

## **ЕФЕКТИВНІСТЬ СУЧАСНИХ МЕТОДІВ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ГАЛЬВАНІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ**

**В. С. ПОГРЕБЕЦЬ, О. В. КИСЛОВА**

*Київський національний університет технологій та дизайну,  
вул. Мала Шияновська 2, Київ, 01011, kievkislova@gmail.com*

Охарактеризовано різні технології видалення важких металів зі стічних вод, які наносять значну шкоду навколишньому середовищу, зокрема: хімічне осадження, іонообмін, мембранна фільтрація, коагуляція-флокуляція.

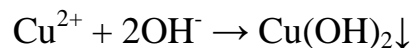
Гальванічне виробництво використовується в багатьох галузях: приладо- та машинобудівній, електронній, електротехнічній, енергетичній та космічній галузях, літакобудуванні та у будівельній індустрії. Проте гальванічне виробництво належить до екологічно небезпечних, оскільки для електрохімічного нанесення покриттів використовується велика кількість токсичних та шкідливих речовин. Утворюються відходи, які в подальшому потрапляють у навколишнє середовище та наносять значну шкоду довкіллю та живим організмам. Велика кількість забруднених стічних вод, які потрапляють в навколишнє середовище, є причиною погіршення якості поверхневих вод, зниження їх самоочисної здатності, виснаження та розпаду водних екосистем, розвитку різноманітних захворювань. Нагальним завданням сьогодення є необхідність удосконалення технологічних процесів для зменшення викидів забруднюючих речовин, підвищення ефективності очищення стічних вод шляхом розробки нових та вдосконалення існуючих технологій [1, 2].

На сьогоднішній день в Україні більшість діючих ліній гальванічного виробництва не забезпечують високого рівня очищення стічних вод. Понад 70% всієї кількості важких металів, що містяться в рідких відходах гальванічного виробництва, становлять іони цинку, хрому, нікелю та міді [3].

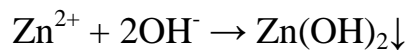
Аналіз існуючих методів очищення гальванічних стоків показав, що на сьогоднішній день масово застосовуються іонообмінні, сорбційні,

мембранні, електрохімічні методи, але найпопулярнішим залишається реагентний метод [4].

Очищення стічних вод від іонів важких металів реагентним методом здійснюється шляхом переведення іонів важких металів у малорозчинні сполуки (гідроксиди або основні карбонати) при нейтралізації стічних вод за допомогою різних лужних реагентів (гідроксидів кальцію, натрію, магнію, оксидів кальцію, карбонатів натрію, кальцію, магнію) [2, 4].



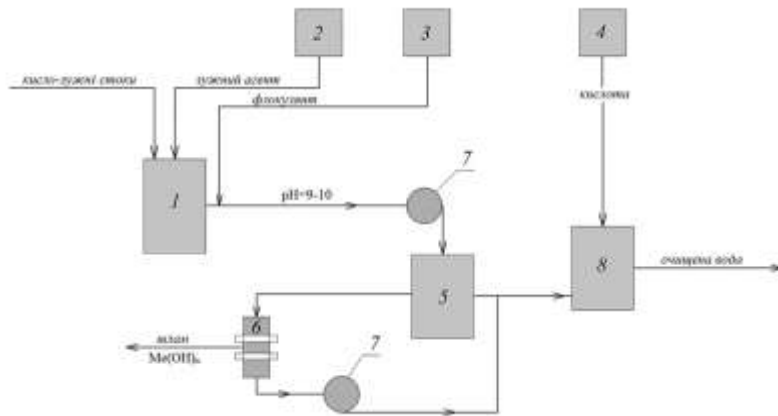
Цинк та хром є амфотерними металами, гідроксиди яких розчиняються в надлишку лугу з утворенням комплексних сполук. Тому осадження слід проводити при рН = 8-9, тоді як при значеннях рН вищих за 12 утворюються розчинні гідроксокомплекси:



Практикою очищення стічних вод встановлено також, що при спільному осадженні гідроксидів двох або кількох металів при однаковому значенні рН досягаються кращі результати, ніж при роздільному осадженні кожного з металів [4].

