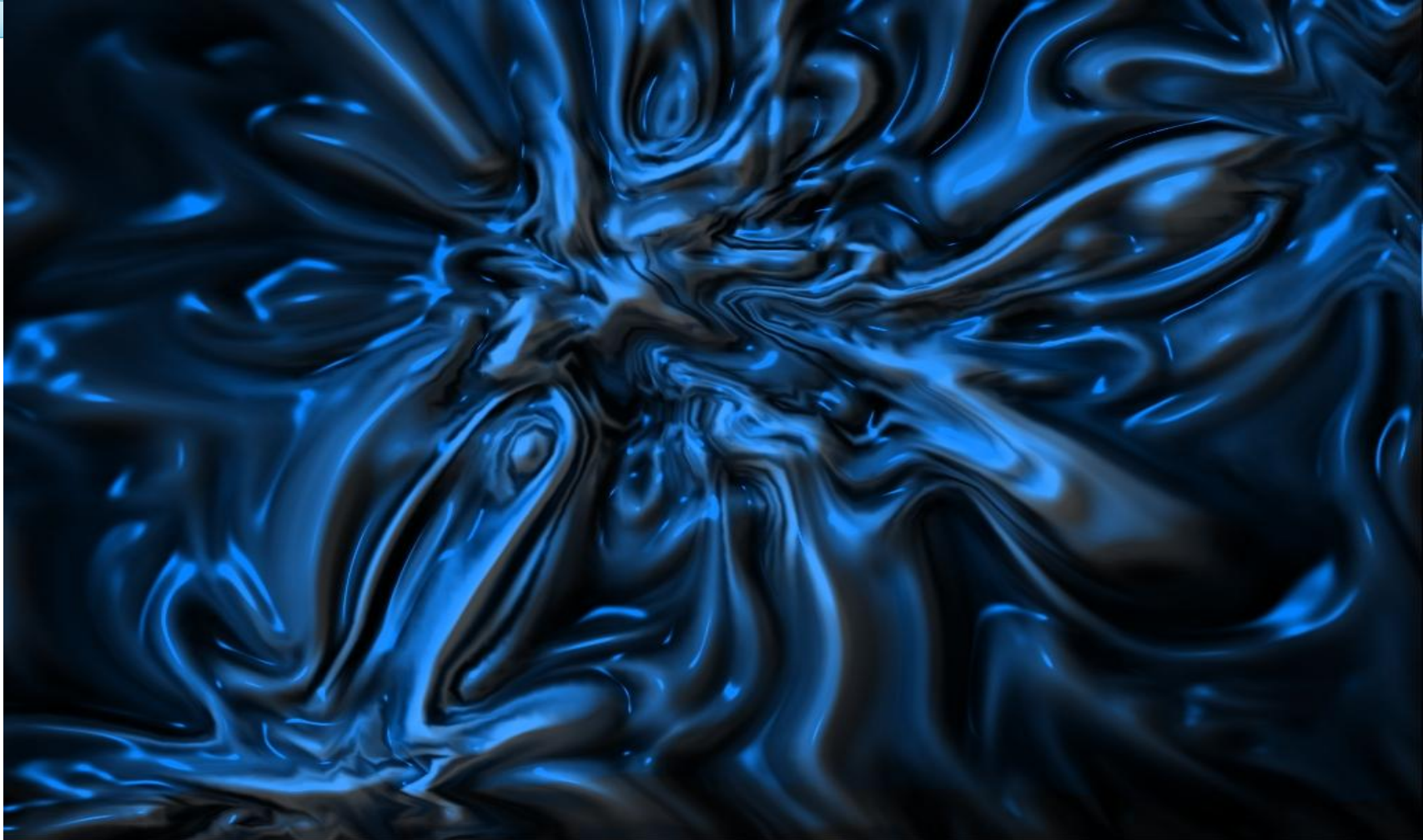


Гальваника. Очистка сточных вод



Гальванотехника

- **Гальванотехника** используется для обработки деталей и оборудования во всех отраслях промышленности.

Её применение позволяет решать следующие задачи:

- **1.** получить оптимальные декоративные эффекты (н-р: золочение, серебрение, хромирование, никелирование, омеднение т.д.)
- **2.** защитить материал от коррозии (нанесением на неё некорродирующего металла, (н-р, никелированием) или улучшить свойства поверхности

Для нанесения гальванического покрытия хорошего качества детали необходимо:

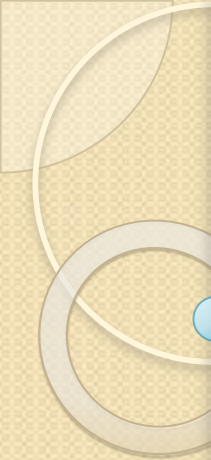
1. Предварительно **тщательно очистить**. Это достигается механической обработкой – шлифованием с помощью щетки или полированием, удалением жиров химической или электрохимической обработкой органическими растворителями, водными растворами щелочей либо электролитически.

