

## Новый подход к очистке сточных вод и отработанных электролитов

Перед гальваническим производством, которое является одним из экологически опасных производств [1], стоит сложнейшая проблема: разработать методы эффективной очистки сточных вод и утилизировать отработанные электролиты.

Перед гальваническим производством, которое является одним из экологически опасных производств [1], стоит сложнейшая проблема: разработать методы эффективной очистки сточных вод и утилизировать отработанные электролиты. Вопрос очистки сточных вод и отработанных электролитов пока остается на поверхности и требует решения, несмотря на разработку новых менее токсичных электролитов, новых устройств для регенерации растворов [2] и новых способов и схем промывки деталей [2,3].

Существующие методы обезвреживания сточных вод и отработанных электролитов, как правило, сводятся к удалению ионов тяжелых металлов из промывных вод путем перевода их в достаточно токсичные трудно растворимые гидроксиды или другие мало растворимые соединения. Последние хранятся на полигонах захоронения и представляют собой «бомбу замедленного действия», поскольку, так или иначе, происходит их растворение-вымывание, т.е. переход в подземные или поверхностные воды.

Кроме ионов тяжелых металлов в природные воды попадают соединения азота и фосфора, которые также вызывают антропогенное эвтрофирование водоёмов и как следствие возникают дополнительные трудности при очистке воды для хозяйственно - питьевых нужд.

**Таким образом, существующие методы очистки не удовлетворяют современным требованиям и, следовательно, жизненно необходимо разрабатывать такие технологические процессы обезвреживания промывных вод и отработанных электролитов, которые соответствовали бы следующим условиям:**

- Обезвреживание одних сточных вод должно производиться другими сточными водами;
- Образующиеся при этом осадки обязательно должны быть экологически малотоксичными или представлять собой соединения, которые могут быть использованы в качестве вторичного сырья для переработки на других предприятиях или представлять собой конечный товарный продукт.

На основании данных условий авторами разработаны технологические процессы очистки сточных вод от ионов аммония, хрома (VI) и отработанных электролитов аммиакатного цинкования и кадмирования.

Изучение закономерности восстановления Cr (VI) из промывных сточных вод и отработанных растворов гальванического производства, образующихся после хромирования, химическим методом, в котором в качестве реагента использованы жидкие отходы производства антибиотиков (так называемый нативный раствор), содержащие органические вещества.

В результате проведенных экспериментов установлено, что при температуре ниже 20°C процесс восстановления Cr (VI) не протекает, тогда как при температурах от 30 до 40°C реакция протекает достаточно быстро и при этом достигаются остаточные концентрации Cr (VI) меньше или равные ПДК (0,05 мг/л) [4].

Во всем исследуемом временном интервале наблюдается уменьшение остаточной концентрации Cr (VI). При температуре смеси 30°C значения остаточной концентрации Cr (VI) меньше ПДК достигается уже через 20 минут, при температуре смеси 40°C эти значения достигаются через 15 минут, при температуре смеси 50°C уже через 5 минут нагревания, а при 60°C концентрация Cr (VI) меньше ПДК достигается практически мгновенно.

Остаточная концентрация Cr (VI) уменьшается при увеличении объема жидких отходов производства антибиотиков.

**Таким образом, возможно, производить обезвреживание растворов, содержащих Cr(VI), отходами производства антибиотиков, для чего необходимо соблюдать следующие условия:**

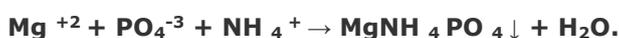
- 1. Соотношение сточных вод: нативный раствор должно быть не меньше чем 1:9;
- 2. Температура смеси должна поддерживаться в диапазоне 30 – 40°C;
- 3. Время взаимодействия при указанных температурах не менее 10 минут.

При этих условиях остаточная концентрация Cr (VI) меньше 0,05 мг/л, т.е. меньше ПДК, а концентрация органических веществ (ХПК) снижается в 6-7 раз по сравнению с исходной концентрацией.

Известны разнообразные методы очистки сточных вод промышленных предприятий от аммиака, в том числе физико-химические (сорбционные, ультрафиолетовое облучение, отдувка аммиака воздухом, ионный обмен, электрокоагуляции-флотации, электролиз сточной воды в смеси ее с морской водой, метод обратного осмоса), химические (хлорирование, озонирование) и биологические методы.

Эти методы достаточно эффективны, однако, наряду с преимуществами имеют и свои недостатки, такие как значительные капитальные вложения, необходимость очистки воздуха от аммиака, необходимость предварительной очистки сточной воды от органических примесей, невозможность достижения ПДК в сточной воде и т.п.

В аналитической химии [5] известен метод качественного обнаружения магния в виде магнийаммонийфосфата:



Поскольку произведение растворимости  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  равно  $2,5 \cdot 10^{-13}$ , т.е.  $\text{P.P.}(\text{MgNH}_4\text{PO}_4) = [\text{Mg}^{+2}] \cdot [\text{PO}_4^{-3}] \cdot [\text{NH}_4^{+}] = 2,5 \cdot 10^{-13}$ , то концентрация иона аммония в воде зависит от концентрации иона магния и фосфат иона ( $\text{PO}_4^{-3}$ ), и может быть определена по уравнению:  $[\text{NH}_4^{+}] = 2,5 \cdot 10^{-13} / [\text{Mg}^{+2}] [\text{PO}_4^{-3}]$ .

