

ρ – плотность газа, кг/м^3 ; $\rho_{\text{жс}}$ – плотность жидкости, кг/м^3 ; τ – коэффициент интенсивности роста капли во времени.

Все измерения выполняли по стандартной методике [6].

1. Ларин Ю.К. и др. А.с. 560630, Б.И. 21, 1977.

2. Ларин Ю.К. и др. А.с. 547120, Б.И. 8, 1978.

3. Успенский Е.В., Привалов В.В. А.с. 1102112, Б.И. 25, 1984.

4. Успенский Е.В. и др. А.с. 1123133, Б.И. 41, 1984.

5. Камке Э. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. – М.: Наука, 1965. – 704 с.

6. Сборник методик по определению концентраций загрязняющих веществ в промышленных выбросах. – Л.: Гидрометеоздат, 1987. – 269 с.

Получено 02.09.2002

УДК 628.3 : 546.742

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

КОМПЛЕКСНАЯ ОБРАБОТКА ПРОМЫВНЫХ СТОЧНЫХ ВОД ЦЕХОВ НИКЕЛИРОВАНИЯ

Предлагается технология очистки промывных сточных вод участка никелирования гальванических производств с использованием компактных сооружений.

За последнее десятилетие в Украине увеличился объем сточных вод, сбрасываемых в водоемы без какой-либо очистки. Промышленные стоки содержат значительное количество различных токсичных загрязнителей, в том числе соединений тяжелых металлов – железа, никеля, меди, хрома, цинка и др., которые попадают в сточные воды главным образом в результате гальванических и травильных операций. Очистные сооружения не обеспечивают необходимой степени очистки воды, не предусматривают переработку отходов очистки с целью извлечения и переработки ценных компонентов. Наиболее перспективным решением проблемы защиты окружающей среды от загрязнения ее сточными водами промышленных предприятий является создание компактных сооружений для систем локальной очистки после отдельных технологических процессов, например, участка нанесения никелевых покрытий.

Никелирование – популярный и широко применяемый гальванический процесс, а никель – особо токсичный и в то же время ценный и дефицитный металл. В этой связи актуально создание экономичной комплексной технологии очистки сточных вод линии никелирования с использованием замкнутого водооборота. При разработке такой технологии нами преследовались следующие основные цели:

- регенерация из сточных вод ценных соединений никеля;
- повторное использование очищенной воды в замкнутых циклах водоснабжения предприятия с созданием условий для исключения сброса загрязненных сточных вод в водоемы.

Сточные воды в процессе никелирования в зависимости от содержания в них тяжелых металлов подразделяются на промывные (разбавленные) и концентрированные (отработанные растворы ванн никелирования и травления). Промывные воды содержат до 150 мг/л ионов тяжелых металлов, однако их объемы в сотни раз превосходят объемы концентрированных сточных вод.

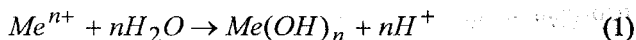
Реализация технологий с использованием современных физико-химических методов очистки промывных сточных вод требует сложной аппаратуры и в большинстве случаев экономически невыгодна для очистки больших объемов воды [1]. Широко применяемые на отечественных предприятиях нейтрализационные методы очистки не дают возможности селективно выделить ценные металлы и приводят к образованию на предприятиях объемных осадков, не подлежащих регенерации.

Предлагаемый нами технологический процесс очистки промывных вод участка никелирования позволяет регенерировать дорогостоящий никель и повторно использовать воду в системе водоснабжения цеха. Изучение физико-химических характеристик и состава промывных сточных вод цехов никелирования показало их фактическую идентичность для различных гальванических предприятий. Так, эти воды имеют значение pH от 3 до 4, содержат помимо ионов Ni^{2+} ионы Fe^{2+} (концентрация $\approx 50-60$ мг/л), которые попадают в сточную воду в результате промывки изделий после операции травления, содержание взвешенных веществ достигает 50 мг/л. В случае применения на производстве технологии нанесения блестящих покрытий сточные воды загрязняются также примесями некоторых органических соединений (бутиолом, сахаринном и др.) [2].

Учитывая качественный и количественный состав промывных вод, предлагаемый процесс очистки содержит три основных технологических узла:

- 1) удаления взвесей на скорых фильтрах и органических загрязнений (при их наличии) на сорбционных фильтрах с загрузкой из гранулированного активированного угля;
- 2) селективного выделения железа из раствора;
- 3) осаждения никеля в виде промышленного продукта, используемого в дальнейшем для доукрепления ванн никелирования на про-

изводстве, а также для нейтрализации раствора в данном технологическом цикле. Предлагаемый метод извлечения железа из разбавленных никельсодержащих сточных вод основан на значительном различии величин pH осаждения нерастворимых соединений $Fe(III)$ и $Ni(II)$. Так, последовательность осаждения ионов в результате направленного гидролиза



определяется зависимостью [3]

$$pH = 14 - \frac{1}{n} \lg \frac{PP}{[Me^{n+}]}, \quad (2)$$

где $[Me^{n+}]$ – молярная концентрация иона металла в растворе; PP – произведение растворимости гидроксида $Me(OH)_n$.

