балансовых расчетов [12-14]. Баланс должен составляться для каждого металла как сумма балансов по всем технологическим процессам, потребляющим данный металл.

На ОС поступает масса ТМ M_{OC} , складывающаяся из:

- потери при фильтрации $m_{фильтр}$;
- массы ТМ в промывной воде для промывки деталей $m_{пром}(1 - k_{рекул})$;
- неутилизируемой массы ТМ в залповых сбросах $m_{зал.сбр}(1 - k_{утм})$;
- массы ТМ в покрытии в исправимом браке $m_{нокр} \cdot k_{брак}$;
- массы ТМ, растворяемой с технологических спутников (подвесок и др.) $m_{подв.раст}$.

Таким образом,

$$M_{OC} = m_{фильтр} + m_{пром}(1 - k_{рекул}) + m_{зал.сбр}(1 - k_{утм}) + m_{нокр} \cdot k_{брак} + m_{подв.раст}, \quad (1)$$

где $k_{рекул}$ – доля ТМ, возвращаемого в технологические растворы из промывных вод;

$k_{утм}$ – доля ТМ, утилизируемого из залповых сбросов;

$m_{нокр}$ – общая масса ТМ в покрытии, включая годные детали, исправимый неисправимый брак;

$k_{брак}$ – доля исправимого брака в общем количестве покрытых деталей.

С другой стороны, должно выполняться соотношение:

$$M^*_{OC} = M_{ax} - m_{нокр}(1 - k_{брак}) - m_{пром} k_{рекул} - m_{зал.сбр} k_{утм} - m_{подв.раст} - m_{скрап} - m_{вент}, \quad (1)$$

где M_{ax} – общее поступление (вход) ТМ в технологический процесс с химиами, анодами и растворяемым поверхностным слоем деталей;

$m_{подв.раст}$ – нерасторимая масса ТМ в покрытии технологических спутников;

$m_{скрап}$ – масса анодного скрапа, направляемого в лом;

$m_{вент}$ – масса ТМ в аэрозолях, уходящих в вентиляционную систему.

Составляющие балансов (1.1) и (1.2) рассчитываются по отдельным формулам. Точность расчетов зависит от точности исходных данных, в которых, в частности, входят производственные программы по всем видам гальванохимической обработки, количество залповых сбросов и концентрация ТМ в сбросовых растворах. В идеальном случае расчеты по (1.1) и (1.2) дают совпадающий результат, и $M_{OC} \approx M^*_{OC}$ (это справедливо, если количество ТМ в растворах загруженных в ванны анодах одно и то же на начало и конец расчетного периода). При несовпадении расчетов по двум формулам следует принять большее из двух расчетных значений сброса ТМ на ОС ($M_{OC,max}$).

Масса ТМ в гальванических шламах ОС может быть рассчитана по уравнению:

$$M_{шл} = M_{OC,max} \cdot C_{Me,cr} V, \quad (1.3)$$

где $C_{Me,cr}$ – средняя концентрация токсичного металла в очищенной сточной воде за расчетный период;

V – суммарный объем очищенных сточных вод за расчетный период.

Методики балансовых расчетов позволяют:

- прогнозировать уровень сброса ТМ в отходы ГХП;
- разрабатывать технически обоснованные нормативы использования химикатов и анодов в ГХП;
- оценивать эффективность использования химикатов и анодов;
- определять наиболее эффективные направления мероприятий по снижению сброса ТМ.

С учетом разработанных на кафедре ТЭП ВятГТУ методик балансовых расчетов доцентом Мамаевым В.И. и аспирантом Домрачевым Р.А. создана программа расчета на ЭВМ, используемая на предприятиях г. Кирова.

1.3. Жидкие отходы гальванохимических производств [15]

В [15] применяется общий термин – жидкие отходы, объединяющий как постоянно текущие СВ, так и различные залповые сбросы и промывные воды от периодических промывок оборудования. В пособии будем чаще использовать более привычный термин – сточные воды.

Обычно принято предусматривать 3 основных потока СВ:

- кислотно-щелочные стоки (они же содержат основное количество ТМ);
- циансодержащие;
- хромсодержащие.

На некоторых предприятиях отдельно выделяют фтор-, нитрит-, никельсодержащие стоки.

Кислотно-щелочные стоки образуются в результате процессов травления, активации, обезжикивания, анодирования алюминия, оксидирования, фосфатирования, гальванических покрытий (за исключением хромирования и покрытий в цианидных электролитах). Они могут иметь pH от 2 до 12 и содержать в своем составе:

- катионы (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ и др.);
- анионы (SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , F^- , NO_3^- , BF_4^- , ZnO_2^{2-} , SnO_3^{2-} и др.);
- ПАВ (блескообразователи, смачиватели, эмульгаторы, ингибиторы травления и др.);
- комплексообразователи (пирофосфат, амины, трилон Б, сегнетова соль, аммиак и др.).

Циансодержащие стоки образуются после процессов меднения, цинкования, никелирования, серебрения, обезжикивания в цианидных электролитах. Их

pH от 7,5 до 9, они содержат свободный цианид (в виде NaCN, реже – KCN), цианидные комплексы ТМ, ПАВ, компоненты щелочной среды.

Хромсодержащие стоки обязаны своим происхождением процессам хромирования, хроматирования, наполнения в хромпике, электрополированния, отдельных видов травления, например, меди. Они могут иметь pH от 2,3 до 8,8. Основные загрязнения: соединения Cr (V1) – H₂CrO₄, K₂Cr₂O₇ и др.; катионы тяжелых металлов (Cr³⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺); анионы (SO₄²⁻, PO₄³⁻, NO₃⁻ и др.); ПАВ.

По объему СВ (в м³/ч) можно разделить производства на крупные (кислотно-щелочные – более 20, хромсодержащие – более 5, циансодержащие – более 5); средние (соответственно 5-20; 1-5 и 2-5) и мелкие (соответственно менее 5, менее 1 и менее 2). По данным 1990 г., ведущие предприятия г.Кирюва («Ави-тек», «Сельмаш», «Маяк», завод ОЦМ и др.) имели суточный объем СВ около 2000 м³ (однако надо иметь в виду, что в этот объем входят и бытовые СВ предприятия).

По режиму сброса различают:

- постоянно поступающие СВ (промывные проточные воды), составляющие 90-95% по объему жидких отходов;
- периодически сбрасываемые СВ (отработанные растворы, вода из ванн улавливания, стоки от промывки вентсистем, фильтров, другого оборудования).

По концентрации загрязнений различают:

- слабоконцентрированные СВ (проточные промывные воды), имеющие концентрацию около 0,5-3% от концентрации основной ванны;
- высококонцентрированные СВ (отработанные растворы, вода из ванн улавливания и т.п.), имеющие концентрацию загрязнений порядка 30-100 г/л.

В свою очередь, высококонцентрированные СВ могут быть: металлоксодержащие без комплексообразователей и металлоксодержащие с комплексообразователями (второе сложнее в переработке); содержащие или не содержащие органические ПАВ. Считается [15], что органические ПАВ влияют на очистку промывных вод, тогда как комплексообразователи на нее влияют меньше.

По дисперсности примесей в СВ (необязательно гальванических производств) рассматривают гетерогенные и гомогенные системы. Гетерогенные системы с размером загрязнений 10⁻²-10⁻⁴ см содержат взвеси (сусpenзии, эмульсии, микроорганизмы, планктон); загрязнения размером 10⁻⁵-10⁻⁶ см – коллоидные частицы, высокомолекулярные соединения, вирусы. Гомогенные системы с размером загрязнений 10⁻⁶-10⁻⁷ см – это молекулярные растворы газов и органических веществ; ионные растворы солей, кислот и оснований имеют размеры загрязнений 10⁻⁷-10⁻⁸ см.

Учитывая большое разнообразие СВ по видам и концентрации загрязнений невозможно, да и нецелесообразно, иметь универсальную схему очистки СВ. Ясно, что при разработке технологий и оборудования для очистки СВ необходимо

учитывать их специфику для каждого производства. Однако существуют некоторые общие рекомендации [1].

Для очистки воды от взвесей наиболее эффективны методы, основанные на использовании сил гравитации, флотации, адгезии. Коагуляционный метод эффективен для очистки от коллоидных частиц. Растворенные органические вещества наиболее эффективно извлекаются из воды при адсорбционной очистке. Загрязнения ионных растворов (электролитов) удаляют переводом ионов в ма-лорастворимые соединения реагентным методом или методами обессоливания.

1.4. Пути уменьшения экологической опасности

В общем виде можно выделить следующие направления уменьшения экологической опасности ГХП.

Уменьшение количества жидких отходов и их токсичности достигается:

- **рациональным водоиспользованием**, в частности, уменьшением расхода воды на промывку;
- **поддержанием работоспособности технологических растворов** с целью уменьшения количества заливовых сбросов;
- применением **менее токсичных технологических растворов**;
- **рекуперацией** ценных (и **токсичных** одновременно) компонентов из промывных вод;
- **локальной переработкой** концентрированных **жидких отходов** с целью утилизации ценных компонентов.

Применение этих мероприятий, как правило, приводит к **улучшению качества обезвреживания СВ**. Кроме того, улучшение качества очистки может быть достигнуто:

- **разделением потоков СВ** по видам загрязнений и предварительной очисткой от отдельных видов загрязнений;
- применением более **совершенных технологий очистки и оборудования**;
- **дополнительной очисткой СВ**.

Кроме указанных мероприятий технологического характера, большой эффект могут дать **организационные меры**:

- **лицензирование** ГХП и ОС;
- уменьшение количества ГХП и сосредоточение процессов гальванической обработки на нескольких **специализированных производствах**, использующих современные технологии и эффективные методы очистки;
- более совершенный **мониторинг** очищаемых СВ по основным токсикантам;
- **эффективный экономический механизм**, позволяющий выпускать продукцию с минимальным экологическим ущербом;
- **экологическое просвещение** работников предприятий.

2. РЕАГЕНТНАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Целью очистки СВ является их подготовка к использованию в производстве или к спуску в водоемы. Единой классификации методов очистки не существует. Условно можно разделить очистку на механическую, физико-химическую и биологическую. Иногда выделяют глубокую очистку СВ (доочистку).

Механическая очистка позволяет выделить из СВ до 90-95% нерастворенных минеральных и органических примесей (это мелкие минеральные примеси, песок, нефтепродукты, жиры) и снизить уровень органических загрязнений до 20-25% по БПК (биохимической потребности в кислороде).

Сооружения для механической очистки являются важной частью городских очистных сооружений. Кроме того, отдельные аппараты механической очистки используются и на предприятиях металлообработки и машиностроения. Это отстойники, фильтры, центрифуги, гидроциклоны, флотаторы и др.

К **физико-химическим методам очистки** относятся: химические методы (нейтрализация, окисление, восстановление); коагуляция, сорбция, флотация, экстракция, ионный обмен, электродиализ, обратный осмос (гиперфильтрация) ультрафильтрация, эвапорация, выпаривание, испарение, кристаллизация, термоокислительное обезвреживание, термокаталитическое окисление, магнитная обработка и др. Реально в одном аппарате могут осуществляться несколько физико-химических процессов одновременно, а также сочетаться механическая и физико-химическая очистка.

Биологическая очистка проводится в основном на городских очистных сооружениях и заключается в биохимическом разрушении (минерализации) микроорганизмами органических веществ – растворенных и эмульгированных. Бактерии используют эти вещества как источник питания и энергии. Поскольку органические вещества составляют очень малую долю загрязнений в СВ гальванохимических производств, в дальнейшем в пособии биологическая очистка не рассматривается. Однако химикам-технологам следует знать, что целый ряд органических веществ практически не усваивается микроорганизмами. К ним, частности, относятся дихлорэтан, циклоалканы, тетрахлорбензол, гексахлорбензол, многие другие производные бензола, многие соединения с длинной углеродной цепью (числом атомов углерода более 10). Поэтому при внедрении новых электролитов и растворов с органическими добавками следует с осторожностью относиться к литературным рекомендациям, т.к. не всегда изучался вопрос о биологическом окислении рекомендуемых органических ПАВ.

Глубокая очистка (доочистка) СВ проводится с целью полного повторного использования в технологических процессах на промышленных предприятиях, а также перед сбросом в водоемы рыбохозяйственного назначения. При до-

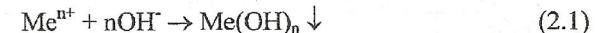
очистке используют методы фильтрации, биологической очистки, сорбции, ионного обмена и др.

Наиболее распространенным методом очистки стоков ГХП является **реагентный** метод, основанный на реакциях нейтрализации и окисления-восстановления. Достоинствами его являются: простота оборудования и его эксплуатации, универсальность, дешевизна реагентов. Недостатки метода: необходимость в больших площадях для установки громоздкого оборудования; большой расход реагентов; проблемы с обезвоживанием и захоронением шламов; невозможность использования осветленной воды в обороте из-за большого количества содержания; невозможность извлечения ценных металлов.

2.1. Обезвреживание кислотно-щелочных стоков

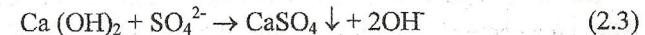
Постоянно поступающие кислые и щелочные СВ (промывные проточные воды) в значительной степени взаимно нейтрализуют друг друга. Периодически обрашиваемые СВ (залповые сбросы) целесообразно собирать в сборниках-накопителях, откуда они с помощью дозаторов постепенно поступают в проточные воды и затем в реактор.

Поскольку кислые и щелочные СВ содержат ионы ТМ, необходимо их осаждение в виде малорастворимых соединений (гидроксидов или основных карбонатов). Осадителями служат растворы NaOH , Na_2CO_3 , известковое молоко примерно 5%-й концентрации. Протекающие при осаждении реакции:



Образование гидроксокарбонатов характерно для цинка, меди, никеля. Оно имеет место, если нейтрализацию СВ производят раствором соды или известковым молоком, содержащим, как правило, известняк (карбонат кальция). Считается, что растворимость основных карбонатов меньше, чем гидроксидов, следовательно, выше и степень очистки при использовании соды или гашеной извести [1, 16].

Наиболее дешевым и применяемым реагентом является известковое молоко (гипсумизация CaO), однако его применение дает в качестве дополнительного второго отхода гипс, поскольку в СВ почти всегда есть сульфат-ионы:



В случае использования в качестве осадителей NaOH или чистой (без известняка) гашеной извести необходимое значение pH для снижения концентрации ТМ до желаемого значения C_{me} можно в самом первом приближении рассчитать по уравнению

$$pH = 14 + \lg n \sqrt{\frac{\text{ПР}_{\text{Me}(\text{OH})_n}}{[\text{Me}^{n+}]}} \quad (2.4)$$

где ПР – произведение растворимости соответствующего гидроксида.

Активности ионов ТМ $[Me^{n+}]$ условно приняты равными концентрации. Из уравнения (2.4) следует выражение (2.5), с помощью которого можно в первом приближении оценить равновесную концентрацию ионов ТМ (в моль/л) при различных значениях pH:

$$[Me^{n+}] = \frac{PP_{Me(OH)_n}}{[OH^-]^n} = \frac{PP_{Me(OH)_n}}{10^{n(pH-14)}} \quad (2.5)$$

Результаты расчетов для некоторых ионов приведены в табл. 2.1.

Сопоставление расчетных [по (2.5)] и практически наблюдаемых остаточных концентраций ионов ТМ

Таблица 2.1

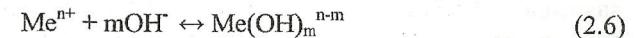
Формула гидроксида	Произведен- ние раствори- мости [17]	Расчетное значение $[Me^{n+}]$ (мг/л) при pH		Остаточная концентрация (мг/л), наблюдаемая на практике	
		8,5	9,0	[1]	[15]
Al(OH) ₃	$1 \cdot 10^{-32}$	$8,53 \cdot 10^{-12}$	$2,7 \cdot 10^{-13}$	0,3 – 1,0	-
Cd(OH) ₂	$5,9 \cdot 10^{-15}$	66	6,6	2,5	1,5 – 4,4
Cr(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-31}$	$1,04 \cdot 10^{-9}$	$3,3 \cdot 10^{-11}$	0,1 – 0,05	3,1 – 4,2
Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,1 – 0,15	0,7 – 1,3
Fe(OH) ₂	$8 \cdot 10^{-16}$	4,5	0,45	0,3 – 1,0	$\cong 0$
Fe(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-39}$	$1,1 \cdot 10^{-17}$	$3,5 \cdot 10^{-19}$	0,3 – 0,5	$\cong 0$
Mn(OH) ₂	$1,9 \cdot 10^{-13}$	1040	104	1,8 – 2,0	-
Mn(OH) ₃	$1 \cdot 10^{-36}$	$1,74 \cdot 10^{-15}$	$5,5 \cdot 10^{-17}$ (весь Mn)		
Ni(OH) ₂	2·10 ⁻¹⁵ (све- жеосажден- ный)	11,7	1,17	0,25 – 0,75	0,9 – 10
	$6,3 \cdot 10^{-18}$ (по- сле старения)	0,037	0,0037		
Zn(OH) ₂	$1,2 \cdot 10^{-17}$	0,078	0,0078	0,1 – 0,05	0,7 – 2,4

Как видно из данных табл. 2.1, расчеты по (2.5) дают абсолютно заниженные (на 10 – 18 порядков) значения остаточной концентрации ионов алюминия, хрома и железа (III), существенно заниженные (на 1 – 4 порядка) результаты по ионам меди, никеля и цинка и завышенные результаты по ионам кадмия, железа (II) и марганца. Рассмотрим возможные причины такого несоответствия.

Во-первых, ионная сила СВ отличается от тех значений ионной силы, при которых определялись произведения растворимости. Известно, что растворимость гидроксидов нередко увеличивается в присутствии других катионов и при уве-

личении ионной силы раствора. Расчеты не учитывают возможного влияния других осадителей, присутствующих в СВ (карбонат- и фосфат-ионов).

Во-вторых, расчеты по (2.5) не учитывают образование гидроксокомплексов ионов ТМ. Ионы ТМ существуют не только в виде гидратированных катионов Me^{n+} , но также в виде гидроксокомплексов типа $Me(OH)_m^{n-m}$ (катионы при $n > m$; анионы при $n < m$; нейтральные молекулы в растворе при $n = m$). Активности гидроксокомплексов определяются равновесиями комплексообразования:



Устойчивость комплекса характеризуется константой устойчивости K_m :

$$K_m = \frac{[Me(OH)_m^{n-m}]}{[Me^{n+}][OH^-]^m} \quad (2.7)$$

Общая растворимость $[Me]$ (моль/л) катионов металла и гидроксокомплексов будет равна

$$[Me] = [Me^{n+}] + \sum [Me(OH)_m^{n-m}] = [Me^{n+}] \left[1 + \sum K_m [OH^-]^m \right] \quad (2.8)$$

Величина $[Me^{n+}]$ рассчитывается по уравнению (2.5). Результаты расчетов общей растворимости приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2
Расчетные значения общей остаточной концентрации металла

Кати- он	Общая растворимость катионов металла и гидроксокомплексов (мг/л), при pH							
	7	8	8,5	9	10	11	12	14
Al^{3+}	0,297	0,54	1,13	2,97	27,3	270	2700	$2,7 \cdot 10^5$
Cd^{2+}	74000	1460	320	87	8,37	1,13	0,75	0,67
Cr^{3+}	0,251	0,047	0,089	0,26	2,6	26	260	$2,6 \cdot 10^4$
Cu^{2+}	0,175	0,024	0,022	0,021	0,021	0,022	0,025	0,063
Fe^{3+}	0,0017	0,0016	0,0016	0,0016	0,0016	0,0016	0,0016	0,0016
Ni^{2+} св/ос	11820	127	15,2	2,22	0,16	0,078	0,29	25
Ni^{2+} после стар.	37,3	0,40	0,048	0,007	0,0005	$2,45 \cdot 10^{-4}$	$9,2 \cdot 10^{-4}$	0,079
Zn^{2+}	94,2	2,51	0,71	0,29	0,16	0,67	41	$3,9 \cdot 10^5$

Примечания: 1. Значения ПР и констант K_m взяты из [17]. 2. Значения растворимости, выделенные курсивом и имеющие порядок 10^4 – 10^5 мг/л, являются гипотетическими и не могут быть реализованы ввиду стерических (объемных) затруднений процесса гидратации ионов.

Сопоставим данные таблиц 2.1 и 2.2. После проведения расчетов по (2.8) наблюдается совпадение по порядку величины расчетных и реальных концентра-

ций алюминия, хрома, цинка и приближение расчетных концентраций к реальным значениям для ионов меди и железа (III).

Для ионов никеля учет гидроксокомплексов дает незначительное увеличение расчетной растворимости (менее, чем в 2 раза); гораздо большее влияние на результат расчетов оказывает выбранное значение ПР (для свежеосажденного гидроксида никеля или для того же соединения после старения). Хорошее совпадение расчетной и реальной растворимости имеет место, если использовать значение ПР для свежеосажденного $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Это косвенно свидетельствует о том, что после пребывания в реакторе и в отстойнике (2 – 3 ч) процесс старения осадка далек от завершения.

Ионы Mn^{2+} и Fe^{2+} легко окисляются кислородом воздуха до Mn^{3+} и Fe^{3+} (при перемешивании СВ в реакторе-нейтрализаторе) с образованием гораздо менее растворимых соединений (см. табл. 2.1). Следствием этого является пониженная по сравнению с расчетной [по (2.5)] концентрация Fe^{2+} и марганца в очищенной СВ.

Для ионов кадмия превышение расчетных значений над практическими составляет 1-2 порядка. Возможно, что пониженная реальная остаточная концентрация кадмия обусловлена относительно небольшими масштабами кадмирования в общем гальваническом производстве и разбавлением "кадмивых" промышленных вод другими стоками.

Таким образом, не находит достаточного объяснения лишь повышенное содержание меди и $\text{Fe}(\text{III})$ в очищенных СВ.

Третья причина несоответствия расчетных (даже с учетом гидроксокомплексов) и реальных остаточных концентраций металла в очищенной СВ является *образование* в ней *устойчивых коллоидных систем*, которые стабилизируются ПАВ. Из-за этого замедлена коагуляция и седиментация коллоидных частиц гидроксидов. Так, в [18] отмечается, что размер частиц взвесей составляет 0,5 – 100 мкм, причем значительное количество имеет размер менее 10 мкм. Если принять, что частицы имеют сферическую форму и их осаждение происходит в ламинарном режиме, скорость осаждения частиц определенного диаметра d_s (м) может быть рассчитана по уравнению Стокса, которое учитывает влияние силы тяжести, гидравлическое сопротивление жидкости и выталкивающую силу Архимеда:

$$u_0 = \frac{g \cdot d_s^2 (\rho_u - \rho_{жк})}{18 \mu_{жк}}, \quad (2.9)$$

где g – ускорение силы тяжести ($9,82 \text{ м/с}^2$);

ρ_u – плотность материала осаждаемых частиц, кг/м^3 ;

$\rho_{жк}$ – плотность жидкости;

$\mu_{жк}$ – кинематическая вязкость жидкости, кг/(м \cdot с) .

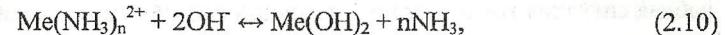
При подстановке в (2.9) величин в указанных размерностях ответ получается в м/с. Например, для осаждения в воде при 20°C частиц гидроксида железа

(III) – одного из основных компонентов многих гальванических шламов – со средней плотностью $\rho_u = 3650 \text{ кг/м}^3$ и диаметром 10 мкм (10^{-5} м) скорость осаждения будет равна:

$u_0 = [9,82 \text{ м/с}^2 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 (3650 - 1000) \text{ кг/м}^3] : [18 \cdot 10^{-3} \text{ кг/(м \cdot с)}] = 1,45 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$, или лишь $0,145 \text{ мм/с}$. Для частиц диаметром 100 мкм скорость осаждения будет уже в 100 раз больше.

В расчетах учтено, что вязкость воды при 20°C равна 1 сантипуаз (спз) = 10^{-3} $\text{Н \cdot с / м}^2 = 10^{-3} \text{ кг/(м \cdot с)}$. Напомним, что 1 ньютон (Н) равен 1 кг \cdot м/с^2 .

Наконец, причиной повышенной растворимости гидроксидов может быть также наличие в системе водоочистки *локальных зон с повышенной концентрацией комплексообразователя*. Весьма распространенный комплексообразитель – аммиак. Между различными аммиакатами и гидроксидами ТМ существует равновесие



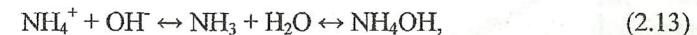
где $n = 1 - 6$. Для каждого из аммиакатов известна [18] константа устойчивости K_n , равная

$$K_n = \frac{[\text{Me}(\text{NH}_3)_n^{2+}]}{[\text{Me}^{2+} [\text{NH}_3]^n]} \quad (2.11)$$

С учетом аммиакатных комплексов общая растворимость $[\text{Me}]$ будет равна

$$[\text{Me}] = [\text{Me}^{n+}] \left[1 + \sum K_m [\text{OH}^-]^m + \sum K_n [\text{NH}_3]^n \right] \quad (2.12)$$

В уравнении (2.12) $[\text{NH}_3]$ – активность аммиака, которая определяется равновесием



и зависит от pH. Высокие значения K_n предопределяют высокую общую растворимость $[\text{Me}]$ в интервале pH 8-11.

Рассмотрим это на реальных примерах. На одном из предприятий, имеющем участок травления печатных плат в медноаммонийном растворе, периодически образуются концентрированные жидкие отходы: 100 л отработанного аммиачного промывного раствора (ОПР) состава, г/л: Cu^{2+} – 5 (в виде комплексных солей $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$), NH_4Cl – 14, с pH=10, и 200 л отработанного травильного раствора (ОТР), г/л: Cu^{2+} – 100 (также в виде комплексных солей), NH_4Cl – 157,5, с pH=9. ОПР сбрасывается непосредственно на ОС завода, а из ОТР после подисперсии извлекается около 99,5 % меди цементацией на железной стружке. Тетрааммиакат меди раствор, содержащий соли аммония и железа, также сбрасывается на ОС.