При последнем способе жировые загрязнения удаляются электролитически образующимся водородом или кислородом в ваннах, заполненных концентрированной щелочью. В результате получают металлические поверхности, свободные от оксидов и жира. После этого проводится собственно электролитическое осаждение. Электролитические растворы могут быть кислыми, щелочными

Этапы гальванотехнического процесса следующие:

1. механическая очистка детали,
2. грубое обезжиривание органическими углеводородами,
3. травление в концентрированных кислотах или щелочах,
4. промывка,
5. электролитическое обезжиривание (катодное или анодное),
6. промывка,
7. нейтрализация,
8. электролитическое осаждение,
9. промывка (двукратная), сушка.

Важное значение имеет применение такой технологии промывки, при которой экономично расходуется вода, например по принципу **противотока**, поскольку разбавленные растворы гораздо труднее обрабатывать, чем концентрированные.



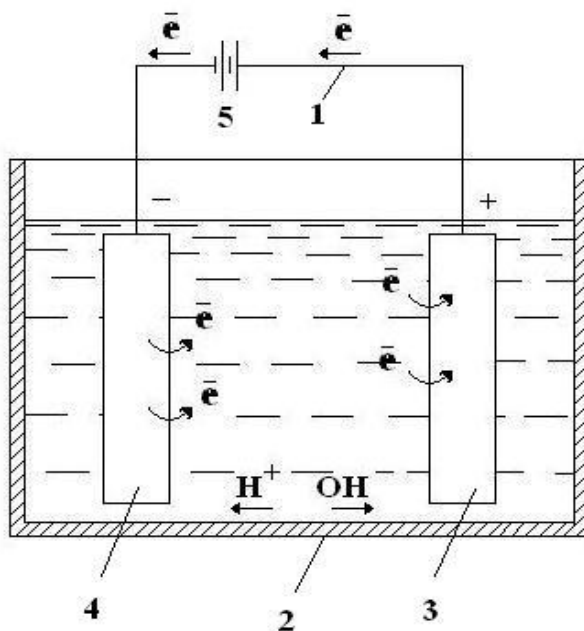
Гальванотехника – одно из производств, серьезно влияющих на загрязнение окружающей среды, в частности **загрязнение ионами тяжелых металлов**, наиболее опасных для биосферы.

Гальванотехника является главным поставщиком токсических веществ (и в то же время, - основным потребителем воды и главным источником сточных вод)

Объем сточных вод очень велик из-за несовершенного способа промывки деталей и поэтому требует большого расхода воды:

(до 2 м³ и более на 1 м² поверхности детали).

- Устройства, в которых проводят те или иные процессы электрохимического воздействия на водные растворы, называются **электролизеры**.



Анодное окисление и катодное восстановление

В электролизере, схема которого показана на рис. 1, на положительном электроде — **аноде** ионы отдают электроны, т. е. протекает реакция электрохимического **окисления**;

на отрицательном электроде — **катоде** происходит присоединение электронов, т. е. протекает реакция **восстановления**.

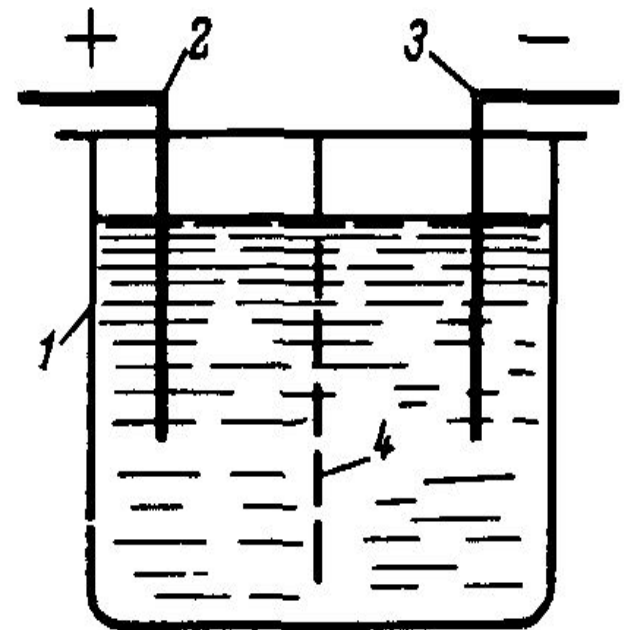
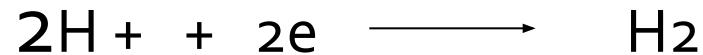


Рис. 1. Схема электролизера:
1 — корпус; 2 — анод; 3 — катод; 4 — диафрагма

Электрохимическое восстановление протекает на катоде

- При этом выделяется газообразный водород, что ведет к выщелачиванию раствора и созданию таким образом условий для выделения гидроксидов примесных металлов, также происходит процесс по реакциям:



- Электрохимическое окисление** протекает на положительном электроде - **аноде**, которому ионы отдают электроны.