Учитывая, что осаждение по реакции (1) является полным, если концентрация осаждаемого металла в растворе не будет превышать 10^{-6} моль/л, величину pH полного осаждения гидроксида можно определить по формуле

$$pH = 14 - \frac{1}{n} \lg \frac{PP}{10^6}. \quad (3)$$

Рассчитанные величины pH полного осаждения из уравнения (3) для железа (III) и никеля (II) соответственно равны 3,6 и 9,5. Существенное отличие этих значений позволяет легко отделить гидроксид трехвалентного железа от гидроксида никеля при низких pH раствора. Очевидно, поскольку железо в сточных водах гальванических производств находится в двухвалентном состоянии, его необходимо перевести в трехвалентное. В данном технологическом процессе для окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} нами выбран пероксид водорода. Стандартный электродный потенциал системы $H_2O_2 + 2H^+ + 2e / 2H_2O$ равен 1,76 В и существенно превышает соответствующий для $Fe^{3+} + e / Fe^{2+}$, равный 0,76 В. Зависимость электродного потенциала E восстановления пероксида водорода от концентраций H_2O_2 и H^+ описывается уравнением

$$E = 1,76 + \frac{0,059}{2} \lg [H_2O_2][H^+]^2. \quad (4)$$

Учитывая, что $pH = -\lg[H^+]$:

$$E = 1,76 + 0,030 \cdot \lg[H_2O_2] - 0,059 \cdot pH. \quad (5)$$

Из соотношения (5) следует, что пероксид водорода является эффективным окислителем при низких значениях pH , которые характерны для кислых промывных сточных вод. Помимо этого пероксид водорода как окислитель имеет следующие преимущества. Он обладает неограниченной растворимостью в воде, которая практически не зависит от температуры и pH раствора. Реакцию окисления Fe^{2+} пероксидом водорода катализируют ионы железа и никеля [4], присутствующие в растворе. Следует также отметить, что остаточный пероксид водорода значительно улучшает седиментационные и фильтрационные характеристики образующихся осадков, а также уменьшает их объем [5]. Он способен окислить и остаточные органические примеси, находящиеся в растворе.

Однако несмотря на перечисленные достоинства пероксид водорода ограниченно применяется в технологии очистки сточных вод на отечественных предприятиях ввиду его высокой стоимости. В связи с этим целесообразно получать пероксид водорода для целей отечественного технологического процесса электрохимическим путем непосредственно на предприятии. Для этого предлагаем электролиз воды производить с добавками растворимых сульфатов и гидрокарбонатов с общей концентрацией до 12 г/л в течение 1,5 ч при плотности тока $\approx 300 \text{ А/м}^2$. Полученные растворы с концентрацией $H_2O_2 \approx 2,5 \text{ г/л}$ можно использовать для окисления железа в промывных водах.

Теоретически рассчитанное значение pH полного осаждения ионов Fe^{3+} , равное 3,6, не подтверждается на практике. Известно, что в сточных водах, представляющих собой многокомпонентные растворы, значения pH , соответствующие начальному и окончательному осаждению тяжелых металлов, сдвинуты в сторону больших величин [6]. Кроме того, гидролиз поливалентных катионов протекает стадийно и образующиеся устойчивые промежуточные соединения лишь частично удаляются из раствора. Поэтому для гарантии полноты осаждения ионов железа (III) необходимо повышать значение pH раствора до 6. Этой величины pH можно достигнуть с помощью традиционных нейтрализующих реагентов: $Ca(OH)_2$, $NaOH$, Na_2CO_3 . Но применение каждого из них имеет существенные недостатки: точная дозировка их сопряжена с большими трудностями, а загрязнение сточной воды

ионами кальция и натрия является нежелательным.

Для нейтрализации избыточной кислотности нами изучена возможность применения суспензии свежесажденного основного карбоната никеля, который получается на последней стадии технологического процесса – удалении ионов Ni^{2+} из раствора. Этого реагента, который не вносит в раствор дополнительных ионов, требуется незначительное количество для достижения $pH=6$. Передозировка реагента исключена благодаря невозможности увеличения pH выше нейтральных значений при добавлении основного карбоната никеля к кислому раствору. Применение основного карбоната никеля позволяет полностью осадить железо (III) в виде смеси его соединений – гидроксида $Fe(OH)_3$ и оксигидроксида $\gamma - FeOOH$, что подтверждается данными рентгенографического анализа. Образующийся осадок отделяют от раствора, а осветленный никельсодержащий раствор отводят для дальнейшей обработки.

