

РОЗРОБКА РЕСУРСООЩАДНОГО ОЧИЩЕННЯ ПРОМИСЛОВИХ СТИЧНИХ ВОД, ЯКІ МІСТЯТЬ СПОЛУКИ НІКЕЛЮ

*Г.М. Кочетов, д-р техн. наук, проф.,
(Київський національний університет
будівництва і архітектури);
М. Сімоніч, PhD, доцент,
(Мариборський університет, Словенія)*

На основі іонообмінної технології запропоновано комплексну технологічну схему обробки стічних вод, які містять сполуки нікелю. Розроблено новий метод екологічно безпечної утилізації елюатів іонообмінних фільтрів з отриманням ферромагнітного матеріалу.

На основе ионообменной технологии предложена комплексная технологическая схема обработки никельсодержащих сточных вод. Разработан новый метод экологично безопасной утилизации элюатов ионообменных фильтров с получением ферромагнитного материала.

A comprehensive ion-exchange based technological scheme is proposed for treatment of nickel-containing wastewater. The new environmentally sound method for utilisation of eluates of ion-exchange filters with production of a ferromagnetic material is developed.

Розвиток суспільства нерозривно пов'язаний із збільшенням обсягів токсичних відходів, які природне середовище не в змозі переробити та засвоїти. Із стічними водами промислових підприємств у довкілля потрапляє значна кількість забруднень, найбільш загрозливі з яких - іони важких металів – високотоксичні речовини II класу небезпеки. На виробництвах широко застосовується реагентний метод очищення стічних вод та знешкодження концентрованих технологічних розчинів (відпрацьованих електrolітів, елюатів), який полягає в їх нейтралізації та осадженні іонів важких металів лужним реагентом. У результаті на виробництвах утворюються і накопичуються малорозчинні осади – шлами.

На підприємствах приладобудівної, хімічної, машинобудівної та інших галузей промисловості утворюється значна кількість шламів, які містять сполуки нікелю. Як

Розділ 2. Основи природокористування та безпека життєдіяльності

правило, ці шлами не перероблюються і нагромаджуються на території підприємств та звалищ у нестійких формах, що здатні до вилугування. У результаті ці токсичні відходи є вторинним джерелом забруднення довкілля. Більш того, традиційний реагентний метод отримання шламів дозволяє очищати воду тільки до концентрацій важких металів $0,1 \text{ г-екв/м}^3$, що значно перевищує гранично допустимі норми для скидання у водні об'єкти. Нікель, який міститься в цих відходах, – цінний елемент з вкрай обмеженими природними джерелами в Україні та Словенії. Існуючі методи використання шламіву металургійних процесах не знайшли застосування з економічних міркувань. Утилізація ж шламів у будівельних матеріалах та виробках є екологічно неприйнятною, з огляду на можливість подальшого вилугування з цих виробів токсичних сполук важких металів.

Таким чином, на часі є пошук раціонального методу очищення стічних вод з подальшою надійною утилізацією токсичних відходів, концентрація нікелю в яких інколи більша, ніж у природних рудах.

Аналіз нинішнього стану очищення стічних вод, які забруднені сполуками важких металів і нікелю зокрема, свідчить про актуальність створення комплексного технологічного процесу переробки стічних вод з подальшою рекуперацією відходів. У разі економічної недоцільності корисного використання цих відходів важливим вважаємо отримання стійких до вилугування форм важких металів для екологічно прийняттого захоронення шламів на звалищах.

Технологічні схеми знешкодження стічних вод, які існують на вітчизняних підприємствах, не передбачають утилізації коштовних компонентів та раціонального використання води. Як показано в наших попередніх роботах [1-3], найбільш перспективним шляхом запровадження маловідходних процесів обробки стічної води є використання систем локального очищення води окремих технологічних ділянок гальванічного підприємства, в тому числі лінії нікелювання (рис. 1), оскільки поділ стічних вод за характером основного забруднювача на окремі потоки забезпечує цілеспрямоване вилучення коштовного металу та значно полегшує створення оборотних систем водокористування.

Метою цієї роботи є розробка нової ресурсозберігаючої технологічної схемипереробки стічних вод лінії нікелювання гальванічних виробництв з повторним використанням очищеної води та сполук важких металів.

Промивні стічні води лінії нікелювання мають наступний вміст забрудників: завислі речовин - до 50 г/м^3 , важкі метали (Fe^{2+} і Ni^{2+}) - до 4 г-екв/м^3 , ХСК - до 50 г/м^3 ; величини рН цієї води знаходяться в межах від 3 до 4. Оскільки для промивних вод промислових підприємств характерні відносно низькі концентрації іонів важких металів, то замість традиційного реагентного очищення доцільно застосовувати метод іонного обміну, який дозволяє здійснити концентрування забрудників, а також подальшу можливість обробки концентрованих розчинів разом з іншими технологічними розчинами, які містять

сполуки нікелю.