При локальному знешкодженні стоків, що містять цинк, кадмій та нікель, в якості лужного реагенту рекомендується використовувати вапно (краще третього сорту, що містить  $\text{CaCO}_3$ ). При цьому витрата вапна на 1 вагову частину (в. ч.) становить: для сполук кадмію – 0,5 в. ч.  $\text{CaO}$ , нікелю – 0,8 в. ч.  $\text{CaO}$ , цинку – 1,2 в. ч.  $\text{CaO}$ .

На рис. 1 подано принципову схему реагентного очищення стічних вод від іонів важких металів. При обсягах стічних вод до  $30 \text{ м}^3$  /год зазвичай рекомендується періодична схема очищення, а при вищих – змішана або безперервна.



**Рисунок 1** – Принципова схема реagentного очищення стічних вод від іонів важких металів: 1 – реактор-нейтралізатор кисло-лужних стоків; 2 – дозатор лужного агента; 3 – дозатор флокулянта; 4 – дозатор розчину кислоти; 5 – відстійник; 6 – механічний фільтр; 7 – насос; 8 – нейтралізатор очищеної води

Осадження нерозчинних сполук, що утворюються в процесі реagentної обробки, здійснюється у відстійниках (переважно вертикальних з низхідним або висхідним рухом води або в тонкошарових поличних відстійниках). Число відстійників становить не менше двох, а тривалість відстоювання понад дві години.

Для прискорення освітлення нейтралізованих стічних вод рекомендується додавати до них синтетичний флокулянт поліакриламід в кількості 2–5 г на 1 м<sup>3</sup> стічних вод залежно від вмісту іонів металів. Чим меншою є сумарна концентрація іонів металів, тим більшою повинна бути доза флокулянта. Додавання поліакриламиду до стічних вод проводять перед їх надходженням у відстійник.

Вологість осаду після відстійників становить 98–99,5 %. Для зниження вологості осаду до 95–97 % рекомендується додаткове відстоювання протягом 3–5 діб в шламоущільнювачі. В подальшому осад подається на вузол зневоднення, де здійснюють такі операції як вакуум-фільтрацію, центрифугування, фільтрпресування. Вологість осаду після вакуум-фільтру становить 80–85 %, після центрифугування – 72–79 %, після фільтрпресу – 65–70 %.

В окремих випадках перед скиданням очищених стічних вод у каналізацію або при подальшому їх знесоленні методами іонного обміну

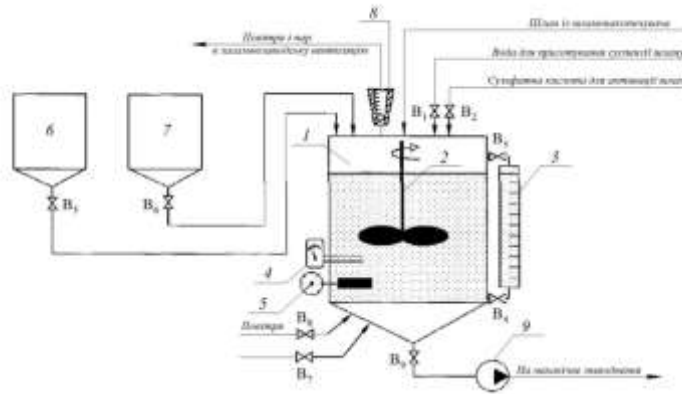
або електродіалізу потрібно зниження концентрації завислих речовин в очищеній воді. Освітлення стоку в даному випадку здійснюється шляхом фільтрування через фільтри з піщаним або двошаровим завантаженням (пісок, керамзит), а також через фільтри з плаваючим завантаженням [5].