Зная pH, концентрацию меди и NH_4Cl , можно, с учетом равновесия (2.13), вычислить общее содержание аммонийного азота (сумму концентраций ионов NH_4^+ , свободного аммиака и аммиака, связанного в комплекс). Для

рассматриваемого случая общее количество аммонийного азота составит 2389 моль. Пусть 300 л смеси ОПР и освобожденного от меди ОТР поступает в реактор ОС объемом 10 м³, в котором поддерживается pH 9. Тогда концентрация аммонийного азота в реакторе будет 0,239 моль/л, из них 0,085 моль/л приходится на долю свободного аммиака, а 0,004 моль/л – на аммиак, связанный в комплекс. Приняв в первом приближении, что преобладает аммиакат меди с $n = 4$ ($K_n \sim 10^{12}$), получим по уравнению (2.12) общую растворимость меди 0,0115 моль/л = 0,73 г/л. Поступает же в реактор с ОПР и с почти нейтрализованным ОТР 600 г меди, т.е. 0,06 г/л. Следовательно, в реакторе осаждения меди теоретически не произойдет.

Практически два фактора способствуют некоторой очистке СВ от меди – десорбция свободного аммиака из СВ в атмосферу и смешение различных потоков СВ. Однако полностью влияние комплексообразователя не устраняется. Подобная ситуация возникает при щелочной нейтрализации отработанных кислых растворов химического никелирования. При их эксплуатации для поддержания pH производят корректировку аммиаком, в результате чего концентрация иона аммония к концу службы раствора составляет 0,2-0,8 моль/л. Аспирантом Лобановой Л.Л. (кафедра ТЭП ВятГТУ) проведен расчет равновесной концентрации никеля для этих условий (рис. 2.1). Из этих данных следует, что осаждение никеля начинается лишь при pH выше 10, а достаточно надежная очистка для сброса в горколлектор происходит при достижении pH > 12.

В практике реагентной очистки кислотно-щелочных стоков pH в реакторе

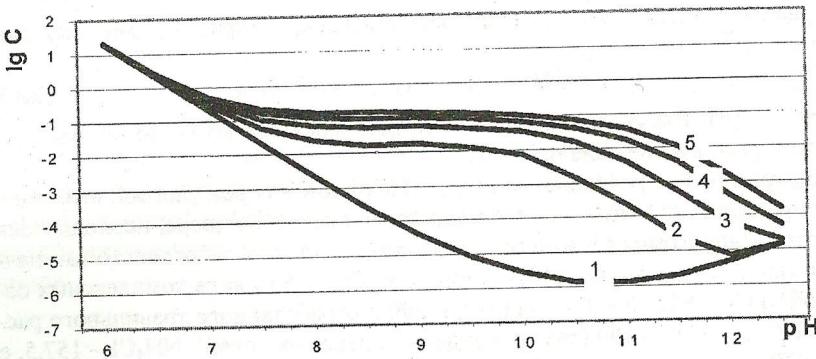


Рис. 2.1. Расчетные значения растворимости никеля (lg C) при различной общей концентрации аммонийного азота (моль/л): 1 – 0; 2 – 0,2; 3 – 0,4; 4 – 0,6; 5 – 0,8

обычно поддерживается в пределах 8,5 - 9,0 [1]. Более сильное подщелачивание не рекомендуется, т.к. увеличивается растворимость соединений амфотерных металлов (Zn, Cr, Al, см. табл. 2.2). Кроме того, последующее подкисление более щелочной осветленной воды до pH 6,5 – 8,5 потребует дополнительного расхода кислоты (указанные значения pH необходимы перед сбросом СВ в городскую канализацию, поскольку при них наиболее эффективно проходит биологическая очистка СВ).

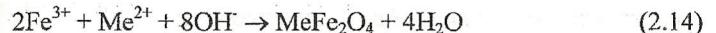
Из изложенного ранее материала вытекают несколько общих рекомендаций по организации реагентной очистки.

Целесообразна **предварительная очистка** СВ от жиров, масел, нефтепродуктов, органических ПАВ, а также от комплексообразователей, если они присутствуют в больших количествах.

Необходимо **использование коагулянтов и флокулянтов** для ускорения осаждения взвешенных частиц малорастворимых соединений ТМ. К коагулянтам относятся, в частности, Al₂(SO₄)₃, FeSO₄, Fe₂(SO₄)₃, имеющие оптимальный диапазон pH для коагуляции соответственно 5-8, 8,5-11, 5-11. Указанные вещества, как правило, присутствуют в заливочных сбросах после процессов анодирования алюминия, а также активации и травления стальных деталей, однако после смешения заливочных сбросов с промывными водами оптимальная концентрация коагулянта (несколько г/л) еще не достигается. Наиболее эффективным является применение флокулянтов, например, полиакриламида, расход которых во много раз ниже, чем неорганических коагулянтов.

Даже при наличии коагулянтов и флокулянтов реагентный метод не позволяет обеспечить жесткие требования по остаточной концентрации ТМ (см. табл. 1.2 и 2.2). Возможны альтернативные варианты, позволяющие снизить остаточную концентрацию ТМ. Во-первых, очищенные СВ разбавляются хозяйственно-бытовыми стоками до ПДК для сброса в коллектор городской канализации. Такое решение эффективно при минимизации объема производственных СВ, в частности, при использовании современных систем промывки. Другое, более дорогостоящее решение заключается в доочистке СВ.

Кроме рассмотренного выше “стандартного” метода реагентной очистки, разработаны несколько разновидностей, более сложных в осуществлении, но более эффективных [1, 2]. Наиболее известен метод **ферритизации**. Сущность ее заключается в том, что ионы ТМ осаждаются за счет включения их в состав феррита, имеющего кристаллическую решетку типа шпинели, по уравнению



Образующиеся хлопья магнетита с сорбированными ионами ТМ приобретают способность к значительно более быстрому осаждению, чем хлопья обычных гидроксидов, образуя компактный, плотный осадок. Метод включает в

себя: нейтрализацию кислых вод до pH=8 с образованием Fe(OH)₂; аэрацию для окисления Fe²⁺ до Fe³⁺. При аэрации следует окислить не менее 2/3 Fe²⁺.

Ферритные осадки типа цинкита образуют все указанные в табл. 1.2 токсичные металлы, кроме Pb²⁺, а также встречающиеся на отдельных производствах в СВ ионы ртути, магния, кобальта, олова, алюминия, титана, индия, сурьмы, ванадия.

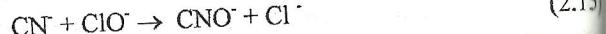
Достоинства метода – высокая степень очистки и быстрота процесса (время пребывания в отстойнике сокращается до 20 мин). К недостаткам метода следует отнести расход окислителя (необходим нитрат натрия) и энергетические затраты (требуется нагрев СВ до 60 °C).

2.2. Обезвреживание циансодержащих стоков

Оно основано на *окислении CN- ионов в щелочной среде* (обычно при pH 10,5-12). В качестве окислителей используют гипохлориты натрия, кальция, хлорную известь – смесь Ca(ClO)₂, CaCl₂, Ca(OH)₂ и воды; возможно использование хлора, перманганата калия, перекиси водорода, озона и даже кислорода, сорбированного на активном угле. Широко применяются *хлорсодержащие окислители*. Они отличаются содержанием *активного хлора*. Согласно [19], это количество хлора, выделяющееся при взаимодействии с концентрированной соляной кислотой, выраженное в % к молекулярной массе вещества. Например, для NaClO, в соответствии с реакцией NaClO + HCl → Cl₂ + NaOH, % активного хлора = $(2M_{Cl}/M_{NaClO}) \cdot 100 = (71/74,5) \cdot 100 = 95\%$.

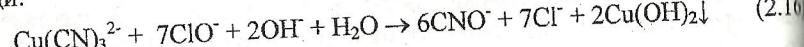
Для чистого Ca(ClO)₂ содержание активного хлора – 99%, для хлорной извести – 28-38%.

По реакции обезвреживания

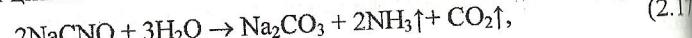


образуется цианат-ион, имеющий токсичность примерно в 1000 раз меньше, чем цианид-ион.

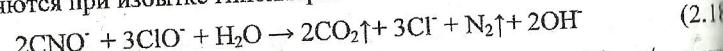
Кроме цианид-ионов, окисляются также цианидные комплексы одновалентной меди:



Образующиеся цианаты постепенно гидролизуются:



а также окисляются при избытке гипохлорита:

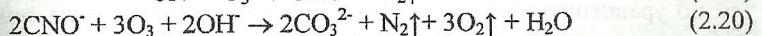


На очистку подается СВ с содержанием цианид-ионов около 30 мг/л, а при залповых сбросах из ванн-ловушек – до 300 мг/л. Для нейтрализации в реагент подается рабочий раствор реагента примерно 5%-й концентрации по акти-

ному хлору (для NaClO можно использовать более концентрированные растворы); избыточная концентрация реагента составляет 2-3 мг активного хлора на л. Для поддержания pH в реактор подается также щелочной раствор. Смешение СВ с реагентами проводится сжатым воздухом только при условии герметичности реактора. Продолжительность окисления цианидов составляет 5 – 15 мин, а при перемешивании она сокращается до 3 – 5 мин. После обезвреживания СВ направляют на нейтрализацию и отстаивание совместно с кислотно-щелочными стоками.

При использовании хлор-содержащих окислителей происходит образование в очень малых количествах промежуточных веществ – *диоксины*, имеющих very высокую токсичность. Под диоксинами понимают не одно какое-то конкретное вещество, а несколько семейств, включающих трициклические кислородсодержащие вещества, чуждые для жизнедеятельности организмов. Классическим и наиболее токсичным диоксином считается 2,3,7,8 – тетрахлордibenzo-p-диоксин – (C₆H₄Cl₂)₂O₂. Диоксины обладают тератогенным, канцерогенным, мутагенным и отравляющим действием. В России допустимое содержание диоксинов в воде – 20 пг/л (1 пикограмм = 10⁻¹² г). Диоксины образуются практически везде, где ионы хлора, брома или их сочетания взаимодействуют с активным углеродом в кислородной среде, а также при хлорировании воды, содержащей фенол, гуминовые и фульвокислоты, лигнин, которые образуются при гниении древесины [20].

В развитых странах резко уменьшены масштабы хлорирования воды и использования окислителей с хлором для очистки СВ. Альтернативным хлорированию вариантом является *озонирование* воды. При озонировании циансодержащих стоков протекают реакции:



При разрушении цианидных комплексов ионы ТМ выпадают в осадок в виде оксидов.

Для получения озона используют *озонаторы*, в которых в узкое газовое пространство между электродами подается напряжение 10-18 кВ, в результате чего происходит озонирование воздуха:

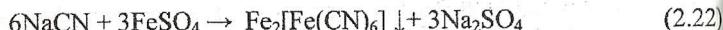


Получается озона-воздушная смесь с 12 - 17% озона. Воздух перед озонированием сушится, а перед этим предварительно охлаждается до 8°C. Материал аппаратуры – нержавеющая сталь, алюминий (остальные металлы разрушаются). Расход электроэнергии на 1 кг озона составляет 13-29 кВт·ч (плюс 6-8 кВт·ч на сушку). Следует иметь в виду, что ПДК озона в воздухе исключительно мала – 0,0001 мг/л, что требует герметизации оборудования и особых мер

техники безопасности. Успешный опыт эксплуатации озонатора (производства завода «Курганхиммаш») имеется на кировском заводе «Автекс».

Полученная в озонаторе озона-воздушная смесь направляется в контактную колонну противотоком через барботер к стекающим цианидным стокам. Реакционная среда имеет pH 9-10. При более высокой щелочности катализируется разложение озона.

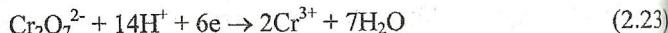
Для нейтрализации отработанных цианидных электролитов, обезвреживания тары от цианидов применяют обработку сульфатом железа. При этом образуется нетоксичная берлинская лазурь:



2.3. Обезвреживание хромсодержащих стоков

Ионы-окислители Cr(VI) являются намного более токсичными, нежели ионы Cr³⁺. Кроме того, они не могут быть осаждены в виде соответствующих гидроксидов. Поэтому *шестивалентный хром восстанавливается* тем или иным восстановителем (Na₂SO₃, NaHSO₃, FeSO₄, железной стружкой) до ионов Cr³⁺, которые затем осаждаются в слабощелочной среде в виде гидроксида.

Из уравнения полуреакции восстановления Cr(VI)

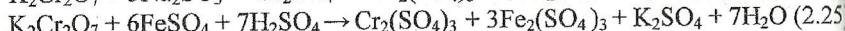
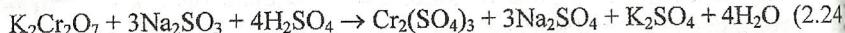


видно, что процесс сопровождается большим расходом кислоты. Поэтому для проведения нейтрализации требуется pH около 2-2,5, что обеспечивается дозированием в реактор 10-15%-й серной кислоты.

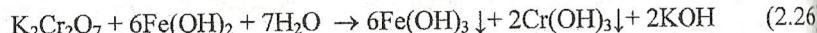
На очистку подается СВ с содержанием Cr(VI) около 20 мг/л; при залповых сбросах оно доходит до 600 мг/л. Рабочие растворы реагента имеют примерно 10%-ю концентрацию. Расход восстановителя должен быть несколько выше, чем по уравнению реакции, причем избыток восстановителя тем больше, чем разбавленнее сток по Cr(VI). Необходимость избытка обусловлена окислением реагента растворенным в СВ кислородом воздуха.

Уравнения суммарных процессов в реакторе:

в кислой среде



в нейтральной и щелочной среде



В отличие от нейтрализации солями сернистой кислоты восстановление Cr(VI) до Cr³⁺ солями двухвалентного железа протекает с достаточно высокой скоростью не только в кислой, но и в нейтральной и щелочной среде. Это объясняется тем, что продукт превращения восстановителя – Fe(OH)₃ - в отличие от сульфата натрия выпадает в осадок и выводится из сферы реакции. Недостатком использования сульфата железа в качестве восстановителя является более чем 4-кратное увеличение объема образующихся твердых осадков (на 1 мас. часть гидроксида хрома образуется 3,12 мас. части гидроксида железа).

Если в качестве восстановителя используют металлическое железо (в виде стальной стружки, скрапа и т.п.), процесс нейтрализации Cr(VI) можно проводить в двух вариантах. По первому варианту подкисленные до pH 2 СВ фильтруют через находящийся в реакторе слой железной стружки при барботировании воздухом. Второй вариант отличается тем, что очищаемую воду пропускают через железную стружку, смешанную либо с коксом (в соотношении 4:1) либо с медной стружкой (в соотношении 2,5:1). В результате контакта железо-кокс или железо-медь образуется гальванопара, в которой железо является анодом. При растворении железа образуются ионы двухвалентного железа, служащие восстановителями для нейтрализации Cr(VI). Сам же метод по второму варианту называется *гальванокоагуляционным*. Процесс гальванокоагуляции проводят во вращающихся аппаратах барабанного типа. При вращении барабана стружечная загрузка попеременно то погружается в протекающий сквозь нее сток, то оказывается на воздухе, где двухвалентное железо частично окисляется до трехвалентного:



Таким образом, в обрабатываемой СВ образуются соединения железа (II) и (III). Соединения железа (II) нейтрализуют шестивалентный хром, а соединения железа (III) участвуют в сорбции и коагуляции загрязнений, а также в процессах ферритообразования. Следовательно, проходит очистка и от катионов ТМ.

При гальванокоагуляционной очистке расход железа составляет 0,2-1,0 кг на 1 м³ очищаемых стоков; в результате очистки образуется 0,4-1,5 кг железистого отхода на 1 м³ очищаемых вод [1]. Недостатком метода является образование большого количества взвесей (это прежде всего кокс и ферриты), в связи с чем требуется дополнительная фильтрация очищенных СВ.

2.4. Общая схема реагентной очистки

Для случая, когда на предприятии имеются три основных потока СВ (цианодержащие, хромсодержащие и кислотно-щелочные СВ) принципиальная схема представлена на рис. 2.2.

Общим для большинства реальных схем очистки являются *предварительная очистка от цианидов и от Cr (VI)* с последующим направлением очищенных стоков в основной реактор 9 и наличие *реагентного хозяйства* (баки 3, 4, 7, 8, 11, 13). Объемы реакторов и отстойника определяются потоком СВ $v_{СВ}$ и необходимым временем обработки τ по общей формуле

$$V = \frac{v_{СВ}}{\tau} \quad (2.28)$$

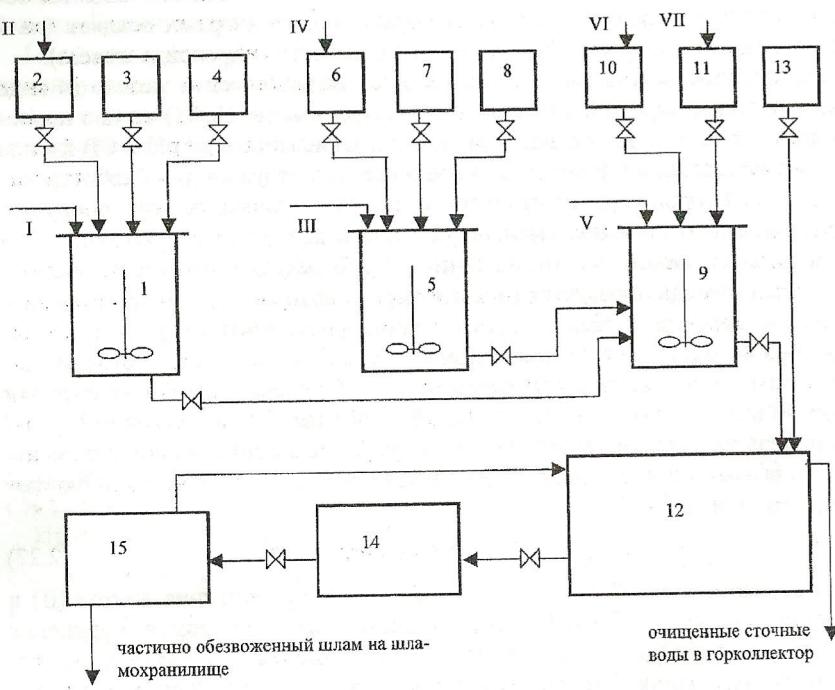


Рис. 2.2. Принципиальная схема реагентной очистки СВ гальванических цехов: 1 – реактор окисления цианидов, 2 – сборник концентрированных цианидных стоков, 3 – бак для щелочи, 4 – бак для окислителя, 5 – реактор восстановления Cr (VI), 6 – сборник концентрированных хромовых стоков, 7 – бак для кислоты, 8 – бак для восстановителя, 9 – реактор для нейтрализации кислотно-щелочных стоков, 10 – сборник концентрированных кислых стоков, 11 – бак для щелочных реагентов, 12 – отстойник, 13 – бак для коагулянта (флокулянта), 14 – шламонакопитель, 15 – вакуум-фильтр или фильтр-пресс; I – промывные циансодержащие СВ, II – концентрированные циансодержащие СВ, III – промывные хромсодержащие СВ, IV – концентрированные хромсодержащие СВ, V – промывные кислотно-щелочные воды, VI – концентрированные кислотные стоки, VII – концентрированные щелочные стоки

По нормам проектирования время нахождения СВ в отстойнике не менее 2 ч, в реакторах – 30 мин при непрерывной технологии очистки и 1 ч при технологии периодического действия [15].

Помимо «классической» схемы с обособлением хромсодержащих стоков нашла применение (на заводах «Веста», «Авитек», г. Киров) нетрадиционная схема с предварительным смешением кислых и хромсодержащих стоков. Такая схема позволяет экономить кислоту, необходимую для качественной очистки от Cr (VI), и восстановитель, поскольку при травлении и активации стальных деталей кислые растворы обогащаются солями двухвалентного железа.

Реальное осуществление схемы реагентной очистки имеет много вариантов. Сборники концентрированных стоков (*накопители*) могут выполнять функцию *усреднителей*, в которых производится смешение промывных вод и загрязненных сбросов. При больших потоках СВ рекомендуется установка смесителей между накопителями и реакторами для предварительного контакта стоков с реагентами. При расходе СВ до 15-30 м³/ч и периодической схеме очистки реакторы совмещаются со смесителями. Для интенсификации очистки и предотвращения осаждения взвесей в аппарате *реакторы* снабжаются механическими мешалками. Для осаждения малорастворимых соединений, образующихся в реакторах, используют горизонтальные, вертикальные, а также тонкослойные плавучие *отстойники*. Предпочтительно применение вертикальных отстойников с нисходяще-восходящим движением воды, в которых изменение направления потока воды способствует седиментации осадка. Полиакриламид (в виде 0,1 %-го раствора) вводят в количестве 2-5 г на 1 м³ СВ перед их поступлением в отстойник.

После пребывания в отстойнике рекомендуется снизить влажность осадка его дополнительным отстаиванием в *шламоуплотнителе* в течение 3-5 суток. Систематическая перекачка шламовой суспензии из отстойника в шламоуплотнитель позволяет уменьшить содержание взвешенных веществ в осветленной воде, выходящей из отстойника. Основное обезвоживание шлама проводят на *вакуум-фильтрах*, *фильтр-прессах* или *центрифугах*.

Очищенная СВ после отстойника направляется в канализацию либо на *дополнительную очистку*. Она может быть ограничена *фильтрованием* через фильтры с зернистой загрузкой (обычно кварцевый песок с размером зерен 1-2 мм, дробленый керамзит или антрацит). Рекомендуемая скорость фильтрования 1,0 м/с. При высоте слоя загрузки 1,2 м продолжительность фильтроцикла составляет 8-16 ч; концентрация взвешенных веществ в фильтрате не превышает 5 мг/л.

Основными недостатками фильтров с зернистой загрузкой являются большой объем промывных вод, достигающий 20 % объема обрабатываемой воды, и малые площади для их размещения. Более эффективно очистка СВ от механических примесей осуществляется на полимерных фильтрах, на фильтрах из стеклопакетики, пористой нержавеющей стали, пористого титана.

Для использования очищенной воды в оборотном водоснабжении проводят *обессоливание* методами ионного обмена или электродиализа [1, 18]. Во многих случаях при этом получают обессоленную до определенной степени воду концентрат, направляемый на реагентную очистку.

3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ

Общим достоинством электрохимических методов является принципиальная возможность регулирования скорости процесса простым изменением силы тока. Если токсичное загрязнение претерпевает электрохимическое превращение на одном из электродов, то необходимая сила тока при электролизе определяется из следующих общих предпосылок.

Пусть в электролизер поступает СВ со средней скоростью v_{CB} (м³/ч) и средней концентрацией токсиканта C (мг/л = г/м³). Следовательно, необходимо электрохимически переработать $C \cdot v_{CB}$ (г/ч) токсиканта. С учетом закона Фарadays сила тока будет равна

$$I = \frac{C \cdot v_{CB}}{q \cdot BT}, \quad (3.1)$$

где q – электрохимический эквивалент токсиканта, г/(А·ч);

BT – выход по току для реакции с участием токсиканта, доли ед.

Другим достоинством электрохимических методов является то, что они являются безреагентными, т.е. реагенты непосредственно на нейтрализацию токсичных веществ не расходуются.

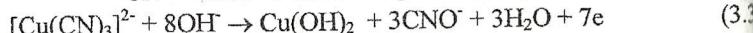
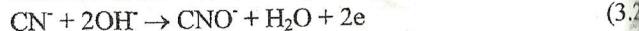
Недостатками же электрохимических методов очистки являются:

- большой расход электроэнергии;
- сложность обслуживания электролизеров, в частности, необходимости корректировки электрического и гидродинамического режима работы при колебаниях в составе СВ;
- в отдельных случаях – необходимость применения расходных материалов (растворимые или изнашивающиеся аноды, поваренная соль для повышения электропроводности СВ);
- ограничения по скорости процесса, обусловленные замедленностью диффузии стадии электродной реакции.

По этим причинам применение электрохимических методов ограничено; оно целесообразно для небольших и средних масштабов производства.

3.1. Электрохимическое окисление цианидов

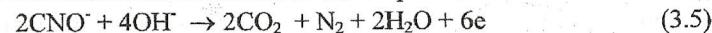
Поскольку нейтрализация цианид-иона основана на его окислении, принципиально возможно обезвреживание циансодержащих СВ электрохимическим методом, в результате окисления цианидов на нерастворимом аноде:



Основной побочной реакцией является выделение кислорода:



Цианаты также способны окисляться на аноде по реакции



и гидролизоваться по реакции (2.17).

Термодинамически реакция (3.2) более вероятна, чем реакция (3.4) (стандартные потенциалы этих реакций равны соответственно – 0,97 и +0,401 В [21]). Однако кинетические возможности реакции (3.2) невелики. Проведем оценку плотности предельного диффузационного тока по CN⁻-ионам по известному уравнению

$$i_d = \frac{z \cdot F \cdot D \cdot C}{\delta}, \quad (3.6)$$

где z – число электронов, участвующих в реакции ($z = 2$);

F – число Фарадея ($\sim 10^5$ А·с/моль);

D – коэффициент диффузии ($\sim 10^{-5}$ см²/с [22]);

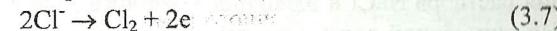
C – концентрация CN⁻-ионов в очищаемой воде (примем 26 мг/л = 10⁻⁶ моль/см³);

δ – толщина диффузационного слоя ($\sim 0,05$ см [22]).

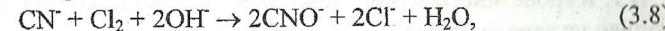
После подстановки получим, что $i_d = 4 \cdot 10^{-5}$ А/см² = 4 мА/дм², что на 2-3 порядка ниже реально применяемых плотностей тока (0,5-2 А/дм² [15]). К концу электролиза концентрация цианида должна снизиться до ПДК для сброса в гарколлектор, т.е. в 100 раз, поэтому соответственно уменьшится и величина i_d .