Наиболее распространённые составы электролитов и режимы электроосаждения в гальванике

КОМПОНЕНТЫ (их концентрация, г/л)	Температура электролитов °С	Плотность тока, А/дм ³
ЦИНКОВАНИЕ $ZnSO_4$ (200-250) Na_2SO_4 (50-100) $Al_2(SO_4)_3$ (20-30) Декстрин (8-10) ZnO (10-18) $NaCN$ (20-30) $NaOH$ (50-70) Na_2S (0,5-5,0) Глицерин (0,5-1,0)	15-40	1-4
<u>НИКЕЛИРОВАНИЕ</u> $NiSO_4$ (140-200) $NiCl_2$ (30-40) H_3BO_3 (25-40)	20-55	0,5—2,0
<u>МЕДНЕНИЕ</u> $CuSO_4$ (150-250) H_2SO_4 (50-70) $Cu(CN)_2$ (50-70) $NaCN$ (10-25)	25-45 40-50	1-8 1-3
<u>ХРОМИРОВАНИЕ</u> CrO_3 (150-250) H_2SO_4 (1,5-2,5) $Cr(CN)_3$ (10-15)	45-60	12-55
<u>КАДМИРОВАНИЕ</u> $CdSO_4$ (10-60)	15-50	1-6

КОМПОНЕНТЫ

(их концентрация, г/л)


Температура, °С

Плотность тока, А/дм³

<p><u>СВИНЦЕВАНИЕ</u> Pb (BF₄)₂ (125-200) HBF₄ (40-60) ПАВ (0,5-1,0)</p>	<p>60-80</p>	<p>1-2 0,5-2</p>
<p><u>ЗОЛОЧЕНИЕ</u> KAu(CN)₂ (6-15) KCN (10-20)</p>	<p>18-30</p>	<p>0,1-0,3</p>
<p><u>СЕРЕБРЕНИЕ</u> KAg(CN)₂ (37-56) KCN (20-40) K₂CO₃ (20-30)</p>	<p>18-30</p>	<p>0,3-1,5</p>
<p><u>ПАЛАДИРОВАНИЕ</u> PdCl₂ (6-18) (NH₄)₂PO₄ (15-25) Na₂HPO₄ (100-130)</p>	<p>50-60</p>	<p>0,1-0,2</p>

**Таблица - Состав сточных вод
гальванических и травильных отделений**

Наименование производства	Загрязнения	Концентрация, мг/л	Температура, °С
Гальваническое производство	Хром Цианиды Тяжелые металлы Кислоты Щелочи Масло	5-200 5-150 100 40-200 20-200 20-50	20-30 20-30 20-30 20-30 20-30 20-30
Отработанные технологические растворы	Хром Цианиды Тяжелые металлы Кислоты Щелочи	5000-20000 10000-100000 1000-10000 до 20000 до 30000	20-25 20-25 20-25 20-25 20-25
Травильное производство	Кислоты Щелочи Механические примеси Масло	20-250 20-250 до 400 50-100	15-25 15-25 15-25 15-25
Промывные воды всех стадий конечной продукции	Кислоты Щелочи Механические примеси Масло, ПАВ	30000-50000 20000-30000 10000-20000 до 10000	30-85 30-85 30-85 30-85

- 
- По характеру сброса сточные воды гальванических цехов разделяются на периодические (концентрированные) и постоянно отводимые (промывные).
 - Сточные воды отводятся на очистные сооружения без разделения на промывные и концентрированные по **трем отдельным трубопроводам:**
циансодержащие, хромсодержащие и кислородные.

