МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

С.В. ФРОЛЕНКОВА, М.І. ДОНЧЕНКО, Т.І. МОТРОНЮК

ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА ГАЛЬВАНОТЕХНІКИ.
СТІЧНІ ВОДИ. МЕХАНІЧНА ТА СОРБЦІЙНА ОЧИСТКА

Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як навчальний посібник для здобувачів ступеня бакалавра
за освітньою програмою «Хімічні технології та інженерія»
спеціальності G1 Хімічні технології та інженерія

Електронне мережеве навчальне видання

2-ге видання, перероблене і доповнене

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2026

УДК 621.357
Ф 91

Укладачі: *Фроленкова С. В.,* канд. техн. наук, доц.
Донченко М.І., д-р техн. наук, пр.н.с.
Мотронюк Т. І., канд. техн. наук, доц.

Рецензент *Толстопалова Н.М.* , канд. техн. наук, доц.

Відповідальний редактор *Білоусова Н. А.,* канд. техн. наук, ст. викладач

Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
(протокол № 6 від 03.04.2026 р.)
за поданням вченої ради хіміко-технологічного факультету
(протокол № 3 від 30.03.2026 р.)

Фроленкова С.В.

Ф91 Екологічна безпека гальванотехніки. Стічні води. Механічна та сорбційна очистка [Електронний ресурс]: навчальний посібник для здобувачів ступеня бакалавра за освіт. програмою «Хімічні технології та інженерія» спеціальності G1 Хімічні технології та інженерія / С.В.Фроленкова, М.І.Донченко, Т.І.Мотронюк; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – 2-ге вид., переробл. та доповн. – Електрон. текст. дані (1 файл). – Київ : КПІім. Ігоря Сікорського, 2026. – 202 с.

У навчальному посібнику викладено загальні аспекти потенціальної екологічної небезпеки гальванічного виробництва з точки зору її впливу на водний та рослинний світ, теплокровних тварин та людину. Приділено увагу джерелам утворення газоподібних, рідких та твердих відходів та методам їх знешкодження. Наведені приклади ГДК хімічних речовин, що використовуються у виробництві, та кількісні критерії екологічної небезпеки гальванічних технологій. Описуються механічні та сорбційні методи очищення стічних вод, механізми процесів і сфери їх застосування. Показані технологічні схеми очистки та апаратура для їх реалізації. Посібник призначений для здобувачів ступеня бакалавра за освіт. програмою «Хімічні технології та інженерія» спеціальності G1 Хімічні технології та інженерія та буде також корисним при навчанні для інших природничих спеціальностей.

УДК 621.357

© С.В. Фроленкова,М.І. Донченко, Т.І. Мотронюк, 2026
© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2026

ЗМІСТ

Вступ		6
Розділ 1	**Екологічна небезпека гальванічного виробництва та шляхи її зниження**	9
1.1.	Екологічні проблеми сучасного суспільства	9
1.2.	Відходи гальванічного виробництва та джерела їх утворення	12
1.3.	Екологічно небезпечна дія хімічних сполук	14
1.4.	Небезпечні речовини у відходах гальванічних виробництв	15
1.5.	ГДК токсичних речовин та оцінка екологічної небезпеки їх застосування в гальванотехніці	20
1.5.1.	ГДК сполук важких металів та інших екологічно небезпечних речовин у повітрі та воді	20
1.5.2.	Кількісні критерії екологічної небезпеки гальванічного виробництва	23
1.6.	Основні напрямки підвищення екологічної безпеки гальванічного виробництва	26
1.7	Утилізація відходів гальванічного виробництва	31
	Питання для самоконтролю	36
Розділ 2	**Промивка деталей у гальванічному виробництві**	37
2.1.	Споживачі води	37
2.2.	Вимоги до якості технічної води в гальванічному виробництві	37
2.3.	Основні кількісні параметри промивних операцій в гальванотехніці	41

2.4.	Загальна характеристика способів промивки деталей	46
2.5.	Схеми промивки деталей у гальванічному виробництві	49
2.6.	Розрахунок витрат води на промивні операції	55
2.7.	Додаткові заходи з раціоналізації систем промивки діючого гальванічного цеху	61
2.8.	Організація водного господарства в гальванічному виробництві	66
2.9	Контроль за кількістю витрат води в гальванічному цеху	68
	Питання для самоконтролю	68
Розділ 3	**Класифікація стічних вод та методів їх очистки**	70
3.1.	Характеристика забрудненості і класифікація стічних вод	70
3.2.	Розрахунки концентрацій розчинних домішок в промивних водах	75
3.3.	Класифікація методів очистки стічних вод	77
3.4.	Правила приймання стічних вод підприємств у системи каналізації	83
	Питання для самоконтролю	84
Розділ 4	**Механічні способи очистки стічних вод**	86
4.1	Процежування	87
4.2	Відстоювання	97
4.3	Механічне фільтрування	111
4.3.1.	Класифікація і загальні характеристики фільтрів	111
4.3.2.	Поверхневі фільтри періодичної дії	114
4.3.3.	Поверхневі фільтри безперервної дії	130
4.3.4.	Об’ємні зернисті фільтри	140
	Питання для самоконтролю	151
Розділ 5	**Сорбційний метод очистки стічних вод та електролітів**	153

5.1.	Загальна характеристика сорбційних процесів	153
5.2.	Очищення стічних вод адсорбційним методом	156
5.3.	Властивості адсорбентів	161
5.4.	Регенерація адсорбентів	165
	Питання для самоконтролю	168
Розділ 6	**Іонообмінний метод очистки стічних вод**	170
6.1.	Основні поняття процесу іонного обміну	170
6.2.	Класифікація іонітів	174
6.3.	Сповільнена стадія та рівновага іонного обміну	179
6.4.	Регенерація іонітів	181
6.5.	Вимоги до іонообмінних матеріалів та сфера застосування іонного обміну	185
6.6.	Схеми та апаратурне оформлення іонообмінного очищення стічних вод	190
6.7.	Переваги та недоліки іонообмінного методу очищення стічних вод гальванічного виробництва	195
	Питання для самоконтролю	197
Список використаної літератури		198

ВСТУП

Індустріалізація суспільства, інтенсифікація аграрного сектора економіки, розвиток нових технологій, створення нових матеріалів призводить до все більшого втручання людини у життя природи. Це проявляється, з одного боку, у витрачанні природних ресурсів, а з іншого – в утворенні відходів, які попадають у природне середовище. Гальванічне виробництво не є виключенням з цієї закономірності.

Гальванічне виробництво використовується в багатьох традиційних та новітніх галузях промисловості: в приладо- та машинобудуванні, електронній, електротехнічній, енергетичній, космічній галузях, будівельній індустрії. Розвиток гальванотехніки обумовив використання електрохімічних технологій для створення наноматеріалів, елементів наноелектроніки, нових джерел енергії, антибактеріальних нанопокриттів тощо. Безсумнівно, гальванічне виробництво в цілому розвивається відповідно технічному прогресу.

Перевагами електрохімічних технологій обробки металічних та неметалічних матеріалів є можливість тонкого регулювання структури й товщини отриманих поверхневих плівок, електроосадження таких сплавів і композиційних покриттів, які не можна одержати іншими способами, рівномірної обробки поверхні як на виступах деталей, так і в отворах та западинах. Ці переваги, а також простота автоматизації та економічна ефективність електрохімічних технологій роблять гальванотехнічне виробництво конкурентоспроможним в порівнянні з іншими способами обробки поверхні матеріалів.

В той же час важливим аспектом застосування гальванічного виробництва є його екологічна небезпека. Використання різноманітних хімічних речовин, у тому числі токсичних, таких як важкі метали, ціаніди, органічні розчинники, обумовлює попадання їх у тверді, газоподібні та рідкі відходи. Проблеми знезараження відходів, зменшення їх кількості або,

бажано, повного їх виключення слід вирішувати при розробці та реалізації технологічних процесів.

Сучасний спеціаліст в галузі гальванотехніки повинен знати причини негативного впливу виробництва на екологічний стан довкілля, вміти нейтралізувати цей вплив і організувати екологічно безпечне виробництво.

Навчальний посібник призначений для студентів денної форми навчання напряму підготовки за спеціальністю G1 «Хімічні технології та інженерія» спеціалізації «Електрохімічні технології неорганічних та органічних матеріалів». Мета начального посібника – допомогти студентам засвоїти матеріал, що викладався авторами в рамках дисципліни «Екологічна безпека гальванотехніки» та розширити знання в цій області, яка є необхідною для виконання курсових і дипломних проектів та наукових робіт.

В навчальному посібнику викладається матеріал щодо можливого впливу гальванічного виробництва на стан повітря, водних об'єктів, рослин і здоров'я людини. Значна увага приділяється утворенню рідких відходів – стічних вод, оскільки гальванічне виробництво використовує воду у великих об'ємах і приблизно 90% її попадає в стоки. Посібник знайомить студентів із способами та схемами промивки деталей і шляхами зменшення кількості промивних вод.

Серед методів очищення стічних вод в посібнику викладаються механічні та сорбційні методи, оскільки вони широко використовуються майже на кожній очисній станції або як самостійний метод, або як метод попередньої очистки перед іншими, або на останній стадії як метод доочищення стічних вод. Представлено шляхи утилізації шламів, що утворюються в процесах очистки стічних вод.

Освоєння матеріалу навчального посібника допоможе студентам проаналізувати можливі екологічні наслідки і вибрати найбільш екологічно безпечний варіант технологічного гальванічного процесу, використовувати

одержані знання для оцінки рівня забруднень та впровадження нових розробок з метою забезпечення екологічної безпеки гальванотехніки, вибирати практичні рішення конкретних екологічних проблем гальванотехніки.

РОЗДІЛ 1

Екологічна небезпека гальванічного виробництва та шляхи її зниження

1.1. Екологічні проблеми сучасного суспільства

Екологія – наука про взаємовідносини між живими організмами та середовищем їхнього існування. Зокрема, екологія вивчає закони природи і взаємодію природи з людським суспільством. Одна з важливих задач екологічної науки – оцінка антропогенного навантаження, яке може витримати екологічна система.

Невід'ємною передумовою прогресу в житті людства є створення нових джерел енергії, видів транспорту, технологій, матеріалів, технічного та побутового обладнання, виробів з новими властивостями. Але розвиток цих технічних напрямків часто вступає в протиріччя з умовами самого життя на Землі. Порушення нормального функціонування природного середовища в результаті діяльності людини розпочинається вже на стадії видобування та переробки сировини, виробництва енергії, продовжується на стадії промислового та сільськогосподарськго виробництва. Споживання людством одержаних продуктів та виробів теж супроводжується забрудненням довкілля.

Підраховано, що на кожного жителя Землі припадає більше 20 тонн/рік добутої сировини, і тільки 5–10 % сировинних матеріалів переходить у кінцеву продукцію, а 90–95 % - у відходи. Відходи утворюються не тільки в умовах виробництва, а і при споживанні продуктів та використовуванні виробів (вихлопні гази, упаковка товарів, мийні та побутові засоби). Побутова техніка, яка в результаті зносу попадає у відходи, містить важкі метали (Zn, Cd, Cr, Cu, Sn, Pb, Hg). Відходи траспортних засобів мають в своєму складі різні метали, полімерні матеріали, гуму. В Україні екологічна криза почала проявлятися в 50 – роках минулого сторіччя. На першому році існування Україні як самостійної держави Верховна Рада оголосила Україну зоною екологічного лиха.

На екологічній карті ООН Україна пофарбована в чорний колір - це колір "найбруднішої" країни в Європі. На одного жителя України припадає близько 500 тонн накопичених твердих побутових відходів, 85 кг в рік шкідливих викидів в атмосферу. Українці в переважній більшості п'ють забруднену воду, дихають забрудненим повітрям. 15% території України належить до категорії особливо забруднених регіонів з посиленням ризику для здоров'я людей і регіонів екологічної катастрофи.

Дія токсичних речовин призводить не тільки до захворювань, а й до порушень генетичних процесів. В Україні протягом останніх 20 років народження дітей з різними спадковими хворобами збільшилося у 2 – 4 рази.

Спеціалісти стверджують, що приблизно 60% усіх захворювань спричинено екологічними чинниками. Людина в побуті і на виробництві стикається з 60–70 тисячами хімічних сполук. Отже, забруднення довкілля хімічними речовинами – один із найнебезпечніших екологічних чинників, який впливає на функціонування біосфери Землі. Газоподібні відходи забруднюють атмосферу, рідкі – гідросферу, тверді – літосферу.

Рис. 1.1. Пейзаж промислового міста

В повітря попадають головним чином такі екологічно небезпечні речовини: оксиди вуглецю, сірки, азоту. Щорічно в атмосферу України потрапляє більше 6 млн. тонн шкідливих речовин і вуглекислого газу. У містах забруднення атмосфери в 15 раз вище, ніж у сільській місцевості. Шкідливі речовини з повітря з дощами попадають у грунти та водні об’єкти і забруднюють їх.

Джерелами забруднення водних об’єктів є також скидання неочищених або недостатньо очищених побутових і промислових стічних вод через систему

каналізації, а також надходження забруднювачів у процесі поверхневого стоку із забруднених територій, сховищ токсичних речовин, відвалів промислових відходів. В Україні щорічно скидають у водні басейни 10 млрд. $м^3$ недостатньо очищених стічних вод, у тому числі 3 млрд. $м^3$ – забруднених.

Щорічно в країні скидається до 5 тис. тонн сполук важких металів. Недостатнє очищення стоків, неякісне очищення промислових вод, надмірна насиченість органікою призводить до того, що сьогодні практично всі водойми країни наблизилися до 3 класу забрудненості. З 120 країн світу Україна посідає 105–е місце за забрудненням води.

Рис.1.2. Скидання стічних вод

Основною причиною забруднення грунтів є складування твердих відходів. В Україні з твердих відходів утилізується лише 5 – 10 % (в Європі близько 90%). Залишки нагромаджуються у вигляді шламосховищ, териконів, відвалів, різноманітних звалищ. Загальні обсяги щорічно накопичуваних твердих відходів в Україні більш, ніж у 3 рази перевищують сумарні показники країн Західної Європи. За інформацією Міністерства екології та природних ресурсів, загальна площа всіх полігонів з відходами вже займає 4% площі України. З полігонів небезпечні хімічні речовини і бактерії просочуються в грунт, потрапляють в повітря і грунтові води, отруюючи життя на відстані десятків кілометрів від звалища.