Проте використання методу реагентного осадження іонів важких металів, в тому числі і цинку, дозволяє досягнути відносно невисокого рівня очищення при чималих затратах часу та реагентів. Більш перспективною в порівнянні з зазначеними методами є переробка стічної води методом феритизації. Суть феритного методу полягає у створенні в забрудненій воді передумов, які сприяють швидкому формуванню дисперсних речовин з магнітними властивостями в присутності іонів феруму, які зазвичай містяться у рідких відходах гальванічних виробництв. Ця технологія дає можливість повторного використання як сполук важких металів, так і очищеної води на виробництві [6].

При феритизації формуються хімічно стійкі осади в основному з кристалічною феритною структурою, які майже не містять кристалізаційної чи адсорбованої води. Зокрема осади, утворені в результаті очищення стічних вод ліній цинкування методом феритизації, зазвичай, мають складний фазовий склад і містять наступні сполуки: оксиди, оксогідрати та ферити заліза і цинку різних модифікацій [7].

Оптимальні умови для проведення основних технологічних операцій процесу феритизації:

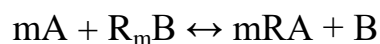
- рН – 10...10,5;
- рівень вихідних концентрацій іонів важких металів,  $C_{\text{вих. заг.}} \leq 20$  г/л;
- співвідношення концентрацій іонів  $\text{Fe}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  - 5/1;
- час процесу – 15...20 хв;
- температура середовища – 70 °С.



**Рисунок 2** – Технологічна схема феритного процесу:

- 1 – реактор феритизації; 2 – мішалка; 3 – скло для вимірювання рівню; 4 – рН-метр;  
 5 – термометр; 6, 7 – ємності з розчинами сульфату заліза (II) та їдкого натру;  
 8 – ротаметр; 9 – насос; V1...V9 – вентилі.

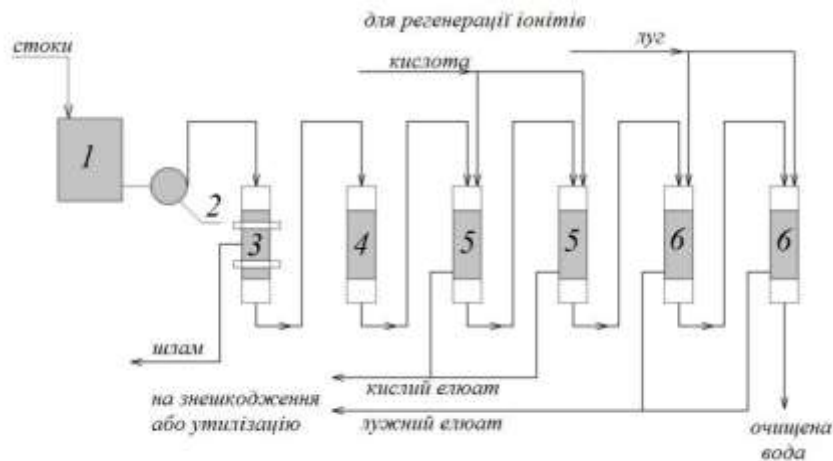
При іонообмінному очищенні з стічних вод електрохімічних виробництв видаляють солі важких, лужних і лужноземельних металів, вільні мінеральні кислоти і луги, а також деякі органічні речовини. Очищення стічних вод проводять за допомогою синтетичних іонообмінних смол (іонітів). Це практично нерозчинні в воді полімерні матеріали, що випускаються у вигляді гранул величиною 0,2–2 мм. У складі молекули іоніту є рухливий іон (катион або аніон), здатний у певних умовах вступати в реакцію обміну з іонами аналогічного знаку заряду, що знаходяться у водному розчині (стічній воді). Іонний обмін відбувається в еквівалентних відношеннях та в більшості випадків є оборотним. Реакції іонного обміну перебігають внаслідок різниці хімічних потенціалів іонів, що обмінюються між собою. У загальному вигляді ці реакції можна представити таким чином [8]:



Реакція перебігає до встановлення іонообмінної рівноваги. Швидкість встановлення рівноваги залежить від зовнішніх і внутрішніх факторів: гідродинамічного режиму рідини, концентрації іонів, що обмінюються між собою, структури зерен іоніту, його проникності для іонів.