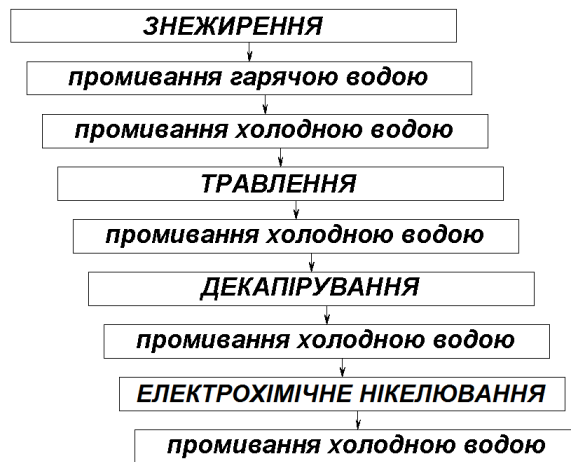


Рис.1. Принципова схема лінії нікелювання

Практика експлуатації іонообмінних установок та численні літературні дані свідчать про те, що використання методу іонного обміну доцільно тільки при вмісті органічних та завислих речовин не більше ніж 5 г/м^3 . Тому для обробки промивної стічної води лінії нікелювання нами запропоновано двосекційну установку (рис. 2) із попереднім очищенням води в першій секції і застосуванням іонного обміну в іншій.

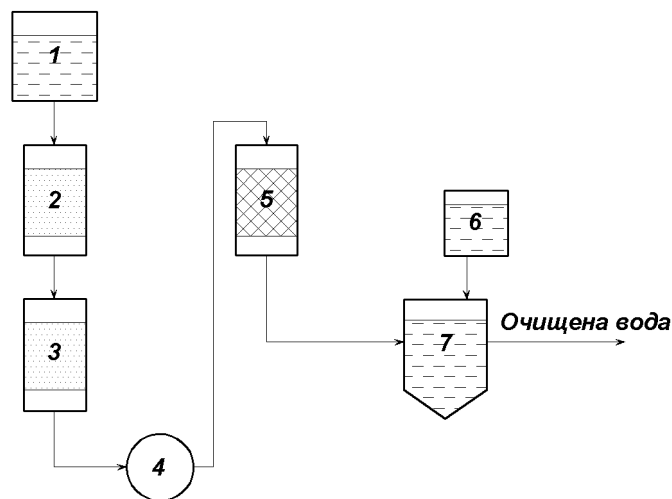


Рис.2. Принципова технологічна схема очищення промивних вод лінії нікелювання:
1 – резервуар; 2 – фільтр с пінополістирольним завантаженням; 3 – адсорбер з активованим вугіллям; 4 – насос; 5 – H-катіонітовий фільтр; 6 – дозатор лугу; 7 – змішувач-нейтралізатор

Перша секція установки складається із двох послідовних фільтрів. У

Розділ 2. Основи природокористування та безпека життєдіяльності

верхньому фільтрі, який завантажено спіненим полістиролом, відбувається видалення з води завислих речовин, а в нижньому – сорбція органічних забруднень активованим вугіллям. Слід зазначити, що в порівнянні з традиційними піщаними фільтрами, в яких завислі речовини затримуються головним чином у перших шарах фільтра (що призводить до швидкого приросту втрат напору у завантаженні), фільтр із спіненого полістиролу позбавлений зазначеного недоліку. Крім того, цей матеріал стійкий до зношування, нетоксичний, має хорошу механічну міцність і адгезійну здатність [4]. У результаті аналізу отриманих нами експериментальних даних запропоновані наступні основні параметри роботи фільтрів з пінополістирольним завантаженням: лінійна швидкість фільтрації 9-11 м/год, товщина шару завантаження 1,3-1,6 м [1]. При цьому рекомендується використовувати гранули розміром 1-2,5 мм, які широко розповсюджені в практиці водоочищення. Для видалення завислих речовин слід проводити промивку відпрацьованого фільтруючого завантаження протитечею не частіше одного разу на день.

