

1. Гироль Н.Н., Журба М.Г., Семчук Г.М., Якимчук Б.Н. Доочистка сточных вод на зернистых фильтрах / Под общ. ред. Н.Н. Гироля. – К., 1998. – 92 с.

2. Гироль М.М., Семчук Г.М., Якимчук Б.Н. Доочищення стічних вод // Доповідь на Українсько-Польській науково-техн. конф. "Сучасні проблеми водопостачання і знешкодження стічних вод. Львів, 1996". – Львів, 1996.

3. Гироль М.М., Якимчук Б.Н., Гандзюк С.О., Дикий В.П., Кучма П.І. Досвід реконструкції піщаних фільтрів на фільтри з плаваючим фільтруючим шаром в схемі очистки декарбонізованої води // Сборник материалов международной научно-практической конференции "Актуальные проблемы водоснабжения и водоотведения" 09-11-09.99. – Одесса, 1999. – С.137-140.

*Получено 27.09.2002*

УДК 628.3

В.Е.ТЕРНОВЦЕВ, д-р техн. наук, Г.М.КОЧЕТОВ, канд. хим. наук  
*Киевский национальный университет строительства и архитектуры*

### **ЗАМКНУТАЯ СИСТЕМА ОЧИСТКИ ПРОМЫВНЫХ ВОД ЛИНИИ НИКЕЛИРОВАНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ**

Предложена технологическая схема обработки промывных сточных вод цеха никелирования с замкнутым циклом водооборота и регенерацией ценного металла. Рассмотрены альтернативные методы переработки элюата ионообменного фильтра.

Промывные сточные воды на гальванических производствах образуются при промывке металлоизделий после их химической и электрохимической обработки. Компоненты технологических растворов и электролитов попадают в промывную воду, вызывая ее загрязнение. Наиболее токсичными загрязнителями являются соединения тяжелых металлов. Эти вещества, находясь как в растворенной форме, так и во взвешенном состоянии, способны к комуляции в окружающей среде и представляют особую опасность для здоровья человека. Используемые в современной отечественной промышленности технологии очистки сточных вод, как правило, заключаются в реагентной обработке всего их объема [1]. Реализация таких технологий связана со значительными потерями сырья и реагентов, приводит к накоплению на предприятиях больших объемов шламов. Регенерация металлов из этих шламов сложная и нерентабельная. Реагентная обработка сточных вод не обеспечивает должного качества очищенной воды и она нуждается в дальнейшей дорогостоящей доочистке перед сбросом в канализацию.

Современные требования, предъявляемые к обработке сточной воды гальванических производств, предполагают создание цикла замкнутого водооборота, а также включение в технологическую цепочку процессов регенерации ценных компонентов и утилизации остаточных продуктов водоочистки. Для применения таких эффективных технологий на гальванических производствах требуется разработка

водоочистных установок, обеспечивающих повторное использование на данном предприятии как очищенной воды, так и извлекаемых из нее тяжелых металлов. Наиболее перспективным путем внедрения малоотходных процессов обработки сточной воды является использование систем локальной очистки воды отдельных технологических участков гальванического предприятия, например, линии никелирования. Разделение сточных вод по характеру основного загрязнителя на отдельные потоки обеспечивает целенаправленное извлечение и регенерацию ценного металла, значительно облегчает создание малых замкнутых систем водопользования.

Промывные сточные воды линии никелирования имеют следующие концентрации: взвешенных веществ – до 50 мг/л, тяжелых металлов ( $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ ) – до 4 мг-экв/л, ХПК – до 50 мг/л; значение  $\text{pH}=3-4$ . Существующие на отечественных предприятиях технологические схемы обезвреживания таких вод не предусматривают возможности повторного использования ценных компонентов и очищенной воды. Авторами предложены комплексная технология очистки никельсодержащих промывных сточных вод с регенерацией никеля, а также компактные сооружения для ее реализации, функционирующие следующим образом (см. рис.1). Сточные воды из проточных промывных ванн 1 поступают в смеситель 2, куда с помощью дозаторов 3 и 4 соответственно подают суспензию гидрокарбоната никеля для нейтрализации очищаемой воды и раствор пероксида водорода для окисления ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$ . Далее вода поступает в осветлитель 5 со слоем взвешенного осадка, где последовательно протекают процессы гидролиза ионов  $\text{Fe}^{3+}$  с образованием дисперсных частиц гидроксида железа (III) и их удаления из осветляемой воды совместно с другими взвешенными загрязнениями в осадкоуплотнитель 6. Вода на выходе из осветлителя может содержать как взвешенные, так и органические вещества, остаточные концентрации которых достигают 15-20 мг/л. Поэтому необходима ее доочистка, последовательно осуществляемая на скором песчаном фильтре 7 и на сорбционном фильтре 8 с загрузкой из активированного угля. Содержание взвешенных веществ в воде на выходе из фильтра 8 составляет 2-3 мг/л, ХПК – 2-3 мг/л. Вода такого качества может поступать на финишную обработку в ионообменный фильтр 9, заполненный катионитом в Н-форме. После прохождения через ионообменник вода, имеющая  $\text{pH}=2-4$ , поступает в смеситель-нейтрализатор 10 для подщелачивания 0,5М раствором соды из дозатора 11. После такой обработки вода отвечает всем требованиям ее повторного использования в оборотном цикле для промывки изделий. После достижения на выходе из фильтра концентрации сорбируемых