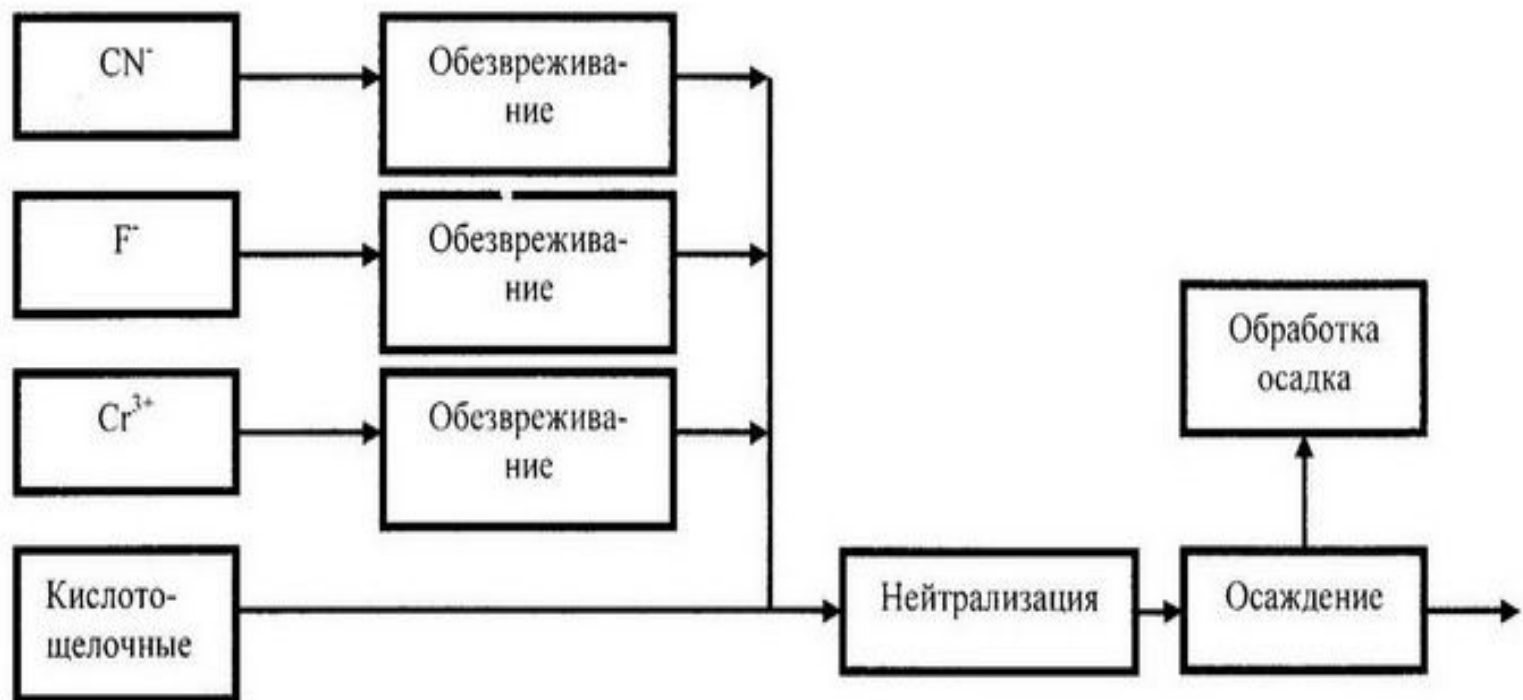


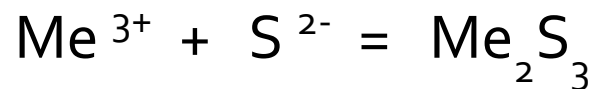
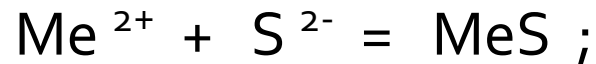
Рисунок 1. - Общая схема отведения и очистки сточных вод гальванического производства.


Используемые методы очистки сточных вод в гальванотехнике

- Реагентные(химические)
 - Флотация
 - Биохимические
 - Электрохимические
 - Мембранные
 - Ионные
 - Сорбционные
 - Комбинированные
- На очистных сооружениях наиболее распространенным методом обезвреживания гальваносточков является реагентный метод, в частности, - осаждение металлов гидроксидом кальция($\text{Ca}(\text{OH})_2$) или сульфидом натрия (Na_2S), обеспечивающими доведение содержания ионов тяжелых металлов в стоках до современных ПДК.

Реагентный метод очистки

- Заключается в переводе растворимых веществ в нерастворимые при добавлении различных реагентов с последующим отделением их в виде осадков.
- Наиболее эффективным для извлечения цветных металлов является сульфид натрия (Na_2S), т.к. растворимость сульфидов тяжелых металлов значительно ниже растворимости других трудно растворимых соединений - гидроксидов и карбонатов. Процесс извлечения металлов сульфидом натрия выглядит так:



- 
- **Основным недостатком этого метода является большое количество шламов, содержащих токсичные соединения тяжелых металлов.**
 - **Утилизация и переработка образующихся шламов – очень сложное и дорогостоящее производство, а в некоторых случаях шламы не поддаются переработке. В таких случаях возврат химреактивов и металлов в цикл производства практически исключен**

Нейтрализация кислых и щелочных вод

- Сточные воды, содержащие минеральные кислоты или щелочи, перед сбросом их в водоемы или перед использованием в технологических процессах подвергаются нейтрализации.
- Практически нейтральными считаются воды, имеющие рН 6,5-8,5.
- Для нейтрализации кислых вод используют щелочи, а для нейтрализации щелочных – кислоты.

- **Для нейтрализации кислых сточных вод** могут, использованы щелочи (NaOH , KOH), сода (Na_2CO_3), аммиачная вода (NH_4OH), карбонаты кальция и магния, доломит, цемент. Однако наиболее дешевым реагентом является известковое молоко с содержанием активной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - 5-10%.
- Соду и едкий натр используют, если они являются отходами производства.
- **Для нейтрализации щелочных сточных вод** в последнее время начинают использовать отходящие газы, содержащие CO_2 , SO_2 , NO_2 , N_2O_3 и др. Применение кислых газов позволяет не только нейтрализовать сточные воды, но и одновременно производить высокоэффективную очистку самих этих газов от вредных компонентов

Биохимический метод


(используется чаще для очистки от хромсодержащих сточных вод)


Сущность его заключается в использовании специализированных бактериальных культур, отличающихся высокой стойкостью к отравляющему действию хрома. Хромсодержащие сточные воды подают в соответствующие емкости-накопители, затем - в биотенк, где смешиваются с бактериальными культурами. Из биотенка очищенные воды отводятся в отстойник, после чего направляются в фильтры для доочистки. Очищенная вода поступает на повторное использование.

- Хромсодержащие осадки, образующиеся в биотенках, отстойниках и фильтрах, подаются в шламонакопитель, обезвоживаются на вакуум-фильтрах и используются в качестве добавок при производстве строительных материалов.
- Достоинствами этого метода являются высокая эффективность и простота технологического оформления процесса.