Расчеты по (3.6) являются ориентировочными, так как они не учитывают конвективный перенос цианид-ионов к аноду за счет движения СВ в электролизере и перемешивания СВ выделяющимся по реакции (3.4) кислородом и катодным водородом. Однако вклад конвекции в общий массоперенос CN⁻-ионов не обеспечивает проведение электроокисления с приемлемой скоростью.

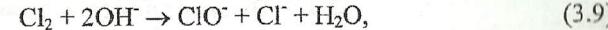
Реально при эксплуатации электролизеров для очистки циансодержащих СВ в СВ вводят NaCl в количестве 5-10 г/л. При этом достигаются две цели. Во-первых, резко увеличивается электропроводность СВ и снижается расход электроэнергии на электролиз. Во-вторых, увеличивается эффективность электрохимической очистки. Это объясняется следующим. Основной анодной реакцией при такой концентрации хлорида становится выделение хлора



(значение i_d по хлорид-ионам около 0,4-0,8 А/дм²). Выделяющийся хлор частично окисляет цианид в прианодном слое по реакции



частично растворяется в СВ и взаимодействует с щелочью (изначально имеющейся в СВ и образующейся на катоде):



после чего происходит химическое окисление цианидов по реакции (2.15). По реакциям (3.8) и (2.15) регенерируется хлорид, необходимый для протекания первичной реакции (3.7).

На катоде из легированной стали, как уже упоминалось, образуется щелочь и выделяется водород; кроме того, частично осаждаются ТМ (Cu, Zn, Cd). Часть ионов ТМ при взаимодействии с щелочью переходит в гидроксиды.

Аноды в основном применяют из графитированного угля (в виде плит или стержней); возможно использование анодов из магнетита или диоксида свинца (на титановой основе), анодов ОРТА. Срок службы анодов из графитированного угля – 4–5 мес.

Электролизер – прямоугольный стальной резервуар, разделенный с помощью перегородок на несколько последовательно расположенных отсеков. Рекомендуется [23] снабжать электролизер приемной и сборной камерами, отделенными от рабочего пространства дырчатой перегородкой. Движение потока СВ происходит вдоль поверхности электродов в горизонтальном направлении. Межэлектродное расстояние рекомендуется 40–50 мм. Предлагается [23] проводить барботаж СВ сжатым воздухом для обеспечения полноты реакции нейтрализации.

Объем СВ в электролизере рассчитывается из условия получасового пребывания воды в нем; общий же объем электродных камер учитывает дополнительно объем электродов. Необходимая сила тока при электролизе рассчитывается по уравнению общего вида (3.1). Независимо от химизма процесса $q_{CN} = 0,485 \text{ г / (A · ч)}$. Выход по току, согласно [23], равен 0,7. При указанных подстановках уравнение (3.1) приобретает частный вид:

$$I = 2,946 C_{CN} \nu_{CV}, \quad (3.10)$$

где C_{CN} – средняя концентрация цианид-ионов в СВ.

Рабочая поверхность электродов определяется как частное от деления силы тока на плотность тока.

Технологическая схема очистки циансодержащих стоков, помимо электролизера, включает резервуар-усреднитель, выпрямитель, баки для приготовления раствора NaCl и щелочного реагента (для доведения pH до 10) и сборный бак очищенной воды. Очищенная вода направляется в реактор нейтрализации кислотно-щелочных стоков.

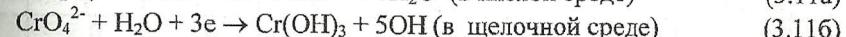
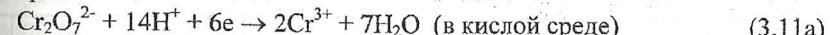
В г. Кирове многолетний опыт электрохимической очистки от цианидов накоплен на заводе “Маяк”.

3.2. Очистка хромсодержащих стоков

3.2.1. Электровосстановление

Поскольку нейтрализация Cr (VI) основана на его восстановлении, принципиально возможно обезвреживание хромсодержащих СВ электрохимическим

методом, в результате катодного восстановления ионов, содержащих шестивалентный хром:

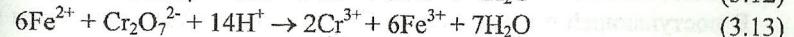
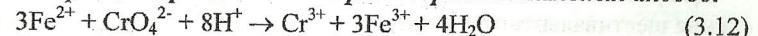


Значения стандартных потенциалов для этих реакций весьма положительны (соответственно +1,33 и –0,13 В [21]), поэтому при электролизе они протекают раньше, чем катодное выделение водорода. Однако, как и в случае анодного окисления цианидов, кинетические возможности реакций невелики. Приняв содержание Cr (VI) в СВ 104 мг/л (что соответствует концентрации бихромата-иона 10^{-6} моль/см³), получим по уравнению (3.6) значение предельного диффузионного тока для реакции (3.11a) всего 12 мА/дм². К тому же доставке отрицательно заряженных анионов к поверхности катода препятствует электромиграция. Указанные обстоятельства ограничивают применение метода электровосстановления для очистки СВ от хрома.

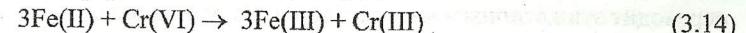
В [15] указывается на применение метода для обработки жидких отходов с большими концентрациями Cr (VI) (более 2 г/л). Электролиз производится со сплавовыми нерастворимыми анодами (из чистого Pb или Pb-Sb сплава); катоды – из легированной стали. Процесс электровосстановления интенсифицируется в присутствии ионов Fe^{3+} ; эти же ионы ингибируют обратный анодный процесс окисления Cr^{3+} до Cr (VI). Электролиз ведется в непроточном электролизере периодического действия. После электролиза вода обрабатывается щелочным реагентом для осаждения Cr^{3+} в виде гидроксида.

3.2.2. Электроагуляция

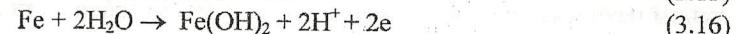
Электроагуляционный метод очистки хромсодержащих стоков основан на восстановлении хромат- и бихромат-ионов ионами двухвалентного железа, перекодящими в СВ при **электрохимическом растворении стальных анодов**:



или, в схематической форме:



На растворимом стальном аноде при рабочих плотностях тока происходит ионизация железа с образованием двухвалентного железа в различной форме:



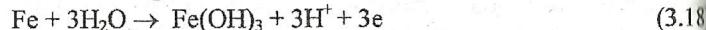
Реакция (3.15) является полезной, а выход по току на нее зависит от pH сточной воды [15, с.433] (табл. 3.1).

Диапазон рабочих плотностей тока (A/дм²) по разным источникам составляет 0,15–1,5 [1], 0,5–1 [15], 0,3–0,5 [24].

Таблица 3.1
Значения выхода по току (доли ед.) для реакции (3.15)

pH	2	3	4	5	6	7	8
ВТ	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4

При чрезмерном увеличении плотности тока может произойти пассивация анода, что сопровождается образованием на его поверхности осадка Fe(OH)_3



и выделением кислорода



На стальном катоде выделяется водород и образуется щелочь:



Образовавшиеся на аноде по реакции (3.15) ионы Fe^{2+} диффундируют в объем подаваемой в электролизер сточной воды и участвуют в реакциях (3.12) и (3.13), а также взаимодействуют с ионами гидроксила, диффундирующими от катода:



Твердые продукты реакций (3.16) и (3.17) практически не участвуют в восстановлении шестивалентного хрома, поступающего в электролизер, так как зона химической реакции ограничена поверхностью анодов. И наоборот, хлопья гидроксиды железа, образовавшиеся в межэлектродном пространстве и имеющие очень развитую поверхность, вносят свой вклад в восстановление Cr(VI) по реакции:



Для расчетов, однако, не имеет значения, по каким реакциям идет восстановление шестивалентного хрома.

В поступающей в электролизер СВ, помимо Cr(VI) , содержатся катионы трех металлов (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} и др.). Генерируемая на катоде щелочь переводит эти катионы в малорастворимые гидроксиды.

Изложенная выше последовательность процессов в электролизере является упрощенной. При электролизе образуются реакционноспособные промежуточные гидроксокомплексы. При дальнейшем гидролизе они переходят в гидроксиды неупорядоченного строения, структурные особенности которых обеспечивают их *повышенную сорбционную и коагулирующую способность* [25]. Тем самым облегчается последующее отстаивание шлама.

Исходными данными к электрохимическому расчету электроагрегатора (ЭК) являются:

- средняя концентрация шестивалентного хрома C_{Cr} в сточной воде (в пересчете на хром), выраженная в мг/л (g/m^3);

- среднее значение pH сточной воды;
- средний часовой объем очищаемой воды v_{ce} , $\text{m}^3/\text{ч}$.

Согласно [15, с.433], рекомендуется также иметь вольт-амперную характеристику электролиза обрабатываемой воды (она позволяет определить напряжение, необходимое для электролиза, и диапазон рабочих плотностей тока).

Согласно уравнению (3.14), на нейтрализацию одного моля Cr(VI) (52 г) необходимо затратить 3 моля ионов двухвалентного железа (167,5 г), что соответствует 3,22 г железа на 1 г хрома.

За 1 ч в электролизер поступает $C_{\text{Cr}} \cdot v_{\text{ce}}$ граммов шестивалентного хрома, для нейтрализации которого требуется анодно растворить (в виде ионов) 3,22 $C_{\text{Cr}} \cdot v_{\text{ce}}$ граммов железа. С учетом закона Фарадея **минимально необходимый ток в электролизере должен быть**

$$I = \frac{3,22C_{\text{Cr}} \cdot v_{\text{ce}}}{1,042BT} = \frac{3,09C_{\text{Cr}} \cdot v_{\text{ce}}}{BT}, \quad (3.24)$$

где 1,042 г/(А· ч) – электрохимический эквивалент для перехода $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$.

Суммарная рабочая поверхность анодов будет равна

$$S_a = \frac{I}{i_a} \quad (3.25)$$

Расчет силы тока является безальтернативным (речь может идти лишь о том, распределить ли расчетный ток на несколько электролизеров или подать его на один электролизер). Для величины S_a возможны несколько вариантов расчета в зависимости от выбранной плотности тока. При прочих равных параметрах рабочая плотность тока может быть тем выше, чем ниже pH сточной воды, чем выше ее солесодержание и чем ниже концентрация хрома в воде. Однако существуют рекомендации по соотношению между содержанием солей и хрома в сточной воде, при котором не происходит пассивации анодов [15, с.432] (табл. 3.2).

Таблица 3.2
Рекомендуемое соотношение между содержанием солей и хрома (VI)

Солесодержание, мг/л	80 - 150	150 - 200	200 - 300	300 - 400	400 - 500	500 - 700	700 - 900	900 - 1000
Допустимая C_{Cr} , мг/л	5	10	15	20	30	40	50	60

Если при эксплуатации эти рекомендации выдерживаются, определяющим фактором для выбора плотности тока остается pH сточной воды. Для воды с pH 7 – 8 можно рекомендовать плотность тока 0,9 – 1 А/дм², для воды с pH 4 – 6 – 0,6 – 0,8 А/дм². При расчетах следует иметь в виду, что с уменьшением плотности тока увеличивается масса анодно-

го комплекта, но одновременно увеличивается срок службы анодов до их смены.

Время непрерывной работы анодов (в часах) до их смены рассчитывается по формуле, похожей на формулу для расчета времени гальванического покрытия:

$$t = \frac{k \cdot \delta \cdot \gamma}{2i_a \cdot q}, \quad (3.26)$$

где δ - толщина анода, см (согласно [24, с.267] рекомендуется 0,5-0,8 см, а по [23] - 0,3-0,6 см);

γ - плотность стальных анодов ($7,8 \text{ г}/\text{см}^3$);

i_a - анодная плотность тока, $\text{A}/\text{см}^2$;

q - электрохимический эквивалент железа, равный $1,042 \text{ г}/(\text{A} \cdot \text{ч})$.

Однако формула (3.26) имеет следующие отличия от формулы для времени гальванического покрытия:

- вводится коэффициент использования материала анодов k (0,8-0,9 [24, с.268]), учитывающий, что анод не может сработать до нулевой толщины;
- в знаменателе множитель 2 учитывает, что анод растворяется с обеих сторон, что уменьшает время его работы;
- выход по току принимается равным 1, так как и полезная реакция (3.15), и побочные реакции (3.16, 3.17) приводят к израсходованию анода.

В том случае, если гальваническое производство и работающий "в связке" ЭК работают не круглосуточно (а это обычно и имеет место), из расчетной величины t определяют время (сутки или недели) до замены анодов. Так, при односменной работе, продолжительности смены 8 ч и 5-дневной рабочей недели за неделю коагулятор работает 80 ч, и число недель N до смены анодов будет равно $t/80$.

При односменной работе число недель до смены анодов будет вдвое больше. Если при эксплуатации ЭК производят изменение полярности электродов (анод становится катодом и наоборот), время до смены анодов увеличится еще вдвое, но заменять придется и аноды, и катоды, т.е. расход металла на очистку кубометра сточных вод останется прежним. Менять полярность можно либо по определенному графику, ручным переключением, либо в автоматическом режиме при использовании реверсивных выпрямителей типов ТЕР, ТВР, с установкой равных параметров (ток, время) катодного и анодного периодов.

Рассмотрим общие сведения о конструкциях ЭК [15, с.431].

По способу подачи обрабатываемой жидкости в ЭК последние подразделяются на **прямоточные** и **противоточные**. В прямоточных аппаратах направление движения обрабатываемой жидкости совпадает с направлением осаждения

примесей, в противоточных – направления движения обрабатываемой жидкости и осаждения примесей противоположны.

По конструктивному оформлению ЭК могут быть в виде **электролизных прямоугольных ванн**, а также емкостей цилиндрической, колонной, барабанной, конической, трубчатой и других форм с горизонтально, вертикально или наклонно расположеннымными электродами. Электроды могут быть **пластинчатые**, цилиндрические, кольцевые, стержневые, призменные, гофрированные, перфорированные, стружечные, гранулированные. Выбор типа электродов зависит от конструкции аппаратов, вида содержащихся в воде загрязнений, условий и характера хлопьеобразования, гидродинамической структуры потоков и других факторов.

В электролизных прямоугольных ваннах параллельно друг другу расположены **пластинчатые катоды и растворимые аноды**. Эти аппараты бывают однокамерными (односекционными) и многокамерными (многосекционными). Такого рода ЭК наиболее широко применяются на практике и поэтому в дальнейшем будет рассматриваться методика расчета только таких аппаратов.

Корпус аппарата изготавливается из кислотостойкого материала, например, полипропилена, либо стальной футерованный. ЭК оборудуются вытяжным вентиляционным устройством для удаления водорода. У дна ЭК рекомендуется уклон (до 5°).

Движение потока СВ в ЭК осуществляется вдоль поверхности электродных пластин в вертикальном направлении (снизу вверх или сверху вниз) либо в горизонтальном направлении. Для равномерности подвода и отвода воды в [23] рекомендуются приемные и сборные камеры. Приемные камеры рекомендуется отделять от рабочего пространства ЭК дырчатыми перегородками с соотношением площади отверстий в них к общей площади перегородок не менее 0,3.

Материал электродов – низкоуглеродистая сталь Ст.3, Ст.4 и т.п. Начальное междуэлектродное расстояние 6-8 мм [15, с.433] (по [23] – 5-10 мм, по [24] – не менее 8-10 мм).

Рекомендуется блочная конструкция электродов (блок – набор стальных пластин, закрепленных на общей раме). Токоподводы к ним привариваются или присоединяются. Для предотвращения коротких замыкания в 2-3 местах по высоте электродов устанавливаются прокладки из диэлектрика (текстолит, виниловый). Анодный и катодный блоки электродных пластин вставлены в пазы пребенки из диэлектрика (рис. 3.1). Согласно [23] масса одного электродного блока не должна превышать 50 кг.

Электродные шины (по [23]) – медные, латунные или алюминиевые прутки или полосы, закрепленные на изоляторе на корпусе ЭК. Их сечение рассчитывается по максимальному току. Однако при использовании шин из указанных

материалов затруднена приварка к ним электродных пластин, поэтому широко используются и стальные шины.

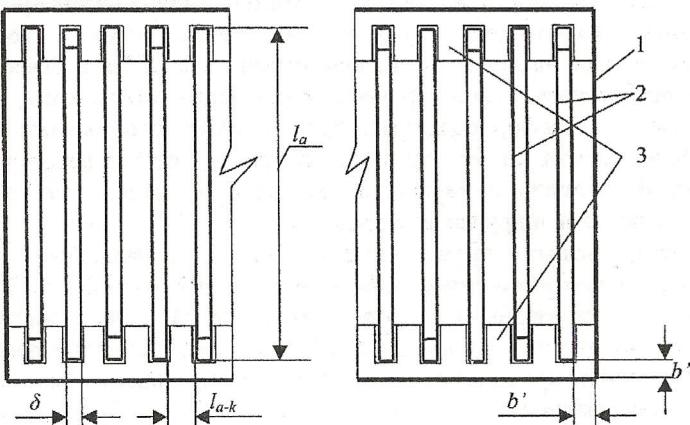


Рис. 3.1. Упрощенная схема электроагрегата
1 – корпус; 2 – электроды; 3 – гребенка из диэлектрика

При конструктивном расчете ЭК выбираются размеры электродных пластин, рассчитываются их количество и габариты электролизной камеры.

Рекомендуются следующие размеры пластинчатых электродов: высота $h_a = 0,5\text{--}1,2 \text{ м}$ [15] ($0,6\text{--}1 \text{ м}$ [23]); ширина $b_a = 0,2\text{--}0,8 \text{ м}$ [15] ($0,3\text{--}0,6 \text{ м}$ [23]). Следовательно, площадь s_a одного анода (с одной стороны) может варьироваться в пределах $0,1\text{--}0,96 \text{ м}^2$ (рабочая поверхность – в 2 раза больше).

Аноды и катоды изготавливают из одного и того же материала. Поэтому блоки анодных и катодных пластин взаимозаменяемы, и число анодов n_a равно числу катодов. Общая рабочая поверхность анодов S_a будет равна

$$S_a = 2 s_a (n_a - 1) + s_a = s_a (2n_a - 1) \quad (3.27)$$

(тыльная сторона одного из крайних анодов, близкая к корпусу ЭК, не участвует в реакции).

Из (3.27) следует, что

$$n_a = \frac{S_a + s_a}{2s_a} \quad (3.28)$$

Необходимая величина S_a определяется по уравнению (3.25). Задавшись значением s_a в пределах $0,1\text{--}0,96 \text{ м}^2$, по (3.27) определяют необходимое число анодов. Полученный результат округляют до целого числа либо корректируют принятые размеры электрода. Решение имеет смысл, если n_a не менее двух.

Поскольку величина s_a может отличаться почти в 10 раз, конструктивный расчет дает несколько альтернативных вариантов. При выборе из них можно руководствоваться следующими соображениями. Во-первых, количество электродных пластин одного знака не должно превышать 20-40 [15]. Во-вторых, масса одного блока электродов не должна превышать 50 кг. Она может быть рассчитана по уравнению:

$$M_{БЭ} = n_a \cdot s_a \cdot \delta \cdot \gamma, \quad (3.29)$$

где δ – толщина анода; γ – плотность стали.

Если $n_a > 40$, а $M_{БЭ} > 50 \text{ кг}$, можно распределить поток СВ на несколько электродных камер в одном ЭК или на несколько ЭК. Можно также установить несколько электродных блоков в одной камере. После принятия решения по количеству анодов и их площади уточняются значения анодной плотности тока и времени работы анодов до их смены.

Длина ЭК определяется шириной электрода и равна

$$L_{ЭК} = b_a + 2b', \quad (3.30)$$

где b' – зазор между электродной системой и стенками ЭК.

Ширина ЭК определяется количеством электродов, их толщиной и межэлектродным зазором:

$$B_{ЭК} = 2n_a \cdot \delta + l_{a-k}(2n_a - 1) + 2b', \quad (3.31)$$

где l_{a-k} – начальное межэлектродное расстояние.

Объем СВ в ЭК в начале работы (без учета зазоров b') равен

$$V_{СВ, ЭК} = s_a \cdot l_{a-k}(2n_a - 1) \quad (3.32)$$

Время пребывания СВ в ЭК будет равно

$$\tau = \frac{V_{СВ, ЭК}}{v_{СВ}} \quad (3.33)$$

Согласно [15, 23], это время должно быть 25-35 с, а по [1] – 60-180 с. Если τ меньше рекомендуемых значений, в межэлектродном пространстве не успеет пройти реакция (3.14); при чрезмерно высоких значениях τ шлам может накапливаться в электролизной камере. Величина τ тем выше, чем больше межэлектродное расстояние и меньше плотность тока.

Возможности электроагрегации не ограничиваются очисткой от Cr (VI). Как уже упоминалось, в результате подщелачивания в ЭК выпадают в осадок гидроксиды и других ТМ. Если в СВ не содержатся соединения Cr (VI), возможно применение алюминиевых растворимых алюдов. В этом случае роль коагулянта выполняют генерированные в электролизере (в зависимости от pH) ион алюминия, гидроксид алюминия или алюминат-ион. Известно использо-

зование ЭК с Al анодом в установках локальной очистки маслоземульсионных СВ, содержащих смазочно-охлаждающие жидкости [26].

В г. Кирове электроагуляторы эксплуатируются на ряде предприятий и обеспечивают качественную очистку СВ от Cr (VI), а также от сопутствующих ТМ. Установки просты в обслуживании. Недостатками метода являются высокий расход электроэнергии и металла для растворимых анодов, большое шлакообразование.

В качестве осветителя обработанной в ЭК воды используют отстойники, флотаторы-отстойники, флотаторы-осветители. Их объем значительно превосходит объем электролизера. Необходимость использования флотаторов обусловлено тем, что в ЭК происходит насыщение воды пузырьками выделяющегося водорода, поэтому в осветителе часть сконцентрированной твердой фазы вслывает на поверхность воды в виде *флотошлама*, а часть оседает на дно. Соотношение между вспавшей и осевшей частями шлама определяется размером и плотностью частиц и зависит от состава загрязнений в СВ, гидродинамики потока и режима электролиза.

Наконец, электроагуляция может использоваться для получения эффективного коагуланта-сорбента γ -ферроферригидрозоля, представляющего собой электрохимически генерированный оксигидрат железа (II, III), стабилизованный поликарбамидом [27]. Установка для получения этого коагуланта работает на заводе "Сельмаш", г. Киров.

3.3. Электрофлотация. Электрофлотокоагуляция [1,10]

Сами названия методов показывают, что в них сочетаются принципы флотации и электролиза. **Флотация** – это процесс молекулярного прилипания частиц флотируемого материала к поверхности раздела двух фаз, обычно газа (чаще воздуха) и жидкости, обусловленный избытком свободной энергии поверхностных пограничных слоев, а также поверхностными явлениями смачивания.

Метод флотации эффективен при очистке СВ, содержащих ПАВ, нефтепродукты, масла, волокнистые материалы, мелкие взвеси. Сам процесс флотации включает в себя:

- образование флотокомплексов "частицы – пузырьки";
- всapsulation флотокомплексов;
- удаление образовавшегося пенного слоя с поверхности обрабатываемой жидкости.

Прилипание частицы, находящейся в жидкости, к поверхности газового пузырька возможно, если частица не смачивается или плохо смачивается жидкостью. Внешним проявлением способности жидкости к смачиванию является величина поверхностного натяжения (σ) ее на границе с газовой фазой (в воде

процесс флотации идет эффективно при $\sigma < 60-65 \text{ мН/м}$). Степень смачиваемости водой твердых или газовых частиц, взвешенных в воде, характеризуется величиной краевого угла смачивания θ (рис. 3.2). Чем больше угол θ , тем более гидрофобна поверхность частицы, т.е. увеличивается вероятность прилипания к ней и прочность удержания на ее поверхности газовых пузырьков. Большое значение при флотации имеют размер, количество и равномерность распределения газовых пузырьков в СВ. Для воздушных пузырьков оптимальные размеры 15-30 мкм, а максимальные 100-200 мкм.

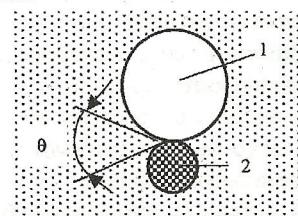


Рис. 3.2. Схема прилипания пузырька газа 1 к взвешенной в воде частице 2

Различают следующие способы флотационной обработки производственных СВ:

- флотацию с выделением воздуха из раствора (осуществляется в вакуумных, напорных и эрлифтных установках);
- флотацию с механическим диспергированием воздуха;
- флотацию с подачей воздуха через пористые материалы;
- электрофлотацию;
- биологическую и химическую флотацию.

При **электрофлотации** пузырьки газа образуются в результате электролиза воды (водород выделяется на катоде, кислород на нерастворимом аноде – графитовом или ОРТА). Основную роль в процессе электрофлотации играют пузырьки водорода.

Избыток ионов OH^- в прикатодном слое способствует отталкиванию пузырьков от поверхности электрода (за счет придания им отрицательного заряда). Образование мелких пузырьков и их быстрому отрыву от поверхности катода способствуют рост напряженности электрического поля и его неравномерность (наличие выступов, углов, применение вместо листовых катодов проволочных с малым радиусом проволоки). Степень насыщения жидкости пузырьками водорода прямо пропорциональна катодной плотности тока i_k и обратно пропорциональна концентрации пузырьков водорода C_n и их радиусу r_n (а значит, и скорости их подъема):

$$C_n = \frac{3}{4} \left[\frac{q_H \cdot t_0 \cdot i_k}{\pi \cdot r_n^3 \cdot \rho_n \cdot H} \right], \quad (3.34)$$

C_n – концентрация пузырьков водорода в электрофлотаторе;

a_H – электрохимический эквивалент водорода;

t — продолжительность электролиза;

H – высота слоя обрабатываемой жидкости над электродным блоком.

Однако при чрезмерном повышении плотности тока эффект флотации снижается из-за нарушения оптимального гидродинамического режима всплыивания флотокомплексов при избытке газовых пузырьков (происходит разрушение пенного слоя и "вторичное загрязнение" очищенной воды). Обычно при очистке СР от растворимых примесей плотность тока не превышает 3 А/дм².