ионов  $Ni^{2+}$  0,02 мг-экв/л катионит подвергается регенерации 1М раствором серной кислоты из дозатора 12. В результате регенерации получается элюат, который имеет значение  $pH \approx 1$  и содержит около 10 г/л ионов  $Ni^{2+}$ .

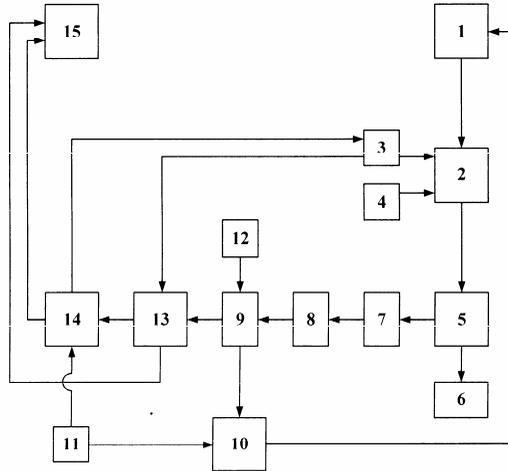
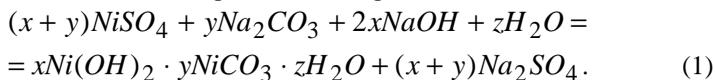


Рис.1 – замкнутая технологическая схема обработки промывных сточных вод линии никелирования

Известно, что метод ионного обмена без позитивного решения проблемы утилизации элюата сопровождается безвозвратной утратой ценных компонентов и поэтому малоэффективен как с экономической, так и с экологической точек зрения [2]. Поэтому для оптимизации данного технологического процесса необходима разработка метода утилизации элюата, которая предполагает использование полученного раствора непосредственно в электролизных ваннах. Использование такого метода позволяет значительно сократить количество химикатов и свежей воды, идущей на приготовление электролита никелирования. Для переработки элюата авторами предложено два альтернативных варианта: реагентный и электродиализный.

Реагентный метод переработки предполагает нейтрализацию кислого раствора элюата щелочным реактивом с последующим выделением ионов никеля из раствора в виде труднорастворимого соединения. К преимуществам данного метода можно отнести его экономичность, доступность необходимых для реализации материалов и реагентов, возможность эффективной обработки образующегося осадка для

приготовления растворов, пригодных для повторного использования на предприятии. Основными реагентами, применяющимися для нейтрализации и осаждения тяжелых металлов из кислых растворов, являются гидроксид кальция, едкий натр, карбонат натрия, карбонат кальция [3]. Однако применение этих реагентов не лишено ряда недостатков. Для наиболее полного выделения ионов никеля из раствора целесообразно применять соду и избегать пользоваться такими реагентами, как щелочи [4]. При осаждении содой ионов  $Ni^{2+}$  образуется практически нерастворимый, плотный осадок гидроксикарбоната никеля, который легко отделяется от раствора. Образование основной соли переменного состава происходит по реакции

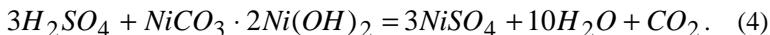


Гидроксид натрия, принимающий участие в данной реакции в качестве исходного вещества, образуется в результате гидролиза соды:



Из полученного осадка гидроксикарбоната легко регенерировать никель растворением в серной кислоте и приготовить раствор необходимой концентрации для использования в гальваническом производстве. Таким образом, в предложенной нами схеме наиболее оправданно применение соды. Однако следует учитывать, что реагентная обработка кислого элюата протекает в две стадии: 1) нейтрализация свободной серной кислоты; 2) осаждение ионов никеля. Применение соды в качестве нейтрализующего реагента осложняется вследствие обильного выделения углекислого газа: пузырьки  $CO_2$  препятствуют последующему осаждению ионов никеля и отделению осадка в результате флоатационного эффекта.