Электрохимические методы

- В настоящее время электрохимические методы выделения тяжелых цветных металлов из сточных вод гальванопроизводства находят все более широкое применение. К ним относятся процессы анодного окисления и катодного восстановления:
- электрокоагуляции, электрофлокуляции и электродиализа. Все эти процессы протекают на электродах при пропускании через раствор *постоянного электрического тока*.
- Показано, что содержание солей Zn, Cu, Ni, Cd, Mo, Co в сточных водах после обработки в гальванических ваннах электрохимическими методами не превышает, а в ряде случаев значительно ниже по ПДК солей этих металлов

- 
- В процессах **электрохимическое окисление** протекает на положительном электроде - **аноде**, которому ионы отдают электроны.
 - Вещества, находящиеся в сточных водах, полностью распадаются с образованием более простых и нетоксичных веществ, которые можно удалять другими методами.
 - В качестве **анодов** используют железо и различные электрически **нерастворимые вещества**: графит, магнетит, диоксиды свинца, марганца и рутения, которые **наносят на титановую основу**.
 - **Катоды** изготавливают из молибдена, сплава железа с вольфрамом, сплава вольфрама с никелем, из графита, нержавеющей стали и других металлов, покрытых молибденом, вольфрамом или их сплавами.

- 
- Разработка и внедрение электрохимических методов является прогрессивным направлением в **технологии водоподготовки и очистки сточных вод от тяжелых металлов**, которые находят широкое применение как альтернативные, когда традиционные способы химической обработки воды оказываются недостаточно эффективными или не могут быть использованы из-за дефицита производственных площадей или сложности доставки и использования реагентов
 - Эти методы позволяют корректировать физико-химические свойства обрабатываемой воды, концентрировать и **извлекать из нее ценные металлы**, значительно упрощают технологические схемы очистки.
 - Во многих случаях электрохимические методы являются экологически чистыми, исключая «вторичное» загрязнение воды анионными и катионными остатками, характерными для реагентных методов

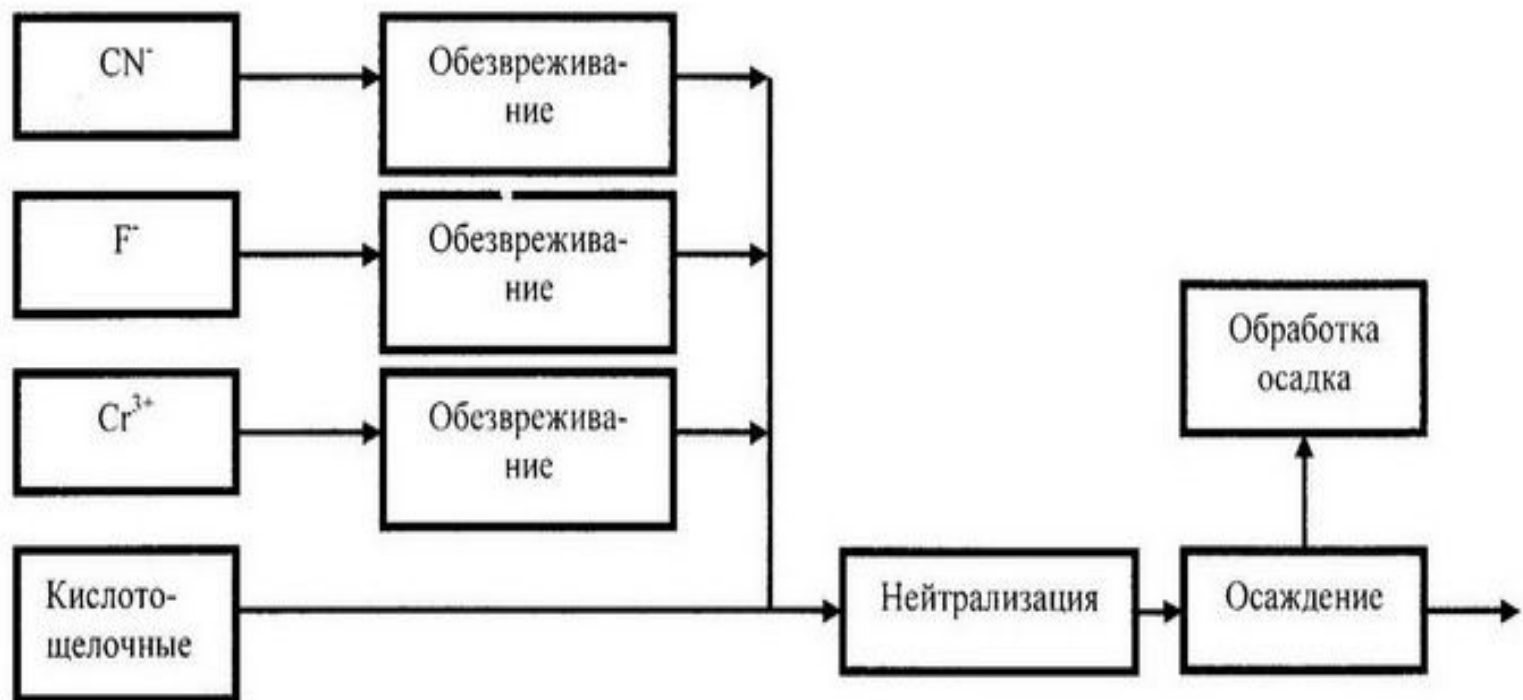



Рисунок 1. - Общая схема отведения и очистки сточных вод гальванического производства.

Для обезвреживания цианид содержащих сточных вод широко применяется метод окисления цианидов.

- В качестве окислителей может быть использована хлорная известь, гипохлориты кальция или натрия, хлорная вода. На первой стадии в качестве промежуточного продукта образуется хлорциан.