Рабочей плотности тока соответствует оптимальная высота слоя обрабатываемой жидкости. Если в электрофлотаторе жидкость обрабатывается в слое с высотой меньше оптимальной, возрастает удельный расход электроэнергии. Увеличение высоты слоя сверх оптимальной приводит к образованию избыточного (полезно не используемого) объема аппарата, расположенного между пеной и оптимальным уровнем.

Процесс электрофлотации может быть интенсифицирован повышением температуры обрабатываемой воды, так как при этом уменьшается вязкость жидкости и поверхностное натяжение на границе фаз.

В РХТУ им. Д.И.Менделеева под руководством проф. Колесникова В.А. разработаны электрофлотационные технологии и аппараты с иерархичными анодами для очистки СВ от ионов ТМ, жиров, масел, дисперсных органических веществ. Аппараты выпускаются двух типов: безреагентный электрохимический модуль очистки и электрохимический модуль глубокой доочистки СВ.

Принципиальная схема очистки СВ с использованием обоих модулей представлена на рис. 3.3.

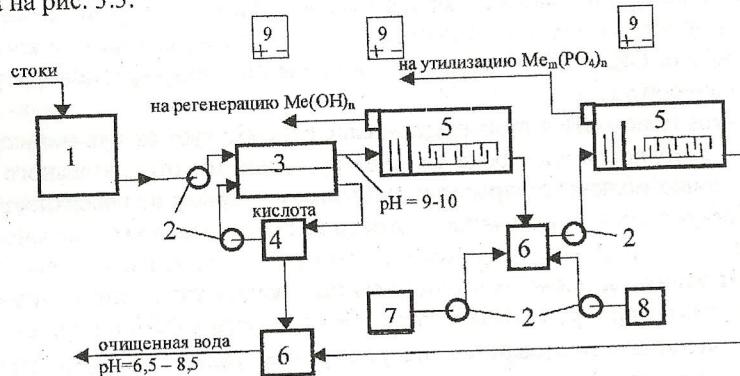


Рис. 2.2. Принципиальная схема двухступенчатой электрофлотационной очистки СВ [1]

Рис. 3.3. Принципиальная схема двухступенчатой очистки сточных вод из промышленных производств. 1 – сборник-усреднитель, 2 – насос, 3 – электрокорректор pH, 4 – сборник кислотного раствора, 5 – электрофлотатор, 6 – смеситель, 7 – емкость с раствором фосфата, 8 – емкость с раствором флокулянта, 9 – выпрямители (поз.3, 4, 5 – безреагентный электрохимический модуль глубокой очистки)

Безреагентный электрохимический модуль состоит из электрокорректора pH, двухсекционного электрофлотатора, емкостей для воды, насосов-дозаторов. Перед очисткой СВ должны быть освобождены от Cr (VI) и от цианидов. Промывная вода, содержащая ионы Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} индивидуально или в смеси, подается в катодную камеру электрокорректора pH (поз.3), где за счет подщелачивания образуются гидроксиды ТМ. В анодной камере, отделенной от катодной мембраной, накапливаются анионы СВ, за счет чего происходит обессоливание воды. В электрофлотационной камере (поз.5 слева) происходит электрофлотация гидроксидов металла в виде флотошлама, который удаляется пеносборным устройством. Шлам (при локальной очистке индивидуальных СВ) может быть растворен в анолите от электрокорректора pH для последующего извлечения металла электролизом или корректировки рабочей ванны.

Первый модуль позволяет очистить СВ с начальной концентрацией ТМ не более 300 мг/л до конечной концентрации не более 1 мг/л. В электрохимический модуль глубокой доочистки направляется вода после первого модуля или после предварительной очистки реагентным или электроагуляционным методом. В модуле глубокой доочистки образуется в основном фосфатный флокулянт при pH 7-10. При начальной концентрации ТМ не более 1 мг/л остаточная концентрация после очистки – не более 0,01 мг/л; концентрация взвесей после очистки – 0,5-1 мг/л.

Как уже говорилось в разделе 3.2.2, при использовании растворимых анодов (железных или алюминиевых) образуются катионы железа или алюминия, взаимодействие которых с щелочью (одним из продуктов катодной реакции) даёт хлопья гидроксидов. Одновременное образование хлопьев коагулянта и пузырьков газа в стесненных условиях межэлектродного пространства создает предпосылки для надежного закрепления газовых пузырьков на хлопьях и интенсивной коагуляции загрязнений, что обеспечивает эффективность очистки. Установки, в которых реализуются оба этих эффекта, называют **электро-коагуляционными**.

В литературе нет достаточной четкости в вопросе терминологии при обозначении электрохимических методов очистки СВ и аппаратов для них. Например, и та же по конструкции установка с растворимыми анодами (рис. 3.4) называется в [10] электрофлотатором, а в [24] - электрофлотокоагулятором (ЭФК), хотя электрофлотатор - аппарат с нерастворимыми анодами.

При расчете ЭФК (в отличие от расчетов ЭК для нейтрализации шестивалентного хрома) требуемое значение силы тока не может быть определено на основании закона Фарадея в соответствии с количеством примесей, подвергающихся превращениям при электролизе. В расчетах используют эмпириическую величину Q_V — удельное количество электричества для обработки 1 м³ СВ. Эта величина определяется опытным путем для каждого вида производств и находится

дится, согласно [10], в пределах $100\text{-}600 \text{ A} \cdot \text{ч}/\text{м}^3$. В [24, табл. 6.4] приведены конкретные значения Q_V для различных производств (в пределах от 15 до 810 $\text{A} \cdot \text{ч}/\text{м}^3$, в том числе 30-150 $\text{A} \cdot \text{ч}/\text{м}^3$ для СВ гальванических цехов). Токовая нагрузка на ЭФК определяется соотношением:

$$I = v_{CB} \cdot Q_V \quad (3.35)$$

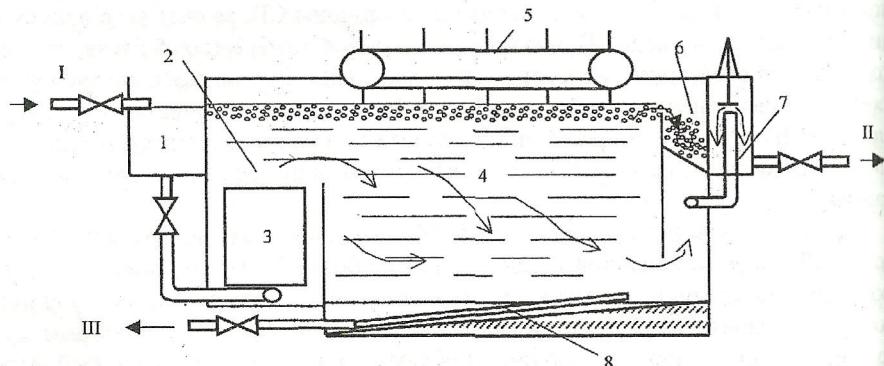


Рис. 3.4. Схема двухкамерного электрофлотокоагулятора горизонтального типа [24]:

1 – распределительный лоток (трубопровод), 2 – камера коагуляции, 3 – электродная система, 4 – флоторазделитель, 5 – скребковый транспортер, 6 – лоток для сбора шлама, 7 – лоток сбора очищенной воды, 8 – трубопровод отвода осадка; I – исходная вода, II – очищенная вода, III – осадок

Рабочая поверхность электродов рассчитывается по уравнению (3.25). Диапазон плотностей тока $0,5\text{-}2 \text{ A}/\text{дм}^2$.

По принципу работы к ЭФК следует отнести и разработанный в УИИВХ, г. Ровно, электропреактор с "газовым слоем" (рис. 3.5). Камера "газового слоя" позволяет повысить газосодержание обрабатываемой жидкости в 2-3 раза и увеличить эффект флотации.

Электропреакторы с "газовым слоем" входят в состав установок "ЭЛИОН", предназначенных для очистки воды от ТМ, нефтепродуктов, ПАВ в замкнутых циклах водного хозяйства гальванических цехов при расходе воды до $100 \text{ м}^3/\text{ч}$. Установки включают три основных блока: блок превращения примесей (электропреактор, в котором восстанавливается Cr (VI) и образуется твердая фаза гидроксидов); блок разделения фаз (флоторазделитель, осветлитель, фильтр) и блок превращения воды (электрокорректор pH). Характеристики установок приведены в [15].

Электрокорректор pH (рис. 3.6) имеет блоки электродов, состоящие из перфорированных катодов 4 и инертных анодов 5 (ОПТА, графит или др.), разделенных диафрагмой 3. Отверстия в электродах выполнены соосно, а внутренняя поверхность электродов изолирована. Вода из осветлителя установки "ЭЛИОН" по коллектору 6 попадает в анодные камеры 2, где происходит

подкисление до $\text{pH } 6,5\text{-}8,2$. Часть воды через диафрагму 3 перетекает в катодные камеры 1, где подщелачивается до $\text{pH } 11,6\text{-}11,9$. Щелочной католит от-

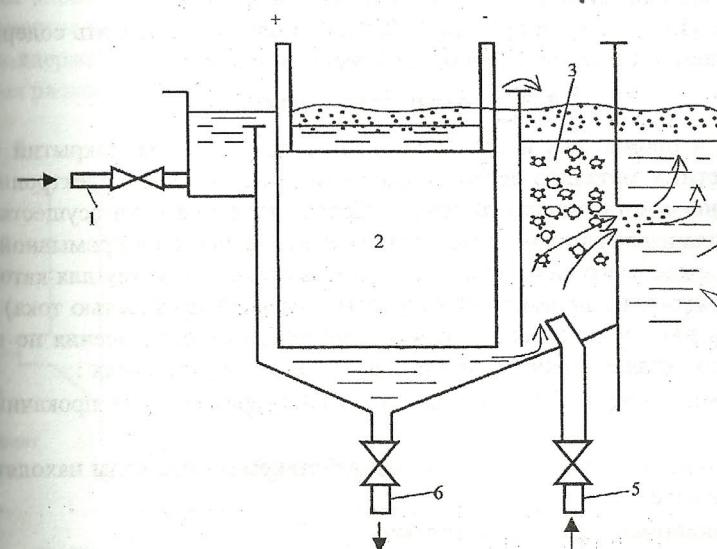


Рис. 3.5. Электропреактор с "газовым слоем" [24]:

1 – подача воды, 2 - электродная система с растворимыми анодами, 3 - газовый карман, 4 - камера флоторазделения, 5 - подача щелочи, 6 - отвод осадка

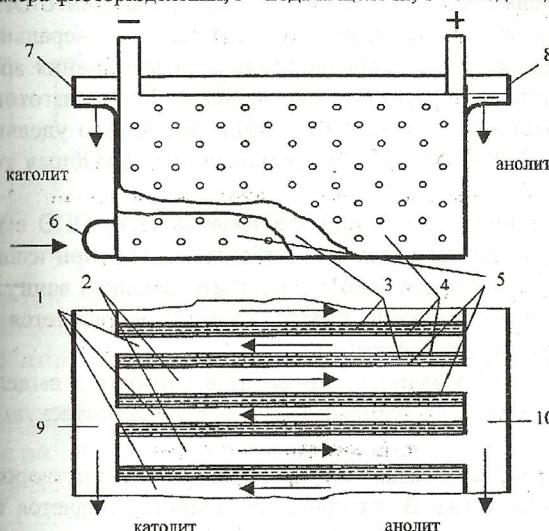


Рис. 3.6. Принципиальная схема электрокорректора pH [15]:

- 1 - катодные камеры,
- 2 - анодные камеры,
- 3 - диафрагмы,
- 4 - катоды, 5 - аноды,
- 6 - подводящий коллектор, 7 - лоток отвода католита, 8 - лоток отвода анолита, 9, 10 - сборные карманы

водится через лотки 7 в сборный карман 9 и затем направляется в электрореактор (поз.5, рис. 3.5) для улучшения качества очистки. Анолит отводится через лотки 8 и сборный карман 10 в горколлектор.

Согласно [15, с. 458], установки "ЭЛИОН" позволяют понизить содержание ТМ в очищаемой СВ от десятков мг/л до десятых долей мг/л.

3.4. Электрокристаллизация [15]

Наличие в промывных водах после ванн гальванических покрытий ионоцветных цветных металлов делает заманчивым извлечение их электролизом в виде катодного металлического осадка. Препятствием на пути осуществления такого метода извлечения металла с одновременной очисткой промывной воды является прежде всего сильная разбавленность стоков. Поэтому для катодного осаждения металла с приемлемой скоростью (рабочей плотностью тока) необходимо тем или иным способом снять диффузионные ограничения по ионам осаждаемого металла. Технически эта задача решена в установках:

- с объемно-пористыми электродами (ОПЭ), через которые прокачивается промывная вода;
- с насыпными катодами, которые под действием потока воды находятся во взвешенном слое;
- с вращающимся дисковым катодом;
- с плоскопараллельными электродами с минимальным межэлектродным зазором, через который с большой скоростью прокачивается обрабатываемая вода.

В нашей стране наибольшее применение получили установки с ОПЭ типа ЭУ-1М, разработанные в Институте химии твердого тела и минерального сырья СО АН СССР, г. Новосибирск, первоначально для извлечения золота из промывных вод гидрометаллургического производства. Катод изготовлен из волокнистого углеродного материала типа КНМ, имеющего удельную реакционную поверхность 2100-2400 см²/г и пористость 98 %. Общая толщина катода 4-5 мм.

Обрабатываемая вода прокачивается при электролизе через ОПЭ в течение определенного времени, после чего электрод либо сжигается (при извлечении золота), либо завещивается в качестве анода в соответствующую ванну покрытия, и осажденный в ОПЭ металл (медь, никель, кадмий) растворяется при габаритной анодной плотности тока 6 А/дм².

При электроэкстракции ТМ электролиз проводят в аппарате с выделенным анодным пространством (рис. 3.7), который встроен в гальваническую линию (рис. 3.8).

Электролизер работает в режиме параллельной циркуляции растворов через анодное и катодное пространства. В катодное пространство подается вода из ванны улавливания, содержащая 10-250 мг/л ТМ. Скорость циркуляции катодной

та 2 л/(ч·см²). После электролиза при габаритной плотности тока 10 А/дм² концентрация ТМ снижается до величины менее, чем 0,1 мг/л; очищенная вода поступает вновь в ванну улавливания, в которую ионы ТМ поступают с растворами из ванны покрытия на поверхности деталей. В результате в ванне улавливания поддерживается относительно невысокая концентрация ТМ, резко уменьшаются расход воды на проточную промывку и унос ТМ на ОС.

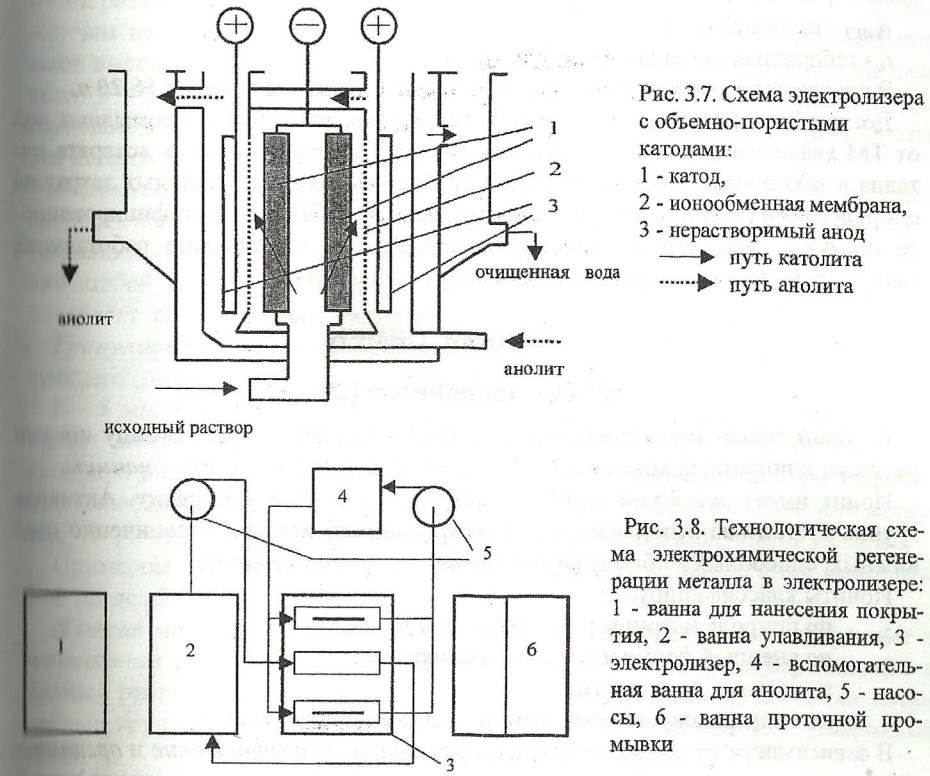


Рис. 3.8. Технологическая схема электрохимической регенерации металла в электролизере:
1 - ванна для нанесения покрытия, 2 - ванна улавливания, 3 - электролизер, 4 - вспомогательная ванна для анонита, 5 - насосы, 6 - ванна проточной промывки

Анолитом является индифферентный электролит, в котором на инертном аноде выделяется только кислород. Например, при электроэкстракции никеля электролитом служит раствор $H_2SO_4 + Na_2SO_4$ с общей концентрацией 80-90 г/л.

Проведем оценку времени электроэкстракции металла до передачи ОПЭ на анодное растворение. Начальная пористость ОПЭ (в долях ед.) - 0,98. Осаджение металла в порах ОПЭ проходит эффективно, пока пористость не снизится до ~0,5. Следовательно, объем металла, осажденного в порах катода, равен 0,48

от объема ОПЭ. С учетом этого суммарная продолжительность электролиза до смены ОПЭ составит

$$t = \frac{0,48\delta_{\text{ОПЭ}} \cdot \gamma}{q \cdot i_k \cdot BT}, \quad (3.36)$$

где γ и q - соответственно плотность и электрохимический эквивалент осаждаемого металла;

$\delta_{\text{ОПЭ}}$ - толщина ОПЭ;

i_k - габаритная катодная плотность тока.

В случае осаждения никеля оценочный расчет дает значение $t = 16-20$ ч.

Достоинствами метода электрокристаллизации для очистки промывных вод от ТМ являются высокая степень извлечения ТМ и возможность возврата металла в техпроцесс. Поскольку метод требует высоких капитальных затрат на оборудование (электролизер, мембранные кассеты с ОПЭ) и квалифицированного обслуживания, его применение целесообразно в стабильно работающих гальванических производствах средней производительности.

4. ИОННЫЙ ОБМЕН

4.1. Виды ионитов [28]

Ионный обмен (ионообменная сорбция) – процесс обмена между ионами раствора и ионами, находящимися на поверхности твердой фазы – **ионита**.

Ионит имеет **жесткий каркас (матрицу)** и **активную группу**. Активная группа состоит из неподвижных (**фиксированных**) ионов и ограниченно подвижных, способных к обмену (**противоионы, обменные ионы**).

Иониты классифицируют:

- по природе матрицы и способу получения;
- по внешней форме и степени дисперсности;
- по степени пористости;
- по типу фиксированных ионов и по типу противоионов.

В зависимости от природы матрицы различают **неорганические и органические** иониты, а по способу получения иониты подразделяются на **природные и искусственные (синтетические)**. К неорганическим природным ионитам относятся природные цеолиты, алюмосиликаты, вермикулит и др. Некоторые из них используют в бытовых фильтрах для очистки водопроводной воды. Органическими природными ионитами являются угли, торф, целлюлоза и др. К неорганическим искусственным ионитам относятся синтетические цеолиты, ферроцианиды, фосфаты и другие соединения. В основном же применяют синтетические органические иониты на основе высокомолекулярных органических соединений. Они обладают постоянством состава и воспроизводимостью

свойств, высокой способностью к обмену ионами, химической стойкостью и механической прочностью.

По внешней форме и степени дисперсности различают порошкообразные, зернистые, гранулированные, формованные и волокнистые иониты. Особый вид ионитов – жидкие.

Порошкообразные иониты имеют размер частиц около 0,05 мм. Благодаря очень развитой поверхности скорость ионного обмена в 10000–30000 раз выше, чем на зернистых ионитах. Поэтому порошкообразные иониты обеспечивают высокую степень очистки воды даже при толщине фильтрующего слоя всего 3–7 мм и широко используются в намывных ионитных фильтрах для глубокой деионизации, дезактивации и обезжелезивания воды. Используются эти иониты однократно и регенерации не подлежат.

Волокнистые иониты имеют высокоразвитую поверхность и более высокую скорость обмена по сравнению с зернистыми ионитами. Важное преимущество волокнистых ионитов – возможность изготовления из них ионообменных изделий любой формы: нитей, пористых пластин, тканей, нетканых полотен, что позволяет создать установки, нетрадиционные в аппаратурном оформлении.

Гранулированные иониты получают из смесей измельченного ионита и связующего (полиэтилен, полипропилен и др.). Диаметр гранул – 0,8–3 мм, длина 1–5 мм. По сравнению с зернистыми ионитами гранулированные иониты имеют меньшую емкость и скорость обмена, но благодаря высокой механической прочности и химической стойкости гранулированные иониты успешно применяются в условиях больших механических и гидродинамических нагрузок, например, в цветной металлургии при извлечении компонентов из пульп.

Примером **формованных** ионитов могут служить ионообменные мембранны (см. раздел 5.2).

Жидкие иониты – это органические соединения, целиком растворенные в неполярном растворителе (бензол, толуол, керосин и др.), не переходящие в водный раствор и содержащие в своем составе гидрофильные полярные иононаправленные группы и гидрофобные неполярные достаточно длинные углеродные цепи.

В основном применяют **зернистые** иониты, имеющие зерна сферической либо неправильной формы размером 0,3–2 мм.

По степени пористости различают гелевые, изопористые и макропористые иониты.

Большинство органических ионитов имеет **гелевую структуру**, которая создается благодаря набуханию в водных растворах. Гелевая структура обеспечивает доступность всего объема зерен ионита для обмениваемых ионов растворов.

Макропористые иониты получают путем введения в реакционную массу в процессе изготовления ионита порообразователя (изооктан, бензины, спирты),

ский фильтр и сорбционный фильтр с загрузкой из активных углей БАУ, АГ-3, АГ-5 и др.

При частичном обессоливании СВ применяется одноступенчатая схема катионирования и анионирования (с использованием катионита в Н-форме и слабоосновного анионита в OH-форме). При необходимости более глубокой очистки от анионов слабых кислот применяют двухступенчатое анионирование. Первый фильтр загружен слабоосновным анионитом, сорбирующими анионы сильных кислот, второй - сильноосновным анионитом. Двухступенчатое катионирование применяют при большом содержании катионов щелочных металлов и аммония.

Наиболее часто применяются ионообменные фильтры для фильтрования воды **в плотном слое**. Они серийно выпускаются таганрогским заводом "Красный котельщик" и Бийским котельным заводом.

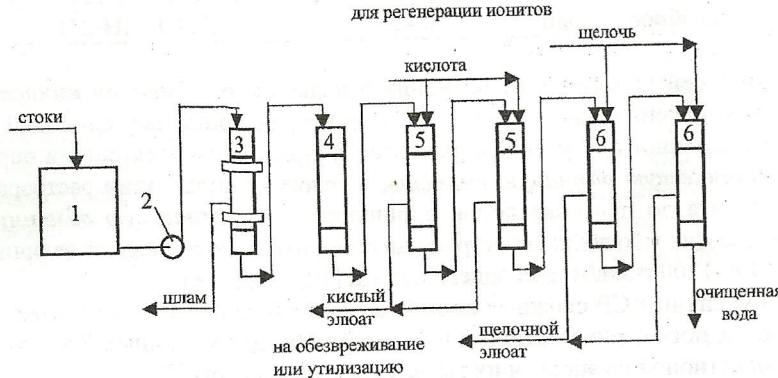


Рис. 4.1. Принципиальная схема очистки промывных и сточных вод ионообменным методом [1]: 1 - накопитель стоков, 2 - насос, 3 - механический фильтр, 4 - сорбционный фильтр, 5 - фильтры катионитовые, 6 - фильтры анионитовые

Необходимый объем ионита (m^3) для проведения процесса очистки воды определяется по формуле

$$V_H = \frac{t \cdot v_{CB} (\sum C_{ex} - \sum C_{вых})}{E_d}, \quad (4.1)$$

где t - необходимое время работы фильтра до регенерации ионита, ч;

v_{CB} - среднечасовой поток СВ, $\text{м}^3/\text{ч}$;

$\sum C_{ex}$ - сумма концентраций ионов (катионов или анионов) в обрабатываемой воде, $\text{мг-экв}/\text{l}$ ($\text{г-экв}/\text{м}^3$);

$\sum C_{вых}$ - сумма концентраций ионов в обработанной воде (по [23] эта величина в пределах 1,2-1,7 мг-экв/л и соответствует остаточному содержанию хлорида натрия, ионы которого сорбируются в последнюю очередь); E_d - динамическая обменная емкость ионита, $\text{г-экв}/\text{м}^3$ набухшего ионита.

Если известен объем ионита в фильтре, по формуле (4.1) можно рассчитать время работы до регенерации.

При расчетах емкость ионитов принимается равной емкости по наименее сорбируемым ионам (при сорбции их из индивидуальных растворов).