1.2. Відходи гальванічного виробництва та джерела їх утворення

Гальванічне виробництво (ГВ) являє собою одне з найбільш інтенсивних джерел забруднення довкілля токсичними речовинами, головним чином, сполуками важких металів. Забруднення можна поділити на рідкі, тверді і газоподібні.

Рис.1.3. Гальванічна ванна для нанесення покриттів

Рідкі забруднення являють собою стічні води, які утворюються в результаті промивки деталей і обладнання, а також переробки і заміни відпрацьованих електролітів.

Тверді відходи утворюються, головним чином, в процесах очистки стічних вод або концентрованих електролітів.

Газоподібні – це токсичні гази, пари, аерозолі і повітряно-газові суміші, що виділяються в технологічних процесах як в гальванічних цехах, так і на очисних спорудах.

Газоподібні відходи утворюються при механічній обробці деталей, при експлуатації електролітів та їх приготуванні, при очистці стічних вод, переробці відпрацьованих електролітів. Ці викиди хоча і не є причиною основних екологічних проблем, але є досить небезпечними і вимагають знешкодження. Різновиди шкідливих газоподібних речовин у гальванічних відходах такі.

У процесі знежирення деталей утворюються пари органічних розчинників, аерозолів, лугів; при травленні – аерозолі кислот, різні гази (оксиди азоту). В атмосферу може також попадати аміак, ціановодень, аерозолі усіх солей електроліту.Особливо велика кількість газоподібних відходів утворюється в таких випадках:

а) використання високо летких компонентів (вуглегідрогенні сполуки знежирення, аміакатні електроліти);

б) експлуатація гарячих розчинів;

в) здійснення хімічних та електрохімічних реакцій з виділенням газів; навіть якщо сам газ не є шкідливим, він виносить крапельки електролітів, утворюючи токсичні аерозолі (наприклад, хромування).

При використанні хлорного олова, чотирихлористого титану та кремнію слід пам'ятати, що вони легко поглинають воду з повітря, утворюючи густі тумани. Токсичний пил виникає в процесах полірування, шліфування, крацювання, піскоструминної обробки, а також зачистки анодів та штанг. У процесі приготування електролітів можливе також виникнення пилу органічного походження – із клею, желатину.

Тверді відходи – це, головним чином, малорозчинні сполуки металів, такі як шлами після очистки рідких відходів, продукти фільтрації розчинів. Сюди ж можна віднести залишки анодів, металеві дендрити, пил або порошки, полімерні нерозчинні сполуки тощо.

Рідкі відходи. Підраховано, що в гальванотехніці корисно використовується 30 – 80 % металів, лише 5 – 20 % кислот і 2 – 3 % води. Все інше переходить у стічні води, які стають головним джерелом забруднення довкілля токсичними речовинами. У разі недостатньої очистки стічних вод забрудненою виявляється вся екосистема: водоймища – грунт – рослинно-тваринний світ – людина. Але і повна очистка стічних вод не гарантує екологічної безпеки гальванічного виробництва. Саме у результаті очистки утворюються тверді відходи, які найчастіше захоронюють у спеціальних сховищах або складують у відвалах. З часом, з дощовими та грунтовими водами відходи знову попадають у грунт та водоймища.

1.3. Екологічно небезпечна дія хімічних сполук

Токсичними є не стільки власне метали в твердому компактному вигляді, скільки їх пари, пил, розчинні сполуки.

1. Хімічні сполуки чинять не тільки токсичну дію, що викликає отруєння та різноманітні хвороби, але мають і інші шкідливі наслідки. Так вони можуть бути ***канцерогенами, мутагенами, тератогенами (викликати виродливість), алергенами.*** Мутагенна дія може проявлятися в тисячах наступних поколінь.

2. Хімічні сполуки можуть призводити до загибелі водних мікроорганізмів, що порушує харчовий природний ланцюг і чинить негативний вплив на біологічну очистку води. Весь водний світ потерпає від попадання у воду шкідливих хімічних речовин.

3. Хімічні сполуки можуть негативно впливати на рослинний світ. Вони накопичуються у грунті, рослинах, погіршують їхній ріст або заважають засвоєнню добрив.

Тяжкі наслідки має попадання в екосистему ***важких металів***, які за загальною токсичною дією є найбільш небезпечними. Гальванічні виробництва займають перше місце серед забруднювачів природи важкими металами. При одержанні 1 м^2 покриття у відходи попадає 0,2 – 2 грами металу. Втрати металів сумірні з витратами їх на покриття, а у разі хромування перебільшують цільове використання.

У водоймищах токсичні метали не тільки самі не піддаються самоочищенню, а й шкодять очищенню води від інших речовин. Слід відзначити, що у природі важкі метали існують у найменш розчинній формі – сульфіди, оксиди, тоді як у відходах виробництва вони містяться у більш активній формі – іонів або гідроксидів.

Важкі метали акумулюються в організмі, мають мутагенну та тератогенну дію, викликають захворювання серцево – судинної системи, розумову неповноцінність, параліч, канцерогенні та спадкові хворобі. Важкі метали

згубно впливають на мікрофлору водоймищ, утруднюють роботу споруд біологічної очистки.

Більшість водних організмів чутливіші до дії токсичних речовин, ніж людина та теплокровні тварини. Ртуть, кадмій, кобальт, цинк, мідь накопичуються мікроорганізмами, флорою і фауною водоймищ до високих концентрацій. Акумуляція важких металів тканинами риб створює загрозу отруєння людей, які вживають таку їжу.

Якщо забруднену воду використовують для зрошення полів, то важкі та кольорові метали концентруються у верхньому родючому шарі грунту, що призводить до зниження врожайності, попадання токсичних речовин у корми та сільгосппродукти, а згодом – до організму людини.

На токсичність сполук металів впливає температура, pH, мінералізація води. При підвищенні температури прискорюється обмін речовин і в організм потрапляє більше отрути. У воді з малою жорсткістю отруйна дія металів сильніша, ніж у жорсткій воді. Тому, ***пом'якшення води у водопровідній мережі може підвищити токсичність металів, що містяться у ній.***

Токсичність металів залежить також від того, у вигляді яких сполук вони знаходяться. Так, токсичність солей міді по відношенню до теплокровних тварин зростає в ряду: нітрат, сульфат, карбонат, хлорид. Суміші різних сполук проявляють комбіновану дію. Ефекти можуть бути такими: синергізм (взаємне підсилення), антагонізм (взаємне послаблення), адитивність (просте складання). Наприклад, Cd у комбінації із Zn або CN^- підсилює їх токсичну дію, свинець проявляє синергізм у суміші з іншими металами.

1.4. Небезпечні речовини у відходах гальванічних виробництв

Найбільш поширені процеси нанесення гальванопокриттів – цинкування, нікелювання, хромування, міднення, кадміювання, залізнення, осадження благородних металів, сплавів із олова, свинцю, вісмуту. Широке

розповсюдження мають процеси анодування, оксидування алюмінію та інших металів.

Усі ці перелічені метали частково переходять у тверді та рідкі відходи. Майже в усіх процесах (особливо при травленні) у стічні води попадає значна кількість заліза, тому що обробці підлягають в основному сталеві деталі. Залізо та алюміній вводять додатково під час очистки стічних вод.

До металів з високою екологічною небезпекою слід віднести кадмій та хром (VI).

Сполуки кадмію відносяться до найбільш отруйних речовин. Смертельна доза для теплокровних організмів становить приблизно 150 мг/кг маси. Кадмій накопичується в нирках, печінці, підшлунковій та щитовидній залозах. Доведена також тератогенна та мутагенна дію кадмію. Він погано впливає на функціонування очисних споруд, є токсичним для рослин при поливанні їх водою із вмістом 20 – 50 мг/л. Орієнтовна допустима концентрація кадмію у грунті (ОДК) складає 1 – 2 мг/кг.

Сполуки Cr^{6+} за токсичністю схожі з кадмієм та, в додаток, мають окиснювальні властивості. Вони чинять на організм людини і тварин загальнотоксичну, кумулятивну, алергенну, канцерогенну і мутагенну дію. Згубний вплив хрому на флору і фауну призводить до гальмування процесів їх самоочищення. Він погіршує утворення осадів у відстійниках і підсилює утворення плівок на біофільтрах. Хром акумулюється в тканинах рослин і негативно впливає на їх розвиток. Причому, у присутності нікелю шкідлива дія хрому на сільсько – господарські культури збільшується. Не можна використовувати для поливу воду, яка містить навіть сліди хрому.

Свинець також можна віднести до найбільш небезпечних металів, але частка його в гальванотехніці значно менша, ніж хрому. Свинець не є критично токсичним з точки зору миттєвих отруєнь, але викликає хронічні отруєння людей при концентрації в питній воді 0,05 – 1 мг/л. Для свинцю характерний

синергізм токсичної дії в сумішах з іншими важкими металами. Проявляє канцерогенну і мутагенну дію. Для водних організмів і рослин свинець дещо менш токсичний, ніж кадмій та хром, однак має такі ж негативні наслідки: нищить водні рослини і організми, негативно впливає на рослини, утруднює біоочистку та процеси самоочищення води.

Нікель дещо менш шкідливий для водних організмів, ніж перелічені вище метали, але при великих концентраціях з часом проявляє аналогічну дію. Для нікелю характерна алергенна дія на людину (нікелева екзема), його сполуки можуть всмоктуватися через шкіру та чинити загально токсичну дію. За деякими даними нікель являє собою канцероген та мутаген. Нікель також погано впливає на біологічну очистку води та на сільсько – господарські культури. ОДК нікелю в грунті складає 20 – 80 мг/кг.

Цинк вважається малотоксичним для людей. Концентрація цинку в питній воді 11 – 25 мг/л переноситься людьми без помітної шкоди для здоров'я. Однак, є відомості про канцерогенну та мутагенну дію цинку при тривалому споживанні із питною водою. Він шкідливо впливає на водні організми. Як і кадмій, цинк акумулюється тканинами риб, сповільнює біологічну очистку води. ОДК цинку для рослин 50 – 200 мг/кг грунту.

Мідь при потраплянні в організм людини до 10 – 30 мг/кг маси не справляє токсичної дії. Але за деякими відомостями має мутагенні властивості. Мідь є дуже небезпечною для водоймищ. При концентрації 0,4 – 0,5 мг/л вона згубно впливає на мікрофлору і гальмує біологічну очистку води. ОДК міді для рослин складає 30 – 130 мг/кг грунту.

До менш токсичних металів відносяться залізо, марганець, олово, алюміній, хоча не можна стверджувати, що вони зовсім не токсичні. Так, алюміній, який не відноситься до важких металів, раніше вважався нетоксичним, але подальші дослідження показали, що він також може мати шкідливий вплив на організм людини.

З іншого боку, майже всі метали потрібні живим організмам як мікроелементи, входять до складу багатьох ліків. Сполуки металів, які гублять мікроорганізми, використовують для знезараження води (срібло), гальмування біообрастання споруд у воді (цинк, мідь) тощо.

Інші екологічно небезпечні речовини. Крім важких металів, екологічно небезпечними речовинами, що застосовуються в гальванотехніці, є ціаніди, фториди, кислоти, луги, аміак і його солі, органічні речовини: розчинники, добавки, комплексоутворювачі.

Ціаніди. Смертельна доза KCN для людини складає 0,01 мг/кг. Для водних організмів концентрація в воді 0,04 – 0,12 мг/л є смертельною. В той же час слід зауважити, що ціаніди відносно легко знешкоджуються (окиснюються) в очисних спорудах.

Фториди. Найбільш небезпечними є пари плавикової кислоти. Гранична допустима концентрація (ГДК) їх у повітрі 0,005 мг/л. Пари HF викликають спазми дихання, задуху, ураження центральної нервової системи, опіки, подразнення шкіри, руйнування зубів. Пари та аерозолі плавикової кислоти утворюються при обробці ливарних сплавів, активуванні нержавіючих сталей, свинцю, при приготуванні деяких електролітів. Іони фторидів підвищеної концентрації є токсичними і канцерогенними для людей. Аналіз захворювань раком в 1978-1992 роках показав, що американці, які проживали в районах з «оптимальним» фторируванням води мали підвищений ризик 23 видів раку.

Нітрати. У малих кількостях нітрати постійно присутні в організмі людини, як і в рослинах, та не викликають негативних явищ. Однак надходження надлишкової кількості нітратів в організм людини призводить до утворення різних сполук – нітритів, нітрозамінів, нітрозамідів, які мають токсичну дію. Вони зв'язують гемоглобін і викликають кисневе голодування клітин, сприяють розвитку патогенної кишкової мікрофлори, яка виділяє в організм людини токсини, зменшують кількість йоду, що призводить до

захворювань щитовидної залози. Нітрозаміни та нітрозаміди мають мутагенні та канцерогенні властивості. Для дорослої людини гранично допустима норма нітратів - 5 мг на 1 кг маси тіла; ГДК нітратів у питній воді - 45 мг/л.

Луги і кислоти є небезпечними для природи. Тільки при pH 5 – 9 очищені стоки є нетоксичними для водних організмів. Тому дозволений інтервал pH у воді складає pH 6,5 – 8,5. Небезпека кислот залежить і від токсичності аніонів, які вони містять. Азотна кислота небезпечна тим, що при травленні металів виділяються оксиди азоту. Серед інших аніонів малотоксичними для людини є сульфати, хлориди. Але сульфати сприяють руйнуванню бетону різних споруд, а хлориди прискорюють корозію металів. Тобто, ці сполуки є також шкідливими з точки зору екології.

Фосфати до нещодавнього часу вважалися малотоксичними для людини, тварин і водної фауни. До певної концентрації вони є необхідними для живлення мікрофлори очисних споруд при біологічній очистці, але при вмісті 3,6 мг/л вони є токсичними для риб. Серйозною проблемою є ризик евтрофікації водойм, тобто появи надлишку поживних речовин, яка призводить до бурхливого розростання водоростей і вищих форм рослин, надлишкового поглинання кисню. Токсини синьо – зелених водоростей небезпечні для безхребетних, риб та інших водних тварин.

Органічні речовини використовуються в процесах знежирення деталей, при приготуванні і нанесенні лаків та фарб, в електролітах як добавки. Для знежирення використовують пожежо- і вибухонебезпечні бензин, ацетон, уайт-спірит, а також токсичні хлоровані вуглегідрогени: трихлоретилен, тетрахлоретилен, хлористий метилен, чотирихлористий вуглець. Хлоровані вуглегідрогени мають наркотичну дію, уражають печінку, нервову систему, слизову оболонку дихальних шляхів. Аналогічно діють бензол, толуол, ксилол, які викликають хронічні отруєння з порушенням кровотворної системи.