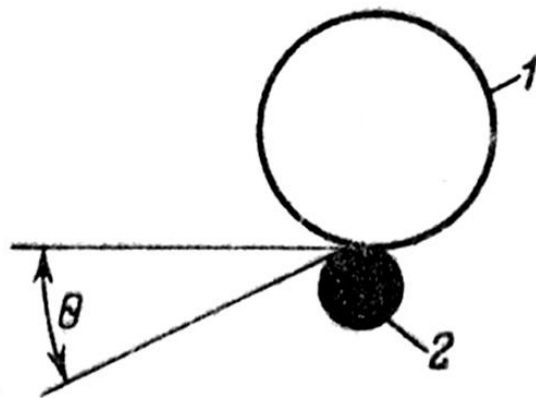
- В практике обезвреживания цианистых сточных вод, особенно разбавленных стоков, наиболее широко применяется окисление гипохлоритом, далее происходит гидролиз хлорциана щёлочью

- 
- **Фторсодержащие сточные воды**
обезвреживаются известковым молоком,
при этом ионы фтора связываются
в трудно-растворимое соединение
фторида кальция (**CaF₂**)

Метод флотации и электрофлотации для очистки от жиров и масел, ПАВ сточных вод гальванического производства

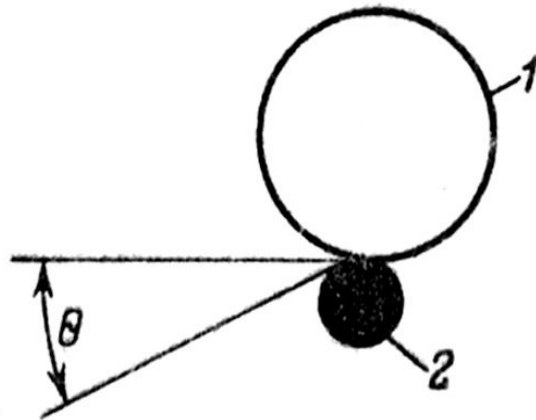
- Методы электрофлотации, разработанные сравнительно недавно, позволяют очищенную сточную воду вернуть в производство и рекуперировать ценные компоненты. В этом процессе очистка сточных вод происходит при помощи пузырьков газа, образующихся при электролизе воды и использовании растворимых электродов.
- **На аноде образуются пузырьки кислорода, на катоде - водород. Поднимаясь в сточной воде, пузырьки флотируют жиры и масла, взвешенные частицы и ПАВ.**

- **Элементарный акт флотации заключается в следующем:**
- При сближении поднимающегося к поверхности воды пузырька воздуха с твердой гидрофобной частицей разделяющая их прослойка воды при некоторой критической толщине прорывается и происходит слипание пузырька с частицей (рис.)
- Затем комплекс пузырек – частица поднимается на поверхность воды, где пузырьки собираются и возникает пенный слой с более высокой концентрацией частиц, чем в исходной сточной воде, затем пена удаляется с поверхности воды.



Сущность метода.

- Степень смачивания водой твердых или газообразных частиц, диспергированных в воде, может быть охарактеризована краевым углом смачивания – θ .
- Чем больше краевой угол смачивания, тем более гидрофобна поверхность частицы, вследствие чего увеличивается вероятность прилипания к ней и прочность удержания на её поверхности воздушных пузырьков, поэтому такие частицы легко флотируются.