Линейная скорость фильтрации v при сорбции рекомендуется в пределах 8-15 м/ч (в некоторых процессах - меньше). Исходя из этого необходимая площадь сечения S_H ионообменной колонны будет равна

$$S_H = \frac{v_{CB}}{v} \quad (4.2)$$

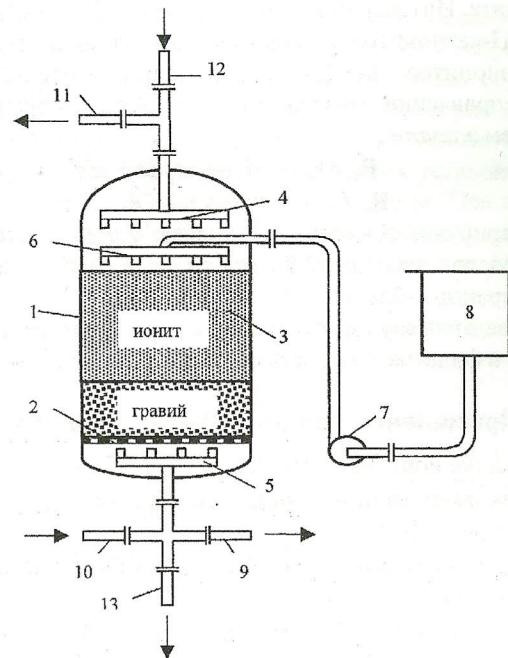
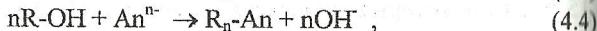
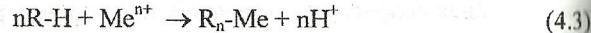


Рис. 4.2. Схема ионообменной установки периодического действия: 1 - корпус аппарата, 2 - опорная решетка, 3 - слой ионита, 4-6 - распределители, 7 - центробежный насос, 8 - бак с регенерирующим раствором, 9 - труба для выхода отработанного раствора после ионообмена, 10, 11 - трубы для подачи и вывода промывной воды после ионообмена, 12 - труба для подачи исходного раствора при ионообмене и промывной воды после регенерации, 13 - труба для вывода регенерирующего раствора и промывной воды после регенерации

В основном применяют ионообменные установки периодического действия (рис. 4.2). Цикл обслуживания установки включает в себя:

- сорбцию (умягчение при обработке воды для котлов);
- взрыхление ионита;
- регенерацию;
- отмыкку от регенерирующего раствора.

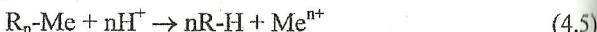
При сорбции происходит насыщение ионитов катионами и анионами по реакциям вида



где R - матрица ионита плюс фиксированные ионы

Взрыхляющая промывка ионита имеет целью устраниить уплотнение слежавшейся массы ионита и обеспечить свободный доступ регенерирующего раствора к зернам ионита. Интенсивность взрыхления 3 - 5 л/(с·м²), время 5-20 мин.

Регенерация H-катионитов проводится 2-8 %-ными растворами минеральных кислот, а OH-анионитов - 2-6 %-ными растворами щелочей. При этом реакции протекают в направлении, обратном (4.3) и (4.4), и образуется относительно небольшой объем элюата:



Расход регенерирующей кислоты составляет 2,5-3 г-экв на г-экв сорбированных катионов, расход щелочи - 2,5 г-экв на г-экв сорбированных анионов [23]. Скорость регенерации 1-2 м/ч.

Расход воды на отмыкку смолы от регенерирующего раствора составляет 3-5 объемов ионита в фильтре. Скорость отмыкки 5-10 м/ч.

4.3. Применение ионного обмена в гальванотехнике

В гальванотехнике ионный обмен применяют:

- в установках локальной очистки СВ, образующихся в отдельных технологических процессах;
- для доочистки (обессоливания) СВ, предварительно обезвреженных реагентной очисткой.

При локальной очистке элюат, как правило, содержит соли только одного металла, поэтому его можно утилизировать, например, использовать для корректировки и приготовления электролита покрытия.

Полученная в результате обессоливания на ионитовых фильтрах после реагентной очистки вода может быть использована в оборотном водоснабжении, например, для промывки деталей после обезжиривания в гальванических линиях. Полученные в ходе очистки элюаты не могут быть утилизированы и поэтому направляются на реагентную очистку.

5. МЕМБРАННЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ

5.1. Гиперфильтрация (обратный осмос). Ультрафильтрация [1,10,15]

Эти методы основаны на использовании *полупроницаемых мембран* – перегородок, пропускающих малые молекулы растворителя (воды), но непроницаемых для более крупных молекул растворенных веществ. Если такая мембрана разделяет воду и раствор, со стороны воды возникает *осмотическое давление*. Оно обусловлено понижением химического потенциала воды в присутствии растворенного вещества. Тенденция системы выровнять химические потенциалы во всех частях своего объема и перейти в состояние с более низким уровнем свободной энергии вызывает *осмос* – диффузионный перенос воды через мембрану.

Если со стороны раствора приложить давление, превышающее осмотическое давление, возникает обратный ток воды через полупроницаемую мембрану (*обратный осмос*). При этом с противоположной стороны мембранны можно получить очищенную воду (так называемый *пермеат*). Таким образом, из стоков удаляется часть воды, а в стоках концентрируются ионы раствора и другие загрязнения. Этот результат достигается как в обратноосмотических (*гиперфильтрационных*), так и в *ультрафильтрационных* установках. Они отличаются применяемыми мембранными и рабочим давлением. При гиперфильтрации используют мембранны толщиной 0,1-0,2 мм с порами 0,001 мкм под давлением 6-10 Мпа. Это позволяет задержать загрязнения (молекулы, гидратированные ионы), размеры которых (0,0001-0,001 мкм) сравнимы с размерами молекул воды. При ультрафильтрации размер отделяемых частиц на порядок больше (диаметр 0,001-0,02 мкм). Мембранны для ультрафильтрации имеют поры 0,005-0,2 мкм и работают под давлением 0,1-0,5 Мпа.

Известно, что размер многих ионов меньше диаметра пор мембранны, и тем не менее они задерживаются при обратном осмосе мембранны. Для этого явления предложен ряд объяснений. Во-первых, на поверхности мембранны адсорбируется слой воды, не обладающий растворяющей способностью по отношению к ионам раствора. Во-вторых, проникновению ионов в пору препятствует их гидратная оболочка. Сказанное иллюстрируется схемой на рис. 5.1.

Для ультрафильтрации механизм разделения другой. Растворенные вещества задерживаются на мембранны потому, что размер молекул этих веществ больше, чем размер пор, или вследствие трения молекул о стенки пор мембранны.

Наибольшее распространение получили мембранны из ацетилцеллюлозы (марок УАМ для ультрафильтрации и МГА для гиперфильтрации). Они устойчивы при давлениях до 10 Мпа (МГА), температурах до 30 °C в диапазоне pH 3-8. При 50 °C эти мембранны разрушаются. Производительность мембранны – от 29 до 1730 л/(м²· сут) [15].

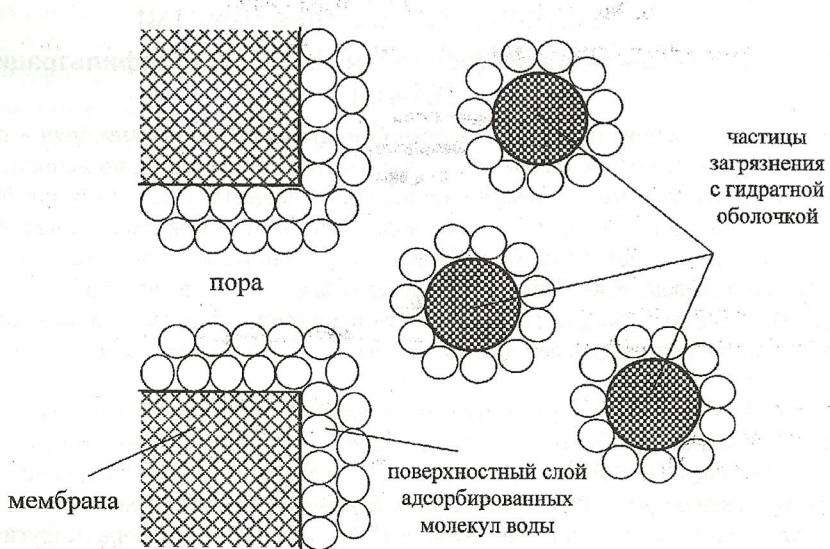


Рис. 5.1. Схема механизма обратного осмоса [1]

Гипер- и ультрафильтрационный аппараты представляют собой устройства, состоящие из набора мембранных элементов и приспособлений, обеспечивающих их работу. Аппараты подразделяются по виду мембранных элементов (рис. 5.2).

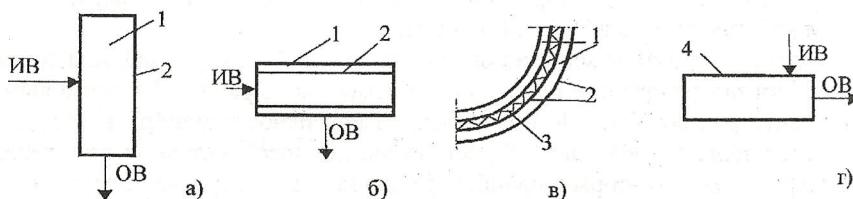


Рис. 5.2. Схемы мембранных элементов:
а – плоскокамерный; б – трубчатый; в – рулонный; г – в виде полого волокна;
1 – мембранный элемент; 2 – мембрана; 3 – турбулизатор; 4 – полое волокно;
ОВ – очищенная вода; ИВ – исходная вода

Аппараты фильтр-прессенного типа (например, обратноосмотическая установка УРЖ-500) с плоскокамерными фильтрующими элементами имеют удельную площадь поверхности мембран $60\text{--}300 \text{ м}^2$ на 1 м^3 объема аппарата. Они надежны в эксплуатации, позволяют легко производить замену мембран и не предъ-

являют жестких требований к содержанию взвешенных веществ в обрабатываемой воде.

Более дорогие аппараты рулонного типа (например, обратноосмотическая установка УРЖ-1200) имеют удельную площадь поверхности мембран $300\text{--}800 \text{ м}^2/\text{м}^3$. Смена мембранных элементов осуществляется легко. Однако необходима тщательная очистка исходной воды от коллоидных и взвешенных веществ.

Удельная площадь поверхности мембран в аппаратах с трубчатыми элементами – $100\text{--}200 \text{ м}^2/\text{м}^3$. Мембранные элементы выполнены из пористых трубок (пластмассовых, керамических, металлических) диаметром 6–30 мм. Аппараты просты по конструкции и позволяют проводить интенсивную промывку мембранный поверхности. Недостаток аппаратов – невозможность замены мембран в отдельных элементах.

Аппараты с полыми волокнами состоят из полимерных трубок диаметром 50–200 мкм (внутренний диаметр 30–120 мкм), помещенных в напорный корпус. Волокна собираются в пучки длиной 2–3 м и располагаются линейно или U-образно. Концы волокон с помощью эпоксидной пробки выведены в торцевую сторону аппарата. Конструктивно аппараты выполняются двух типов: с подачей обрабатываемой воды в полость волокна и с подачей к поверхности волокон. Эти аппараты имеют наибольшую рабочую поверхность мембран – до $20000 \text{ м}^2/\text{м}^3$. Недостатки аппаратов – необходимость тщательной очистки подаваемой воды от взвешенных веществ и трудность обнаружения и замены поврежденных волокон.

Кроме мембранных аппаратов, в состав установок входят насосы и фильтры. Применяют поршневые, винтовые и центробежные насосы, а при небольшой производительности – насосы-дозаторы марки НД. Если насос создает пульсирующий поток, в установке предусматривают демпфер (например, емкость, заполненную водой). Для предварительной фильтрации воды используют песчаные, сетчатые, целлюлозные и другие фильтры.

Обратный осмос эффективен для очистки СВ от соединений с молекулярной массой до 500, при этом задерживается большая часть низкомолекулярных органических соединений. Для очистки растворов от олигомеров и полимеров с молекулярной массой до 300000 рекомендуется ультрафильтрация. Для очистки растворов от коллоидных взвесей, полимеров с массой выше 300000–500000 целесообразна микрофильтрация [18].

Достоинствами методов обратного осмоса и ультрафильтрации являются: возможность очистки СВ до требований ПДК; возврат до 60 % очищенной воды в оборотный цикл; возможность утилизации ценных металлов (если установка обслуживает индивидуальный сток после ванны покрытия); возможность очистки от комплексных ионов. Недостатками же методов являются: необходимость предварительной фильтрации СВ; дефицитность и дороговизна мембран; сложность эксплуатации и высокие требования к герметичности установок.

вок; высокие капитальные затраты; чувствительность мембран к изменению параметров очищаемых стоков.

5.2. Электродиализ

Электродиализ – это направленный перенос ионов под действием постоянного электрического тока через размещенные в электролите **мембранны с ионной селективностью (ионообменные мембранны)**. В отличие от фильтрационных мембран, они являются беспористыми, а движущей силой процесса является не приложенное давление, а подаваемое на электролизер напряжение. Наиболее широкое применение нашли **гетерогенные мембранны**. Их получают смешением порошка соответствующей ионообменной смолы с порошком термопласта (обычно полиэтилена) и горячего вальцевания полученной смеси. Формование мембран проводят каландрированием при 130-150 °C с одновременным армированием капроновой или лавсановой тканью. По этой методике изготавливают, в частности, отечественные **катионитовые** мембранны МК-40, МК-41 (соответственно на основе ионитов КУ-2 и КФ-1) и **анионитовые** мембранны МА-40, МА-41 (на основе ионитов ЭДЭ-10П и АВ-17). Эти мембранны обладают повышенной механической прочностью и химической стойкостью и могут применяться при электродиализе среднешелочных и среднекислых растворов. Разработаны и кислотостойкие **гомогенные** мембранны МК-100, МА-100 и др.

Благодаря процессу электродиализа возможно разделение ионных растворов на два потока – обессоленный и концентрированный. Электродиализатор разделен чередующимися катионитовыми и анионитовыми мембранными, образующими чередующиеся камеры концентрирования и обессоливания. Расстояние между мембранными минимально и составляет около 1 мм. Разделение электролита на два потока происходит вследствие селективности мембран: анионитовые мембранны задерживают катионы раствора, катионитовые – задерживают анионы. Через крайние электродные камеры пропускают индифферентный электролит (например, раствор Na_2SO_4). Это позволяет предотвратить нежелательные электродные процессы (на катоде – образование губчатого металла, способного впоследствии разрушить мембранны; на инертном аноде – выделение токсичного хлора – в том случае, если обрабатываемая вода содержит хлорид-ион). Упрощенная поясняющая схема электродиализа приведена на рис. 5.3.

Электродиализ применяется для опреснения соленых и солоноватых вод и морской воды, для обессоливания воды для технологических нужд, для очистки и разделения различных веществ и т.д.

В литературе указывается на возможность использования электродиализа в гальванотехнике для трех основных целей:

- для доочистки СВ после реагентной очистки [18];

- для очистки (регенерации) отработанных растворов, например, растворов травления стали, азотнокислых растворов травления меди и хромсодержащих растворов [1, 15];
- для очистки промывной воды после отдельных видов покрытий; в этом случае используются как очищенная вода, так и сконцентрированные вещества.

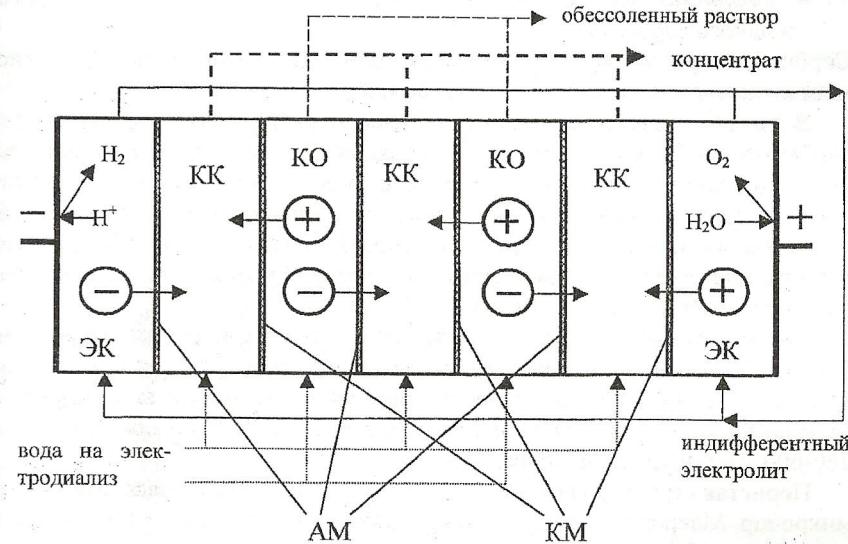


Рис. 5.3. Схема электродиализа
ЭК – электродные камеры; КК – камеры концентрирования; КО – камеры обессоливания;
АМ – анионитовые мембранны; КМ – катионитовые мембранны

При очистке промывной воды электродиализатор встраивается в комплекс «ванна покрытия – ванна улавливания». Вода из ванны улавливания проходит через камеры обессоливания и концентрирования с неравными скоростями. Обессоленная вода возвращается в ванну улавливания, а концентрат – в ванну покрытия. Скорость циркуляции и сила тока рассчитываются и устанавливаются таким образом, чтобы концентрация ТМ в ванне промывки была постоянной. Объем возвращаемого концентрата должен соответствовать объему испаряющейся из ванны покрытия воды. Математическая модель работы электродиализатора для процесса аммиакатного цинкования разработана в [29].

6. ПРОЧИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ

6.1. Сорбция [1, 10]

Сорбция – это процесс поглощения вещества из окружающей среды (газовой или жидкой) **сорбентом** (твердым телом или жидкостью). Поглощаемое вещество называется **сорбатом**. Различают основные разновидности сорбции:

- **абсорбцию** (поглощение вещества всей массой жидкого сорбента);
- **адсорбцию** (поглощение вещества поверхностным слоем твердого или жидкого сорбента).

Сорбция, сопровождаемая химическим взаимодействием сорбента с поглощенным веществом, называется **хемосорбцией**.

В данном разделе речь пойдет об адсорбции из жидкой среды на твердых сорбентах. Растворенное вещество переходит из раствора на поверхность сорбента под действием силового поля поверхности. Молекулы растворенного вещества могут взаимодействовать как с молекулами (атомами) поверхности сорбента, так и с молекулами воды в растворе. Разность этих двух сил межмолекулярного взаимодействия и есть та сила, с которой удерживается извлеченное из раствора вещество на поверхности сорбента.

Сорбентами могут служить различные искусственные и природные **пористые материалы**: зола, коксовая мелочь, торф, силикагель, алюмогель, активные глины и др. Наиболее широко применяют **активные (активированные) угли** различных марок. Они имеют пористость 60-75 %, насыпную плотность 260-600 кг/м³ и удельную поверхность 260-600 м²/г.

Пористая структура активных углей представляет сочетание макро-, мезо- и микропор. Макропоры имеют размер (эквивалентный диаметр) более 200 нм (1 нанометр = 10⁻⁹ м), удельную поверхность лишь до 2 м²/г и выполняют в сорбенте роль транспортных каналов для жидкости. Мезопоры (переходные поры) имеют размер 3-200 нм и удельную поверхность до 400 м²/г. В них образуется полимолекулярный слой адсорбированного вещества. В микропорах же с размером менее 3 нм происходит объемное заполнение сорбатом.

Активные угли хорошо сорбируют органические вещества (исключая те, что имеют высокую энергию гидратации, например, низшие одноатомные спирты) и плохо сорбируют аммиак и воду.

На этом свойстве активных углей основано их применение для улавливания ценных органических растворителей, очистки водных растворов от органических веществ, в противогазах, для помощи при пищевых отравлениях и т.д.

Как указывалось в разделе 4.2, активные угли марок БАУ, АГ-3, АГ-5, АР-1 используют в сорбционных фильтрах предочистки перед ионообменными фильтрами для удаления из СВ ПАВ. В свою очередь, перед сорбционным фильтром вода должна быть очищена отзвесей, эмульгированных масел смол.

В ряде работ предлагается использовать активные угли и другие сорбенты (цеолиты, глину, каолин, лигнин и др.) для очистки воды от ТМ. Механизм сорбции в этих случаях разнообразен. Если используют цеолиты, глину, каолин, проявляются не только сорбционные, но и ионообменные свойства сорбента. Очистка воды от Cr (VI) с помощью лигнина основана как на сорбционных, так и на восстановительных свойствах этого материала. Активный уголь, предварительно активированный тиолтриазином, приобретает способность сорбировать ТМ вследствие образования металлорганических комплексов в порах сорбента.

Активные угли являются дорогими сорбентами, их стоимость составляет 30-35 % от стоимости очистки. Поэтому целесообразна регенерация сорбента путем десорбции поглощенных сорбентом веществ. Она может быть проведена экстрагированием сорбата специально подобранным органическим растворителем, отгонкой сорбата с перегретым водяным паром и другими методами. Во многих случаях при этом регенерируется и сорбат.

6.2. Экстракция [1]

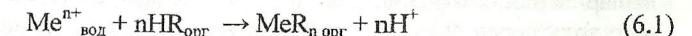
Экстракция – извлечение одного или нескольких компонентов из растворов или твердых тел с помощью избирательных растворителей – **экстрагентов**. В процессе жидкостной экстракции участвуют две взаимно нерастворимые (или ограниченно растворимые) жидкие фазы, между которыми распределяется экстрагируемое вещество. В результате получается **экстракт** – раствор извлекаемого компонента в экстрагенте и **рафинат** – остаточный исходный раствор (например, очищенная СВ).

Экстракт и рафинат отделяют друг от друга отстаиванием, центрифугированием или другим способом. Затем экстрагированное вещество извлекают из экстракта (реэкстракцией другим растворителем, выпариванием, дистилляцией, химическим осаждением).

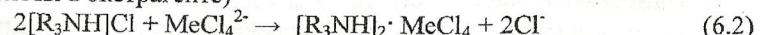
Рафинат частично загрязняется экстрагентом, что создает проблемы при броске СВ.

Известны три основных варианта извлечения металлов из СВ переводом их из водной фазы в органическую:

- **катионообменная экстракция** (обмен катиона металла на катион экстрагента)



- **анионообменная экстракция** (обмен металлокомплексов содержащих анионов на анион кислоты в экстрагенте)



- **координационная экстракция** с образованием комплексного соединения, например:



В первых двух случаях экстрагент является жидким ионитом (см. раздел 4.1). В качестве экстрагентов используют трибутилфталат, алкилфосфорные кислоты, жирные и нафтеновые кислоты, амины и оксиды аминов и другие соединения. Экстракция может быть экономически выгодна, если стоимость извлекаемых веществ компенсирует все затраты на его проведение. По этой причине экстракцию применяют в гидрометаллургии для извлечения драгоценных, редких, цветных металлов. Для каждого вещества существует концентрационный предел рентабельности извлечения его из СВ. В общем случае можно считать, что большинство веществ при концентрации выше 3-4 г/л рациональнее извлекать экстракцией, чем адсорбцией. При концентрациях менее 1 г/л экстракцию следует применять только в особых случаях.

6.3. Выпаривание [1]

Принципиально возможно отделить загрязнения, содержащиеся в СВ, ее выпариванием. При этом можно получить чистую воду (конденсат) и твердый осадок, занимающий очень малый объем, что снижает затраты на его транспортировку и захоронение. Ясно, однако, что такая переработка СВ исключительно энергоемка. Реально метод выпаривания нашел применение в основном в системах обработки концентрированных промывных вод после ванн покрытий, причем целью выпаривания является не получение твердого продукта, а увеличение концентрации компонентов в промывной воде до их содержания в ванне покрытия. В этом случае промывную воду можно вернуть в ванну покрытий (например, хромирования или никелирования) и сделать технологию нанесения покрытия почти безотходной. Затраты на проведение процесса окупаются счет экономии возвращаемых химикатов и экономии химикатов на обезвреживание стоков.

Метод наиболее эффективен, если выпариванию подвергается промывная вода после многоступенчатой (не менее трех ступеней) промывки. Это объясняется тем, что объем такой воды минимален, а концентрация в ней компонентов – максимальна. Производительность выпарной установки должна соответствовать расходу воды на промывку. Принципиальная схема установки приведена на рис. 6.1.

Если органические добавки, содержащиеся в электролите, разлагаются при выпаривании, возможно два подхода. Первый заключается в том, что промывную воду перед дистилляцией пропускают через сорбционный фильтр. Второй подход заключается в использовании вакуум-выпарной установки, в которой подогревающим агентом вместо острого пара является горячая ($70\text{--}90^{\circ}\text{C}$) вода.

Метод выпаривания применяется также [30] для регенерации отработанных солянокислых травильных растворов (ОТР), загрязненных хлоридами железа. Предварительно ОТР методом ультрафильтрации очищают от ПАВ, а затем в электролизере проводят анодное окисление двухвалентного железа в трех-

валентное. Полученный раствор концентрируют в испарителе путем отгона избытка воды и направляется в гидролизер, где проводится концентрирование хлорного железа за счет отгона свободной соляной кислоты. В результате может быть получена соляная кислота концентрацией до 16-24 мас. %.

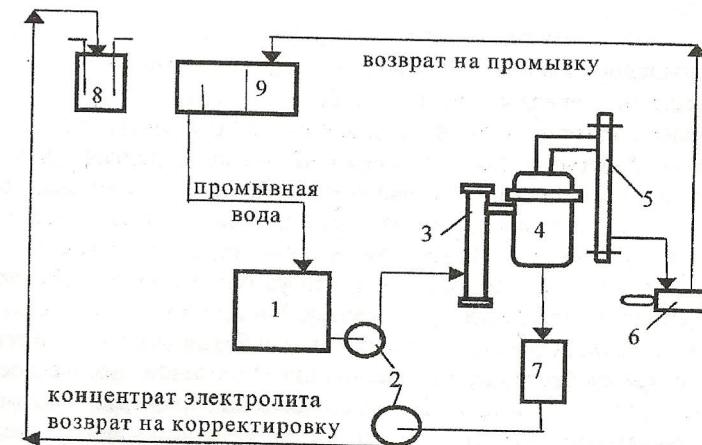


Рис. 6.1. Принципиальная схема выпаривания промывной воды [1]:
1 – сборник промывной воды; 2 – насос; 3,4,5 – вакуум-выпарная установка (3 – испаритель, 4 – сепаратор, 5 – холодильник); 6 – вакуумный насос; 7 – сборник концентрированного регенерированного раствора; 8 – ванна нанесения покрытия; 9 – ванна многоступенчатой промывки

7. ПОДДЕРЖАНИЕ РАБОТОСПОСОБНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

Тема этого раздела, являясь прежде всего технологической, имеет прямое отношение к экологии. Ясно, что увеличение срока службы технологических растворов (ТР) в гальванотехнике уменьшает сброс токсичных веществ на очистные сооружения (ОС) и вероятность попадания их в окружающую среду. Кроме того, повышается стабильность работы ОС. Тем самым однозначно уменьшается экологическая опасность ГХП. Во многих случаях улучшаются и экономические показатели производства, особенно если ТР являются концентрированными или содержат дорогие химикаты. Однако многие методы поддержания работоспособности ТР требуют дополнительных затрат на системы локальной очистки, специального квалифицированного обслуживания и расхода отдельных материалов (реагентов, ионитов) и энергоносителей. Это ухудшает экономические показатели в масштабах цеха (участка), где проводится гальванохимическая обработка. Если дополнительные затраты переходят на снижение

жением экологических платежей предприятия и уменьшением эксплуатационных затрат на нейтрализацию залповых сбросов, увеличение срока службы ТР, безусловно, оправдано. Однако грамотный экономический анализ подобных ситуаций почти не проводится, и существующие технические решения часто не используются.

