

При спільній обробці стоки оброблялися 5 % розчином вапна, одночасно реєструвалось значення рН, концентрація іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} в розчині. При рН = 11,5 вміст іонів Mg^{2+} дорівнював нулю, а концентрація іонів Ca^{2+} зросла до 40,3 мг-екв/л. Після цього до стоків додавався розчин соди з рН = 11,8. При температурі 40 °С (умови вапнування води на ТЕС) кальцієва твердість становить 0,6 мг-екв/л при нульовій магнієвій.

При роздільній обробці стоків, після обробки "твердих" стоків вапном при рН = 11,5, осад $\text{Mg}(\text{OH})_2$ видалявся з реактора, а у розчин, що залишився, додавався розчин соди з одночасним продуванням вуглекислим газом. При рН = 9,5 концентрація Ca^{2+} знижувалась до 0,3-0,35 мг-екв/л. Слід зауважити, що таку залишкову твердість можна отримати лише при підігріванні стоків до 80-90 °С [6], ми ж досягли таких результатів при температурі 40 °С.

Висновки. 1. При роздільній обробці "твердих" стоків вапном, содою та вуглекислим газом можна отримати розчин із залишковою твердістю 0,3-0,35 мг-екв/л при температурі 35-40 °С, що забезпечує значну економію тепла при обробці стоків.

2. Як джерело розчинних карбонатів при вказаному способі обробки стоків можна використовувати рекарбонізовані, тобто оброблені вуглекислим газом, лужні стоки аніонітних фільтрів та розчин їдкого натру.

1. Покровский В.Н., Аракчеев Е.П. *Очистка сточных вод тепловых электростанций.* М., 1980. 2. Фейзиев Г.К. *Высокоэффективные методы умягчения, опреснения и обессоливания воды.* М., 1988. 3. Клячко В.А., Апельцин И.Э. *Подготовка воды для промышленного и городского водоснабжения.* М., 1962. 4. Клячко В.А., Апельцин И.Э. *Очистка природных вод.* М., 1971. 5. Горонковский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. *Краткий справочник по химии.* К., 1987. 6. *Справочник химика-энергетика: Т.2.* М., 1958.

УДК 628.54

ДО МОДЕЛЮВАННЯ ЯКІСНОГО ТА КІЛЬКІСНОГО СКЛАДУ СТІЧНИХ ВОД ГАЛЬВАНІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ

© Регуш А.Я., Тихонова І.А., 1999

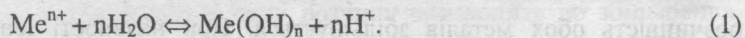
ДУ "Львівська політехніка", кафедра "Гідравліка і сантехніка"

In work some features of clearing of waste water galvanic of manufacture from ions of heavy metals are considered. The influence of initial concentration presence of organic substances and other on removal of heavy metal hydroxides is specified.

Традиційним методом очищення стічних вод гальванічних виробництв від іонів важких металів (ІВМ) є переведення їх у нерозчинні сполуки з наступним розділенням твердої та рідкої фаз [1]. У випадку досягнення значень добутку розчинності (ДР утворених з'єднань (переважно гідроксидів) забезпечуються граничнодопустимі концентрації (ГДК) важких металів $10^{-1} \dots 10^{-2}$ мг/л [2].

Зрозуміло, що велика увага дослідників була приділена відшукуванню оптимальних умов утворення нерозчинних сполук важких металів. У літературі [3-5, 14] наведені дані з ДР та рН осадження гідроксидів цинку, хрому (III), нікелю, міді, алюмінію, заліза(III) з їх чистих розчинів, а також константи гідролізу, утворення та стійкості гідроксокомплексів іонів даних металів.

При цьому утворення гідроксидів важких металів (ГВМ) розглядається з фізико-хімічної точки зору як спрямований гідроліз солей, який відбувається за схемою:



Враховуючи цю схему, розраховують значення рН осадження за формулою [6]:

$$\text{pH} = -\lg(a_{\text{H}^+}) = 1/n \lg(\text{ДР}) - \lg(K_w) - 1/n \lg(a_{\text{Me}^{n+}}), \quad (2)$$

де K_w – іонний добуток води, 10^{-14} ; $a_{\text{Me}^{n+}}$ – активність іонів металу в розчині, моль/л.

Значення рН початку осадження, а також рН, яке необхідне для забезпечення заданих залишкових концентрацій, наведені в роботі [7].