Исследование модельных растворов, соответствующих по составу элюатам регенерации катионита 9 (см. рис.1), показало, что наилучшие возможности регенерации никеля получены при добавлении гидроксида или гидроксикарбоната никеля для нейтрализации серной кислоты, содержащейся в элюате:



В результате этих реакций в смесителе-нейтрализаторе 13 получается раствор с концентрацией сульфата никеля, близкой к электролиту никелирования, что позволяет непосредственно использовать его в ванне никелирования 15. При необходимости получения нейтрализующего реагента или избыточном количестве сульфата никеля этот

раствор рекомендуется подвергать дальнейшей обработке по реакции (1) раствором соды из дозатора 11. Эта заключительная стадия данного технологического процесса, осуществляемая в реакторе 14, позволяет получить гидрокарбонат никеля, который можно использовать как для обработки очищаемой воды перед поступлением ее в осветлитель, так и для нейтрализации элюата. Маточный раствор сульфата натрия из реактора 14 после отделения осадка можно направлять в ванну никелирования 15, поскольку  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – обязательный компонент практически всех электролитов никелирования.

Другой вариант переработки элюата, предусматривающий его нейтрализацию и концентрирование, заключается в применении метода электродиализа [2]. Этот метод не является источником дополнительных загрязнений обрабатываемого раствора и в сочетании с методом ионного обмена позволяет получить чистый концентрированный раствор сернокислого никеля. В этом процессе предлагается использовать трехкамерный электродиализный аппарат (рис.2).

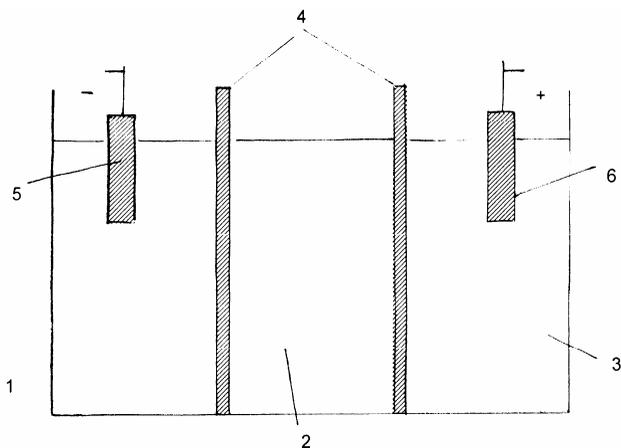
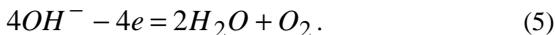


Рис.2 – Схема электродиализного аппарата:  
 1 – катодная камера; 2 – средняя камера; 3 – анодная камера;  
 4 – анионообменные мембраны; 5 – катод; 6 – анод

Его катодную камеру 1 заполняют раствором едкого натра, среднюю камеру – 2 элюатом, анодную камеру 3 – раствором серной кислоты. Камеры разделены анионообменными мембранами МА-40 4. Под действием электрического тока на катоде 5 выделяется водород, а избыточные ионы гидроксила из катодной камеры через мембрану поступают в среднюю камеру, В этой камере поступающие через

мембрану гидроксильные ионы нейтрализуют кислоты в элюате. Избыточные сульфат-ионы, которые постепенно накапливаются в камере 2 в результате нейтрализации кислого элюата, переходят через мембрану в анодную камеру. В последней постепенно увеличивается концентрация серной кислоты благодаря разрядке ионов гидроксила на аноде б с выделением кислорода:



Предложенное техническое решение переработки элюата обеспечивает получение чистого раствора сульфата никеля, который после соответствующей корректировки пригоден для использования в ванне никелирования. Кроме того, раствор серной кислоты из анодной камеры можно применять для регенерации катионита.

Таким образом, в настоящей работе предложена экономичная малоотходная технология очистки промывных вод с практически полным извлечением из них тяжелых металлов. При сочетании нескольких методов (ионный обмен – реагентная обработка элюата и ионный обмен – электродиализ) можно определить оптимальный вариант локальной системы очистки с замкнутым водооборотом, учитывая особенности конкретного производства. Так, использование ионообменной очистки с последующей реагентной обработкой элюата предлагается для крупных производств, осуществляющих процесс никелирования, например, сантехнического оборудования. Для малых предприятий рекомендуется включение в схему очистки электродиализной установки. Аналогичные системы можно создавать для комплексной очистки промывных сточных вод в процессах нанесения других гальванических покрытий.

1. Запольский А.К., Образцов В.В. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства. – К.: Техніка, 1989. – 188 с.

2. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / Під ред. А.К.Запольського. – К: Лібра, 2000. – 552 с.

3. Удаление металлов из сточных вод / Под ред. Дж. Кушни. – М.: Металлургия, 1987. – 175 с.

4. Максин В.И., Валульская Е.А. Осаждение гидроксидов и гидрокарбонатов железа, никеля и меди из сточных вод и технологических растворов // Химия и технология воды. – 1989. – Т. 11, №1. – С.12-25.

*Получено 10.12.2002*