Після проходження через механічний фільтр вода надходить на фільтр з гранульованого активованого вугілля з питомою сорбційною масою $\sim 0,5 \text{ м}^3/\text{кг}$. Швидкість фільтрації складає 9-11 м/год в колоні з метровим шаром вугільного адсорбенту. Такі робочі параметри фільтрів забезпечують необхідне зниження концентрації суспензій і органічних домішок в очищеній воді [4]. Активоване вугілля через економічну недоцільність його регенерації рекомендується періодично (раз на рік) замінити. Після адсорбційного очищення вода подається на іонообмінний фільтр для видалення іонів важких металів. Пропонується використовувати іонообмінний фільтр, який завантажений сильнокислотним Н-катионом, а при виборі основних робочих параметрів фільтра - розроблену нами інженерну методику розрахунку [5].

При досягненні на виході з іонообмінного фільтра концентрації сорбованих іонів $0,02 \text{ г-екв/м}^3$, відпрацьований катионіт підлягає регенерації. Найкращі результати дає регенерація протитечею розчином сірчаної кислоти концентрацією 1 моль/дм^3 зі швидкістю 1-2 м/год. Після регенерації фільтр промивається водопровідною водою, а промивна вода використовується для приготування регенераційного розчину. При застосуванні 1,5-кратного стехіометричного надлишку сірчаної кислоти ступінь регенерації катионіту перевищує 80% [6].

Якість очищеної води в запропонованому технологічному процесі відповідає всім вимогам її повторного використання на промислових підприємствах: вміст завислих речовин – до 3 г/м^3 , важких металів (Cu^{2+} і Fe^{2+}) – до $0,02 \text{ г-екв/ м}^3$, ХСК – до 3 г/м^3 , значення рН ~ 7 .

Практично єдиним відходом цієї технології є кислий елюат, який утворюється внаслідок регенерації Н-катионітового фільтра розчином сірчаної кислоти. Цей елюат містить іони Ni^{2+} та Fe^{2+} приблизно в рівному співвідношенні при їх сумарній

концентрації до 20 г/л. Без позитивного вирішення проблеми раціональної утилізації елюату метод іонного обміну малоефективний, як з економічної, так і з екологічної точки зору. Тому утилізація елюатів – важливий заключний етап комплексної переробки стічних вод.

На гальванічних підприємствах України обробка кислих елюатів та інших концентрованих технологічних розчинів, які містять іони важких металів, зазвичай здійснюється традиційним методом їх нейтралізації лужними реагентами. Величина рН початку осадження важкорозчинних гідроксидів нікелю та заліза (II) визначається за формулою [7]:

$$pH = 14 + 0,5 \lg \frac{DP}{[Me^{2+}]}, \quad (1)$$

а величина рН повного осадження іонів металу:

$$pH = 14 + 0,5 \lg \frac{DP}{10^{-6}}, \quad (2)$$

де $[Me^{2+}]$ - молярна концентрація іонів металу в розчині; DP - добуток розчинності відповідного гідроксиду.

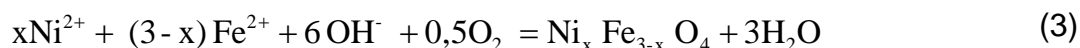
Результати розрахунку за рівняннями (1) і (2) свідчать про те, що утворення гідроксидів нікелю та заліза (II) в досліджуваному розчині починається при величинах рН 7,3 і 7,2, відповідно. Повне осадження іонів з цього розчину досягається при досить високих значеннях рН: 9,5 для Ni^{2+} та 9,3 для Fe^{2+} . Сильно зволожений осад гідроксидів нікелю та заліза (II) важко відокремлюється від рідкої фази і в подальшому, як правило, не використовується. Після надходження на захоронення він неминуче контактує з поверхневими та ґрунтовими водами, забруднюючи навколишнє середовище. Крім того, у традиційному методі обробки елюатів після відокремлення осаду гідроксидів важких металів утворюється маточний розчин з рН > 9,5, що не задовольняє вимогам його скидання в міську каналізацію (для м. Києва допустимий інтервал рН 6,5 - 9,0) [6]. Тому навіть теоретично забезпечити санітарні вимоги до обробленої води реагентним методом досить складно, а реальні практичні результати ще гірші. Таким чином, метод нейтралізації елюату з утворенням шламу екологічно неприйнятний і супроводжується безповоротною втратою цінних компонентів, які містяться в утвореному шламі.

Нині актуальним є пошук і розробка ефективних та економічних методів утилізації концентрованих стічних вод з одержанням у результаті їх переробки товарних продуктів. Перспективним для обробки рідких промислових відходів, зокрема елюатів, є метод феритизації. Суть феритного методу полягає в тому,

Розділ 2. Основи природокористування та безпека життєдіяльності

що в об'ємі води, яка забруднена іонами важких металів, створюються умови формування дисперсних частинок з магнітними властивостями [8]. Застосування методу дозволяє легко виділити практично нерозчинні та хімічно інертні осади з щільною феритною структурою, що значно підвищує екологічну безпечність отриманих відходів. Крім того, як показано в роботах [8-9], при цьому забезпечується високий ступінь очищення води, що дозволяє повторно використовувати її у виробництві.