В свою очередь концентрация фосфат иона  $[\text{PO}_4^{-3}]$  зависит от pH раствора, и, следовательно, концентрация ионов аммония в растворе так же, должна зависеть от pH раствора.

Результаты экспериментальных исследований приведены в таблицах 1 и 2. Как видно из данных таблицы 1 с увеличением объемов добавленных растворов хлорида магния (2 г/л) и тринатрийфосфата (4,3 г/л) к 200 мл раствора хлорида аммония при pH = 8 концентрация ионов аммония снижается с 3400 до 6 и с 1700 до 4,4 мг/л соответственно. Эффективность очистки при обезвреживании воды от ионов аммония при этом составляет 99,7- 99,8%.

Однако необходимо отметить, что достигнуть ПДК не удалось, что, по- видимому, обусловлено невысоким значением pH раствора.

В таблице 2 приведена зависимость концентрации ионов аммония от pH раствора при молярном соотношении хлорида аммония, хлорида магния и тринатрийфосфата 1:1:1.

**Таблица 1.**

Объем добавляемых растворов хлорида магния и тринатрийфосфата, мл	0	0,2	1,8	4,0	6,0
Концентрация $\text{NH}_4^{+}$ в растворе, мг/л	3400	2650	827	110	6
	1700	1404	287	4,4	4,4

**Таблица 2.**

pH	7	7,5	8	8,5	9	10	13
----	---	-----	---	-----	---	----	----

Концентрация $[\text{NH}_4^+]$ , мг/л	180	4,5	1,3	0,4	0,2	0,2	0,2
---------------------------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Из данной таблицы видно, что концентрация ионов аммония с ростом pH уменьшается, а при  $\text{pH} > 8$  концентрация ионов аммония в растворе не превышает ПДК (1 мг/л).

Предлагаемый метод очистки сточных вод гальванических цехов и цехов изготовления печатных плат от аммиака [6] является наиболее перспективным, т.к. обеспечивает достижение остаточной концентрации аммонийного азота до норм равных и менее установленных ПДК. Использование данного метода является целесообразным, т.к. при нанесении гальванических покрытий используются растворы обезжиривания и фосфатирования, содержащие фосфат-ионы, т.е. отпадает необходимость специального приобретения солей ортофосфорной кислоты.

Данный способ является перспективным и по причине возможного использования получаемого осадка магнийаммонийфосфата в качестве удобрения, который выпускается промышленностью в виде моно- или гексагидрата  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  [7].

В гальваническом производстве достаточно широко используются аммиакатные электролиты цинкования и кадмирования. В качестве возможного метода извлечения ионов цинка и кадмия из промывных вод и концентрированных электролитов можно предложить реагентный метод [8], в котором, а в качестве осадителя используется фосфат натрия. Обезвреживание отработанных электролитов аммиакатного цинкования и кадмирования осуществляется в два этапа.

На первом этапе происходит извлечение основного металла в виде его нерастворимых и малорастворимых фосфатов. Наиболее полное осаждение осуществляется разбавленным раствором фосфата натрия в молярном соотношении 1:1,3 для цинка и 1:2,1 для кадмия при  $\text{pH}$  7,5 – 8,0 в интервале температур от 16С до 20С. При этом остаточная концентрация цинка составляет 0,31 мг/л., а остаточная концентрация кадмия составляет 0,72 мг/л.

На втором этапе осуществляется окончательное извлечение ионов металлов совместно с катионами аммония в составе магнийаммонийфосфата, который может использоваться в качестве удобрений второй группы, поскольку содержание металлов в конечном продукте не превышает требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений [7, 9].

Предлагаемые методы позволяют эффективно извлекать из отработанных растворов и сточных вод хромат-ионы, ионы цинка, кадмия и аммония. Данные методы не требуют сложной аппаратуры и значительной переделки действующих очистных сооружений.

## Литература.

- Гибкие автоматизированные гальванические линии. Справочник / под общей редакцией Зубченко В.Л. – М.: Машиностроение, 1989. – 672 с.
- Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство. / Под ред. В. Н. Кудрявцева. – М.: Издательство «Глобус», 1998. – 302 с.
- Алексеев А.Н. Повышение эффективности технологических операций и функционирования оборудования гальванохимической обработки в условиях автоматизированного гальванического производства. М.: Изд-во журнала «Новые промышленные технологии» Минатома РФ, 1997. – 189 с.
- Перельгин Ю.П., Безбородова О. Е., Зорькина О. В.// Гальванотехника и обработка поверхностей. - 2004 г. - том 12. - № 4 – С. 42-45.
- Крешков А. П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Качественный анализ. – М.: Химия, 1965. Т. 1. – 472 с.
- Перельгин Ю.П., Зуева Т.В., Зорькина О.В.// Гальванотехника и обработка поверхности, 2006, №2, с.19-21.
- Химия. Большой энциклопедический словарь / Гл. редактор И.Л. Кнунянц. – 2-е изд.- Большая Российская энциклопедия - М.:1998 - 792 с.

- Флягин А.А., Юденко А.Ю., Зорькина О.В., Керимов Э.Ю., Перелыгин Ю.П.// Известия ПГПУ им. В.Г. Белинского Естественные науки. Пенза, 2006, №1(5), с.210-215
- Охрана природы. Почвы. Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений. ГОСТ Р 17.4.3.07 – 2001. М.: Госстандарт России, 2001. – 4с.