Іонообмінне очищення стічних вод зазвичай здійснюють шляхом послідовного фільтрування через катіоніти (в  $H^+$  - формі) та аніоніти (в  $OH^-$  - формі). У деяких випадках для очищення водних розчинів застосовують іоніти в сольовій формі (наприклад, катіоніти в  $Na^+$  - формі, аніоніти в  $Cl^-$  - формі). При наявності у воді аніонів сильних і слабких кислот аніоніювання ведуть в дві ступені, вилучаючи спочатку аніони сильних кислот на слабоосновних аніонітах, а потім – аніони слабких кислот на сильноосновних аніонітах.

На рисунку 3 подано принципову схему очищення промивних і стічних вод іонообмінним методом при початковій концентрації іонів важких металів до 300 мг/л.



**Рисунок 3** – Принципова схема очищення промивних і стічних вод іонообмінним методом: 1 – накопичувач стоків; 2 – насос; 3 – механічний фільтр; 4 – сорбційний фільтр; 5 – катіонітні фільтри; 6 – аніонітні фільтри

Принципово можливі три варіанти іонообмінного очищення стічних вод електрохімічних виробництв:

- 1) очищення стічних вод, що утворюються в окремих технологічних процесах – локальне очищення;
- 2) очищення загального стоку окремого цеху або ділянки;
- 3) очищення стічних вод, підданих попередньому знешкодженню за допомогою хімічних реагентів для видалення з них мінеральних солей.

З економічної точки зору найбільш доцільним є іонообмінне очищення не загального стоку цеху, а локальна очистка. В цьому випадку

переробка і повернення у виробництво концентрованих розчинів, що утворюються при регенерації іонітів і містять різні хімічні продукти, викликає найменші труднощі. Перспективною також є розробка енергоефективних та екологічно безпечних технологій очищення стоків, які дають змогу повторно використовувати не тільки очищені води для гальванічного виробництва, але й концентрувати відходи кольорових металів для подальшого застосування.

### Література

1. Fu, F., Qi, W. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *J. EnvironManag*, 92(3), 2009. P. 407 – 418.
2. Rajoria, S.; Vashishtha, M.; Sangal, V.K. Environmental Science and Pollution Research Treatment of Electroplating Industry Wastewater: A Review on the Various Techniques. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2022**, 1, 3.
3. Qin, J.J.; Wai, M.N.; Oo, M.H.; Wong, F.S. A Feasibility Study on the Treatment and Recycling of a Wastewater from Metal Plating. *J.Memb.Sci.* **2002**, 208, 213–221.
4. Очищення від сполук цинку, міді, нікелю, свинцю, кадмію, кобальту. Електронний ресурс. Режим доступу: [https://stud.com.ua/177729/ekologiya/ochischennya\\_spoluk\\_tsinku\\_midi\\_nikelyu\\_svintsyu\\_kadmiyu\\_kobaltu](https://stud.com.ua/177729/ekologiya/ochischennya_spoluk_tsinku_midi_nikelyu_svintsyu_kadmiyu_kobaltu). Дата звернення: 15.10.2023.
5. Нестер А. А. Стічні води підприємств та їх очищення : монографія / А. А. Нестер, Н. М. Корчик, Б. А. Баран. – Хмельницький : ХНУ, 2008. – 171 с.
6. Tu, Y.J., Chang, C.K., You, C.F., Wang, S.L. Treatment of complex heavy metal wastewater using a multi-staged ferrite process. *J. Hazard. Mater.* **2012**, 209, 379–384.
7. Ємчура, Б.; Кочетов, Г.; Самченко, Д. Феритна очистка стічних вод від іонів цинку: вплив швидкості аерації. *Проблеми водопостачання, водовідведення та гідраліки.* **2018**, 30, 14-22.
8. Hsu, C.C.; Tran, T.T.V.; Kumar, S.R.; Lue, S.J. Highly Permeable Transition Metal Ions through Perfluorosulfonate Cation-Exchange Membrane. *Polym. Bull.* **2019**, 76, 6257–6274.