Фактичні концентрації ГВМ після осадження значно відрізняються від табличних та можуть досягати десятків і сотень мг/л [2]. Це зумовлено, по-перше, тим, що схема (1) не відтворює дійсної картини, яка існує в розчині, при утворенні ГВМ. Насправді, гідроліз катіонів відбувається стадійно, а проміжними сполуками є багатозарядні полікатіони типу $[\text{Me}_m(\text{OH})_n]_k^{(m-n)+}$ [8]. Ці з'єднання мають здатність зберігати свою стійкість аж до значень рН, близьких до рН гідратуутворення. Наприклад, у розведених мідьвмісних розчинах при рН = 6,0...7,0 співіснують три форми продуктів гідролізу: CuOH^+ , Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{OH})_2$. При рН > 7,4 переважною формою є нерозчинна форма $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Ізоелектрична точка для міді(II) знаходиться в інтервалі рН = 7,6...7,8 [9]. Тому навіть незначні відхилення від оптимальних значень рН можуть призвести до неповного очищення води.

По-друге, ГВМ можуть утворювати досить стійкі золі, що складаються з гідратованих заряджених мікрочастинок, які за певних умов можуть існувати в розчині необмежений час. Стабілізація таких золей відбувається введенням поліелектроліту однакового заряду, поверхнево-активних речовин (ПАР), неорганічних солей, які здатні підвищувати розчинність гідроксидів [10]. Такі речовини завжди присутні в стічних водах гальванічних виробництв. Це залишки блискоутворювальних додатків в електролітах гальванопокриття, мийні засоби від допоміжних операцій, солі лужних металів, інгібітори корозії [1,11]. Положення ускладнюється також тим, що в складі стоків присутні комплексоутворювачі NH_4^+ , CN^- та ін., які здатні переводити деякі ГВМ у лужному середовищі в розчинні у воді комплексні сполуки.

По-третє, слід відзначити, що ГВМ можуть здійснювати вплив одне на одне при співосадженні [2].

Розглянемо на прикладах як впливають наведені вище чинники на повноту очищення стічних вод гальванічних виробництв.

Вплив вихідної концентрації. У виробничих розчинах розчинність гідроксидів із збільшенням їх вихідної концентрації збільшується. Наприклад, підвищення вихідної концентрації цинку у 20 разів призводить до зростання його залишкової концентрації в

3-4 рази при $pH = 8,5...9,5$. При наявності іонів міді розчинність гідроксиду цинку збільшується у 3-4 рази, при збільшенні концентрації до 1000 мг/л у 8-16 разів, а при подальшому зростанні – у 66-122 рази [13]. Такий вплив можна пояснити присутністю у виробничих розчинах домішок, які важко врахувати при моделюванні, а також тим, що в стоках при тривалій роботі та підвищених pH формуються досить стійкі сполуки.

Взаємний вплив ГВМ. Наявність іонів нікелю або хрому (III) при очищенні цинковмісних стічних вод знижує розчинність гідроксиду цинку. У суміші цинк-мідь розчинність обох металів збільшується. При наявності іонів нікелю та хрому (III) зменшується розчинність гідроксиду міді. Оптимальне значення pH осадження міді в суміші понижується до $8,5...9,5$. Введення іонів нікелю у цинковмісний стік зменшує розчинність гідроксиду цинку у 8-10 разів при вихідних концентраціях цинку 50-800 мг/л, та вдвічі-тричі – при 1000 мг/л. Розчинність нікелю та цинку при вихідних концентраціях до 800 мг/л знаходиться у межах, близьких до ГДК. Враховуючи, що pH осадження гідроксиду нікелю вище за відповідний pH для цинку, можна передбачити, що ефект очищення пов'язаний з перезарядженням від'ємних комплексів цинку катіонами нікелю з утворенням змішаного гідроксиду. При $pH > 12$ таке явище не спостерігається, оскільки іони нікелю вже знаходяться в осаді. При $pH < 10$ та $pH > 11,5$ залишкова концентрація цинку в очищеному стоці збільшується зі збільшенням його вихідного вмісту. Для нікелю при pH , меншим за оптимальний, із збільшенням концентрації цинку повнота осадження зростає. При значеннях pH , що перевищують оптимальне, збільшення вмісту цинку спричиняє ріст концентрації нікелю. Найповніше осадження цинку із суміші цинк-нікель досягається в інтервалі $pH = 10,0...11,5$, а нікелю – при $pH > 10,5$. Для суміші оптимум pH буде знаходитись в інтервалі $10,5...11,5$. Аналогічні дані можна навести і для цинковмісного розчину. Тут оптимальне значення pH осадження гідроксидів знаходиться в межах $9,5...10,5$ [2].