При выборе реагента для осаждения никеля учитывали следующие факторы: скорость реакции, растворимость получаемого осадка, экономичность добавляемого реагента, величину pH осаждения, простоту аппаратурного оформления процесса. Исходя из этого оптимальным осадителем из общедоступных и недорогостоящих является сода, применение которой в данной технологии имеет такие преимущества:

- образование плотного кристаллического осадка основного карбоната никеля $xNi(OH)_2 \cdot yNiCO_3 \cdot zH_2O$ при температурах выше $60^\circ C$;
- реакция осаждения протекает при $pH < 8,5$, кислотность фильтрата соответствует действующим нормативным требованиям к очищаемой воде без последующего подкисления, что позволяет повторно использовать очищенную воду в производстве;
- скорость осаждения основного карбоната никеля в 2-3 раза больше скорости осаждения его гидроксида [7];
- растворимость основного карбоната никеля значительно меньше растворимости гидроксида, что способствует более полному удалению ионов Ni^{2+} из раствора.

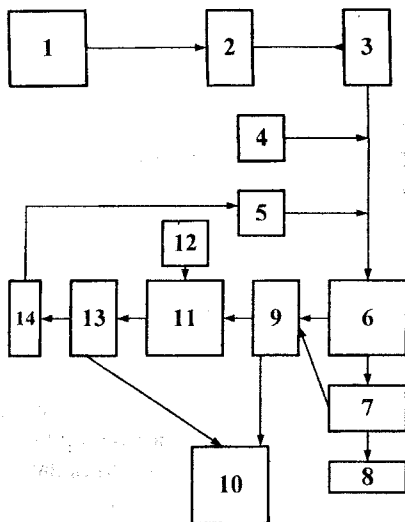
Применению соды в качестве нейтрализующего реагента кислых сточных вод обычно препятствует "вскипание" раствора, что усложняет отделение твердой фазы [6]. Однако в данном случае вследствие относительно высокого значения $pH \approx 6$ подобного эффекта не наблюдалось. Таким образом, использование соды является целесообразным

в предложенном нами технологическом процессе.

Состав образующегося основного карбоната никеля $xNi(OH)_2 \cdot yNiCO_3 \cdot zH_2O$ зависит от температуры. С ее увеличением повышаются доля гидроксида в осадке, а также скорость осаждения и величина кристаллов. Осаждение основного карбоната при комнатной температуре и $pH=8,5$, хотя и позволяет достигнуть остаточной концентрации никеля, равной 0,5 мг/л, но приводит к образованию аморфного осадка, который значительно сложнее отделяется от раствора. Поэтому осаждение ионов никеля при повышенных температурных вполне оправдано.

На рисунке приведена схема очистки сточных промывных вод по предлагаемой технологии. В сточные промывные воды 1 после предварительной очистки от взвешенных веществ на скором песчаном фильтре 2 и от органических загрязнений на сорбционном фильтре 3 одновременно с помощью дозаторов подают раствор пероксида водорода 4 и суспензию оборотного осадка 5. Смесь далее поступает в осветлитель 6, где протекают процессы окисления железа (II), а также осаждения и уплотнения осадка. На тканевом фильтре 7 отделяется осадок 8, содержащий соединения железа (III), а осветленный никельсодержащий раствор поступает в ионообменник 9, заполненный катионитом в Н-форме. После достижения на выходе концентрации сорбируемых ионов Ni^{2+} 0,02 мг-экв/л катионит подвергается регенерации. Очищенная вода 10 возвращается в производство, а элюат направляется в реактор смешения 11, куда подается раствор соды 12. Осаждение основного карбоната никеля происходит при температуре 60 °С и $pH=8,5$. Полученный кристаллический осадок обезвоживается на вакуум-фильтре 13 и поступает в промежуточную емкость 14, откуда часть его направляют в дозатор 5. Оставшаяся часть осадка предназначена для получения электролита никелирования на предприятии после растворения осадка $xNi(OH)_2 \cdot yNiCO_3 \cdot zH_2O$ в 20% серной кислоте. Очищенную воду 10 можно вернуть в производство для промывки изделий.

Таким образом, результаты наших исследований позволили разработать технологический процесс и аппаратурное оформление очистки промывных вод линии никелирования гальванических производств. Данная технология предусматривает одновременную регенерацию никеля и повторное использование очищенной воды, поэтому ее внедрение будет способствовать решению как экономических, так и экологических проблем промышленных предприятий.



Технологическая схема очистки промывных вод цеха никелирования

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

2. Гальванотехника: Справочник / Под ред. А.М.Гринберга. – М.: Металлургия, 1987. – 736 с.

3. Терновцев В.Е., Обертас И.А., Кочетов Г.М. Изучение возможности извлечения алюминия (III) из водных растворов // Сучасні технології та устаткування водопостачання. – К., 1999. – С.123-127.

4. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. – М.: Мир, 1979. – 677 с.

5. Максим В.И., Валуйская Е.А., Стандрийчук О.З. Влияние пероксида водорода на осаждение гидроксидов и гидрокарбонатов никеля // Журн. прикл. химии. – 1988. – Т.61, №1. – С. 24-28.

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

7. Дыханов Н.Н., Курган Е.В. Экспресс-метод сравнения скорости осаждения соединений тяжелых металлов // Химия и технология воды. – 1985. – Т.7, №4. – С. 81-82.

Получено 28.06.2002