Ухудшение работоспособности ТР обусловлено:

- уменьшением концентрации полезных компонентов ТР;
- накоплением вредных примесей в ТР.

Уменьшение концентрации компонентов в ТР объясняется выносом растворов поверхностью деталей в промывные ванны и разбавлением ТР водой, поступающей с деталями из предшествующей ванны промывки. Потери растворов происходят также при их фильтрации и вследствие уноса аэрозолей в вентиляционную систему. В отдельных случаях происходит электрохимическое разложение некоторых компонентов раствора (CrO_3 при хромировании, NaCN при покрытиях в цианидных электролитах, ПАВ при гальванических покрытиях). В тех случаях, когда покрытие проводится без электрического тока (фосфатирование, хроматирование, химическое никелирование, химическое меднение и др.), некоторые компоненты ТР расходуются на образование покрытия. Наконец, отдельные компоненты ТР расходуются на очистку поверхности деталей (при обезжиривании, травлении, активации), на растворение части образовавшегося покрытия (при анодировании алюминия), на съем меди при травлении печатных плат, на различные побочные реакции (например, на карбонизацию щелочи при взаимодействии с углекислотой воздуха) и другие процессы.

В ряде случаев наблюдается и увеличение концентрации отдельных компонентов (если анодный выход по току при гальваническом покрытии выше, чем катодный; при травлении печатных плат в растворах, содержащих CuCl_2).

Поддержание концентрации полезных компонентов ТР осуществляется прежде всего их *корректировкой*. Она проводится по результатам химического анализа. Для органических ПАВ такой анализ очень сложен, и применяются следующие подходы к корректировке гальванических ванн:

- введение ПАВ в ванну в соответствии с количеством пропущенного через нее электричества;
- введение ПАВ в ванну по определенному графику, определяемому технологической инструкцией;
- введение ПАВ на основании справочной таблицы по результатам экспериментов с ячейкой Хулла;
- предварительная очистка от ПАВ и продуктов их разложения сорбцией на активном угле и введение ПАВ в отфильтрованную ванну в соответствии с исходным рецептом.

Особым видом корректировки является поддержание pH растворов (широко применяется для ванн гальванического и химического никелирования).

Уменьшению сброса ценных (и токсичных одновременно) компонентов в промывные воды способствуют:

- *выстой подвесок* (не менее 6 с) и барабанов (не менее 15 с) с деталями над ванной *для стекания раствора*;
- *долив* испаряющихся *ванн* (например, ванн никелирования, хромирования) непроточной промывной водой *из ванны улавливания*;
- *рекуперация солей металлов* из ванны улавливания методами электродиализа, ионного обмена, обратного осмоса, электролиза с ОПЭ, а также путем использования систем дозированной промывки.

Ясно, что выстой гарантированно может быть обеспечен лишь при использовании автоматических линий для нанесения покрытий. При ручном и даже при механизированном обслуживании ванн (от кнопки на операцию) выстой, как правило, не проводится, что приводит к увеличению сброса токсичных веществ в 2-5 раз.

Специфична ситуация, когда концентрация одного из ценных компонентов ТР при его работе увеличивается. Если это обусловлено превышением анодного выхода по току над катодным, можно использовать совместно с растворимыми анодами нерастворимые. Это практикуется при эксплуатации щелочных электролитов цинкования. Накопление меди в травильных растворах в производстве печатных плат ликвидируется ее извлечением тем или иным способом.

При накоплении в ТР в опасных количествах вредных примесей необходимо их удаление. Метод удаления должен учитывать вид и специфические свойства загрязнений. Для удаления загрязнений возможно использование тех же методов, что применяются при очистке СВ. Принципиальное же отличие между очисткой СВ и обработкой ТР для удаления загрязнений заключается в том, что в последнем случае необходимо провести селективно, не затрагивая полезных компонентов раствора.

В дальнейшем будет использован более краткий и широко применяемый термин *регенерация (восстановление работоспособности)* растворов. Рассмотрим возможности различных методов регенерации.

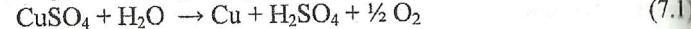
Реагентная (химическая) регенерация. Она обычно заключается в переводе опасных примесей ТР в малорастворимые соединения и в последующей фильтрации раствора. Таким способом можно очистить от примесей Fe^{2+} электролит никелирования, сернокислый и аммиакатный электролиты цинкования, введя в них окислитель (перекись водорода) и переведя железо в Fe(OH)_3 . Введя в цинкатный электролит цинкования сульфид натрия, можно извлечь примеси меди и свинца (в виде малорастворимых сульфидов).

Проработка электролита при малых плотностях тока. Таким методом можно избавиться от примесей тех металлов, которые могут катодно восстанавливаться при потенциалах более положительных, чем потенциал выделения основного осаждаемого металла при рабочей плотности тока: при никелировании - от примесей меди, цинка, железа; при цинковании из сернокислых и аммиакатных

электролитов – от примесей меди, свинца, сурьмы, олова; при цинковании из цинкатного электролита – от примесей железа, олова, сурьмы; при кадмировании – от примесей железа, меди, никеля, олова, свинца. Проработку осуществляют либо непрерывно в отдельной ванне селективной очистки, через которую прокачивается электролит из основной ванны (это практикуется на автомобильных заводах при никелировании), либо периодически в рабочей ванне на случайных катодах до получения качественного покрытия.

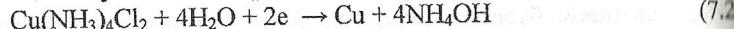
Электрохимическая регенерация с нерастворимым анодом. Метод широко используется для извлечения избыточной меди из некоторых травильных растворов.

При электролизе сернокислых травильных растворов со свинцовым анодом на катоде получают компактную медь (катоды извлекают раз в неделю), а на аноде – серную кислоту, по суммарной реакции



Таким образом, регенерируется израсходованная при травлении серная кислота, а концентрация меди поддерживается на некотором среднем уровне. Электролизер для этого процесса эксплуатировался одно время на заводе ОЦМ, г. Киров. При этом травильный раствор циркулировал в системе «машина струйного травления – электролизер». К сожалению, размеры и токовая нагрузка на электролизер позволяли извлечь (в единицу времени) лишь около четверти стравливаемой меди, поэтому метод оказался недостаточно эффективным.

При производстве печатных плат в травильных растворах быстро накапливается медь, что вызывает необходимость частой их смены. Для большинства растворов разработаны технологии и оборудование электрохимической регенерации [31, 32]. Например, при электролизе медноаммонийных травильных растворов на титановом катоде при плотностях тока около 10 A/dm^2 выделяется медь с выходом по току 60–65 % по реакции:



На графитовом аноде в основном выделяется хлор, который взаимодействует с аммиаком:



Катодная медь не сцеплена с титановой основой, что позволяет периодически (раз в несколько часов) удалять ее. Осадки меди следует немедленно промыть в слабом растворе аммиака и лишь потом водой (во избежание образования на меди трудноудаляемого налета нерастворимых солей). Вследствие окисления и термической десорбции аммиака при электрохимической регенерации требуется вводить при электролизе аммиак.

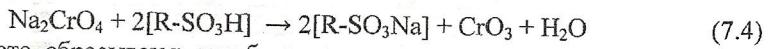
Сорбция. Метод обработки электролита активным углем используется для удаления из раствора разнообразных органических загрязнений (продуктов катодного восстановления и анодного окисления ПАВ, примесей, попадающих в ванну из анодных чехлов, загрязнений, переносимых из других ванн и т.д.).

Особенно широко этот способ используется для очистки электролитов никелирования и сернокислого меднения.

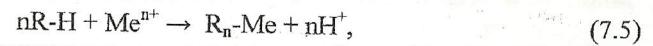
Фильтрация. Как самостоятельный, этот метод используется при эксплуатации ванн гальванического и химического меднения в производстве печатных плат и ванн никелирования для очистки растворов от осадков закиси меди и анодных шламов. Фильтрацию проводят непрерывно либо периодически.

Фильтрация завершает также процесс химической регенерации. При сорбции же фильтрация самостоятельного значения не имеет, поскольку сорбенты не предназначены для очистки от нерастворимых примесей (взвесей).

Ионный обмен. С помощью сильнокислотных катионитов в Н-форме этим методом принципиально возможно избавиться от вредных примесей Cu^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , накапливающихся в ванне хромирования. Поскольку смолы разрушаются в контакте с сильным окислителем (CrO_3), метод можно использовать только для регенерации разбавленных электролитов с концентрацией CrO_3 до 100 г/л. Поэтому часть раствора хромирования смешивается с промывной водой из ванны улавливания, после чего смесь подвергают последовательному катионированию на смоле КУ-2-8 и анионированию на смолах типа АВ. Анионит сорбирует хромат-ионы и регенерируется раствором NaOH ; получают элюат в виде хромата натрия. Он подвергается катионированию для удаления ионов натрия:



Весьма часто сбрасывают отработанные растворы хроматирования (в техпроцессах цинкования и кадмирования) из-за накопления ионов Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} . Их можно регенерировать, фильтруя через слой сильнокислотного катионита КУ-23:



при этом высвобождающиеся ионы водорода способствуют поддержанию кислотности раствора хроматирования.

Вымораживание (кристаллизация солей). Метод основан на существенном понижении растворимости сульфатов при охлаждении сернокислотных растворов или при увеличении концентрации серной кислоты. На металлургических заводах он широко используется для регенерации растворов H_2SO_4 , используемых для травления горячекатаной стали, и попутного производства железного купороса. В гальванических цехах метод может быть использован для регенерации сернокислотных растворов травления и активации стали, меди и растворов анодирования алюминиевых сплавов (кристаллизуются сульфаты железа, меди, алюминия).

Электродиализ. В литературе [1, 15] указывается на возможность использования метода для очистки:

- растворов травления стали от ионов железа (с получением серной кислоты и в отдельных случаях – товарного железного порошка);
- азотнокислых растворов травления меди от ионов меди;

- электролитов хромирования от катионов хрома, железа, цинка, меди.

Ультрафильтрация. Будучи дешевыми отходами, отработанные щелочные растворы обезжикивания часто сбрасываются. Однако содержащиеся в отработанных растворах эмульгированные, неэмульгированные и омыленные жиры и масла отрицательно влияют на работу ОС: замедляется процесс отстаивания гидроксидов в отстойниках, отправляются ионообменные смолы и мембранны, пассивируются электроды в электрохимических установках очистки. Ультрафильтрационный метод позволяет очищать обезжикивающие растворы до остаточной концентрации масел не более 2 мг/л; получаемый при этом маслоконцентрат, содержащий 70-95 % масла, может быть утилизирован. Схема мембранный очистки изображена на рис. 7.1.

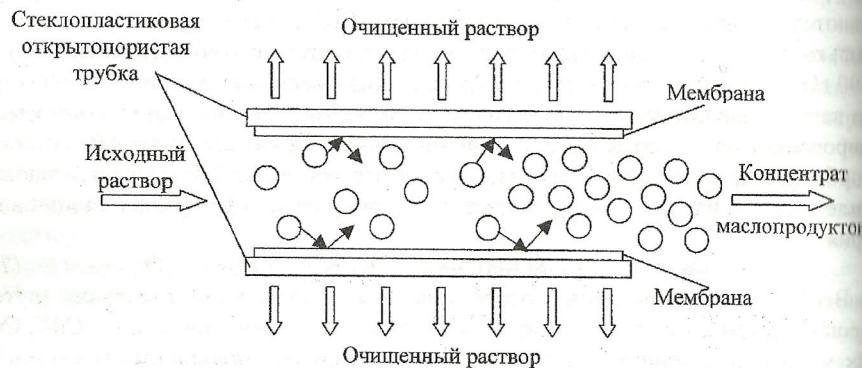


Рис. 7.1. Схема мембранный очистки обезжикивающих растворов

Для регенерации рекомендуется использовать, в частности, трубчатые ультрафильтры типа БТУ 0,5/2,0, выпускаемые казанским ПО «Гасма». Они представляют собой конструкцию из параллельно расположенных открытопористых стеклопластиковых трубок, концы которых герметизированы эпоксидным компаундом в виде обойм цилиндрической формы. На внутренней части трубок и торцах обойм находится мембрана из фторопласта марки Ф-1 с удельной производительностью по фильтрату 50 л/(м²·ч). Мембранны работают под давлением 0,5 МПа при рабочей температуре 50 °C в диапазоне pH 1-13.

Электрофлотация. Этот метод (электролиз с нерастворимым анодом) также позволяет очищать обезжикивающие растворы от деэмульгированных и сколесцированных маслопродуктов; остаточная концентрация их не более 0,5 мг/л. Получаемый из флотошлама маслоконцентрат может быть утилизирован.

Известны также совмещенные ультрафильтрационно-электрофлотационные установки для регенерации отработанных растворов обезжикивания [15].

8. ПЕРЕРАБОТКА КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ЖИДКИХ ОТХОДОВ

В производственных условиях нередки ситуации, когда залповые сбросы отработанных растворов неизбежны, поскольку их регенерация для восстановления работоспособности либо технически невозможна, либо экономически неоправданна. В этих случаях возможны различные методы утилизации отработанных растворов. Ее осуществление дает как экологический, так и экономический эффект. Существуют следующие основные варианты переработки:

- **рекуперация** – использование отработанного раствора на том же производстве для других технологических нужд;
- переработка отработанного раствора на другие продукты (малорастворимые соединения, металлы и др.).

Вопросы рекуперации довольно подробно освещены в [1]. Ниже кратко изложены материалы из [1] и известные автору результаты других исследований.

Отработанные электролиты хромирования имеют высокую концентрацию хромового ангидрида (125-250 г/л) и загрязнены железом, медью, хромом (III) в количествах около 5-15 г/л. Путем разбавления эти растворы можно использовать для приготовления менее концентрированных по CrO₃ растворов хроматирования цинковых и кадмевых покрытий, пассивирования меди, удаления недоброкачественных покрытий, снятия травильного шлама.

Если из отработанных растворов хромирования предварительно удалить основную часть хрома (III), их можно использовать для приготовления растворов пассивирования цинковых сплавов и коррозионно-стойких сталей. Ионы Cr³⁺ можно окислить до Cr (VI) электролизом при соотношении площади анодов к площади катодов от 3:1 до 5:1, анодной плотности тока 1-4 А/дм² и катодной плотности тока 8-10 А/дм².

В некоторых случаях из отработанных электролитов хромирования надо предварительно удалить сульфат-ионы. Осаждение сульфатов проводят с помощью порошка углекислого бария. После отстаивания сульфата бария и декантации раствор можно использовать для приготовления растворов химического оксидирования, анодного оксидирования, эмальзирования и пассивирования алюминия и некоторых других растворов.

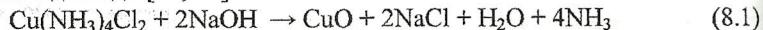
В [1] также указывается на возможность утилизации в гальваническом производстве следующих растворов:

- отработанных хромовокислых электролитов анодирования и эмальзирования алюминия;
- некоторых отработанных растворов, содержащих CrO₃ (с предварительным удалением катионов загрязнений);
- отработанного раствора химического оксидирования стали;
- отработанного щелочного раствора удаления пленок магния;
- отработанного раствора травления алюминия.

Многие отработанные медьсодержащие растворы могут быть переработаны методом цементации на медный порошок. К таким растворам прежде всего относятся сернокислотные растворы для травления меди и ее сплавов. Цементацию проводят на железном активном порошке в установках со взвешенным слоем. Успешный опыт эксплуатации таких установок накоплен в г. Кирове в АО «Куприт».

В производствах печатных плат образуются большие количества медьсодержащих отработанных травильных растворов (OTP), а также илообразного шлама, в основном содержащего соединения меди. Наиболее широко используют медно-аммонийные растворы. Их переработка может быть проведена:

- путем электрохимической регенерации (см. раздел 7);
- цементацией после предварительного подкисления OTP до pH около 3;
- обработкой OTP едким натром (до pH 12,5-13) при 75-80 °C с поглощением выделяющегося аммиака и получением в качестве товарного продукта оксида меди [31, 32]:



- химической переработкой в гидроксохлорид меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ для использования в качестве средства борьбы с вредителями растений [33];
- химической или термической переработкой в гидроксохлорид меди с целью использования последнего в качестве активного вещества катодов водоактивируемых источников тока [34].

В гальванических цехах в больших масштабах сбрасывают на ОС отработанные растворы химического никелирования. Принципиально возможна их переработка:

- ионным обменом с целью освобождения от ионов фосфита и использования никельсодержащего элюата для приготовления нового раствора;
- электролизом с целью получения металлического никеля;
- термическим разложением с получением порошка Ni-P сплава;
- обработкой щелочным реагентом с целью получения никельсодержащего концентрата [35]; концентрат может быть переработан на сульфат никеля и утилизирован в гальваническом производстве либо служить сырьем для получения пигментов для лакокрасочной промышленности.

Аналогичные решения (за исключением термического разложения) могут быть применены и к растворам ванн улавливания после гальванического никелирования (эти растворы также могут рассматриваться как концентрированные жидкие отходы).

Разрабатывается самостоятельное направление утилизации отработанных растворов гальванотехники, которое заключается в переработке их на пигменты [36]. Получены пигменты широкой цветовой гаммы (зеленый, желтый, красный и др.). В качестве сырья, в частности, использованы отработанные растворы хромирования и хроматирования.

Если рассматривать в качестве концентрированных жидких отходов не только растворы, но и ванны улавливания после нанесения покрытий, то можно выделить следующие направления их рекуперации либо утилизации:

- долив в ванну покрытия для компенсации потерь на испарение воды;
- электродиализ с возвратом концентрата в ванну покрытия;
- извлечение ТМ ионным обменом с последующей утилизацией элюата;
- электролиз на ОПЭ с последующим растворением осажденного металла как анода в ванне покрытия;
- обратноосмотическое концентрирование промывной воды с возвратом в ванну покрытия;
- реагентная переработка (на ВАЗе [37] она позволила сэкономить в технологическом процессе никелирования 40 т сульфата никеля в год); схема переработки изображена на рис. 8.1.

Обращает на себя внимание тот факт, что даже на таком предприятии, как ВАЗ, широко использующем современные технологии, решили использовать наименее капризную технологию реагентной переработки.

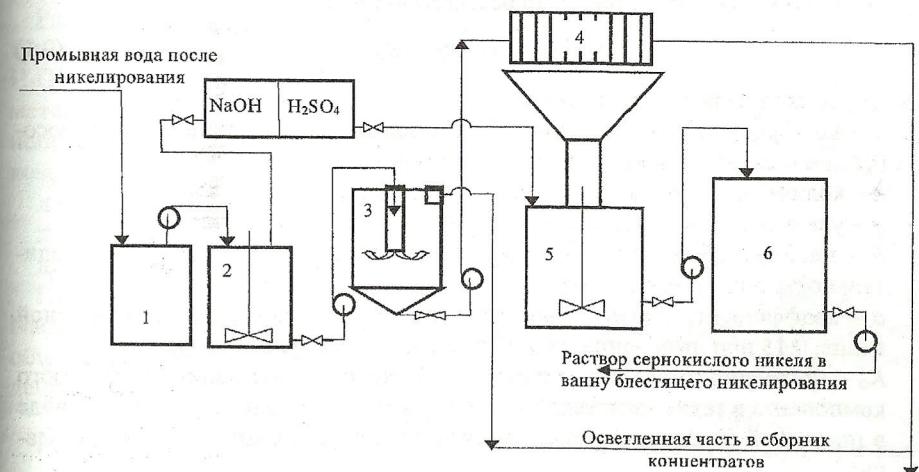


Рис. 8.1. Схема регенерации никеля из промывной воды [37]:
1 – приемный резервуар, 2 – реактор для осаждения, 3 – отстойник, 4 – фильтр-пресс,
5 – реактор для растворения, 6 – сборник регенерированного раствора

9. РАЦИОНАЛЬНОЕ ВОДОИСПОЛЬЗОВАНИЕ

Вода в гальваническом производстве используется на хозяйствственно-бытовые, противопожарные и технологические нужды. Технологические нужды включают в себя: приготовление технологических растворов, промывку деталей, охлаждение оборудования (выпрямители) и растворов (ванны анодирования, хромирования), прочие нужды (промывку фильтров, оборудования). До 90-95 % воды в гальваническом производстве используется на промывочные операции. Удельный расход воды на различных предприятиях колеблется в диапазоне от 0,2 до 2,3 м³ на 1 м² обрабатываемой поверхности [1] (согласно [4] - от 10 л до 4 м³). Общее водопотребление гальванического производства в СССР составляло около 3 млрд м³ в год [38]. Столь высокий расход воды приводит к превышению проектной мощности ОС и, соответственно, к низкой эффективности их работы.

Существуют научно обоснованные нормы расхода воды на промывку при различных схемах промывок, регламентированные в [39]. В общем виде расход воды на промывку определяется по базовой формуле

$$Q = k \cdot n \cdot q \cdot F \sqrt{\alpha \cdot K_0}, \quad (9.1)$$

где Q – расход воды на промывку, л/ч;

k – коэффициент, учитывающий способ промывки: 1,0 при объемном способе, 0,7 при поверхностном и 0,5 при комбинированном;

n – количество ступеней промывки с автономной подачей воды;

q – удельный вынос (унос) раствора поверхностью деталей, л/м²;

F – площадь обрабатываемой поверхности в единицу времени (производительность линии или ванны), м²/ч;

α – коэффициент, учитывающий наличие ванн улавливания: 0,4 при одной ванне, 0,15 при двух ваннах и 0,06 при трех ваннах улавливания;

K_0 – *критерий промывки*, равный отношению концентрации отмываемого компонента в технологической ванне к допустимой концентрации его в воде в последней (после конкретной технологической операции) ванне промывки;

N – *количество ступеней промывки*.

Значения q из [39] приведены в табл. 9.1.

Расчет расхода воды в л/ч целесообразно проводить в случае равномерной ритмичной работы гальванического цеха. Если цех работает эпизодически, правильное определять необходимый расход воды на единицу обрабатываемой поверхности, т.е. в л/м². В этом случае уравнение (9.1) преобразуется в (9.2):

$$Q_{yo} = k \cdot n \cdot q \cdot \sqrt{\alpha \cdot K_0}, \quad (9.2)$$

Таблица 9.1

Удельный вынос раствора из гальванических ванн

Вид обработки	Время выдержки над ванной, с, не менее	q, л/м ²
На подвесках	6	0,2
Насыпью:		
в колоколах и барабанах	15	0,4
в корзинах и сетках	15	0,5
На подвеске и насыпью в расплавах	не ограничено	0,7

В табл. 9.2 указаны предельно допустимые концентрации основного компонента в воде после промывки из [39] (не путать с ПДК для сброса в водоемы!).

Ниже приведены рекомендации к расчетам критерия промывки и примеры расчета.

Расчет общей щелочности. В растворах обезжиривания, помимо щелочного натрия, содержатся такие щелочные компоненты, как тринатрийфосфат ($Na_3PO_4 \cdot 12 H_2O$), кальцинированная сода (Na_2CO_3), жидкое стекло (Na_2SiO_3). В отраслевой методике бывшего Минавиапрома СССР для каждого из перечисленных компонентов указан соответствующий коэффициент пересчета на щелочного натрия. Эти коэффициенты пересчета равны:

для тринатрийфосфата 12-водного – 0,315;

для кальцинированной соды – 0,755;

для жидкого стекла – 0,656.

Предположим, что раствор обезжиривания имеет следующий состав (г/л): $NaOH$ – 30-40, $Na_3PO_4 \cdot 12 H_2O$ – 30-40, Na_2CO_3 – 30-40, Na_2SiO_3 – 3-5. Расчет общей щелочности ведем по максимальной концентрации компонентов. Приведенная концентрация щелочи будет равна:

$$C_{NaOH, \text{priv}} = 40 + 40 \cdot 0,315 + 40 \cdot 0,755 + 5 \cdot 0,656 = 86 \text{ г/л.}$$

Соответственно критерий промывки после обезжиривания в указанном растворе будет иметь значения:

$K_0 = 86 / 0,8 = 107,5$ (если последующая обработка проходит в щелочном растворе, например, в ванне электрохимического обезжиривания);

$K_0 = 86 / 0,1 = 860$ (если последующая обработка проходит в кислом или цианидном растворе, например, в ванне активации с серной кислотой);

$K_0 = 86 / 0,05 = 1720$ (если последующей обработкой является анодирование алюминия, например, в сернокислом электролите).

Определение концентрации кислот в пересчете на серную. Для пересчета концентрации кислот в серную необходимо выразить концентрации в г-экв/л и перемножить полученный результат на 49 г/г-экв (на массу одного грамма-

эквивалента серной кислоты). Для выражения концентрации кислоты в г-экв/л необходимо концентрацию кислоты C_k в г/л разделить на молекулярную массу кислоты M_k и перемножить на основность кислоты n_k (число атомов водорода).