Враховуючи складність і неоднозначність впливу кількісного та якісного складу стічних вод гальванічних виробництв на процеси очищення, автори роботи [1] пропонують визначати концентрацію луку C , необхідну для електрохімічного осадження ІВМ, мг-екв/л:

$$C = \sum_{i=1}^n K \Delta C \mu_i + (pH_k - pH_v) \Delta C_{pH}, \quad (3)$$

де K – концентрація ІВМ у вихідній воді, мг/л; $\Delta C \mu_i$ – кількість луку, яка необхідна для осадження 1 мг/л ІВМ, мг-екв/л, (для іонів хрому (III) та заліза (III) $\Delta C \mu_i = 0,055...0,06$ мг-екв/л; для іонів нікелю, міді, цинку $\Delta C \mu_i = 0,03...0,035$ мг-екв/л); pH_k – кінцеве значення pH , необхідне для повного осадження ІВМ (визначається за найбільшим значенням pH осадження металу, який знаходиться у воді); pH_v – значення pH вихідної води; ΔC_{pH} – середня кількість луку, яка необхідна для зміни pH на одиницю (при використанні для промивання деталей води підземних джерел $\Delta C_{pH} = 0,8...1,0$ мг-екв/л; з поверхневих джерел $\Delta C_{pH} = 0,3...0,4$ мг-екв/л; для оборотної води $\Delta C_{pH} = 0,4...0,5$ мг-екв/л).

Вплив органічних речовин. Наявність у стічній воді органічних речовин, таких, як оксалати, цитрати, аміни та ін., які можуть утворювати розчинні комплексні сполуки з важкими металами, спричиняє значне збільшення концентрації важких металів в очищеній воді. У присутності ціанідів – неорганічних комплексоутворювачів – у кількостях 0,17...4,0 мг/л при $\text{pH} = 11,4$ концентрація іонів нікелю була відповідно 0,2...2,0 мг/л. При обробленні концентрованих цинковмісних стоків ($\text{pH} = 9,5...9,0$) при температурі 50 °С наявність амонію підвищує залишковий вміст цинку до 5,0 мг/л [2].

Вплив іонної сили. Збільшення іонної сили розчину призводить до збільшення розчинності ГВМ. Наприклад, розчинність гідроксиду міді (вихідні концентрації іонів міді 20,0 мг/л, іонів заліза (III) – 100,0 мг/л, флокулянта – 35,0 мг/л) при іонній силі 0; 0,01; 0,05; 0,10; 0,15 становить, відповідно, 0,12; 0,16; 0,34; 3,6; 6,3 мг/л [12]. Таке зростання залишкових концентрацій пов'язують з тим, що електроліт блокує активні групи флокулянта та коагулянта, понижуючи активність останніх. Вплив іонної сили можна також пов'язати з проникненням іонів електроліту в міцели ГВМ, що призводить до пептизації осадів.

Проаналізувавши викладене вище, можна зробити такі висновки:

- для моделювання якісного та кількісного складу стічних вод гальванічних виробництв необхідно враховувати всі наявні у реальній стічній воді важкі метали, не нехтуючи мізерними концентраціями деяких з них;
- слід взяти до уваги фон добре розчинних домішок (загальний солевміст);
- іонна сила модельного розчину повинна дорівнювати іонній силі реальної стічної води;
- відсутність у модельних розчинах характерних мийних засобів, блискоутворювальних додатків, інгібіторів корозії, комплексоутворювачів може спричинити значну похибку при розрахунку кінетичних закономірностей очищення;
- час існування модельного розчину повинен дорівнювати часу існування реальних стоків перед їх очищенням.

Отже, при моделюванні необхідно мати якнайбільше даних про якісний та кількісний склад компонентів стічних вод. Наприклад, аналіз роботи вітчизняних блоково-модульних компактних установок "Еліон" для очищення стічних вод гальванічних виробництв дає такі показники забруднень на виході з установки: концентрація хрому (VI) – 0,05...0,1 мг/л; хрому (III) – 0,1...0,3 мг/л; заліза загального – 0,3...1,0 мг/л; нікелю – 0,3...0,5 мг/л; міді – 0,3...0,8 мг/л; цинку – 0,5...0,8 мг/л; загальний солевміст – 30...100 мг/л; ПАВ – 0,5...1,0 мг/л; нафтопродуктів – 0,5...1,0 мг/л; $\text{pH} = 6,5...9,0$.