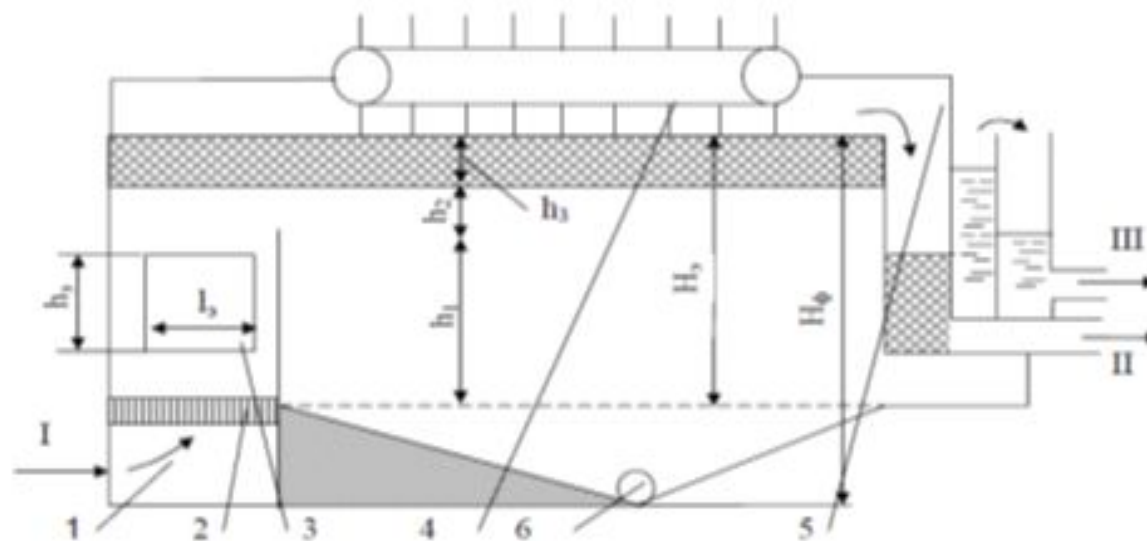
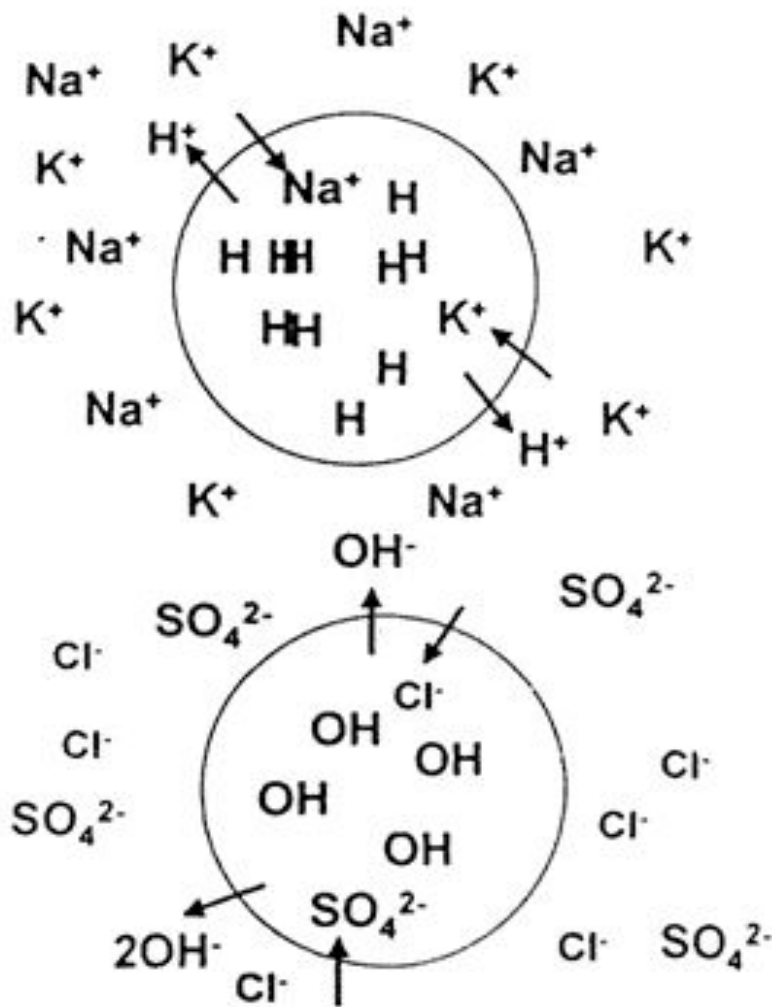


Рис. 7.3. Горизонтальный электрофлотатор: 1 – впускная камера, 2 – решетка – успокоитель, 3 – электродная система, 4 – механизм для сгребания пены, 5 – пеносборник, 6 – опорожнение электрофлотатора и выпуск осадка, I – подача сточной воды, II – отвод обработанной сточной воды, III – отвод пенного шлама

Метод ионного обмена

- **Ионообменное извлечение металлов из сточных вод** позволяет рекуперировать ценные вещества с высокой степенью извлечения. Ионный обмен – это процесс взаимодействия раствора с твердой фазой (ионитами), обладающей свойствами обменивать ионы, содержащиеся в ней, на ионы, присутствующие в растворе.
- Вещества, составляющие эту твердую фазу, называются **ионитами**. Метод ионного обмена основан на применении катионитов и анионитов, сорбирующих из обрабатываемых сточных вод катионы и анионы растворенных солей.
- **В процессе фильтрования обменные катионы и анионы заменяются катионами и анионами, извлекаемыми из сточных вод. Это приводит к истощению обменной способности материалов и необходимости их регенерации.**
- Наибольшее практическое значение для очистки сточных вод приобрели синтетические ионообменные смолы – высокомолекулярные соединения, углеводородные радикалы которых образуют пространственную сетку с фиксированными на ней ионообменными функциональными группами.

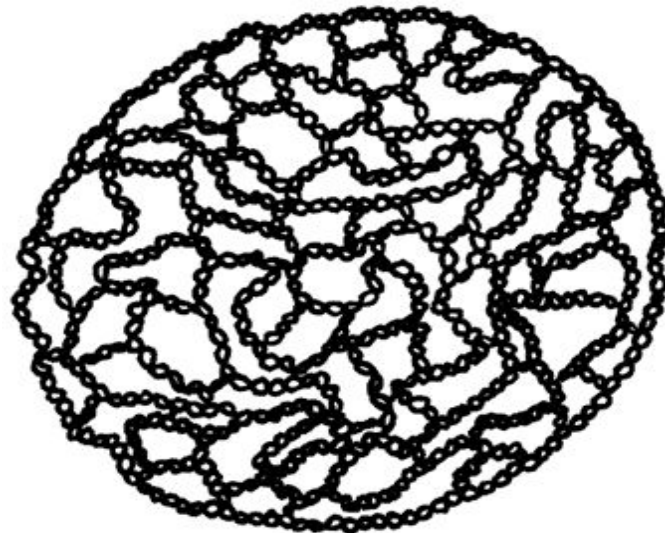
Принцип ионного обмена




Ионообменные смолы делятся на анионообменные и катионообменные. Катионообменные смолы содержат функциональные группы, способные к обмену положительных ионов, анионообменные – к обмену отрицательных ионов.