Таблица 9.2

Предельно допустимые концентрации основного компонента в воде после промывки

Наименование компонента или иона электролита	Наименование операции, перед которой проводится промывка	Тип электролита, перед которым проводится промывка	Допустимая концентрация основного компонента в воде после операции промывки C_d , мг/л
Общая щелочность в пересчете на едкий натр		Щелочной	800
		Кислый или цианистый	100
	Алюминий и его сплавов	-	50
Красители (для окрашивания покрытий Аи.Окс)	Межоперационная промывка, сушка	-	5
Кислота в пересчете на серную		Кислый	100
		Щелочной	50
		Цианистый	10
	Наполнение и пропитка покрытий, сушка	-	10
СN общ., Sn ²⁺ , Sn (IV), Zn ²⁺ , Cr (VI), Pb ²⁺	Межоперационная промывка, сушка	-	10
		-	15
CNS ⁻ , Cd ²⁺			
Ионы меди	Никелирование		2
	Сушка		10
Ni ²⁺	Меднение		20
	Хромирование, сушка		10
Fe ²⁺	Сушка		30
Соли драгоценных металлов в пересчете на металлы	Сушка		1

Таким образом, приведенная концентрация кислоты будет равна:

$$C_{H_2SO_4, \text{прив}} = \frac{49n_k \cdot C_k}{M_k} \quad (9.3)$$

Если в растворе содержится несколько кислот, проводится суммирование приведенных концентраций. Рассмотрим пример расчета для раствора травления нержавеющей стали состава (г/л): H_2SO_4 – 90-110, HNO_3 – 80-100, HF – 18-22. Расчет ведем по максимальной концентрации компонентов. Приведенная концентрация в пересчете на серную кислоту будет равна:

$$C_{\text{прив}} = 110 + 49 \cdot 1 \cdot 100 / 63 + 49 \cdot 1 \cdot 22 / 20 = 241,7 \text{ г/л}$$

Значения коэффициентов пересчета для некоторых кислот приведены в табл. 9.3.

Таблица 9.3
Коэффициенты пересчета концентраций кислот в концентрацию серной кислоты

Кислота	Молекулярная масса	Коэффициент пересчета	Кислота	Молекулярная масса	Коэффициент пересчета
HCl	36,5	1,34	HBF ₄	91,8	0,53
HNO ₃	63	0,78	H ₂ SiF ₆	150,1	0,65
HF	20	2,45	H ₃ PO ₄	98	1,5

Определение наибольшего критерия промывки. В ряде случаев требуется предварительно рассчитать, для какого из компонентов раствора критерий промывки наибольший. Такая ситуация имеет место, например, при использовании электролитов цинката цинкования. В электролите 1 максимальные концентрации компонентов (г/л) равны: ZnO – 10 (в пересчете на Zn – 8,03), $NaOH$ – 100. Тогда критерий промывки для ионов цинка будет равен $8,03 / 0,01 = 803$, а для щелочи – $100 / 0,1 = 1000$. Следовательно, для электролита 1 расчеты расхода воды следует проводить с использованием критерия 1000. В электролите 2 максимальные концентрации компонентов (г/л) равны: ZnO – 12 (в пересчете на Zn – 9,64), $NaOH$ – 90. Критерий промывки для ионов цинка будет равен $9,64 / 0,01 = 964$, а для щелочи – $90 / 0,1 = 900$. Следовательно, для электролита 2 расчеты расхода воды следует проводить с использованием критерия 964.

Целью промывки является снижение концентрации раствора на поверхности обрабатываемых деталей, выносимых из технологических ванн, до допустимой величины, гарантирующей качество получаемого покрытия. Основным применяемым способом промывки является **объемный (погружной)** способ. При этом обрабатываемые детали вместе с технологическим спутником (подвеска, барабан, сетка, корзина) погружаются в заполненные промывной водой ванны. Растворы, вынесенные поверхностью деталей и технологических спутников из ванн химической или электрохимической обработки, разбавляются в промывочных ваннах до допустимой концентрации.

В промывочных ваннах может применяться **непроточная** вода (в так называемых ваннах **улавливания**) и **проточная** вода. Применение одной или нескольких ванн улавливания практикуется после ванн покрытия. Часть раствора

из ванны улавливания используется для долива рабочей ванны (для компенсации потерь рабочего раствора на испарение). Кроме того, применение ванн улавливания позволяет уменьшить расход проточной воды на промывку. При нанесении покрытий драгоценными металлами из ванн улавливания могут быть извлечены ценные компоненты.

Существует также **поверхностный** способ промывки. Он осуществляется потоком воды или воздуха с целью удаления и (или) замещения пленки раствора, покрывающей поверхность деталей. Если используется поток воды, поступающий под напором через форсунки, промывку называют также *струйной*. В чистом виде поверхностный способ применим только для деталей простой конфигурации (листы, проволока) с обязательной предварительной экспериментальной проверкой достигаемого качества промывки. Как правило, поверхностный способ применяется в сочетании с объемным. Тогда мы имеем **комбинированный** способ, который может осуществляться в нескольких вариантах: поверхностный – объемный; объемный – поверхностный; поверхностный – объемный – поверхностный. Применение комбинированного способа позволяет примерно в два раза уменьшить расход воды на промывку.

Применение лишь одной промывочной ванны после химической или электрохимической обработки деталей требует большого расхода проточной воды для обеспечения требуемого качества промывки. Более оптимальным является применение **двухступенчатой** и реже **трехступенчатой** промывки. В свою очередь, многоступенчатая промывка может быть **противоточной (каскадной)** и **прямоточной (параллельной)**.

При противоточной промывке вода проходит последовательно из ванны в ванну (т.е. все ступени каскада) навстречу движению деталей. При прямоточной промывке вода подается отдельно в каждую из ванн промывки. Противоточная промывка требует меньшего расхода воды, однако ее применение затруднительно, если требуется поддерживать различную температуру в различных ступенях промывки.

В большинстве случаев для промывки используется холодная вода. Применение горячей воды ($t > 60^\circ \text{C}$) необходимо после химического или электрохимического обезжиривания для качественной отмычки деталей от щелочных растворов. Если после обезжиривания следует активация, после промывки в горячей воде следует предусмотреть промывку в холодной воде для предотвращения растрескивания деталей. Промывка в горячей воде производится также непосредственно перед сушкой деталей (для подогрева деталей и последующего ускорения сушки). Однако в горячей воде нельзя промывать оцинкованные и кадмированные детали после их хроматирования (во избежание разрушения хроматной пленки). В этих случаях следует применять теплую воду с температурой $40 - 60^\circ \text{C}$. Теплая вода вместо горячей используется также при промывке деталей, обрабатываемых в винилластовых барабанах.

Анализ формул (9.1) и (9.2) позволяет определить следующие пути снижения расхода воды на промывку:

- увеличение числа ступеней промывки; основной эффект достигается при двухступенчатой промывке, а увеличение числа ступеней до 3-4 почти не дает снижения расхода воды, но позволяет сконцентрировать промывные воды и применить системы дозированного долива технологических ванн; подсчитано, что требуемое увеличение площадей для установки дополнительных ванн промывки перекрывается сокращением необходимых площадей для очистных сооружений;
- снижение удельного уноса растворов с обрабатываемыми деталями (достигается обеспечением гарантированного выстоя технологических спутников с деталями над ваннами);
- установка ванн улавливания; однако основная цель ванн улавливания – не сокращение расхода воды на промывку, а экономия химикатов и возврат их в техпроцесс;
- уменьшение критерия промывки за счет применения менее концентрированных растворов, например, малоцианистых растворов для нанесения покрытий;
- использование поверхностного или комбинированного способа промывки.

Комплекс вышеуказанных мероприятий позволяет, помимо сокращения расхода воды, уменьшить расход химикатов в технологическом процессе и снизить нагрузку на ОС (по объему поступающих СВ и по общей массе токсикантов).

Конкретные рекомендации по применению различных схем промывки и соответствующие им формулы для расчета расхода воды приведены в [1, 15, 40]. С учетом разработанной на кафедре ТЭП ВятГТУ методики расчета нормативов водопотребления [40] доцентом Мамаевым В.И. и аспирантом Домрачевым Р.А. создана программа расчета на ЭВМ, используемая на предприятиях г. Кирова.

В заключение данного раздела в качестве примера представлена разработанная Мамаевым В.И. и Лихачевым В.А. [41] схема промывки с регенерацией никеля из промывных вод (рис. 9.1). Схема представляет трехступенчатую противоточную промывку. Вода подается в последнюю ступень промывки (поз. 5), где производится отмыкация до ПДК (см. табл. 9.2). Часть воды из этой ступени, равная объему воды, испаряющейся из ванны покрытия (поз. 1), насосом-дозатором 4 подается на форсунки во вторую ступень промывки (поз. 3). Подача воды через форсунки производится в период подъема подвески. Из первой ступени промывки (поз. 2) вся промывная вода подается в ванны покрытия для компенсации унесенных химикатов и испарившейся воды. Предварительно эта вода проходит очистку от ПАВ в фильтре 10 с активным углем и селективную очистку от металлов – загрязнителей электролита никелирования в ванне 9. Избыток воды из последней ванны промывки с концентрацией, равной ПДК, че-

рез карман направляется на ОС. Схема реализована на заводе «Сельмаш» (г. Киров) и при правильной эксплуатации позволяет при малом расходе воды возвращать в ванну никелирования более 90 % химикатов. На кафедре ТЭП ВятГТУ разработаны чертежи насоса-дозатора, необходимого для обеспечения работы схемы.

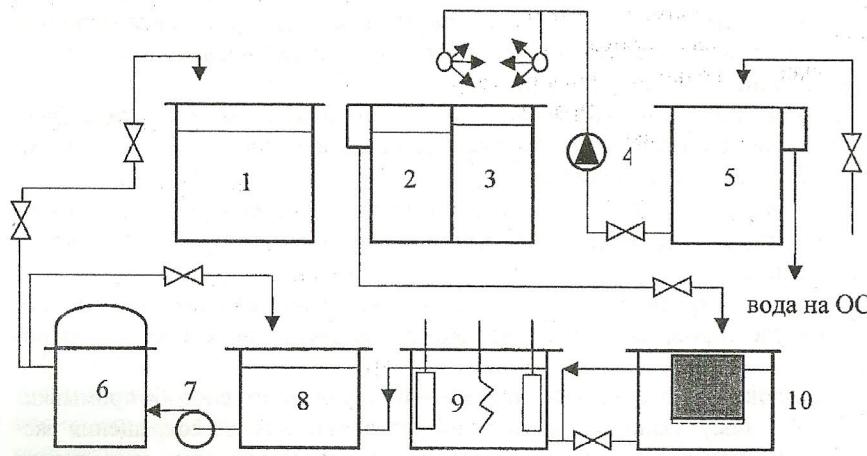


Рис. 9.1. Схема промывки с регенерацией никеля из промывных вод
 1 – ванна никелирования; 2 – первая ступень промывки; 3 – вторая ступень промывки;
 4 – насос-дозатор; 5 - последняя ступень промывки; 6 – фильтр; 7 – насос; 8 – сборный бак;
 9 – ванна селективной очистки; 10 – фильтр с активным углем

10. ПРОБЛЕМА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ШЛАМОВ И ПУТИ ЕЕ РЕШЕНИЯ

Шламы, образующиеся при реагентной очистке СВ предприятий машиностроения и металлообработки, содержат в своем составе:

- **твердую фазу** – труднорастворимые соединения железа, алюминия, других ТМ, гипс и другие вещества;
- **жидкую фазу** – раствор водорастворимых веществ из СВ (сульфат и хлорид натрия, другие соли, органические ПАВ и др.);
- некоторое количество жировых загрязнений, нефтепродуктов и т.п.

В твердой фазе шлама большинства машиностроительных заводов г. Кирова преобладают гидроксиды железа, в шламах завода ОЦМ и приборостроительного завода – соединения меди.

В соответствии с классификацией осадков, образующихся при нейтрализации СВ [10], шламы реагентной очистки стоков ГХП относятся к преимущественно **минеральным, токсичным и стабильным осадкам**. Их влажность составляет

63,1 - 89,8 % после нейтрализации известью травильных растворов [10] и 95 - 99,5 % после нейтрализации СВ гальванических цехов [1].

Можно показать, что **объем, занимаемый шламами, очень сильно зависит от их влажности**. Если известен химический состав твердой фазы шлама (в виде конкретных химических соединений!), общий объем безводной твердой фазы $V_{T\Phi}$ будет равен

$$V_{T\Phi} = m_{T\Phi} \sum \frac{p_i}{\gamma_i}, \quad (10.1)$$

где $m_{T\Phi}$ – общая масса твердой фазы;
 p_i – массовая доля i -го компонента твердой фазы;
 γ_i – плотность i -го компонента.

Влажность шлама ω (доли ед.) равна

$$\omega = \frac{m_{H_2O}}{m_{H_2O} + m_{T\Phi}}, \quad (10.2)$$

где m_{H_2O} – масса воды, содержащейся в шламе.

Отсюда

$$m_{H_2O} = m_{T\Phi} \frac{\omega}{1-\omega} \quad (10.3)$$

Учтя, что объем шлама есть сумма объемов твердой фазы и воды, запишем, с учетом (10.1,10.3):

$$V_{шл} = V_{T\Phi} + V_{H_2O} = m_{T\Phi} \left[\sum \frac{p_i}{\gamma_i} + \frac{\omega}{\gamma_{H_2O}(1-\omega)} \right] \quad (10.4)$$

Формула (10.4) позволяет при известных влажности и объемах шламов оценить массу твердой фазы.

В табл. 10.1 приведены расчеты для двух случаев:

- твердая фаза шлама представляет (для упрощения) чистый $Fe(OH)_2$ ($\gamma = 3,4$) – случай, близкий к шламам ряда МСЗ г. Кирова;
- твердая фаза – смесь 16,5 % $Cu(OH)_2$ ($\gamma = 4$) и 83,5 % $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ($\gamma = 2,25$) – случай, близкий к шламам завода ОЦМ.

Величина $m_{T\Phi}$ принята равной 1 т.

Из результатов расчета следует, что снижение влажности шлама с 95-97 % до 50 % приводит к уменьшению его объема в 15-25 раз. Дальнейшее снижение влажности до 10 % требует больших энергетических затрат и приводит к дополнительному снижению объема шлама лишь в 3,25 раза.

Таким образом, обезвоживание шламов до примерно 50 %-й влажности позволяет резко сократить объемы емкостей для складирования и транспортировки шламов с целью их последующей ликвидации или утилизации.

Таблица 10.1

Расчетные значения объема шлама (м^3) в зависимости от влажности

ω , доли ед.	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	0,95	0,97	0,99
Шлам								
Fe(OH) ₂	0,40	0,72	1,3	2,6	9,3	19,3	32,6	99,3
Cu(OH) ₂	0,52	0,84	1,4	2,7	9,4	19,4	32,7	99,4
CaSO ₄								

Это важно в связи с тем, что с 1985 г. сброс гидроксидных осадков СВ гальванических производств на городские свалки в республиках бывшего СССР был законодательно запрещен [42]. Впредь до изыскания рациональных способов утилизации указанных осадков их разрешается подвергать долговременному хранению ("захоронению") лишь на специальных полигонах, исключающих опасность выноса ТМ в окружающую среду кислыми природными водами.

Обезвоживанию осадков способствует наличие в шламах соединений железа, алюминия, хрома, являющихся эффективными коагулянтами. Затрудняет обезвоживание наличие в СВ жиров, масел, нефти.

На предприятиях машиностроения и металлургии, в том числе и в г. Кирове, широко и успешно применяют для обезвоживания шламов **барабанные вакуум-фильтры и фильтр-прессы**, что позволяет снизить влажность шлама до 50 - 60 %.

Барабанный вакуум-фильтр - аппарат непрерывного действия, работающий под вакуумом (рис. 10.1). Он имеет горизонтальный цилиндрический перфорированный барабан 1, покрытый снаружи фильтровальной тканью. Барабан вращается вокруг своей оси и на 0,3-0,4 своей поверхности погружен в шламовую суспензию, находящуюся в резервуаре 4. Поверхность фильтрования барабана разделена на ряд прямоугольных ячеек, изолированных одна от другой. Ячейки при движении по окружности присоединяются в определенной последовательности к источникам вакуума и сжатого воздуха. Каждая ячейка проходит последовательно зоны фильтрования, первого обезвоживания, промывки, второго обезвоживания, удаления осадка и регенерации ткани.

В зонах фильтрования, первого и второго обезвоживания и промывки ячейки сообщаются с источником вакуума, а в зонах удаления осадка и регенерации - с источником сжатого воздуха. Под его действием осадок разрыхляется и отделяется от ткани, после чего скользит по поверхности ножа 12 и поступает на дальнейшую обработку.

На рис. 10.2 изображена схема действия автоматизированного фильтр-пресса с горизонтальными камерами.

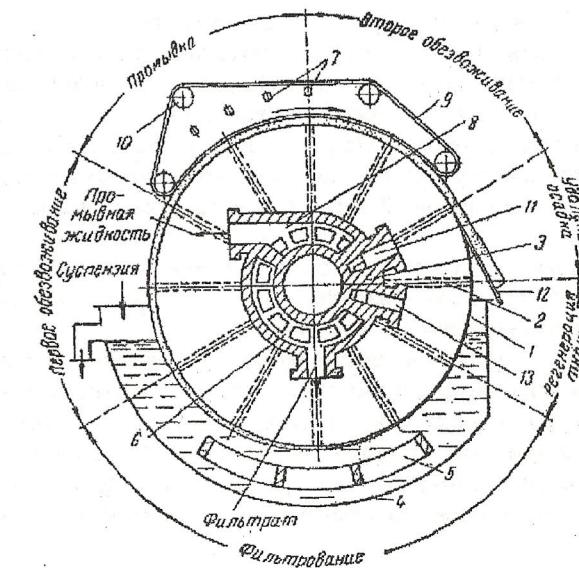


Рис. 10.1. Схема действия барабанного вакуум-фильтра с наружной поверхностью фильтрования [44]: 1 - барабан, 2 - соединительная трубка, 3 - распределительное устройство, 4 - резервуар для суспензии, 5 - качающаяся мешалка, 6, 8 - полости распределительного устройства, сообщающиеся с источником вакуума, 7 - разбрзгивающее устройство, 9 - бесконечная лента, 10 - направляющий ролик, 11, 13 - полости распределительного устройства, сообщающиеся с источником сжатого воздуха, 12 - нож для съема осадка

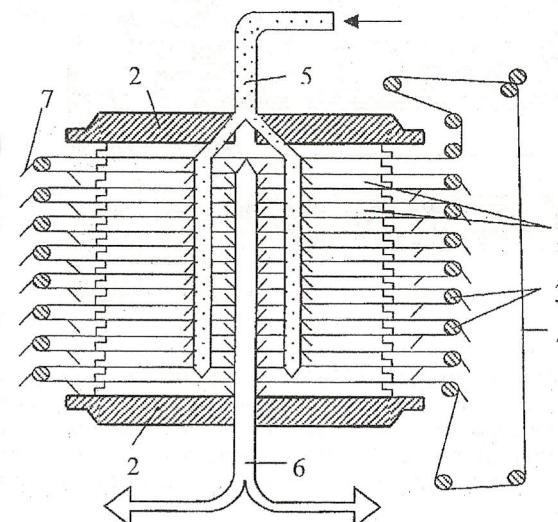


Рис. 10.2. Схема действия автоматизированного фильтр-пресса с горизонтальными камерами [44]: 1 - фильтровальные плиты, 2 - опорные плиты, 3 - направляющие ролики, 4 - фильтровальная ткань, 5, 6 - коллекторы, 7 - вожки

Фильтр-пресс состоит из горизонтально расположенных одна над другой фильтровальных плит 1. Эти плиты находятся между двумя крайними опорными плитами 2. Между плитами 1 при помощи направляющих роликов 3 протянута фильтровальная ткань 4, имеющая вид бесконечной ленты и поддерживаемая в натянутом состоянии. На рис. условно обозначены коллекторы 5 и 6 для подачи суспензии, промывной воды и сжатого воздуха и для отвода фильтратов, отработавшей промывной жидкости и воздуха при атмосферном давлении.

Цикл работы фильтра состоит из операций сжатия плит, фильтрования, промывки осадка, его продувки, раздвигания плит и разгрузки осадка с одновременным перемещением ткани и ее промывкой.

Фильтровальные плиты показаны в разрезе на рис. 10.3. Верхняя часть 1 каждой плиты покрыта перфорированным листом 2, под которым находится пространство для приема фильтрата 3. Нижняя часть, выполненная в виде рамы 4, образует при сжатии плит камеру 5 для суспензии и осадка. Между верхней и нижней частями фильтровальных плит расположены эластичные водонепроницаемые диафрагмы 6. Фильтровальная ткань 7 размещается на перфорированном листе 2.

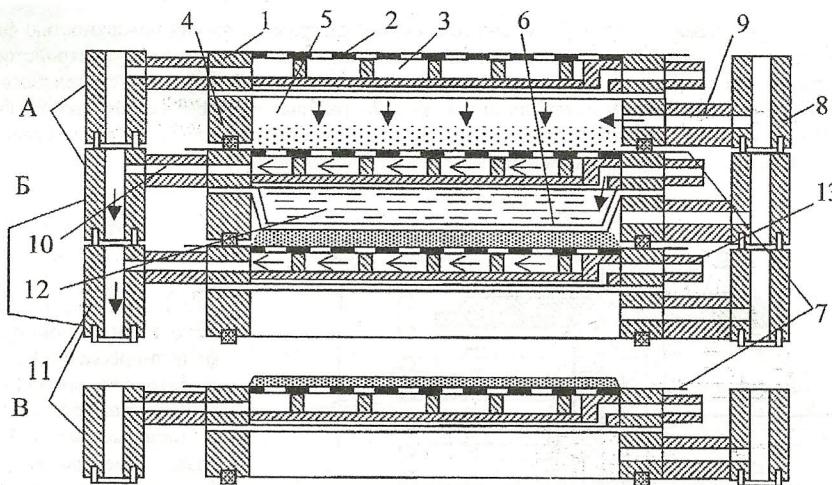


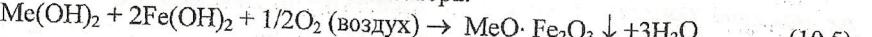
Рис. 10.3. Автоматизированный фильтр-пресс ФПАКМ [44]: 1 - верхняя часть плиты, 2 - перфорированный лист, 3 - пространство для приема фильтрата, 4 - нижняя часть плиты в виде рамы, 5 - камера для суспензии и осадка, 6 - эластичная водонепроницаемая диафрагма, 7 - фильтровальная ткань, 8 - коллектор для подачи суспензии, промывной жидкости и сжатого воздуха, 9, 10, 13 - каналы, 11 - коллектор для отвода фильтрата, промывной жидкости и воздуха, 12 - пространство для воды.

В периоды фильтрования, промывки осадка и его продувки в камеры 5 поступают из коллектора 8 по каналам 9 последовательно сусpenзия, свежая промывная жидкость и сжатый воздух (положение А). При этом фильтрат, отработавшая промывная жидкость и воздух при атмосферном давлении отводятся из фильтра по каналам 10 в коллектор 11. Затем осадок отжимается диафрагмой 6, для чего в пространство 12 по каналам 13 подается вода под давлением (положение Б). После отжатия осадка плиты раздвигаются, образуя щели, через которые осадок удаляется из фильтра (положение В).

Какова же судьба шлама после обезвоживания? Она зависит как от состава шлама, так и от возможностей его переработки на местах. Состав же шлама зависит от применяемых процессов в ГХП и от технологии нейтрализации жидких отходов. На предприятиях, имеющих процесс кадмирования, образуются весьма токсичные шламы, утилизация которого в настоящее время не отработана. Поэтому такие заводы практикуют захоронение обезвоженного шлама на своей территории ("Авитек", г. Киров). При использовании на ОС методов электро- и гальванокоагуляции образуется шлам с высоким содержанием железа, который может потребить промышленность стройматериалов.

Можно обозначить следующие основные направления утилизации гальванических шламов:

- использование в качестве сырья при производстве керамзита, черепицы, керамической плитки (шламы термообрабатываются, что снижает растворимость входящих в их состав соединений, и добавляются в глиномассу в количестве 3-5 %); процесс реализован в Литве на Палемонасском керамическом заводе и на Украине на Ирпенском комбинате стройматериалов;
- утилизация при производстве стеклоизделий (стеклоблоков, светотехнического стекла и др.) и глазурей; ТМ при этом переводятся в нерастворимые силикаты;
- использование ферритных шламов в качестве катализаторов в химической промышленности;
- химическая стабилизация гальваношламов [43]; она заключается в превращении суспензионной смеси гидроксидов ТМ в смесь ферритов тех же металлов при 70-90 °C в присутствии катализатора:



исходя из химической инертности ферритов, их целесообразно подвергать долговременному складированию в выработанных карьерах;

- использование шламов, богатых цветными металлами, в качестве сырья для металлургии.

11. ГАЛЬВАНОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА И ЗАЩИТА АТМОСФЕРЫ [45]

Работа гальванических цехов способствует загрязнению не только водоемов, но и атмосферы. Но если на машиностроительном заводе основным поставщиком токсикантов в водоемы являются ГХП, то в загрязнение атмосферы вносят свой «вклад» почти все цеха и участки завода: литейные, кузнечно-прессовые, термические, сварочные, окрасочные, гальванические, механические, а также энергетические установки (котельные).

Можно выделить следующие основные загрязнения атмосферы:

- **пыль** (в зависимости от источника загрязнения основными компонентами пыли могут быть металлы, оксиды металлов, пластмассы, дерево, сажа, зола, абразивные материалы);
- **газообразные оксиды** – CO, CO₂, SO₂, оксиды азота NO_x (в основном NO₂);
- **пары летучих кислот** (HCl, HF, HCN, H₂S);
- **пары масел, органических растворителей;**
- **аэрозоли кислот, щелочей, масел, эмульсий.**

Многие из вышеперечисленных загрязнений обязаны своим происхождением работе ГХП, а некоторые (пары летучих кислот, аэрозоли кислот и щелочей) почти исключительно образуются в ГХП. В табл. 11.1 приведены значения ПДК в атмосфере ряда вредных веществ, используемых в гальванотехнике.

Из данных табл. 11.1 следует, что необходимо решать две самостоятельные задачи:

- 1) обеспечение необходимых требований охраны труда в рабочей зоне производственных помещений путем снижения концентрации токсикантов в ней до соответствующих значений ПДК;
- 2) обеспечение чистоты воздуха вблизи промышленных предприятий, использующих токсиканты, загрязняющие атмосферу.

Первая задача решается прежде всего созданием эффективных *систем вентиляции*. Она предназначена для удаления вредных выделений в местах их образования (*местная вентиляция*) или из всего объема помещения (*общеобменная вентиляция*) и для подачи в помещение чистого воздуха.