Етилендіамін (ЕДА) використовується як комплексоутворювач в електролітах міднення, цинкування, нанесення латуні. ЕДА – токсична речовина з високою леткістю. ГДК її парів у повітрі становить 0,03 – 1 мг/м^3, у робочій зоні -2 мг/м^3. Речовина негативно впливає на шкіру, слизові оболонки, дихальні шляхи, травневий тракт, центральну нервову систему. Небезпека ЕДА також в труднощах його знешкодження та необхідності операції руйнування комплексів для виділення важких металів при очищенні стічних вод.

Малотоксичними вважають хлориди, сульфати, але взагалі будь-які елементи та їх сполуки можуть бути токсичними для живих організмів при певній концентрації і умовах навколишнього середовища. При порівнянні небезпеки речовин слід враховувати їх можливі негативні наслідки для природи та величини гранично допустимих концентрацій в різних середовищах.

Порівнюючи величини ГДК та аналізуючи вплив різних хімічних речовин на навколишнє середовище та на роботу технічних споруд, можна дійти висновку, що ***найбільш екологічно небезпечними речовинами гальванічних виробництв є: сполуки хрому, кадмію, свинцю, ціаніди, фториди, хлоровані вуглегідрогени, етилендіамін.***

1.5. ГДК токсичних речовин та оцінка екологічної небезпеки їх застосування в гальванотехніці

1.5.1. ГДК сполук важких металів та інших екологічно небезпечних речовин у повітрі та воді

ГДК – це максимальна концентрація шкідливої речовини або суміші речовин, при якій повсякденна дія на організм людини впродовж тривалого часу (70 років) не викликає паталогічних змін або хвороб, генетичних наслідків у потомстві, не порушує біологічного оптимуму для людини і нормального функціонування навколишнього природного середовища.

ГДК є стандартизованими величинами і регулюються стандартами держави, санітарними нормами, Європейськими стандартами, стандартами ВООЗ (Всесвітньої організації охорони здоров'я). В Україні ***Екологічні нормативи*** для ГДК розробляють і вводять у дію державні природоохоронні органи, органи охорони здоров'я та інші уповноважені на те державні організації.

У залежності від ГДК та характеру дії токсикантів розрізняють різні класи їх небезпеки:

1 кл – надзвичайно небезпечні;

2 кл – високо небезпечні;

3 кл – помірно небезпечні;

4 кл – мало небезпечні.

У залежності від типу середовища існують різні ГДК для однієї і тієї ж речовини. Стандарти регулюють ГДК присутності речовин у повітрі, воді або грунті, існує також ГДК скидання шкідливих речовин у каналізацію, викидів в атмосферу, ГДК для продуктів харчування.

У повітрі ГДК в робочій зоні відрізняється від ГДК в атмосфері. *Робочою зоною вважається простір висотою до 2 м над рівнем підлоги чи площини, на якій знаходяться місця постійного або тимчасового перебування працівників.* ***ГДК шкідливої речовини у повітрі робочої зони*** – це така концентрація, яка при щоденній восьмигодинній роботі не викликає у працівника негативних наслідків. Величина ГДК в атмосфері населених пунктів часто нижча, ніж у робочій зоні. ***Максимальна разова ГДК*** (20 хв) може бути вищою, ніж середньодобова. ГДК у повітрі виражають у мг/м^3 повітря. Пари сполук свинцю, хрому, фтороводню, кадмію, ртуті, пари бензолу, толуолу, хлоровані вуглегідрогени відносяться до першого класу небезпеки; сірководень, діоксид азоту – до другого класу. Пари оксиду цинку, сажа, цемент відносяться до 3 класу, оксидів алюмінію і заліза, бензину – до 4 класу. Приклади величин ГДК

речовин у повітрі відповідно до ДСанПіН 8.8.1.2.3.4 – 000 – 2001 наведені в таблиці 1.1.

Безпечною вважається концентрація хімічної речовини, менша за ГДК у даному середовищі:

$$\frac{C_{без}}{ГДК} \angle 1 \qquad (1.1)$$

Якщо присутні декілька токсичних речовин і токсична дія їх складається, то сума відношення концентрації до ГДК повинна бути менша 1:

$$\frac{C_1}{ГДК_1} + \frac{C_2}{ГДК_2} + ... + \frac{C_n}{ГДК_n} \leq 1 \qquad (1.2)$$

Аналогічні закономірності справедливі і для водних середовищ. ГДК у водних середовищах різні, наприклад, для питної води, водоймищ водопостачання, водоймищ рибного господарства, води для технічних цілей. Існують ГДК скидання забрудненої води у побутову каналізацію, на біологічну очистку та ін. У гальванотехніці є спеціальні стандарти для води на промивку деталей, для води, яка з гальванічного цеху подається на станцію нейтралізації.

Для оцінки комплексної дії різних забруднень у воді можна використовувати те ж рівняння, що і для повітря.

Як видно з таблиць 1.1 – 1.3, для деяких токсикантів ГДК у питній воді може бути навіть більше, ніж у водоймищах рибогосподарчого призначення. Як видно з таблиці, це справедливо для міді та цинку. Тобто, ці метали менш отруйні для людей, ніж для водних організмів. Навпаки, свинець, кадмій, ртуть, ціаніди мають найменше ГДК саме у питній воді. Те ж стосується хрому (VI).

ГДК скидання стічних вод у водоймища звичайно перевищують ГДК у самих водоймищах, мабуть, у розрахунку на те, що при скиданні вони розбавляються більш чистою водою. При цьому до рибогосподарчих водоймищ ставляться найжорстокіші вимоги.

Таблиця 1.1. – ГДК газів та парів у повітрі (ДСанПіН 2.2.4-171-10)

Назва речовини і хімічна формула	***ГДК у повітрі робочої зони, мг/м^3***	***ГДК в атмосфері, мг/м^3***	
		Максимальна разова	***Середньо добова***
Аміак NH_3	20,0	0,2	0,004
Азоту діоксид NO_2	5,0	0,085	0,085
Ангідрид оцтовий $C_4H_6O_3$	1	0,1	0,03
Анілін $C_6H_5NH_2$	0,1	0,05	0,03
Ацетон C_3H_6O	200,0	0,35	0,35
Бензол C_6H_6	15,0	1,5	0,8
Діоксид сірки SO_2	10,0	0,5	0,05
Дихлоретан $C_2H_4Cl_2$	10,0	3,0	1,0
Етанол C_2H_6O	1000,0	5,0	5,0
Нітробензол $C_6H_5NO_2$		0,008	0,008
Оксид вуглецю CO	20,0	3,0	1,0
Оксид заліза FeO	4	-	0,04
Оцтова к-та CH_3COOH		0,2	0,06
Пил	0,15	0,5	0,05
Ртуть Hg	0,01	-	0,0003
Сірководень H_2S	5	0,008	0,008
Свинець Pb *та його сполуки*	0,01	0,15	0,05
Сульфатна к- та H_2SO_4	1	0,3	0,1
Формальдегід CH_2O	0,5	0,035	0,012
Фтороводень HF	0,5	0,02	0,005
Хлор Cl_2	1	0,1	0,03
Хлороводень HCl	5	0,2	0,2
Хром шестивалентний CrO_3	0,1	0,0015	0,0015
Ціановоднева к-та HCN	0,3	-	-

Таблиця 1.2. – Порівняльна таблиця первинних (гігієнічних) стандартів концентрацій (мг/м^3) токсичних речовин в атмосферному повітрі

Речовини	***Стандарт ВООЗ***			***Стандарт ЄС***			***Стандарт України***		
	річний	***24* год.**	***1* год.**	***річний***	***24* год.**	***1* год.**	***річний***	***24* год.**	***20* хв.**
Пил	0,06 - 0,09	0,120	-	0,025 - 0,05	0,10 - 0,15	-	-	0,15	0,50
Сажа	0,06	0,125	-	-	-	-	-	0,05	0,150
Двооксид сірки	0,04 - 0,06	0,02	0,5 *(10хв)*	0,08 - 0,12	0,125 -0,35	0,35	-	0,05	0,5
Двооксид азоту	0,04	0,150	0,2	-	0,135	0,2	-	0,04	0,085
Оксид вуглецю	-	10,0 *(8 год)*	30,0	-	0,1 (*8 год*)	-	-	3,0	5,0
Свинець	0,0005	-	-	-	-	0.0005	-	0,0003	0,001
Формальдегід	-	-	-	-	-	-	-	0,003	0,035

Таблиця 1.3. – ГДК токсичних речовин у воді, мг/л (ДСанПіН 2.2.4-171-10)

Найменування речовини	***У питній воді***	***Скидання у побутову каналізацію***	***Водоймищі***			
			санітарно - побутового призначення		***рибогосподарчого призначення***	
			у водоймищі	***при скиданні стічних вод***	***у водоймищі***	***при скиданні стічних вод***
Свинець	≤0,01	0,1	0,1	0,44	0,1	0,42
Цинк	≤ 1	5	1	6	0,05 (0,01)	0,06
Кадмій	0,001	0,1	0,01	0,04	0,005	0,025
Мідь	1	0,2	0,1	0,05	0,001	0,1
Ртуть	-	0,005	0,005	0,005	-	-
Хром (VI)	**-**	**0,1**	**0,1**	**0,1**	**0,001**	**0,1**
Ціаніди	-	1,5	0,1	1,5	0,05	1,5
Феноли	-	10	0,001	0,05	0,001	0,05

1.5.2. Кількісні критерії екологічної небезпеки гальванічного виробництва

Для оцінки ступеня небезпеки речовини введено поняття **екологічного критерію гальванічного виробництва ЕК:**

$$ЕК = \frac{C_к}{ГДК}, \tag{1.3}$$

де $C_к$ – кінцева концентрація речовини після очистки; *ГДК* – для рибогосподарчих водоймищ.

Чим більше *ЕК*, тим небезпечніший гальванічний процес. Величина ЕК залежить від токсичності речовини (ГДК), від концентрації її до очистки та від ступеню очистки на очисній споруді *α.* Ступінь очистки *α* визначається рівнянням:

$$\alpha = \frac{C_{ст} - C_к}{C_{ст}}, \tag{1.4}$$

де $C_{ст}$ – концентрація речовини у стічній воді, яка подається на очистку.

Шляхом відповідних перетворень можна отримати рівняння:

$$ЕК = \frac{C_{ст}}{ГДК}(1-\alpha) \tag{1.5}$$

Концентрація $C_{ст}$ обумовлена концентрацією компонента в електроліті C_0 та розведенням його при промивці. Якщо з електролітичної ванни виноситься з деталями при промивці кількість електроліту *q*, а кількість стічної води, що утворилася позначимо *Q*, то очевидно, що концентрація речовини в цій воді менша, ніж в електроліті в $\frac{Q}{q}$ раз.

Тобто,

$$C_{ст} = C_o \frac{q}{Q}, \tag{1.6}$$

Тоді

$$ЕК = \frac{C_o}{ГДК}\frac{q}{Q}(1-\alpha) \quad (1.7)$$

Відношення $\frac{C_o}{ГДК} = ЕН$ називають ***ступенем екологічної небезпеки.*** Він являє собою початковий критерій при виборі складу електроліту: чим менші токсичність і концентрація в електроліті речовини, тим безпечнішим є гальванічний процес. Із наведених рівнянь випливає, що:

$$ЕК = ЕН\frac{(1-\alpha)q}{Q} \quad (1.8)$$

Наведені рівняння відображають **екологічну небезпеку** стічних вод, які пройшли очистку і поступають у каналізацію. Якщо ЕК=1, то гальванічне виробництво екологічно безпечне з точки зору утворених стічних вод, що попадають у водойми. Але навіть у випадку повної очистки стічних вод *(α = 1)* не можна стверджувати, що ГВ повністю **екологічно безпечне**, оскільки не врахований вплив на довкілля захоронених у сховищах твердих відходів, які утворюються в процесі очистки стічних вод.

1.6. Основні напрямки підвищення екологічної безпеки гальванічного виробництва

Робота з підвищення екологічної безпеки гальванічного виробництва повинна починатися на стадії проектування виробів. Спочатку необхідно проаналізувати, чи взагалі доцільно використання гальванотехніки. Можливо, раціональним рішенням буде використання корозійностійких неметалічних або металічних матеріалів, які не потребують нанесення захисних покриттів. В певних випадках захист металів від корозії краще здійснити за допомогою лако-фарбних покриттів. А якщо необхідні металеві покриття, то треба порівняти

різні способи нанесення їх: різного роду напилення, дифузійні способи, занурення у розплавлений метал, плакування. Розвиваються і нові прогресивні способи обробки поверхні матеріалів. Кожен з них має свої переваги та недоліки, екологічні та економічні проблеми.

Основні переваги гальванічного способу нанесення покриттів:

1. Міцне зчеплення покриттів з основою.
2. Рівномірність розподілення покриття по поверхні основи, що особливо важливо при нанесенні покриття на деталі складної форми.
3. Мала собівартість у порівнянні з більшістю інших способів.
4. Можливість нанесення покриттів на велику кількість деталей малих розмірів, наприклад, у заглибних барабанах.
5. Можливість одержання покриттів необхідної товщини з точністю до 10^{-3} мм.
6. Можливість автоматизації процесу.

Зважаючи на перелічені переваги, гальванотехніка і на теперішній час безумовно залишається найпоширенішим способом нанесення металічних покриттів, особливо у разі струмопровідної основи.

Екологічні наслідки гальванічного виробництва потрібно ураховувати на усіх його стадіях: проектування, виготовлення обладнання, вибору технологій хімічної й електрохімічної обробки деталей та їх промивки, очистки стічних вод та газоподібних речовин, переробки та утилізації відходів. Наприклад, на стадії проектування необхідно визначитися, чи дійсно необхідні саме такі покриття, як хром, кадмій, свинець, або їх можна замінити на більш екологічно безпечні покриття.

Засоби підвищення екологічної безпеки гальванічного виробництва за напрямком їхньої дії можна розподілити на декілька груп.

1. <u>Заміна або виключення токсичних речовин із сфери виробництва</u>

   1.1 Зменшення об’ємів нанесення покриттів кадмію, хрому, свинцю.

1.2 Виключення із сфери виробництва ціанистих та інших токсичних (етилендіамінових, фторидних, йодидних) електролітів.

1.3 Заміна токсичних органічних добавок на екологічно безпечні.