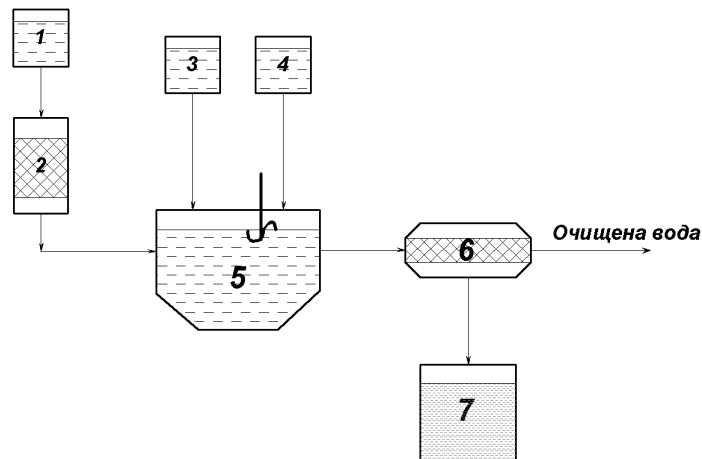
Внаслідок співсаджання розчином лугу іонів Ni^{2+} та Fe^{2+} досягається тісний контакт частинок гідроксидів, що значно прискорює утворення упорядкованої кристалічної феритної структури при подальшому окисленні $Fe(II)$ в (III) . Найбільш екологічно прийнятним є використання в якості окислювача кисню повітря, що приводить до утворення фериту за реакцією:



Отримання фериту нікелю перспективно з огляду на те, що ця речовина може використовуватись у радіотехніці, електроніці, автоматиці в якості магнітострікційного матеріалу. Оскільки в промисловості ферит нікелю отримують досить енергоємним методом - синтезом у твердій фазі при температурі близько $1000^{\circ}C$ [10], особливого значення набуває дослідження можливості низькотемпературного синтезу цієї сполуки з відходів гальванічних виробництв.

Слід зазначити, що оскільки елюат має приблизно рівне мольне співвідношення іонів нікелю та заліза (II), то для отримання фериту нікелю в розчин необхідно додавати надлишок солі двовалентного заліза ($FeSO_4$), який забезпечує мольне співвідношення Fe і $Ni \approx 2:1$. Крім того, при формуванні фериту нікелю в його структуру можуть включатися також і домішки інших важких металів, які знаходяться в розчині [8]. Також відомо, що магнітні властивості отриманого осаду фериту в діапазоні рН 8-11 змінюються по-різному [9]. При величинах рН до 9 вони зростають, а при $pH > 9$ - дещо знижуються. Для $pH \approx 9$ характерний максимум магнітних властивостей утвореного фериту.

Таким чином, на завершальній стадії технологічного процесу обробки стічних вод (рис. 3) елюат іонообмінного фільтру надходить у реактор. Для забезпечення необхідного співвідношення нікелю та заліза в розчині в реактор дозують розчин сульфату заліза (II), а потім при інтенсивному перемішуванні - 20% розчин їдкого натру до досягнення величини $pH \approx 9,0$. Крізь суспензію гідроксидів нікелю та заліза (II), що утворилась внаслідок взаємодії з лугом, барботується повітря з витратою приблизно $1 \text{ см}^3/\text{с}$. Час процесу феритизації залежить від температури і складає від 20-30 хв при температурі $> 60^{\circ}C$ і більше години - при $30^{\circ}C$.



*Рис. 3. Принципова технологічна схема отримання фериту міді:
1,3,4 – дозатори сірчаної кислоти, сульфату заліза (II) та лугу відповідно; 2–
фільтр з відпрацьованим Н-катіонітом; 5 – реактор; 6 – магнітний фільтр; 7 –
накопичувач осаду*

Відзначимо, що за величин $\text{pH} < 9,0$ утворення феритів помітно сповільнюється, оскільки швидкість окиснення заліза (II) в (III) зростає зі збільшенням pH середовища [9]. Процес феритоутворення можна прискорити (приблизно удвічі) введенням у розчин кристалів фериту нікелю або магнетиту, які служать центрами кристалізації нової фази. Необхідна доза затравки складає приблизно $0,05 \text{ г/дм}^3$.