ГОСТ 12.3.008-75 содержит перечень технологических процессов гальванотехники, при которых обязательно устройство вентиляции и местных отсосов. Это большинство видов механической подготовки перед покрытием (шлифование, полирование, гидропескоструйная и дробеструйная обработка, галтовка, вибрационная обработка), различные виды химической и электрохимической подготовки поверхности (обезжиривание, активация, травление, полирование), ультразвуковое удаление загрязнений, нанесение различных видов покрытий (электрохимических, химических, анодизационных, фосфатных, оксид-

ных, хроматных и др.), наполнение покрытий в растворе красителя, оплавление покрытия, приготовление растворов кислот и щелочей.

Таблица 11.1
Предельно допустимые концентрации вредных веществ в атмосфере [45]

Вещество	Агрегатное состояние	ПДК, мг/м ³		
		в рабочей зоне производственных предприятий	максимально разовая	среднесуточная
Азотная кислота	п	5	0,4	0,15
Серная кислота	а	1	0,3	0,1
NO ₂	п	2	0,085	0,04
SO ₂	п	10	0,5	0,05
SO ₃	а	1	0,5	0,05
H ₂ S	п	10	0,008	0,008
HCl	п	5	0,2	0,2
HF	п	0,05	0,02	0,005
HCN	п	0,3	-	0,01
Озон	п	0,1	-	0,03
KOH	а	2	-	-
NaOH	а	0,5	-	-
CdO	а	0,1	-	-
Растворимые со- ли никеля (в пе- ресчете на Ni)	а	0,005	-	0,0002
Cr ₂ O ₃	а	1	-	-
CrO ₃	а	0,01	0,0015	0,0015
ZnO	а	0,5	-	0,05
Пыль нетоксич- ная	твердое	10	0,5	0,15
Трихлорэтилен	п	10	4	1

Условные обозначения: п – пары или газы; а – аэрозоли.

При организации вентиляции запрещено объединять в общую систему отсосы от ванн, выделяющих цианистые и кислотные соединения, так как при взаимодействии этих веществ образуется цианистый водород. Для обеспечения противопожарной безопасности организуется самостоятельная система вытяжной вентиляции от оборудования процессов обезжиривания, выделяющего пары органических растворителей. При объединении такой вентиляции, напри-

мер, с вентиляцией от ванн хромирования могут образоваться воспламеняющиеся смеси.

Нельзя объединять в общую вытяжную систему отсосы от шлифовальных и полировальных кругов. Известен случай возгорания в вытяжном воздуховоде и последующего пожара после замены полировального круга с пастой ГОИ на шлифовальный круг: от возникших при шлифовании искр воспламенилась хлопчатобумажная пыль с пылевидными остатками пасты, накопившаяся в воздуховоде.

При расчете вытяжной системы от гальванической линии для определения производительности вентилятора рассчитывается количество воздуха, которое необходимо отсасывать от всех ванн. При использовании *неактивированных отсосов* со щелью всасывания в горизонтальной или вертикальной плоскости количество воздуха ($\text{м}^3/\text{ч}$), отсасываемое от одной ванны, рассчитывают по формуле:

$$V = V_0 \cdot K_{\text{tem}} \cdot K_{\text{tox}} \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4, \quad (11.1)$$

где V_0 – объем, зависящий от габаритов ванны;

K_{tem} – температурный коэффициент;

K_{tox} – коэффициент токсичности;

K_1, K_2, K_3, K_4 – дополнительные коэффициенты.

Величину V_0 рассчитывают по формуле:

$$V_0 = 1400 \left(0,53 \frac{w \cdot l}{w + l} + h \right)^{0,33} \cdot w \cdot l, \quad (11.2)$$

где l – длина ванны, м;

w – расчетная ширина ванны (расстояние между кромками отсосов), м;

h – расстояние от зеркала электролита до середины щели всасывания бортового отсоса (обычно от 0,1 до 0,3 м).

Для многих типовых размеров ванн значения V_0 приведены в [15, с.296].

Температурный коэффициент учитывает разность температур раствора t_p и воздуха t_e в цехе и рассчитывается по формуле:

$$K_{\text{tem}} = 1 + 0,0157 (t_p - t_e) \quad (11.3)$$

При расчетах следует помнить, что ванны активации, улавливания и хроматирования не нагреваются и имеют цеховую температуру ($K_{\text{tem}} = 1$).

Коэффициент токсичности зависит от группы ванн. Примеры принадлежности ванн к той или иной группе: 1 ($K_{\text{tox}} = 2$) – хромирование; 2 ($K_{\text{tox}} = 1,6$) – воронение, электрохимическое обезжиривание, покрытия в цианидных электролитах, анодирование в серной кислоте, никелирование; 3 ($K_{\text{tox}} = 1,25$) – фосфатирование, травление в растворах HCl с концентрацией более 200 г/л; 4 ($K_{\text{tox}} = 1$) – химическое обезжиривание; 5 ($K_{\text{tox}} = 0,5$) – промывка в горячей

воде, хроматирование, гальванические покрытия в сульфатных электролитах (кроме никелирования), активация в серной кислоте, обработка в холодных растворах HCl (менее 200 г/л). Более подробный список приведен в [15, с. 287].

При воздушном перемешивании значение K_{tox} увеличивается на 0,5.

Коэффициент K_1 учитывает вид бортового отсоса. При одностороннем отсосе (когда ширина ванны 600 мм или менее) $K_1 = 1,8$; при двустороннем отсосе (когда ширина ванны более 600 мм) $K_1 = 1$.

Коэффициент $K_2 = 1,2$ при наличии воздушного перемешивания (например, в ваннах никелирования). В остальных случаях $K_2 = 1$.

Коэффициент $K_3 = 0,75$, если зеркало раствора укрыто плавающими телами (например, поплавками из пенополистирола или полиэтилена при хромировании). В остальных случаях $K_3 = 1$.

Коэффициент $K_4 = 0,5$, если зеркало раствора укрыто пенным слоем. Обычно $K_4 = 1$.

Для ванн никелирования, хромирования, покрытий в цианидных электролитах более эффективны бортовые отсосы с *передувкой (активируемые бортовые отсосы)*, с щелью всасывания в горизонтальной плоскости. Количество воздуха, которое необходимо удалять через них, рассчитывают по формуле:

$$V_{\text{nep}} = V_{0,\text{nep}} \cdot K_{\text{mem,nep}} \cdot K_{\text{nep}}, \quad (11.4)$$

где

$$V_{0,\text{nep}} = 1200 w^{1,5} \cdot l \quad (11.5)$$

$$K_{\text{mem,nep}} = 1 + 0,003 (t_p - t_e) \quad (11.6)$$

Значение $K_{\text{nep}} = 1$ для одностороннего бортового отсоса и 0,7 для двустороннего.

Необходимое количество воздуха для передувки (подается отдельным вентилятором):

$$V_n = 60 w \cdot l \cdot K_{\text{mem,nep}} \quad (11.7)$$

Методика расчета вытяжной вентиляции от других участков гальванического цеха изложена в [45].

Уменьшить выделение вредных веществ в гальванических цехах или воздействие этих выделений на работающих позволяет целый ряд *технологических мероприятий*. К таким мероприятиям относятся:

- применение безвредных или менее вредных технологических процессов;
- замена вредных растворов и электролитов менее вредными;
- герметизация отдельных видов оборудования;
- применение укрытий, крышек, козырьков;
- укрытие поверхности растворов поплавками или пеной;

- механизация и автоматизация производственных операций и процессов;
- работа при наименьших допустимых значениях плотностей тока и температур растворов;
- автоматическое регулирование технологических режимов;
- централизованное приготовление токсичных растворов с подачей их в ваннам по трубопроводам.

Приведем некоторые примеры реализации таких мероприятий.

Разработка технологических процессов получения блестящих гальванических покрытий непосредственно в ванне позволила не только уменьшить трудоемкость процесса, но и снизить количество токсичных пылевых загрязнений (за счет ликвидации операции заключительного полирования).

Укрытие раствора пластмассовыми поплавками (в виде шариков или двояковыпуклых линз, обычно диаметром 25 – 30 мм) позволяет уменьшить расход отсасываемого воздуха на 10 – 25 % и расход химикатов на 15 %. Это решение применяется для электролитов хромирования, а также для солянокислых и сернокислых растворов травления, если последние эксплуатируются при высокой температуре.

При сернокислотном и солянокислотном травлении сталей, щелочном травлении алюминиевых сплавов, анодировании алюминия, хромировании рекомендуется применение **пеноиздатного слоя**. Он создается благодаря введению в состав растворов различных ПАВ (хромин, хромоксан при хромировании, некоторые ингибиторы кислотной коррозии при травлении и др.). В сернокислотных ваннах уменьшается выделение сернистого ангидрида в атмосферу в 5 раз, паров серной кислоты в 3 – 4 раза; при толстослойном хромировании выделение хромового ангидрида снижается в сотни раз. Однако при выборе ПАВ необходимо учитывать их влияние на канализационные стоки. Например, эффективные пенообразователи ОП-10, ОП-7, сульфанол НП-1, алкилсульфонат являются биологически жесткими ПАВ и трудно обезвреживаются при биологической очистке.

Применение пенообразователей в электрохимических процессах требует соблюдения мер предосторожности. Например, при хромировании нельзя снимать подвески под током (в пенном слое и под ним накапливается взрывоопасная смесь водорода и кислорода, а при размыкании цепи возникают искры, приводящие к взрывам и выплескиванию раствора из ванны).

При небольших объемах производства токсичные выделения в атмосферу, удаляемые через системы вытяжной вентиляции, рассеиваются до концентраций, соответствующих ПДК. Однако во многих случаях требуется проводить очистку воздуха. Метод очистки определяется прежде всего видом загрязнений.

Для очистки воздуха от пыли применяют [46]:

- оборудование для улавливания пыли **сухим** способом (циклоны, пылеосадительные камеры, вихревые циклоны, жалозийные и ротационные пылевловители, электрофильтры, фильтры);
- оборудование для улавливания пыли **мокрым** способом (скруббера Вентури, форсуночные скруббера, пенные аппараты и др.).

Для улавливания пыли из воздуха, отсасываемого из песко-, металло斯特руйных и дробеструйных камер, рекомендуется применять двухступенчатые установки из циклона ЦН-11 и циклона с водяной пленкой (ЦВП).

Пыль, содержащаяся в воздухе, отсасываемом от шлифовальных и полировальных станков, пожароопасна, поэтому предпочтителен мокрый способ очистки. На автомобильных заводах широко применяют пылеотделители «Гидровортекс» (рис. 11.1). Пылеотделитель состоит из кожуха, внутри которого горизонтально расположен неподвижный вал 1, снабженный спиральной лентой 2. В нижней части аппарата устроен резервуар для сбора шлама. Аппарат заполнен водой, уровень которой поддерживается постоянным. Для омывания внутренних поверхностей аппарата установлены разбрзгивающие воду форсунки. Герметические смотровые люки служат для наблюдения за работой аппарата.

Запыленный воздух поступает в цилиндрический резервуар, где он, проходя по спирали вдоль вала, омывается водой. Очистка воздуха от пыли происходит в результате его промывки водой, а также осаждения пыли на поверхность воды и смоченные стенки резервуара. Пыль оседает в нижней части аппарата, откуда удаляется ручным, механическим или гидравлическим способами. Эффективность улавливания хлопковой пыли от полировальных станков – 55-70 %; эффективность улавливания пыли, отсасываемой от шлифовальных станков, 83-96 %.

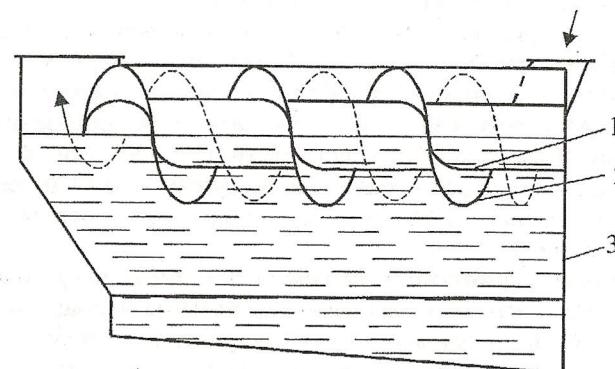


Рис. 11.1. Пылеуловитель «Гидровортекс» (принципиальная схема работы) [45]; 1 – вал; 2 – спираль; 3 – корпус. Пунктирной линией обозначено направление движения воздуха.

Особенностью выделения аэрозолей является то, что их значительная часть оседает на стенах бортовых отсосов и примыкающих к ним участков воздуховодов. Согласно [45], в бортовом отсосе и на начальном участке воздуховода длиной 4 м задерживается около 83 % аэрозолей. В конечном итоге это вызывает коррозионное разрушение бортового отсоса и воздуховода, кристаллизацию солей в них, нарушение нормальной работы вытяжной вентиляции. При чистке воздуховодов или при замене отдельных его участков токсичные отходы либо попадают в канализацию и на заводские ОС, либо выбрасываются на свалки, загрязняя окружающую среду. Из сказанного выше следует, что наиболее эффективна очистка воздуха от аэрозолей вблизи от мест их образования.

Для очистки воздуха от аэрозолей применяют различные варианты **фильтров**. Основной их принцип действия заключается в осаждении капель на поверхности пор с последующим стеканием жидкости под действием сил тяжести. В некоторых фильтрах используются также сорбционные эффекты.

Весьма просты по конструкции и эффективны **встроенные фильтры**. Фильтрующий элемент имеет вид прямоугольной кассеты, которая вставляется в пазах внутри бортового отсоса или воздуховода под углом относительно направления движения воздуха. В качестве фильтрующего материала могут быть использованы иглопробивной войлок толщиной 4-6 мм или пакет винилластовых гофрированных сеток общей толщиной 7-8 мм. В нижней части кассеты имеется карман для стекания уловленных капель раствора. Периодически кассеты извлекаются и отмываются от уловленных аэрозолей. Период между регенерациями для войлока от 3 до 10 суток, для сеток – 15 суток. Подобные фильтры могут работать у ванн хромирования, никелирования, сернокислотного травления, электрохимического обезжикивания. Как правило, они обеспечивают эффективность очистки от аэрозолей 95 – 98 %.

Аналогичны по принципу действия выпускаемые промышленностью **волокнистые фильтры** типа ФВГ-Т (фильтр волокнистый для гальванических ванн, материал корпуса – титан). Фильтр работает в режиме накопления уловленного продукта на поверхности фильтрующего материала (иглопробивной войлок) с частичным стоком жидкости. Периодически (раз в 15-30 суток) фильтр подвергается промывке с помощью переносной форсунки, вводимой через люк. Область применения фильтров ФВГ-Т и эффективность их действия те же, что и у встроенных фильтров.

Абсорбционные волокнистые фильтры типа ФАВ могут использоваться для очистки воздуха как от растворимых аэрозольных частиц, так и от газообразных примесей. Загрязненный воздух поступает в нижнюю часть корпуса фильтра (изготовлен из титана), проходит через опорно-распределительную решетку и, захватывая поглотительный раствор, образует газожидкостную среду, в которой свободно перемещается шаровая насадка, и затем проходит через фильтрующий элемент. Фильтрующим материалом служит синтетический войлок.

В **ионитных фильтрах** используют нетканые полотна, изготовленные из ионитных волокон на основе полиакрилонитрила (типа ВИОН АС-1, ВИОН АН-1, ВИОН КН-1). Такие волокна обладают свойствами ионообменника, адсорбента и хемосорбента и способны очищать воздух от HF, HCl, H₂S, NH₃, SO₂, Cl₂, находящихся как в виде сухих газов, так и в виде аэрозолей, а также от аэрозолей серной и азотной кислот и едкого натра. Степень очистки воздуха доходит до 95-98 %. Фильтровальные элементы представляют собой расположенные вертикально (параллельно потоку газа) несущие рамки из дерева или винипласти, в которых закреплены армированные полимерной сеткой полотна толщиной 10-20 мм. Для регенерации фильтров периодически или непрерывно к верхним кромкам полотна подводится вода или другой регенерирующий агент, которые, стекая по слою полотна, вымывают сорбируемые вещества, собираются в коллекторе и периодически выводятся. Вид регенерирующего агента определяется сорбируемым веществом: при сорбции кислотных газов или кислотных аэрозолей применяют растворы NaOH, Na₂CO₃, NH₄OH; при сорбции аммиака или щелочных аэрозолей – растворы серной или соляной кислоты.

Для очистки воздуха от многих химических веществ возможно применение метода **абсорбции**. В качестве адсорбента применяют: воду или щелочную раствор (для улавливания хромового ангидрида, серной, фосфорной и соляной кислот); щелочной раствор перманганата калия (для очистки от оксидов азота); раствор кальцинированной соды (для нейтрализации HF); раствор железного купороса (для обезвреживания цианидных аэрозолей). Нетрудно видеть, что в большинстве случаев адсорбент вступает в химические реакции с загрязнениями, т.е. является хемосорбентом. Сам процесс очистки воздуха осуществляется в **абсорберах**, заполненных насадкой и орошаемых раствором адсорбента.

Улавливание высоколетучих органических растворителей (бензин, керосин, уайт-спирит) из воздуха, отсасываемого от оборудования для обезжикивания, производят способом **адсорбции**. В качестве адсорбента чаще всего используют активный (активированный) уголь. После насыщения угля его регенерируют продувкой острым паром с температурой 110-120° С. Парогазовую смесь охлаждают в конденсаторе и разделяют на воду (нижний слой) и растворитель (верхний слой).

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство / Под ред. В.Н.Кудрявцева. - М.: Произв.-изд. предприятие "Глобус", 1998.- 302 с.
2. Обезвреживание ионов цинка в сточных водах гальванических производств. Аналитическая справка / Информэлектро. Анал.-издат. центр. М., 1991.
3. Краснов Н.С. Ресурсосберегающие технологические схемы промывок в гальваническом производстве / Журн. ВХО им. Д.И.Менделеева. 1988.- 32, № 2.- С. 199-202.
4. Наседкин С.П., Печенин А.Н., Светлицкий А.С. Пути решения проблем малоотходного гальванического производства / Гальванотехника и обработка поверхности. - 1993.- 2, № 1.- С.19-22.
5. Galvanotechnik. - 1987.-78, № 3.- S. 642-648.
6. СанПиН 2.1.4.559-96. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества: Санитарные правила и нормы. - М.: 1996.- 111 с.
7. Информационный сборник. Вып. № 1. Киров, 1993.- Кировский гор. комитет экологии и природ. ресурсов. Науч.-информ. центр "Вяткамедэкология".
8. Власкин В.М., Гельман П. Российско-американское сотрудничество проект "Московская питьевая вода" / Водоснабжение и санитарная техника. - 1997.- № 4.- С.30-31.
9. Шалкаускас М.И., Добровольскис П.П. Гальванотехника и экология / Журн. ВХО им. Д.И.Менделеева.- 1988.-32, № 2.- С.203-210.
10. Очистка производственных сточных вод: Учеб. пособие для вузов / С.В.Яковлев, Я.А.Карелин, Ю.М.Ласков, Ю.В.Воронов. – 2-е изд.- М.: Стройиздат, 1985.- 335 с.
11. Гальванотехника и обработка поверхности. - 1993.- 2, № 1.- С.46-48, 78.
12. Шишкина С.В., Мамаев В.И., Ханилов Ю.П. Методика балансового расчета количества тяжелых металлов в жидких и твердых отходах гальванического производства. – Киров, 1999. – 116 с.
13. Принципы балансовых расчетов движения токсичных металлов в гальванохимических производствах // С.В.Шишкина, В.И.Мамаев, Ю.П.Ханилов, В.Ю.Карасев, Е.В.Гущина / Сборник научных трудов ВятГТУ № 1(10). Киров, 1999.- С. 85-91.

14. Балансовые расчеты движения токсичных металлов в гальванохимических производствах // С.В.Шишкина, Ю.П.Ханилов, В.И.Мамаев, В.Ю.Карасев, Е.В.Гущина / Гальванотехника и обработка поверхности.- 1999.-7, № 1. – С.40-46.
15. Гибкие автоматизированные гальванические линии: Справочник / В.Л. Зубченко, В.И.Захаров, В.М.Рогов и др.; Под ред. В.Л.Зубченко. - М.: Машиностроение, 1989.- 672 с.
16. Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды. Учебник для вузов. 2-е изд.- М.: Химия, 1989.- 512 с.
17. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. 5-е изд.- М.: Химия. 1979.- 480 с.
18. Технико-экономический анализ систем очистки гальваностоков // Л.Н.Губанов, Б.И.Кнохинов, Е.В.Масанкин, Ю.Н.Прокопьев / Водоснабжение и санитарная техника.- 1993.- № 11/12.- С.24-26.
19. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Том 1. Изд. 2-е.- М.: Химия, 1969.- 519 с.
20. Экология родного края. - Киров: Вятка, 1996.- 720 с.
21. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М.Сухотина. - Л.: Химия, 1981.- 488 с.
22. Фрейман Л.И., Макаров В.А., Брыксин И.Е. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. - Л.: Химия, 1972.- 240 с.
23. Проектирование сооружений для очистки сточных вод. - М.: Стройиздат, 1990.- 192 с. (Справочное пособие к СниП 2.04.03-85 "Канализация. Наружные сети и сооружения").
24. Яковлев С.В., Краснобородько И.Г., Рогов В.М. Технология электрохимической очистки воды. - Л.: Стройиздат, 1987. - 312 с.
25. Коваленко Ю.А., Отлетов В.В. Различия механизмов химического и электрохимического коагулирования / Химия и технология воды.- 1987.- 9, № 3.- С.231-235.
26. Гладкий А.И. Исследование процесса очистки маслоземульсионных сточных вод методом электрохимического коагулирования // Автореф. дис.... канд. техн. наук. Харьков, 1981.
27. Будиловских Ю. Очистка гальваностоков гамма-ферроферригидрозолем / Совершенствование технологии гальванических покрытий. Тезисы докл. IX Всеросс. совещания. - Киров, 1994.- С.38.
28. Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. - Л.: Химия, 1983.- 295 с.
29. Масленникова И.Ю. Исследование электродиализа растворов, содержащих тяжелые металлы. Дис.... степ. канд. техн. наук. -Киров, 1998.

30. Регенерация соляной кислоты из отработанных травильных растворов (ОТР) / А.А.Поворов, В.Ф.Павлова и др. // Тезисы докл. X Всеросс. Совещания «Совершенствование технологии гальванических покрытий», Киров, 1997.- С.22.
31. Флеров В.Н. Химическая технология в производстве радиоэлектронных деталей. - М.: Радио и связь, 1988.- 104 с.
32. Ильин В.А. Химические и электрохимические процессы в производстве печатных плат. Библиотечка гальванотехника, Вып. 2.- М.,1994.-142 с.
33. Утилизация отработанных травильных растворов плат печатного монтажа / В.И.Иванова, О.В.Мишина и др.// Гальванотехника и обработка поверхности .- 1993.- 2, № 4.- С.88-89.
34. Утилизация отработанных медноаммонийных травильных растворов и шламов травильных машин // О.В.Носков, Ю.П.Хрилилов, С.Н.Шевелев и др. / Совершенствование технологии гальванических покрытий. Тезисы докл. IX Всеросс. совещания. - Киров, 1994.- С.25.
35. Хрилилов Ю.П., Лобанова Л.Л. Возможные пути переработки никель-содержащих отходов кировских предприятий / Сборник научных трудов ВятГТУ № 1(10). Киров, 1999.- С. 92-97.
36. Экологическая безопасность продуктов переработки отходов гальванических производств / А.В.Невский и др. / Гальванотехника и обработка поверхности.- 1996.- 4, № 2.- С.38-41.
37. Окулов В.В., Бринько Л.А. Улавливание и повторное использование никелевых солей в процессе никелирования / Гальванотехника и обработка поверхности.- 1993.- 2, № 2.- С.69-70.
38. Дьяченко А.В. Некоторые аспекты создания безопасного малоотходного гальванического производства / Гальванотехника и обработка поверхности.- 1993.- 2, № 1.- С.12-17.
39. ГОСТ 9.314-90 ЕСЗКС. Вода для гальванического производства и схемы промывок. Общие требования. - М.: Госстандарт СССР, 1990.
40. Шишкина С.В., Мамаев В.И., Хрилилов Ю.П. Методика расчета нормативов водопотребления в гальваническом производстве. – Киров,1999. – 81 с.
41. Лихачев В.А., Мамаев В.И. Установка для локальной очистки промывочных вод на линии никелирования / Гальванотехника и обработка поверхности.- 1994.- 3, № 3.- С.54-56.
42. Порядок накопления, транспортирования, обезвреживания и захоронения токсичных промышленных отходов. Санитарные правила. - М: Минздрав СССР, 1985.- 37 с.

43. Подготовка осадков сточных вод гальванических производств к экологически безопасному хранению и утилизации // Л.Н.Собеневская, Б.М.Байзульдин, Е.В.Курган, Н.Н.Дыханов / Гальванотехника и обработка поверхности.- 1996.- 4, № 4.- С.41-45.
44. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. - М.: Химия, 1971. - 784 с.
45. Елинский И.И. Вентиляция и отопление гальванических цехов машиностроительных предприятий. - 2-е изд. - М.: Машиностроение, 1989.- 152 с.
46. Охрана окружающей среды: Учеб. для вузов / С.В.Белов, Ф.А.Барбинон и др. 2-е изд. – М.: Высшая школа, 1991. – 319 с.

Ханилов Юрий Павлович

**ЭКОЛОГИЯ И
ГАЛЬВАНОТЕХНИКА:
ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ**

Редактор О.Г.Ласточкина

Подписано в печать 20.06.2000 Усл.печ. л. 2,82 Уч.-изд. л. 4,45

Бумага офсетная Формат 21 x 30/2 Печать матричная.

Заказ № 500 Тираж 500

Текст напечатан с оригинал-макета, предоставленного автором

610 000, г. Киров, ул.Московская, 36.

Оформление обложки, изготовление - ПРИП ВятГТУ

Лицензия ЛР № 020519 от 20.06.97г.

© Ханилов Ю.П.

© Вятский государственный технический университет, 2000 г.