1.4 Обмеження застосування органічних розчинників.

1.5 Заміна сполук Cr (VI) на менш токсичні у розчинах хромування, пасивування, полірування.

2. Зниження концентрації реагентів у розчинах.

2.1 Обробка металів у розчинах із зниженою концентрацією компонентів з використанням спеціальних способів інтенсифікації для збереження великої швидкості процесів.

2.2 Зменшення концентрації в електролітах шкідливих органічних добавок за рахунок застосування певних прийомів забезпечення необхідних властивостей покриттів (наприклад, нестаціонарного електролізу).

3. Впровадження нових та вдосконалення існуючих технологій, направлених на зменшення кількості відходів, економію матеріалів та електроенергії.

3.1 Зменшення кількості підготовчих та проміжних операцій.

3.2 Збільшення терміну експлуатації електролітів за рахунок постійної фільтрації та очистки їх, використання інгібіторів (розчини травлення), стабілізаторів (розчини для хімічного осадження металів), регулярного аналізу та коректування електролітів.

3.3 Заміна гарячих технологічних розчинів на холодні для зменшення випаровування і утворення аерозолей.

3.4 Уніфікація складу розчинів, обмеження використання комплексоутворювачів, біологічно жорстких ПАР для полегшення подальшої очистки стічних вод, хлоридів - для зменшення корозії обладнання.

3.5 Впровадження технологій регенерації відпрацьованих електролітів.

4. Вибір оптимальних систем і способів промивки деталей для економії води, зменшення кількості стічних вод, узгодження систем промивки з системою подальшої очистки стічних вод

   4.1 Використання локальних схем відведення та очистки стічних вод.

   4.2 Розділення матеріальних потоків (концентровані й розведені стічні води).

   4.3 Використання струменевих та інших поверхневих способів промивки деталей.

   4.4 Використання багатоступеневої протитечійної промивки, ванн уловлення.

5. Удосконалення обладнання для обробки та промивки деталей, для очистки стічних вод та газоподібних відходів.

   5.1 Герметизація обладнання.

   5.1 Удосконалення конструкцій барабанів, ванн дзвонового типу, підвісок для зменшення винесення електролітів із ванн, встановлення козирків між технологічною та промивною ваннами.

   5.2 Ізоляція підвісок та іншої оснастки у процесах нанесення покриттів.

   5.3 Впровадження обладнання для струшування розчину, обдування повітрям деталей, для вакуумної та інших економних способів промивки; встановлення каскадних ванн промивки.

   5.4 Удосконалення обладнання для фільтрації, перекачування розчинів для зменшення втрат електролітів.

   5.5 Використання хімічно стійких матеріалів для поверхонь, які знаходяться у контакті з електролітами, захист обладнання від корозії.

6. Розробка, впровадження, удосконалення способів очистки рідких та газоподібних відходів виробництва

   6.1 Збільшення ступеню очистки відходів від токсичних речовин.

6.2 Узгодження технологій нанесення покриттів, промивки деталей та очистки стічних вод.

6.3 Зменшення загального солевмісту очищених стічних вод.

6.4 Упровадження безреагентних способів очистки відходів гальванічного виробництва.

6.5 Зменшення об'ємів шламів.

6.6 Одержання в результаті очистки корисних продуктів або речовин, які легко утилізуються.

6.7 Повернення очищеної води у виробництво.

7. Утилізація та рекуперація відходів гальванічного виробництва

7.1 Виділення металів із шламів після очистки стічних вод.

7.2 Використання металвмісних шламів у гальванічному або в інших виробництвах.

7.3 Утилізація відпрацьованих електролітів.

7.4 Утилізація розчинів, одержаних в процесах уловлення та знешкодження шкідливих газів, аерозолів.

7.5 Утилізація регенераційних розчинів, отриманих при застосуванні сорбційних, іонообмінних, екстракційних методів очистки стічних вод.

7.6 Утилізація залишків анодів, металів, осаджених на підвісках, стінках барабанів.

8.Вибір та удосконалення методів контролю за вмістом шкідливих речовин у повітрі та воді.

9. Організація безстічних та безвідходних технологій.

Рис.1.4. Очисні споруди гальванічного виробництва

Перелічені групи включають приклади заходів підвищення екологічної безпеки гальванічного виробництва, які, звісно, не охоплюють всі можливі удосконалення. Ідеальним було б безвідхідне гальванічне виробництво, в якому реалізувався б замкнений цикл по воді та утилізувалися всі отримані відходи.

1.7. Утилізація відходів гальванічного виробництва

Найбільшою екологічною проблемою сучасного гальванічного виробництва вважається утилізація шламів, утворених в результаті очистки стічних вод. Труднощі утилізації шламів пов’язані з такими їхніми характеристиками:

- велика вологість (90 – 95%);
- багатокомпонентність;
- змінний склад в залежності від продуктивності різних гальванічних процесів;
- великий об'єм;
- нестабільність деяких сполук, тобто зміна складу шламу у часі.

Основні компоненти шламів: гідроксиди, сульфіди, ферити, сульфати, карбонати, фосфати важких металів, а також сполуки заліза, алюмінію, кальцію, магнію.

Приблизний кількісний склад шламів гальванічного виробництва за металами: Cu, Zn, Fe, Cr – 0.1÷10%, Pb, Sn – 0,1÷1%, Cd, Ni – 0.01÷1%. Зрозуміло, що після сушки відсотковий вміст металів збільшується.

Раніше шлами просто відправляли на звалища, звідки вони поступово вимивалися дощовими та ґрунтовими водами і попадали у ґрунти. У такому випадку вся робота з очистки стічних вод виявлялася марною. Зараз найчастіше шлами збирають у спеціальних сховищах, бункерах, полігонах, штучних бетонованих ставках. Для цього необхідні великі площі (в Україні під відходи різних виробництв на теперішній час відведено до 160 тис. га), значні капітальні витрати. Крім того, важко забезпечити зберігання відходів так, щоб токсичні речовини зовсім не поступали у довкілля. Останнім часом на полігонах застосовують захисні покриття з полімерних матеріалів. Але все ж таки часом виходить, що уловлені при очистці стічних вод речовини являють собою вторинні джерела забруднення оточуючого середовища. Тому “захоронення” відходів не вирішує повністю екологічні проблеми і до того ж призводить до великих втрат цінних металів та інших хімічних речовин. Утилізація шламів і нині являє собою велику проблему всіх індустріальних країн.

Один з відомих шляхів утилізації відходів – це виділення чистих металів зі шламів. Для цього шлами спочатку зневоднюють за допомогою фільтрпресів та іншого обладнання, потім розчиняють суміші сполук металів кислотами, амонійними або ціанистими реагентами.

Використовують також екстракцію органічними розчинниками. Потім розчини концентрують і виділяють з них метали хімічними або електрохімічними способами (екстракцією, електроосадженням, цементацією,

хімічним відновленням). Звичайно, це багатостадійні процеси, які потребують великої кількості реагентів, води, енерговитрат, капітальних вкладень.

Існують термічні способи знешкодження шламів. Вогнева обробка (до 1600 ºС) дозволяє отримати нешкідливі продукти горіння і зольні залишки, що складаються з оксидів металів. Термічні методи часто є частиною комплексної переробки шламів до або після фізико-хімічних або хімічних процесів виділення цінних матеріалів з шламів.

До пірометалургійних методів відноситься отримання металів з шламів низькотемпературною (400-450 ºС) відновною обробкою. Одержані порошкові металургійні концентрати переплавляють з отриманням чистих металів і сплавів. Але слід зазначити, що при термічній обробці може відбуватися істотний викид летючих високотоксичних кольорових металів і їх сполук у навколишнє середовище.

Відомі методи утилізації гальванічних шламів на металургійних підприємствах (цинкових заводах, мідеплавильних і нікелевих комбінатах, сталеплавильних виробництвах) в якості легуючих добавок.

Більш дешевий шлях утилізації гальванічних шламів – це використання їх у будівельних матеріалах – керамзиту, цеглі, черепиці, асфальтово-бетонних сумішах, керамічній плитці. У цих випадках шлами потребують аналізу та коректування для створення потрібного складу, а одержані матеріали піддають спеціальній обробці для виключення можливості розчинення з них токсичних металів. І все ж таки є відомості, що через певний час метали частково переходять із будівельних матеріалів у довкілля, особливо внаслідок вимивання кислотними дощами.

Більш безпечним із точки зору стабільності металовмісних речовин є введення їх у склад скловиробів, глазурі. У цих матеріалах важкі метали знаходяться у формі силікатів, що забезпечує їх надійне зберігання. Так, хромвмісні шлами після сушки використовують у виробництві декоративного

скла в якості барвників. Залежно від складу шламу можна отримати скло різних кольорів та відтінків.

Відомі й інші пропозиції та технічні розробки з питання утилізації гальванічних шламів. Так, хромвмісні сполуки використовують для виготовлення полірувальних паст, мастильних та охолоджуючих рідин, для обробки шкіри. Шлами гальванічного виробництва або деякі їх компоненти вводять у склад гумово-текстильних виробів (оксиди цинку), пігментів, фарб, пластмас, добрив, кормових добавок. Шлами застосовують також як сировину для виготовлення хімікатів, каталізаторів. Але найчастіше такі способи утилізації відходів потребують значних витрат і реалізуються у невеликих масштабах. Велика кількість шламів залишається незатребуваною, тому актуальними є проблеми зменшення об'ємів шламів і підвищення їх стабільності при зберіганні (при "захороненні"). Так, вважається, що при захороненні шламів у вигляді феритів важкі метали не переходять у розчинні сполуки ні в кислому, ні в лужному середовищі, що пояснюється побудовою їхньої кристалічної решітки. Ферити утворюються у процесах обробки стічних вод сполуками Fe^{2+} та Fe^{3+} у лужному середовищі при підвищеній температурі й присутності окиснювача. Ферити - це солі гіпотетичної залізистої кислоти $HFeO_2$, які записують або у формі солі $Me(FeO_2)_n$, або у вигляді подвійного оксиду $Me_x \cdot O_y \cdot Fe_2O_3$. Приклад реакції з утворенням фериту:

$$Me(OH)_2 + 2\ Fe(OH)_2 + ½\ O_2 = MeO \cdot\ Fe_2O_3\downarrow + 3\ H_2O \qquad (1.9)$$

Отримані суміші феритів складують, доки не розроблені ефективні методи видобування з них металів.

Прогресивним напрямком утилізації відходів є використання їх у самому гальванічному виробництві. Наприклад, гідроксиди цинку, одержані з промивних вод у вигляді піни при електрофлотації чи у вигляді осадів при локальній очистці повертають у ванни цинкування або використовують для

приготування електролітів. Аналогічно можна обробляти і відходи інших металів. Можна також розчинити гідроксиди у кислоті і виділити чистий метал електролізом. Осаджені електролізом з відходів або з ванн уловлення метали придатні для виготовлення анодів. З цих позицій перспективними слід вважати локальні схеми очистки стічних вод для кожної технологічної лінії, де не змішуються сполуки різних металів.

Відпрацьовані електроліти у багатьох випадках теж утилізують. Так, відпрацьовані розчини хромування використовують для приготування розчинів хроматування цинкових і кадмієвих покриттів, пасивації міді, полірування металів, зняття травильного шламу, розчинення дефектних мідних, нікелевих, фосфатних покриттів. Відпрацьовані лужні електроліти хімічного оксидування сталі, розчині для видалення оксидних плівок з магнієвих деталей доцільно використати для приготування розчинів оксидування міді, знежирення сталі, а відпрацьовані електроліти знежирення, як і травильні розчини, в свою чергу можна застосовувати як реагенти для нейтралізації стічних вод. Крім того, розчини знежирення можна утилізувати при виготовленні лужних бетонів, миючих засобів для металообробних цехів, змащувально-охолоджуючих рідин. Розчини з великим вмістом іонів заліза, алюмінію можуть служити сировиною для одержання коагулянтів.

У деяких містах організують спеціалізовані підприємства для переробки шламів, регенераційних розчинів, відпрацьованих електролітів, які привозять з металообробних виробництв, що не мають своїх станцій нейтралізації.

Питання для самоконтролю

1. В чому полягає екологічно небезпечий вплив гальванічного виробництва на людину та природне середовище?
2. Наведіть класифікацію відходів гальванічного виробництва і в результаті яких операцій вони утворюються?
3. Які реагенти гальванічного виробництва є найбільш небезпечними?
4. Що таке ГДК шкідливої речовини в повітрі і рідкому середовищі?
5. Класи небезпеки токсикантів.
6. Навести основні переваги гальванічного способу нанесення покриттів.
7. Які заходи необхідні для підвищення екологічної безпеки гальванічного виробництва?
8. Які методи переробки та утилізації шламів використовують в промисловості?
9. У чому заключається організація безстічних та безвідходних гальванічних технологій?
10. Охарактеризувати можливі методи утилізації гальванічних шламів.

РОЗДІЛ 2
Промивка деталей у гальванічному виробництві

2.1 Споживачі води

У гальванічному виробництві вода витрачається на господарчо – побутові, технологічні та протипожежні цілі. 95% води приходиться на технологічні потреби, серед яких основні: 1 – промивка деталей, 2 – приготування розчинів, 3 – промивка обладнання, ємностей для хімікатів, фільтрів, підлог тощо, 4 – компенсація втрат в теплообмінній апаратурі (в системах нагріву та охолодження).

Найбільший об'єм споживання у гальванічному виробництві припадає на промивні води. В залежності від потужності і культури виробництва на промивку 1кв.м поверхні покриття витрачається 0,2 – 2,3 $м^3$, у гіршому випадку – до 5$м^3$ води. Промивні води являють собою основне джерело попадання хімічних речовин у довкілля.

2.2 Вимоги до якості технічної води у гальванічному виробництві

Технічна вода – це вода, яка відповідає певним регламентованим вимогам використання в технологічних процесах, з урахуванням впливу на якість продукції, та забезпечення належних санітарно – гігієнічних умов для роботи обслуговуючого персоналу.

Загальними вимогами до технічної води у відкритих системах є:

- відсутність негативних органолептичних властивостей, наприклад, неприємного запаху;
- безпечність в епідеміологічному відношенні;
- корозійна інертність до обладнання та продукції.

Технологічні вимоги до якості води в гальванічному виробництві регламентуються стандартами, які обмежують жорсткість, сольовий склад,

електропровідність води, вміст завислих домішок, неорганічних та органічних речовин тощо.