Метод ионного обмена на катионитах и анионитах

Ионный обмен основан на использовании ионитов – сетчатых полимеров разной степени сшивки (матриц) микро- или макропористой структуры, ковалентно связанных с ионогенными группами



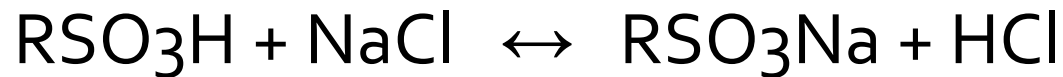


Ионит можно представить как твердый электролит, неподвижный каркас которого представляет одну его часть, а подвижные противоионы - другую.

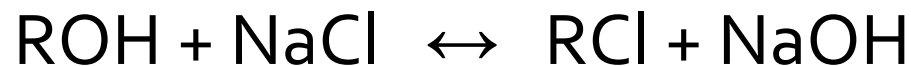
Следовательно, реакция ионного обмена подчиняется правилам, действующих для реакций обычных электролитов, а именно, правилам эквивалентности обмена ионов и обратимости этого процесса.

Реакцию ионного обмена можно проиллюстрировать схематически следующими уравнениями:

- **при контакте с катионитом:**



- **при контакте с анионитом:**



Адсорбционный метод

- Адсорбционный метод является одним из эффективных методов извлечения цветных металлов из сточных вод гальванопроизводства. В качестве сорбентов используются активированные угли, синтетические сорбенты, отходы производства (зола, шлаки, опилки и др.).
- Процесс адсорбционного извлечения металлов из сточных вод ведут при интенсивном перемешивании адсорбента с раствором, при фильтровании раствора через слой адсорбента или в псевдо сжиженном слое на установках периодического и непрерывного действия. При смешивании адсорбента с раствором используют активированный уголь в виде частиц диаметром 0,1 мм и меньше. Процесс проводят в одну или несколько ступеней.

Мембранный метод (Обратноосмотические мембраны)

- Основным элементом обратноосмотических установок является мембрана. Исходная, загрязненная различными примесями и частицами, вода пропускается через поры мембраны, столь мелкие, что загрязнения сквозь них практически не проходят. Для того чтобы поры мембраны не забивались, входной поток направляется вдоль мембранной поверхности, который вымывает загрязнения.
- Таким образом, один входной поток разделяется на два выходных потока: раствор, проходящий через мембранную поверхность (**пермиат – чистый продукт**) и часть исходного потока, не прошедшего через мембрану (ко

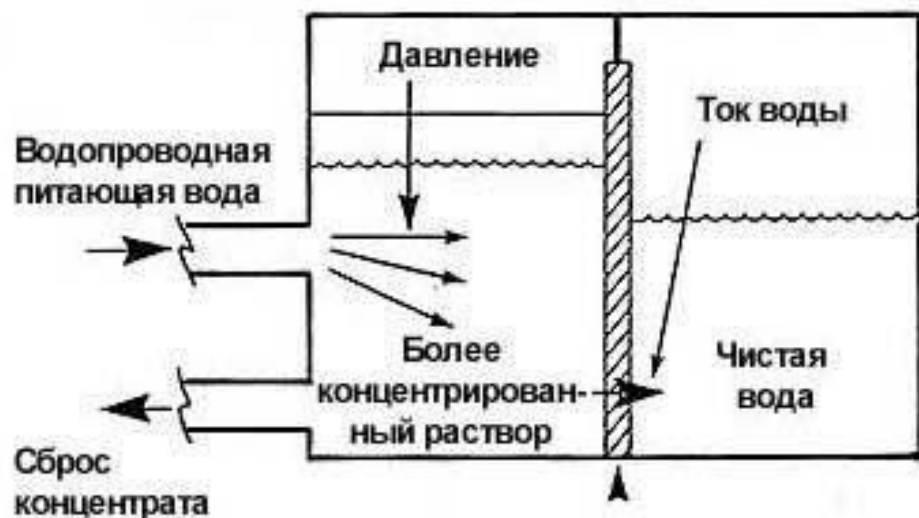


Конфигурация обратноосмотических полупроницаемых мембран



Принцип работы водоочистных систем, работающих на основе процесса обратного осмоса

Применение обратного осмоса



Простейшая система обратного осмоса



Комбинированный метод.

- Суть его такова: сточные воды подаются на **гравийно-угольный фильтр**, затем последовательно на **ионообменные колонны** (сильнокислый катионит, слабоосновной анионит и далее - сильноосновной анионит).
- После прохождения всего комплекса выделения хрома или др. тяжелых металлов через ионообменные колонны, вода имеет высокую степень чистоты и может использоваться повторно.
- Извлеченный (рекуперированный) хром может быть направлен на утилизацию, - например, в кожевенную промышленность для дубления кож.

Заключение

В настоящее время имеется достаточно широкий ассортимент физико-химических и электрохимических методов, позволяющих перерабатывать сточные воды **гальванопроизводства**, с получением пригодного продукта для дальнейшего его использования и использования оборотной воды.