Отже, для моделювання процесів доочищення стічних вод, які пройшли основне очищення на установках "Еліон", необхідно мати розчин з наведеними вище концентраціями забруднюючих домішок. Оскільки доочищення передбачається проводити відразу після "Еліонів", модельний розчин потрібно готувати безпосередньо перед проведенням експериментів.

Примітка: у статті не наведені дані для кадмію, оскільки кадмування, як метод нанесення гальванопокриттів, є надзвичайно екологічно небезпечним і шкідливим для здоров'я людей і тому поступово витісняється альтернативними технологіями (хромованням, нікелюванням тощо).

1. Зубченко В.Л., Rogov В.М. и др. Гибкие автоматизированные гальванические линии: Справочник / Под общ. ред. В.Л. Зубченко. М., 1989.
2. Запольский А.К., Образцов В.В. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства. К., 1989.
3. Vost K.I., Scarf A. Factors affecting copper solubility in electroplating waste. // J. Water Pollution Control Federation. 1979. 51. N 7. P.1886-1896.
4. Новиков Е.И., Жукова З.Ю. Кинетика осаждения цинка в сточных водах производства искусственного волокна при использовании коагулянтов. Новочеркасск, 1984. Деп. ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы, 17.04.84, N338*n-84.
5. Некрасов Б.В. Основы общей химии. М., 2-е изд., Т.2. 1969. 40 с.
6. Rogov В.М., Филипчук В.Л. Электрохимическая технология изменения свойств воды. Львов, 1989.
7. Заявка 52-36090 Япония, МКИ С25Д21/18. Способ регенерации отработанного раствора для нанесения хромового покрытия.
8. Baes C.F., Messner R.E. The Hydrolysis of Cations. - A Wileyintercince publication. London - Sidney - Toronto, 1976. 489 p.
9. Jones A.D., Hall A.C. Removal of Metal Ions from Aqueous Solution by Dissolved. - Air. Flotation. - G. Filtration and Separation. 1981. 18. N 15. P.386-388.
10. Возная Н.Ф. Химия воды и микробиология. М., 1979.
11. Технические записки по проблемам воды: Фирма "Дегремон": Справочник / Пер. с англ. Е.И. Апельциной и др.; под ред. Т.А. Карюхиной, И.Н. Чурбановой. М., 1983. Т.2. 609 с.
12. Mc Intyre J., Rodriques I.J., Thackston E.L. Copper Removal by an Adsorbing Colloid Foam Flotation Pilot Plant // Separation Science and Technology. 1982. 17/21. P.359-367.
13. Vost R.I., Sccar E.A. Factors affecting copper solubility in electroplating waste // J. Water Pollution Control Fed. 1979. 51. N 7. P.1848-1886.
14. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М., 1979.

УДК 628.314

ЗНЕЗАЛІЗНЕННЯ ВОДИ ПРИ ЇЇ РОЗБРИЗКУВАННІ

© Завойко Б.М., Тихонова І.А., Тазалова Н.М., Карпінська І.А., 1999

ДУ "Львівська політехніка", кафедра "Гідравліка і сантехніка"

In clause the problem of reduction of concentration of iron (II) in water, which brisking from different height through apertures of different diameters is considered (examined).

Залежно від складу природних вод, використовують такі методи їх знезалізнення: спрощену аерацію з наступним фільтруванням; аерацію, відстоювання та фільтрування після окиснення двовалентного заліза; аерацію з хлоруванням або озонуванням з наступним відстоюванням та фільтруванням [1]. При цьому вода розбризкується, виливаючись через отвори діаметром 4-6 мм з висоти 0,7-0,9 м на зернистий шар піщаного завантаження фільтра заввишки 1,0-1,4 м або гранітно-щебеневого заввишки 2,1 м. Під час фільтрування на зернах утворюється плівка гідроксидів заліза, яка містить 70-90 % тривалентного заліза. Ця плівка сорбує іони двовалентного заліза та каталізує окиснення до тривалентного стану, і швидкість окиснення зростає приблизно в 50 разів [1]. Але такі способи мають суттєві недоліки: пори заповнюються осадом гідроксиду