Сольовий склад води впливає не тільки на властивості технологічних розчинів, але й на якість відмивки деталей від електроліту. Наприклад:

- при великій жорсткості промивної води на поверхні деталей після сушки можуть з'являтися білясті плями, обумовлені осадженням солей кальцію або магнію;

- аніони сірки, хлору, що залишаються на поверхні покриттів, викликають їх корозію;

- в разі великого солевмісту, промивна вода з проміжних операцій забруднює наступні технологічні ванни і порушує гальванічний процес.

Існує декілька категорій технічної води, які відрізняються за призначенням і допустимою кількістю домішок. Регламентовані параметри для води для гальванічного виробництва наведені у таблиці 2.1.

Технічна вода першої категорії використовується для промивки деталей після підготовчих операцій, нанесення захисних покриттів та перших ступенів промивки захисно – декоративних покриттів, для різноманітних допоміжних операцій, наприклад, таких як промивка обладнання.

Водопровідна вода – це практично технічна вода першої катогорії. Якщо потрібна більш чиста вода або якщо воду беруть безпосередньо з водоймища, то вона підлягає попередній очистці – пом'якшенню, фільтрації.

Для отримання води спеціального призначення здійснюють знесолення, додаткове освітлення, використовуючи такі методи як сорбція, іонний обмін, електродіаліз, зворотний осмос.

Вода другої категорії – для фінішної промивки після нанесення захисних покриттів, для промивки та для приготування розчинів певних захисно – декоративних покриттів.

Таблиця 2.1. – Фізико – хімічні показники води для гальванічного виробництва

Найменування показників	***Допустимий максимум для категорії***		
	1	***2***	***3***
pH	6,0 - 9,0	6,5 - 8,5	5,4 - 6,6
Жорсткість загальна, мг-экв/дм^3	7,0	6,0	0,35
Мутність, мг/дм^3	2,0	1,5	-
Сульфати (SO_4^{2-}), мг/дм^3	500	50	0,5
Хлориди (Cl^-), мг/дм^3	350	35	0,02
Нітрати (NO_3^-), мг/дм^3	45	15	0,2
Фосфати (PO_4^{3-}), мг/дм^3	30	3,5	1,0
Аміак, мг/дм^3	10	5,0	0,02
Нафтопродукти, сумарно, мг/л	0,5	0,3	-
Хімічна потреба у кисні (ХПК), мг/дм^3	150	50	-
Залишковий хлор, мг/дм^3	1,7	1,7	-
*Поверхнево-активні речовини (ПАР),*мг/дм^3	5,0	1,0	-
Йони віжких металів, мг/дм^3:	15	5,0	0,4
Залізо	0,3	0,1	0,05
мідь	1,0	0,3	0,02
нікель	5,0	1,0	-
цинк	5,0	1,5	0,2
хром тривалентний	5,0	0,5	-
Питома електропровідність, См/м	$2\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-3}$	$5\cdot10^{-4}$

Вода третьої категорії – для приготування електролітів: олов'янування, міднення, нікелювання, хромування, сплаву олово - нікель, сплаву олово - вісмут, сплаву олово – свинець, сплаву мідь – олово, сплаву мідь – свинець – олово, отримання покриттів дорогоцінними металами, анодного окиснення алюмінію та його сплавів, нанесення покриття хімічним способом, освітлення і пасивування, наповнювання і просочування покриттів. Така вода використовується також для промивки перед операціями, де використовуються вищенаведені електроліти.

Існує також ультрачиста (особливо чиста) вода, яка використовується для промивки деталей та приготування розчинів в мікроелектроніці та деяких особливо відповідальних операціях при суворих вимогах до властивостей та зовнішнього вигляду покриття.

Крім вимог до складу, існують певні вимоги до температури води. В залежності від технологічного процесу, можлива промивка в холодній (15 – 40 ^{0}C), теплій (40 – 60 ^{0}C) або в гарячій (60 – 90 ^{0}C) воді.

Тепла вода застосовується після певних операцій знежирення, хроматування, травлення легких металів, зняття шламу, анодного окиснення металів, перед та після операцій хімічного оксидування металів. Якщо після знежирення йде операція активації, то перед нею виконують ще й промивку у холодній воді. Це необхідно для того, щоб уникнути швидкого висихання деталей та окислення після промивки гарячою водою, а також для запобігання перетравлювання у ванні активації гарячої поверхні металу.

Промивка в гарячій воді рекомендується після операцій знежирення, травлення та зняття травильного шламу у випадках наявності на поверхні значної кількості мастил, або перед операцією хімічного знежирення з одночасним травленням, перед нанесенням покриттів в теплих та гарячих розчинах, перед сушінням.

Вода, яка використовується для промивки деталей і приготування електролітів і розчинів, повинна бути також безпечною в епідеміологічному відношенні.

2.3. Основні кількісні параметри промивних операцій в гальванотехніці

Мета промивних операцій – зменшення концентрації електроліту на поверхні деталей до концентрації, яка забезпечить високу якість покриття. Крім того, ретельна промивка запобігає перенесенню електроліту з однієї ванни в іншу в технологічному ланцюгу гальванічного процесу, що сприяє подовженню терміну служби електролітів.

Основним критерієм якості промивки є концентрація електроліту в останній ванні або в останньому ступеню промивки, а отже і на поверхні деталей після промивки. Гранично допустима концентрація в останньому ступеню промивки ($C_{гр}$) залежить від технології, що використовується, і регламентується стандартами.

За ДСанПіН 8.8.1.2.3.4 – 000 – 2001 величина $C_{гр}$ найчастіше має порядок 0,01 г/л, але може й значно відрізнятися від цього значення і знаходитись в межах 0,001 – 0,8г/л. Так, якщо після активації деталей у розчині сульфатної кислоти йде операція осадження покриття у кислому електроліті, то $C_{гр}$ після активації становить 0,1 г/л, якщо у лужному – то 0,05г/л, а якщо у ціанистому – то $C_{гр}$ = 0,01г/л.

Промивку після процесу міднення виконують до досягнення $C_{гр}$ = 0,01 г/л, якщо це була остання операція перед сушкою деталей. Але якщо після міднення деталі підлягають нікелюванню, то $C_{гр}$ вже має не перевищувати 0,002 г/л. Це обумовлено небезпекою забруднення електроліту нікелювання іонами міді, яке може призвести до втрати працездатності ванни нікелювання.

Малі величини $C_{гр}$ можуть також бути викликані необхідністю уловлювання цінних компонентів. Так, промивка деталей після нанесення покриттів із дорогоцінних металів (Ag, Au, Pt, Rh) повинна забезпечувати $C_{гр}$ = 0,001 г/л. Приклади величин $C_{гр}$ подані у таблиці 2.2.

Гранична концентрація пов'язана з іншим критерієм промивки – кратністю розведення електроліту *K*, який дорівнює відношенню вихідної концентрації C_0 речовини, що переноситься з електроліту у ванну промивки, до $C_{гр}$:

$$K = \frac{C_o}{C_{гр}} \tag{2.1}$$

Величина *K* визначається складом електроліту та, як і $C_{гр}$, необхідною якістю промивки деталей, і може коливатися в досить широких межах. Оцінимо порядок величини *K* на прикладі процесу міднення перед наступною операцією нікелювання. У стандартному сульфатному електроліті міднення концентрація іонів міді складає *50÷60* г/л, а величина $C_{гр}$ *= 0,002* г/л. Тоді величина *K = (2,5÷3) · 10^4*.

В разі промивки після травлення в кислоті перед нанесенням покриття в кислому електроліті *K = 200/0,1 = 2000*, тобто в *25–30* разів менше, ніж після міднення. Величина *K* є важливим чинником, який визначає витрати води, необхідні на промивку.

Витрати води на промивку деталей *(Q)* залежать від: продуктивності технологічного процесу, кількості електроліту, який виноситься з деталями з технологічної ванни, кратності розведення *k*, способу та системи промивки. Необхідні витрати промивної води для досягнення регламентованої $C_{гр}$ можна виражати через кількість води, витраченої на промивку одиниці поверхні деталей *(Q,* л/м^2*)*, або через швидкість протоку промивної води *(Q,* л/год*)*. Перший параметр, який не залежить від продуктивності процесу, доцільно

використовувати, порівнюючи різні процеси або різні виробництва. Другий – для практичного вибору режиму промивки.

Для оцінки винесення електроліту з деталями введено поняття «питоме винесення електроліту», яке відображує кількість електроліту, що переноситься з деталями у наступну ванну. Його відносять до 1м^2 деталей і позначають *q,* л/м^2.

На величину *q* впливають такі чинники:

1 – конфігурація деталей (наявність отворів, канавок, заглиблень тощо);

2 – вид пристроїв – підвіски, сітки, барабани, дзвони;

3 – час стікання розчину у технологічну ванну перед перенесенням деталей у ванну промивки;

4 – властивості розчинів та покриттів (в'язкість, температура, pH розчину, шорсткість покриття, змочуваність поверхні електролітом).

Величина *q* нормується відповідним стандартом. Найбільш поширені величини *q* для різних пристроїв і електролітів наведені в таблиці 2.3.

Експериментальне визначення величини питомого винесення електроліту (*q*) можна здійснити таким чином. Після нанесення покриття у технологічній ванні деталі промивають у непроточній ванні з відомим об'ємом – $V_в$. Хай площа поверхні деталей одного завантаження дорівнює *S,* м^2. Кожного разу з електролізеру у ванну промивки переноситься з деталями об'єм електроліту, що дорівнює $q \cdot S$ (л). Після декількох (*j*) таких операцій вимірюють концентрацію речовини, яка накопичилася у промивній воді ($C_в$). Величина $C_в$ менша за концентрацію речовини в електроліті технологічної ванни ($C_е$) у стільки разів, у скільки об'єм електроліту, винесеного з ванни ($V_е$) менше, ніж об'єм промивної води – $V_е$. Тобто

$$\frac{V_в}{V_е} = \frac{C_е}{C_в} \qquad (2.2)$$

Ураховуючи, що

$$V_e = qSj \tag{2.3}$$

можна визначити величину q з одержаних експериментальних даних за рівнянням:

$$q = \frac{V_e}{Sj} = \frac{V_в C_в}{Sj C_e} \tag{2.4}$$

Або: маса речовини, що була перенесена з електроліту у ванну промивки дорівнює:

$$V_в\, C_в = V_e\, C_e = qSjC_e \tag{2.5}$$

З рівняння (2.5) також витікає рівняння (2.4).

Якщо q виявляється вищою за нормовану величину (табл. 2.2), то слід збільшити час витримки деталей над технологічною ванною для стікання електроліту, або використати обдування, струшування деталей, або вдосконалити завантажувальні пристрої (барабани, підвіски, тощо).

Рис. 2. 1 Дзвонова ванна для нанесення гальванічних покриттів

Таблиця 2.2. – Гранично – допустимі концентрації металів на різних стадіях гальванічного виробництва

Основний копонент	***Найменування операції або тип електроліту***		***$C_{гр}$***, г/дм^3
	Перед промивкою	***Після промивки***	
H_2SO_4, HCl	Травлення чорних металів	Наступні операції обробки, знежирення	0,05
NaOH	Травлення алюмінію	Наступні операції обробки, сушка	0,1
HNO_3	Травлення кольорових металів, освітлення цинкового покриття	Наступні операції обробки, активація, сушка	0,15
NaOH	Знежирення	Лужні електроліти	0,8
		Кислі або ціанисті електроліти, сушка	0,1
		Анодування алюмінію	0,05
	Травлення алюмінію	Наступні операції обробки, сушка	0,1
Мінеральна кислота у перерахунку на H_2SO_4	Активація	Кислі електроліти	0,1
		Лужні електроліти	0,05
		Ціанисті електроліти	0,01
Cu^{2+}, Cu^{+}	Міднення у кислому ел-літі	Нікелювання	0,002
		Інші операції, сушка	0,01
Ni^{2+}	Нікелювання	Меднение	0,02
		Хромирование, сушка	0,01
Zn^{2+}	Цинкування у кислих розчинах	Освітлення	0,01
Cr^{6+}	Хромування, пасивування міді та її сплавів, хім. та ел-хім. полірування, наповнення хромпіком	Наступні операції, сушка	0,01
Cd^{2+}	Кадмування у кислих розчинах	Наступні операції, сушка	0,015
Sn^{2+}, Sn^{4+}	Лудіння	Наступні операції, сушка	0,01
Fe^{2+}	Залізнення	Сушка	0,15
CN^{-}	Міднення, цинкування, кадмування у ціанистих електролітах	Наступні операції, сушка	0,01

Таблиця 2.3. – Норми питомого винесення електроліту з технологічних ванн

Вид пристроїв для обробки деталей	***Час стікання розчину,*** с	q , л/ м^2	
		Кислі розчини	***Лужні та хромвмісні розчини***
Підвіски	6	0,2	0,3
Барабани, дзвони	15	0,4	0,6
Сітки, кошики	15	0,5	0,75

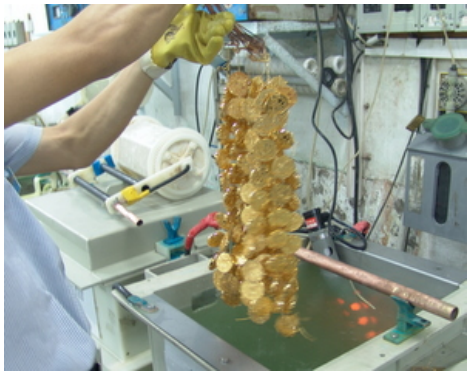


Рис.2.2. Витримка деталей над технологічною ванною перед промивкою

2.4. Загальна характеристика способів промивки деталей

У гальванічному виробництві застосовують об’ємні та поверхневі способи промивки деталей. Об’ємна промивка здійснюється зануренням деталей у промивну ванну (Рис.2.3), що призводить до розбавлення розчину, який був на поверхні деталей, до того складу, що існує у промивній воді даної ванни.