Після охолодження феромагнітний осад, відокремлюється фільтруванням на двоступеневому магнітному фільтрі: після грубого очищення утворений ферит відділяється від рідкої фази, а доочищення обробленої води проводиться на фільтрі тонкого очищення. Вода після фільтрації відповідає вимогам для її повторного використання на промислових виробництвах. У деяких випадках необхідно проводити доочищення води, відповідна технологія зараз розробляється нами. Осад фериту з магнітних фільтрів збирається в накопичувач, висушується і надходить на утилізацію. В залежності від об'ємів і якості отриманого продукту прийнятні напрями утилізації, які визначаються їх економічною доцільністю:

- безпосереднє використання феромагнітної речовини в промисловості;
- отримання сорбенту для очищення промислових стічних вод [8];
- використання в глазурованому покритті керамічної плитки [11],
- захоронення на звалищі[12].

Щодо останнього випадку, то незважаючи на відносну високу стійкість, ферити з часом здатні розкладатись з утворенням різних сполук. У подальшій роботі ми плануємо вивчити склад та мінералогічну структуру отриманих твердих відходів, а також стійкість цих речовин, які були одержані методом феритизації,

Розділ 2. Основи природокористування та безпека життєдіяльності

при їх захороненні на звалищах щодо забезпечення ГДК на міграцію важких металів у довкілля.

У результаті проведених дослідженьнами запропонована комплексна технологія очищення стічних вод, які містять сполуки нікелю. Її впровадження на підприємствах, зокрема України та Словенії, дозволить ліквідувати скидання токсичних стічних вод у водойми та скоротити витрати на водопідготовку за рахунок використання очищеної води в системі оборотного водопостачання. Крім того, комплексний процес переробки рідких і твердих відходівгальванічних виробництв дозволяє вибрати і здійснити оптимальний варіант екологічно безпечної утилізації відходів очищення води з огляду на особливості конкретного підприємства.

Автори висловлюють щире подяку за сприяння у виконанні спільних українсько-словенських досліджень Державному агентству з питань науки, інновацій та інформатизації України (договори № М/448-2011, № М/293-2012 та Агентству з наукових досліджень Словенії (договір № 7-2011).

* * *

1. Кочетов Г.М. Розробка системи очищення промивних вод гальванічних виробництв //Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки: Наук.-техн. зб. Вип.10. – 2008. – С. 72 – 78.

2. KochetovG., ZoryaD., GrinenkoJ.Integrated treatment of rinsing copper-containing wastewater // Civil and Environmental Engineering, 2011, Vol 1, n. 4, pp. 301 – 305.

3.Кочетов Г.М., Гриненко Ю.В. Отримання фериту міді із рідких відходів очищення стічних вод гальванічних виробництв // // Коммунальное хозяйство городов: Научн.-техн. сб. Вып 97. – К.: Техника, 2009. – С. 102–108.

4. Журба М.Г. Очистка воды на зернистых фильтрах.– Львов: Вища школа, 1980. – 192 с.

5. Кочетов Г.М. Разработка методики расчета основных параметров работы катионитовых фильтров в процессе очистки сточных вод отионовникаля // Проблемы водопостачання, водовідведення та гідравліки: Наук.-техн. зб. Вип. 6. – К.: КНУБА, 2006. – С.68–74.

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

7. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии: В 2-х т. – М.: Высш. школа, 1999.– Т.2. – 405 с.

8. Гончарук В.В. Радовенчик В.М., Гомеля М.Д. Отримання та використання високодисперсних сорбентів з магнітними властивостями.– К.: НТТУ КПІ, 2003. — 264с.

9. А.с. 1790997 СССР, МКИ⁵ В 01J 20/06. Способ получения ферромагнитного сорбирующего реагента / А.Н.Кушка, В.Е.Терновцев, Г.М.Кочетов. – Оpubл. 30.01.93, Бюл. № 4.

10. Летюк Л.М., Журавлев Г.И. Химия и технология ферритов. – Л.: Химия, 1983. – 256 с.

11. G.M. Kochetov, B.M. Emelianov, V. E Ternovtsev Utilization of nickel-containing electroplating sludge for production of glaze coatings. Proceedings of 1st Int. Conference "Hazardous Waste Management", 1-3 Oct., 2008, Chania, Greece, p. 443 - 444.

12. Kochetov G., D Klappel, S Heuss, D. Zorya Characterization of Copper minerals recovered from processed water. Proceedings of Thirteenth International of German and Austrian Mineralogical Society Salzburg, 13 -15 September 2011, p 39.

Отримано: 24.09.2012 р.