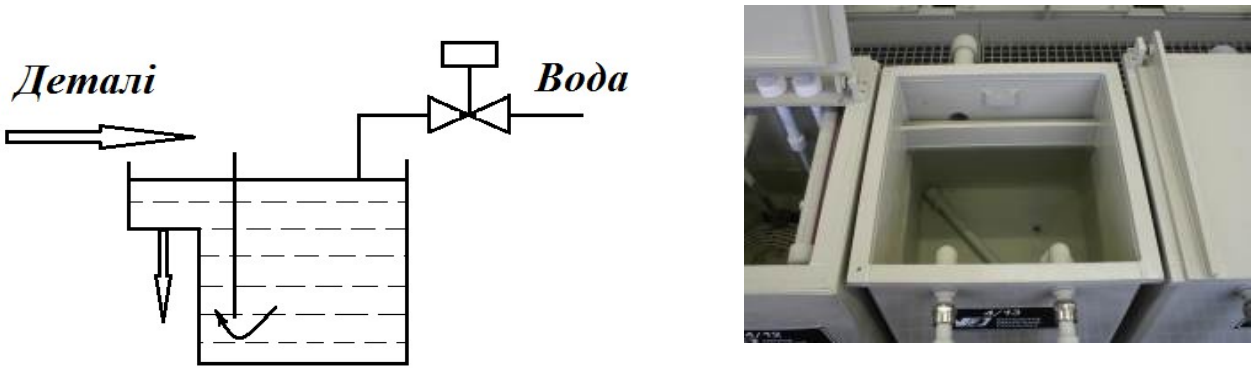


Рис.2.3. Ванна для промивки деталей об’ємним способом.

Поверхневі способи промивки призводять до видалення плівки електроліту з поверхні деталі витисканням, заміщенням водою, іноді одночасно з процесом розведення. Так, струменевий спосіб реалізується за допомогою струменя води, або повітря, або аерозолю – води, диспергованої у повітрі, або піни – повітря, диспергованого у воді.

До поверхневих способів відносять також плівковий та дифузійний способи. Плівковий спосіб забезпечується малим потоком води по поверхні деталі, який витискає плівку електроліту. При цьому часто використовують обертання деталей для інтенсифікації процесу та рівномірного розподілення плівки промивної рідини. Дифузійний спосіб використовується досить рідко і базується на дифузії солей з плівки у промивну воду. Для цього деталь розташовують у камері з насиченою водяною парою. На поверхні конденсується чиста вода, яка змиває солі електроліту.

Поверхневі способи промивки є більш економічними за об’ємні, але потребують складного обладнання. Можлива також поверхнева промивка під тиском чи в умовах вакууму.

Найбільше розповсюдження із поверхневих способів промивки в гальванічному виробництві одержав струменевий спосіб, а саме – душ (Рис.2.4). Гідродинамічна дія струменя одночасно обумовлює і витискання, і розбавлення

електроліту, винесеного з деталями з технологічної ванни. Але дія струменя має певну направленість, тому доцільним є використання душу для промивки деталей простої конфігурації – листів, стрічок, дроту.

Рис. 2.4. Струменева промивка деталей

Як самостійний спосіб струменевий застосовують рідко. Часто комбінують струменевий та об'ємний способи промивки у різній послідовності (Рис.2.5-2.6). Наприклад, труби, втулки, глухі отвори спочатку промивають душем, а потім деталі занурюють у промивну ванну з водою. Подібний спосіб розповсюджений у виробництві друкованих плат. Пружини інколи промивають у ванні об'ємним способом, а потім струменем.

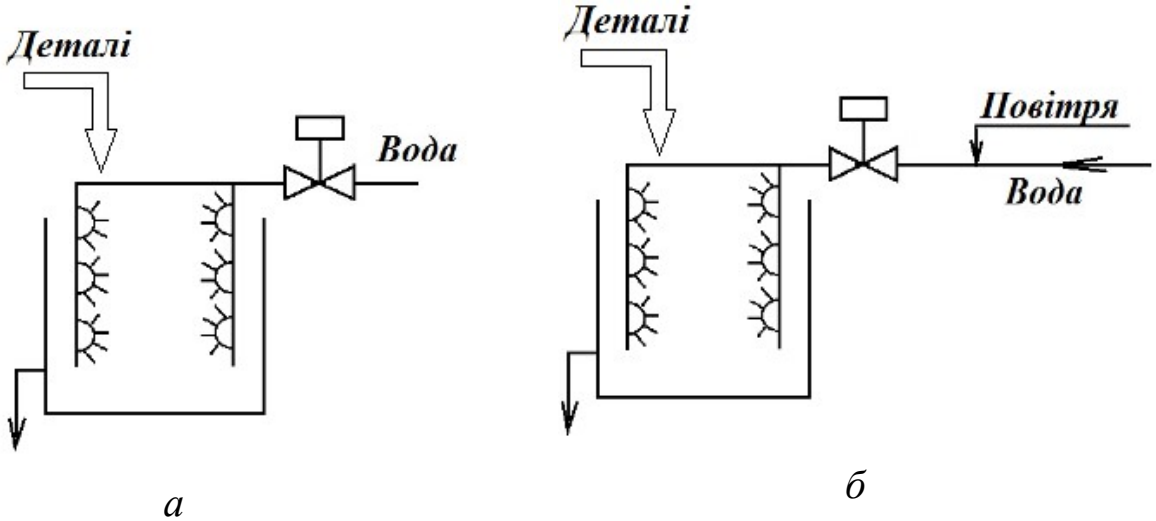


Рис.2.5. Струменевий (*а*) та аерозольний (*б*) способи промивки

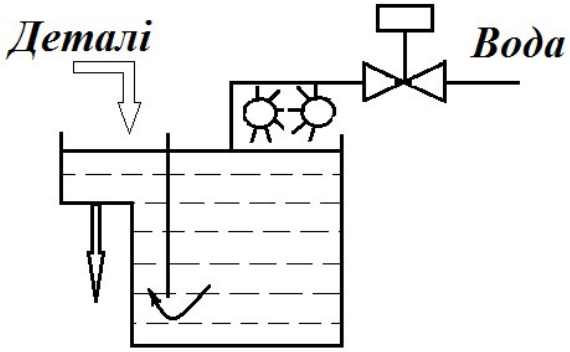


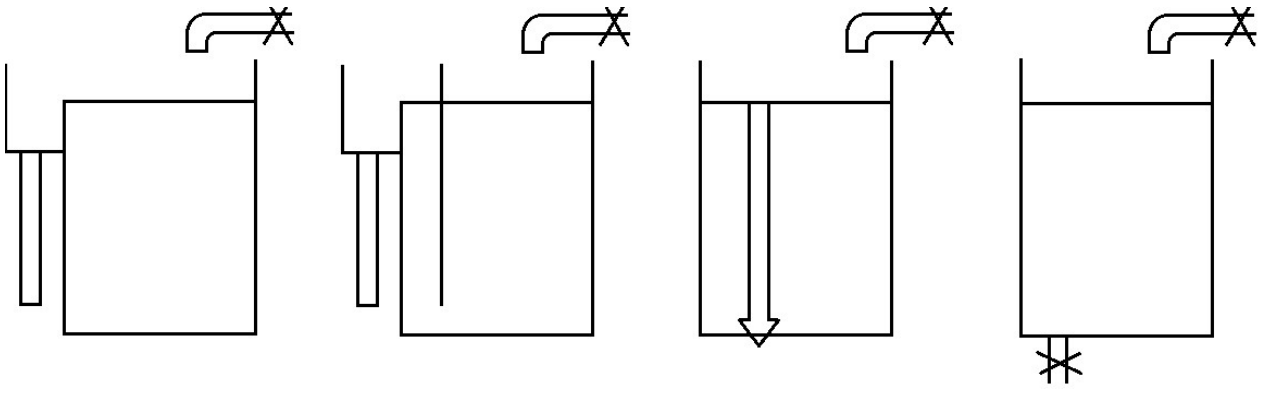
Рис. 2.6. Комбінований метод промивки

2.5 Схеми промивки деталей у гальванічному виробництві

Системи промивки можуть виконувати дві функції: промивки та уловлювання, які забезпечуються вибором способу промивки, кількості і розташування промивних ванн.

Основними способами промивки виробів є спосіб занурювання і струминний спосіб. Масштаби використання останнього значно менші у порівнянні з об'ємним.

Об'ємний спосіб занурювання може здійснюватися в непроточних і в проточних ваннах (Рис.2.6).



а *б* *в* *г*

Рис.2.7. Варіанти організації зливу промивної води із ванн промивки.

Рисунок 2.7 схематично представляє проточні ванни *(а* та *б)*, ванни, що можуть експлуатуватися і як непроточні, і як проточні, або працювати в періодично проточному режимі *(в* та *г)*.

Варіанти *а* та *б:* ванни мають карман, через який відбувається злив води (з верхнього краю), що забезпечує сталий рівень води. Варіант *б* характеризується більш рівномірним розподілом забруднень у промивній проточній ванні, ніж *а*. Варіант *в* являє собою саморегульовану ванну, як і варіанти *а* та *б*, але злив здійснюється через встановлену трубу. Перекриття труби дозволяє втілити непроточний режим. У варіанті *г* злив регулюється краном, встановленим знизу ванни. Така ванна може експлуатуватися в проточному або непроточному режимі. Але необхідність регулювання двома кранами утруднює підтримку заданого рівня води в проточному режимі. Варіанти ***в*** та ***г*** прості у виготовленні, зручні у випадку нерівномірності завантаження ванни, коли необхідні часті зміни промивної води, або коли є можливість організувати періодично непроточний режим промивок.

Варіант *г* найбільш пристосований як непроточна ванна – ванна уловлювання.

Промивка в непроточних ваннах із періодичним зливом промивної води (періодично – непроточний режим) здійснюється:

а – на дрібносерійному виробництві з великими інтервалами часу між промивками;

б – у разі малих нерегульованих (<50 л/год) витрат води для промивки;

в – коли необхідно уловлювати і повертати в виробництво цінні компоненти, що використовуються в технологічній ванні;

г – коли технологічна ванна працює при підвищеній температурі і відбувається значне її випаровування, що потребує поповнення її з ванни уловлювання;

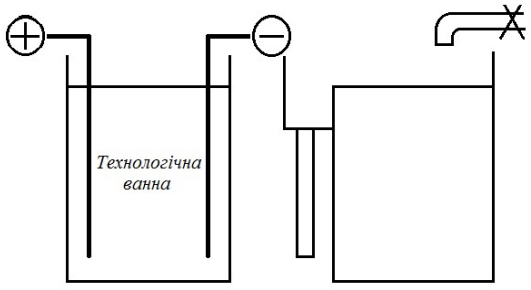
д – при необхідності суворої економії води, оскільки ванни уловлювання сприяють зменшенню витрат води на промивку.

В схемах промивки часто використовують комбінації з непроточних та проточних ванн. Наприклад, якщо критерій промивки перевищує $K > 1500$, то перед проточною промивкою обов'язково встановлюють ванну уловлювання, що дозволяє значно економити витрати води. Промивка деталей після нанесення прокриття з дорогоцінних металів потребує дві ванни уловлювання.

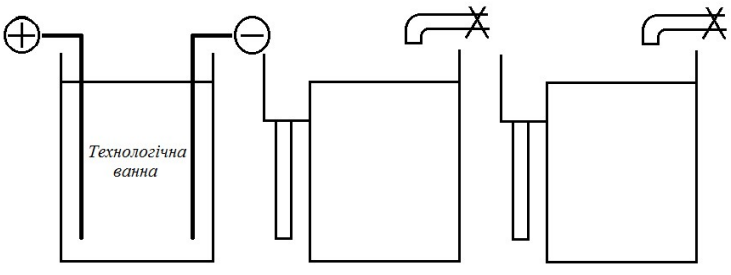
В непроточних ваннах відбувається поступове накопичення компонентів технологічної ванни, тому воду необхідно періодично змінювати. Допускається досягнення концентрації основного компоненту до $0{,}4C_0$, після чого утворений розчин необхідно замінити на чисту воду. Розчин з ванн уловлювання направляють на поповнення робочої технологічної ванни або на регенерацію чи утилізацію.

Наявність декількох ванн, які працюють у періодично непроточному режимі промивки, дозволяє створити безстічну промивку або збільшити час роботи промивних ванн до зливу води до декількох діб і навіть тижнів, що має свої переваги.

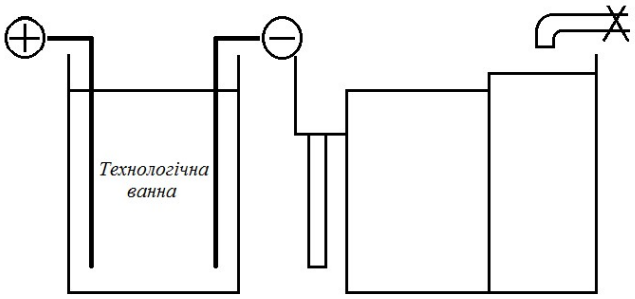
Промивка в проточній воді може бути одноступеневою або багатоступеневою. Для одноступеневої (одинарної) промивки використовується одна ванна (Рис.2.8 а), а для багатоступеневої – дві або більше ванн, куди деталі занурюють послідовно (Рис.2.8 б, г).



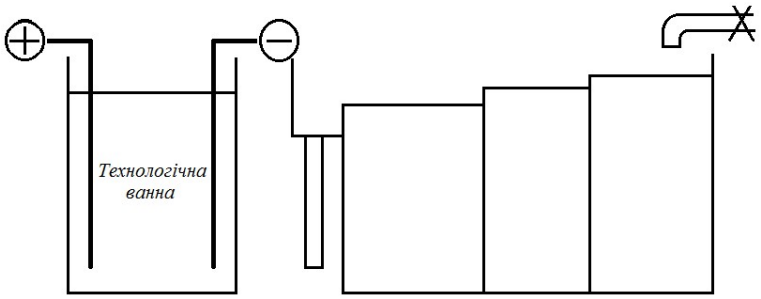
а) Одноступенева



б) Двоступенева прямоточна



в) двокаскадна (протитечійна) промивка



г) трьохкаскадна промивка

Рис.2.8. Схеми організації багатоступеневої промивки

Багатоступенева промивка може бути організована за прямоточною або протиточною схемою. Прямоточна промивка передбачає послідовне розташування декількох ванн з самостійним (автономним, паралельним) протоком води. Тобто кожна ванна має свою систему подачі та відведення води. Кількість ванн співпадає в цій схемі з кількістю ступенів промивки (Рис.2.8 б).

Протиточна схема промивки характеризується протилежним напрямком руху деталей та протоку води. Тобто деталі послідовно занурюються в першу, другу і т.д. ванни промивки, а вода переливається з останньої ванни промивки в напрямку першої ванни (Рис.2.8 в, г). В цій схемі може бути використано декілька окремих ванн з перетоком води (рис. 2.9) або каскадні (дво – трьохкаскадні) ванни, що показані на (Рис.2.8 в, г). В обох випадках одна ванна забезпечує декілька ступенів промивки.

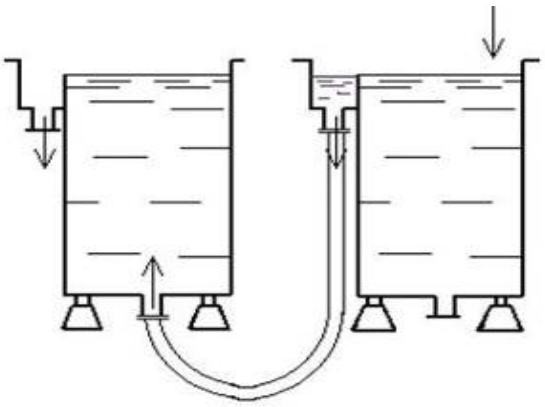


Рис. 2.9. Схема протитечійної двохступеневої промивки з окремими ваннами, аналогічна двокаскадній

Каскадні ванни є більш складними, дорогими, ніж звичайні, але займають менше площу і є менш металоємними, ніж декілька простих з тією ж кількістю ступенів промивки.

Вибір раціональної схеми промивки деталей визначається вимогами гальванічного виробництва та характеристиками очисних споруд, а саме:

- параметрами технологічних операцій, серед яких основні: концентрація та ГДК основних компонентів, температура електроліту, наявність дорогоцінних металі тощо;
- допустимим складом і концентрацією забруднень у стічних водах, які корегуються з методами очистки стічних вод;
- необхідністю економії води;
- якістю води, яка використовується для промивних операцій.

Переваги та недоліки кожної схеми промивки ілюструє таблиця 2.4.

Аналізуючи таблицю, можна звернути увагу на такі фактори. Протитечійна промивка забезпечує найменші витрати води, причому каскадні ванни, хоча мають найбільш складну конструкцію, працюють із самопротоком, тоді як для використання декількох окремих протитечійних ванн необхідні спеціальні пристрої переливу води – насоси, або аероліфти, або обвідні трубопроводи.

Рис. 2.10. Ванна трьохкаскадної промивки

Перевагами прямоточної багатоступеневої системи можна вважати можливість рзділення потоків води, як вхідної, так і зливної. Так, у першому ступеню промивки можна використати більш дешеву мало очищену воду. А розділення зливної води за концентрацією домішок дозволяє більш раціонально вибирати методи очистки.

Найбільш перспективною вважається все ж багатоступенева каскадна промивка, яка забезпечує значну економію води.

Таблиця 2.4. – Порівняння різних схем промивки при досягненні однакової необхідної величини $C_{гр}$

Схема промивки	**Одно-ступенева**	**Багато-ступенева прямотечійна**	**Багатоступенева протитечійна**	
			декілька окремих ванн	***каскадні ванни***
Витрати води	Найбільші	Середні	Найменші	Найменші
Необхідні виробничі площі	Найменші	Найбільші	Найбільші	Середні
Металоємність ванн	Найменша	Найбільша	Найбільша	Середня
Складність обладнання	Найменша	Найменша	Середня	Найбільша
Концентрація речовини в стічній воді	Найменша $C_{ст} = C_{гр}$	Середня	Найбільша	Найбільша
Розділення потоків зливної води різної концентрації	Відсутнє	Можливе	Неможливе	Неможливе
Можливість використання вхідної води різних категорій на різних ступенях промивки	Відсутнє	Можливе	Неможливе	Неможливе
Повертання води з першого ступеня промивки в технологічний цикл	Відсутнє	Можливе	Можливе	Можливе
Необхідність пристроїв для переливу води з ванни у ванну	Відсутня	Існує	Існує	Відсутня

2.6. Розрахунок витрат води на промивні операції

До основних чинників, які визначають витрати води, слід віднести:

- питоме винесення розчину (q) із ванни з поверхнею деталі;

- кратність розведення винесених компонентів електроліту $K = \frac{C_o}{C_{гр}}$;

- кількість проточних та непроточних ванн;

- спосіб і схема промивки;

- продуктивність технологічного процесу.

Розглянемо найпростіший випадок: ***одна проточна ванна промивки***.

Продуктивність ванни зазвичай виражається площею покриття, що обробляється за годину (F, м^2/год). При промивці електроліт переноситься деталями з технологічної ванни в промивну в кількості q (л/м^2). Тобто, за годину в промивну ванну переходить $q \cdot F$ (л/год) електроліту з вихідною концентрацією компоненту C_0.

Промивка деталей повинна забезпечити досягнення в останньому ступеню промивки концентрації $C_{гр}$. Для одинарної промивки для цього необхідна кількість води Q, яка забезпечить розведення об'єму електроліту qF в K разів, де $K = \frac{C_o}{C_{гр}}$.

Тобто, $\frac{Q}{qF} = K$, звідки:

$$Q = KqF = qFC_o/C_{гр} \qquad (2.6)$$

З рівняння видно, що зниження витрат води можна досягти, використовуючи менш концентровані електроліти (зменшення C_o) і вдосконалюючи операцію вивантаження деталей (зменшення q). Величини F та $C_{гр}$ є заданими для даного процесу величинами.

В разі ***багатоступеневої прямоточної промивки*** розведення електроліту відбувається в кожній ванні в k разів так, щоб досягти $C_{гр}$ в останній ванні:

$$K = k^n, \qquad (2.7)$$

де n – кількість ванн з автономною подачею і відведенням води.

Якщо ванни однакові, то в кожній ванні витрачається об'єм води Q/n і досягається розведення електроліту об'ємом qF в $\sqrt[n]{K}$ разів.

Тоді $k = \sqrt[n]{K} = \frac{Q}{nqF}$. Звідси виходить:

$$Q = nFq\sqrt[n]{K} \qquad (2.8)$$

В даному випадку кількість ванн n співпадає з кількістю ступенів промивки N.

Якщо порівняти витрати води для одинарної Q_1 та прямоточної двохступеневої промивки Q_2, то можна отримати співвідношення:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\sqrt{K}}{2} \tag{2.9}$$

Тобто при переході від одинарної промивки до двохступеневої прямоточної витрати води скорочуються в $\frac{\sqrt{K}}{2}$ разів.

Ще більшої економії можна досягти при використанні ***багатоступеневої протитечійної промивки***, тому що декілька ступенів промивки здійснюються в ***одній*** ванні і через кожний ступінь протікає весь об'єм води Q. Розведення на кожному ступеню промивки в ванні дорівнює

$$k = \sqrt[N]{K} = \frac{Q}{qF}, \tag{2.10}$$

звідки:

$$Q = qF\sqrt[N]{K}, \tag{2.11}$$

де N – кількість ступенів промивки в протиточній (каскадній) ванні.

Це ж рівняння придатне для розрахунку величини Q, якщо замість каскадної ванни використовують декілька протитечійних ванн з одним джерелом подачі води (в останню ванну) та одним стоком (з першої по ходу деталей ванни).

Отже витрати промивної води при використанні однієї каскадної ванни з n ступенями промивки скорочуються ще в n разів у порівнянні з прямоточною промивкою.

Наявність ванни ***уловлювання*** проявляється в тому, що на проточну промивку направляється електроліт не з початковою концентрацією C_o, а з концентрацією в α разів меншою, оскільки він попередньо розбавляється в

непроточній ванні. Прийнято, що коефіцієнт, який враховує наявність ванн уловлювання: α = 0,4; 0,15; 0,06 для однієї, двох та трьох ванн уловлювання відповідно.

Таким чином, у загальному вигляді витрати води на промивку визначаються за формулою:

$$Q = n\, qF\sqrt[N]{\alpha K}\,, \qquad (2.12)$$

де n – кількість ванн із автономною подачею і зливом води;

q – питоме винесення розчину, л/м^2;

F – продуктивність процесу - площа деталей, яка обробляється за одну годину, м^2/год;

α – коефіцієнт, який враховує наявність ванн уловлювання: *0,4* – 1 ванна; *0,15* – 2 ванни; *0,06* – 3 ванни;

K – кратність розведення;

N – кількість ступенів промивки.

В гальванічному виробництві використовують різні схеми з комбінацією проточних та непроточних ванн.

Приклади формул для деяких схем промивки наведені в таблиці 2.5 (умовні позначення: Т – технологічна ванна; У – ванна уловлювання; П – одинарна промивка; 2КП – двокаскадна промивка; 3КП – трикаскадна промивка; $V_в$ – об’єм ванни промивки; $T_{зк}$ – час між зкиданням промивної води).

Таким чином, визначення необхідної швидкості протоку води для промивки деталей можна здійснити за такими вихідними даними: схема промивки, величина питомого винесення електроліту, продуктивність технологічної ванни, необхідний ступінь розбавлення електроліту в процесі промивки.

Таблиця 2.5.– Формули для розрахунку витрат води *Q* в залежності від схеми промивки

№ п/п	Схема промивки	Формула розрахунку *Q*, л/год
1	*Т→У*	$V_в : T_{зк}$
2	*Т→У→У*	$\sum(V_в : T_{зк})$
3	*Т→П*	*qFk*
4	*Т→П→П→П*	$3qF\sqrt[3]{K}$
5	*Т →2КП*	$qF\sqrt{K}$
6	*Т→3КП*	$qF\sqrt[3]{K}$
7	*Т→2КП→П*	$2qF\sqrt[3]{K}$
8	*Т→П→2КП*	$2qF\sqrt[3]{K}$
9	*Т→У→П*	*0,4qFK*
10	*Т→У→П→П*	$2qF\sqrt{0,4K}$
11	*Т→У→2КП*	$qF\sqrt{0,4K}$
12	*Т→У→У→П*	*0,15qFK*
13	*Т→У→3КП*	$qF\sqrt[3]{0,4K}$
14	*Т→У→У→2КП*	$qF\sqrt{0,15K}$

В разі, коли воду з ванни уловлювання періодично використовують для підживлення технологічної ванни, то загальний коефіцієнт розведення зменшується в залежності від кількості води, необхідної для підтримки сталого рівня електроліту у ванні. Так, якщо з технологічної ванни щогодинно випаровуєтья *E* (л/год) води, а з деталями виноситься *qF* (л/год) електроліту, то з ванни уловлювання необхідно повертати у технологічну ванну (*E* + *qF*) л/год промивного розчину. Тоді коефіцієнт розведення зменшується відповідно рівнянню:

$$K_1 = \frac{KqF}{E + qF} \tag{2.13}$$

і саме цей коефіцієт K_1 слід підставляти в рівняння для розрахунку витрат води. Якщо підживлення здійснюють не з непроточної ванни уловлювання, а з першої ванни промивки, то K_2 виявляється на 10% більшою за K_1:

$$K_2 = \frac{1{,}1KqF}{E + qF} \tag{2.14}$$

Швидкість випаровування E визначається температурою та площею дзеркала розчину. В таблиці 2.6 наведено швидкість випаровування води з одного квадратного метру площі дзеркала розчину при різних температурах .

Таблиця 2.6. – Швидкість випаровування води з поверхні площею 1м^2

Температура розчину, ^oC	30	40	50	60	70	80	90
E, л/(м^2·год)	0,39	1,05	2,1	3,91	5,87	8,32	13,5

Не важко підрахувати, що при експлуатації електроліту з площею поверхні 1м^2 за температури 70 ºС кількість випареної води становить 47л за одну восьмигодинну робочу зміну або 94л щоденно при двохзмінній роботі. Зрозуміло, що вода виносить у повітря краплинки електроліту. Крім того, електроліт переноситься з деталями у промивну воду. В таких випадках періодичне підживлення електроліту з промивних ванн сприяє не тільки економії промивної води, стабілізації роботи електроліту, але й зменшенню втрат компонентів електроліту промивною водою.

На додаток слід зауважити, що у випадку, коли у водопровідній мережі тиск води може самовільно змінюватися, розрахункову кількість води

збільшують у півтора рази. Якщо розрахунки дали величину $Q < 50$ л/год, а стабільність протоку не забезпечується, то приймають $Q = 50$ л/год.

Приклади розрахунку витрат води на промивку $1м^2$ деталей для продуктивності процесу 1 м^2/год наведені в таблиці 2.7.

Таблиця 2.7. – Питомі витрати води на промивку 1м^2 поверхні деталей.

Найменування операції		***Міднення перед сушкою***	***Міднення перед нікелюванням***
C_0 іонів міді		60	60
$C_{гр}$ іонів міді		0,01	0,002
K		$6 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^4$
Питомі витрати води для різних схем промивки, л/м^2	*одинарна*	1200	6000
	прямоточна двохступенева	31	69,2
	прямоточна трьохступенева	10,8	18,6
	протиточна двохступенева	15,5	34,6
	протиточна трьохступенева	3,6	6,2

З таблиці 2.7 видно принципове зменшення витрат води при переході від одноступеневої до двохступеневої промивки. Використання ванн уловлювання в 2 – 3 рази знижує витрати води в разі одинарної промики і менше впливає на витрати в разі багатоступеневої промивки.

2.7. Додаткові заходи з раціоналізації систем промивки діючого гальванічного цеху

Раціоналізація систем промивки передбачає такі цілі:

1 – досягнення високої якості промивки;

2 – економія витрат води;

3 – економія компонентів електроліту (зменшення безповоротних втрат

реагентів);

4 – зменшення навантаження на очисні споруди за рахунок мінімального винесення шкідливих речовин у стічні води;

5 – мінімізація екологічної шкоди для довкілля шляхом зменшення попадання токсичних речовин у промивні води та очищенні стоки.

При цьому слід враховувати необхідність мінімізації капіталовкладень та експлуатаційних затрат, економії площі цеху та матеріалоємності обладнання. Раціональною система промивки вважається в тому випадку, коли вона забезпечує необхідну якість промивки з найменшими витратами води, без екологічної шкоди для довкілля. Окрім вибору відповідних ванн промивки можна запропонувати декілька заходів, які роблять промивку більш раціональною без додаткових капітальних затрат.

Заходи для раціоналізації систем промивки можна розділити на декілька груп, наведених далі.

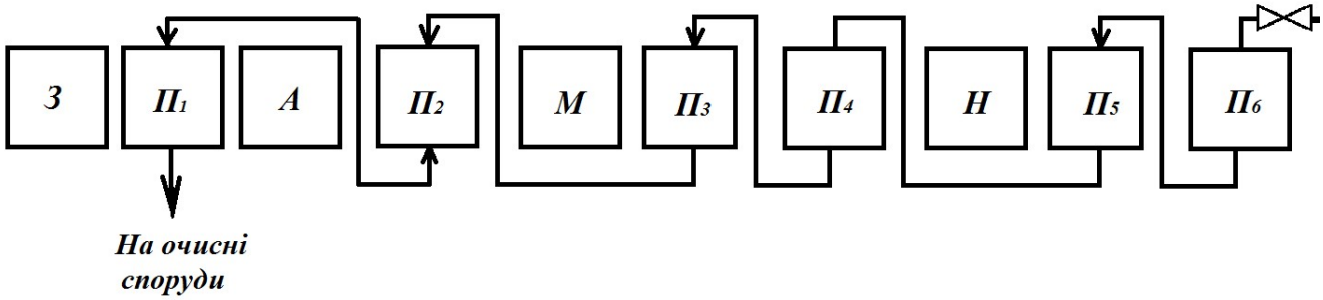
1. Зменшення винесення електролітів з технологічної ванни.

Для цього можна застосовувати обдування та струшування підвісок із деталями над технологічною ванною, збільшення витримки підвісок або барабанів над ваннами. Подовження терміну витримки деталей над ванною із 4 сек до 16 сек скорочує винесення розчину в 3 рази. Доцільно також влаштування козирків між технологічною та промивною ваннами з нахилом у бік технологічної.

2. Повторне використання промивної води.

Цей захід полягає в тому, що промивна вода після основної операції, за рахунок зміни обв’язки трубопроводів, повторно використовується у ваннах промивки після підготовчих операцій перед цими ж основними операціями. Подача води здійснюється або за допомогою повітряних аероліфтів, або об’єднання ванн за схемою сполучених посудин, або просто за допомогою гнучкого шлангу.

В деяких випадках можливо багатократне використання промивної води в технологічній лінії з декількох послідовних процесів (рис.2.11). При цьому вибір швидкості протоку обумовлюється тією операцію, де необхідна найбільша кількість води для промивки.



З, А – ванни знежирення та активації; М, Н – ванни міднення та нікелювання; $П_1$ – $П_6$ – промивні ванни

Рис.2.11. Схема використання промивної води в лінії сірчанокислого міднення і матового нікелювання.

Однак багатократне використання промивної води не завжди можливе. Так, недопустиме повторне використання промивної води після обробки деталей в ціанистих електролітах для промивки в кислих розчинах. Промивні води після хромування не можна змішувати з іншими, оскільки необхідно забезпечити окрему обробку хромовмісних стоків.

Повторне використання промивної води можна здійснити за допомогою зміни напрямку руху деталей. Наприклад, після міднення можна зробити першу промивку деталей у попередній промивній ванні, що встановлена після активації, а другу - у ванні між мідненням і нікелюванням. Або промивну воду наступної операції (нікелювання) можна використати як воду для другого ступеня промивки після попереднього міднення. В цьому разі замість одинарної промивки, при тій же кількості ванн, застосовується двохступенева, що дозволяє зменшити витрати води.

3. Використання води із систем охолодження та нагрівання.

У разі присутності на підприємстві теплообмінних систем з необоротним водопостачанням доцільно використовувати для промивних операцій воду після охолодження випрямлячів, ванн анодування, хромування, а також гарячу воду, яка використовується для нагрівання ванн промивки, знежирювання, хромування, нікелювання та ін.

4. Інтенсифікація промивки.

Ванни промивки деталей, завантажених на підвісках, повинні бути обладнані пристроями для перемішування води, переважно барботерами. Норма витрат повітря становить *0,2 – 0,3 л/хв* на 1 літр розчину ванни. Барабани при промивці повинні обертатися. Після промивки барабани витримують над ванною до повного стікання води. Для економії води використовують також поверхневі способи промивки та комбінації поверхневих то об'ємних способів.

5. Підживлення технологічних ванн із ванн уловлювання або перших проточних ванн багатоступеневої промивки.

Рекомендується для ванн, що працюють при нагріванні і втрачають за добу 20% свого об'єму. Підживлення здійснюють зазвичай за допомогою аероліфту, дія якого базується на захопленні та підійманні розчину стисненим повітрям.

6. Організація безстічних технологій у гальванічному виробництві.

Застосування декількох непроточних ванн і використання всієї промивної води для підживлення електролітів, що інтенсивно випаровуються, дозволяє організувати безстічні технології. Прикладами можуть бути операції хромування, блискучого нікелювання, які перебігають при підвищених температурах.

У таких технологіях передбачається промивка лише в ваннах уловлювання, які розташовують послідовно. Суть режиму полягає в тому, що в початковий період промивка деталей здійснюється в промивних ваннах без

зливу води. Через певний час, впродовж якого в останній ванні промивки концентрація компонента досягне граничного значення $C_{гр}$, вода із останньої ванни переливається в передостанню, із передостанньої у попередню і т.д. Промивна вода зливається тільки з однієї, першої ванни промивки, а свіжа вода наливається тільки в останню ванну. Після цього цикл непроточної промивки повторюється.

Вода, що зливається лише з першої промивної ванни, використовується для підживлення електроліту. Для того, щоб повністю використати промивну воду на підживлення технологічної ванни, необхідно підібрати таку кількість ванн промивки, щоб витрати промивної води були не більші, ніж втрати води із технологічної ванни через нагрівання та винесення в вентиляцію.

Розрахунками встановлено, що при промивці в 5 – ти і більше ваннах уловлювання витрати промивної води менші, ніж її витрачається на випаровування і виноситься в вентиляцію, тому всю промивну воду можна повернути в основну ванну. Наприклад, при хромуванні деталей продуктивністю 3 м^2/год через 373 години експлуатації воду із першої ванни уловлювання зливають у збірник для корегування рівня електроліту основної ванни хромування, із другої ванни зливають воду у першу ванну, із третьої – в другу і т. д., а в п’яту ванну додають дистильовану воду або конденсат. Подібна безстічна технологій виключає необхідність очисних технологій.

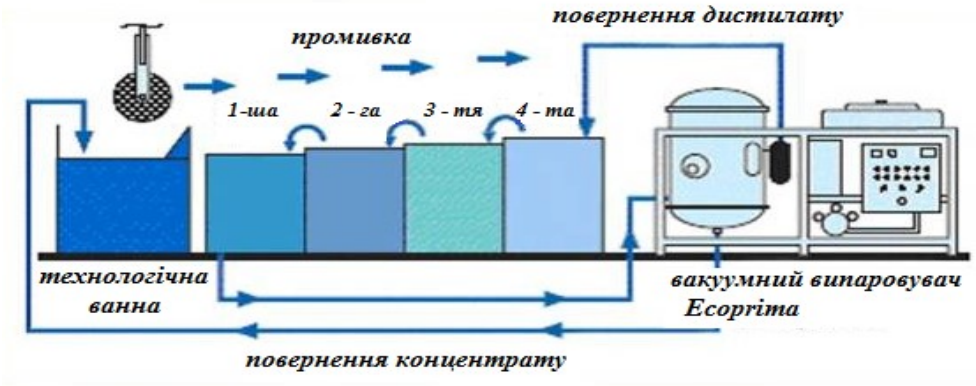


Рис. 2.12. Безстічна технологія локальної очистки промивних вод

2.8. Організація водного господарства в гальванічному виробництві

В гальванічному виробництві використовуються ***замкнені (оборотні)*** ***та незамкнені (прямоточні)*** ***системи водопостачання.***

Замкнені системи – це системи багаторазового використання води. Вони реалізуються, коли стічні води після гальванічного цеху очищуються до такого складу, що їх можна знову повертати на промивні операції, на приготування і корегування електролітів та інші потреби гальванічного виробництва. Вода після очистки повинна задовольняти вимогам до технічної води, призначеної для гальванотехніки. Тоді злив води в каналізацію відсутній, вода повертається у виробництво, але після очистки утворюються тверді відходи (шлами), які бажано утилізувати. Тобто реалізуються безстічні, замкнені по воді, але не безвідходні технології.

Частіше в гальванічному виробництві діють незамкнені системи водного господарства. Це означає, що вода після гальванічного цеху направляється на очисні споруди, звідки очищена вода зливається в каналізацію, де змішується з іншими стоками міста. В результаті очистки утворюються тверді відходи, як і в разі замкнених систем. Шлами містять малорозчинні сполуки металів та неметалів, на яких адсорбуються органічні домішки.

Можливе також паралельне існування і замкнених, і незамкнених систем на одному виробництві, тобто напівоборотні системи водопостачання.

Системи очистки стічних вод можна поділити на ***централізовані та локальні.*** В централізованих системах стічні води від різних операцій змішують (окрім ціанистих, хромвмісних та деяких специфічних стоків) і направляють в цехи очистки по одному або декількох трубопроводах. Окремі стоки при необхідності піддають попередньому очищенню і змішують з іншими. Потім виконують сумісне очищення всіх рідких стоків.

В локальних системах роздільно очищають стічні води після окремих операцій і повертають очищену воду на певний технологічний процес.

Централізовані системи зручні для експлуатаціїї, використовують більш–менш універсальні методи, не дуже чутливі до природи забруднювачів. Тому зміна технологій в гальванічному цеху не потребує зміни методів очистки, переобладнання очисних споруд. Але все ж таки різка зміна складу стічних вод може призвести до погіршення очистки. Основним недоліком централізованих систем є те, що в результаті очистки утворюються багатокомпонентні шлами змінного складу, які важко переробити та утилізувати.

Слід зауважити також, що не в кожному виробництві можливо реалізувати повністю централізовану систему, тому що деякі стоки потребують специфічних методів очистки, а деякі не можна змішувати взагалі.

Основною перевагою локальної очистки стічних вод є легкість утилізації відходів, оскільки вони містять компоненти лише одного електроліту. Очищена вода може повертатися на промивку після тієї ж операціїї, при цьому досягнення ГДК не є необхідним.

Невелике коливання складу промивної води, що характерно для локальної промивки, дозволяє простіше стабілізувати, модернізувати та автоматизувати процес локальної очистки, ніж у випадку централізованої обробки великого об’єму різнорідних стоків.

Недоліком локальної очистки є потреби у великих площах для розміщення обладнання в гальванічному цеху та специфічность кожної установки, призначеної для конкретного процесу. В разі зміни технологіїї нанесення покриття необхідно змінити також технологію та обладнання для очистки стоків.

Все ж таки, локальна очистка вважається більш прогресивною та перспективною, хоча повністю децентралізувати очистку не вдається, бо стічні води утворюються не тільки від промивки деталей, але й після миття

обладнання, фільтрів, підлог, різних ємностей тощо. Тому на виробництвах доцільно комбінувати централізовану та локальну очистку. Інколи стоки після всіх локальних очисток змішують і направляють на централізовану станцію для доочистки, а потім очищену воду розподіляють на різні операції, зокрема промивку. Це - змішані системи водопостачання.

2.9 Контроль за кількістю витрат води в гальванічному цеху

Контроль за кількістю води, що витрачається в гальванічному цеху, здійснюють за допомогою лічильників, які можуть встановлювати на вході:

а) в цех;

б) на гальванічну лінію;

в) на окрему ванну промивки.

Найчастіше ставлять два лічильники на вході в цех – для водопровідної та для спеціально підготовленої очищеної води. За якістю води необхідний хіміко – бактеріологічний та технологічний контроль. Для цього є стандартні уніфіковані методики. Визначають такі технологічні параметри води: мутність, pH, електропровідність, концентрацію важких металів, фторидів, інших солей. Лабораторно – виробничий контроль якості води необхідно проводити не менш, ніж раз на 3 місяці, а за деякими показниками (pH, хлориди, важкі метали, електропровідність) – щоденно.

Питання для самоконтролю

1. Навести загальні вимоги та категорії води в системах технічного водопостачання.
2. Навести основні кількісні параметри промивних операцій.
3. Які чинники впливають на витрати води при промивці деталей?

4. Гранично – допустимі концентрації металів на різних стадіях гальванічного виробництва. Вимоги та нормування.
5. Порівняльна характеристика струменевого та аерозольного способів промивки. Недоліки та переваги?
6. Принцип комбінованого методу промивних операцій.
7. Навести варіанти організації зливу промивної води із ванн промивки.
8. Поясніть роботу стандартної схеми механічної очистки стічних вод.
9. Які чинники впливають на величину питомого винесення електроліту з деталями при промивці?
10. Основні критерії для розрахунку витрат води на промивні операції?
11. Як можна здійснити організацію безстічних технологій при хромуванні і нікелюванні деталей?
12. Які заходи з раціоналізації систем промивки ви знаєте?
13. Навести основні переваги безстічних технологій очистки промивних вод.
14. Охарактеризувати принципи організації водного господарства в гальванічному виробництві.
15.
16. Як здійснюється контроль за кількістю витрат води на гальванічних виробництвах?

РОЗДІЛ 3
Класифікація стічних вод та методів їх очистки

3.1 Характеристика забрудненості і класифікація стічних вод

Забруднення водних джерел включає в себе будь – які зміни фізичних, хімічних і біологічних властивостей води у водних об'єктах, обумовлених вмістом в них твердих, рідких та газоподібних речовин, що роблять воду небезпечною та шкідливою для вживання, завдаючи збитки діяльності людини та екологічній безпеці населення.

Забруднення вод можна класифікувати наступним чином:

механічні – тверді часточки домішок, нерозчинних у воді;

хімічні – неорганічні та органічні речовини токсичної та нетоксичної дії;

біологічні та бактеріальні – різноманітні патогенні бактерії, гриби та водорості;

теплові - нагріті води від ТЕЦ, АЕС та інших джерел;

радіоактивні – радіоактивні речовини в поверхневих або грунтових водах антропогенного та природного походження..

Стічні води, які утворюються на підприємстві, можна відносити до трьох категорій: ***промислові, побутові, атмосферні***. Будь – які води характеризуються органолептичними показниками (колір, смак, запах, прозорість або мутність), фізико-хімічними показниками (температура, кислотність, густина, оптична густина, в'язкість, жорсткість, окислювальність – ХПК та БПК, наявність завислих речовин, електропровідність) та кількісним складом домішок.

Класифікацію вод можна здійснювати за різними параметрами. Так, в залежності від **джерел утворення**, промислові стічні води поділяються на три основні групи:

1. Промислові води, що утворюються внаслідок безпосереднього використання води саме в технічних операціях. Вони забруднені усіма речовинами, які використовуються в даному виробництві;

2. Води від допоміжних операцій та процесів, які утворюються під час охолодження технологічної апаратури та енергетичних агрегатів. Такі води, як правило, мають підвищену температуру;

3. Води від допоміжних цехів і цехів обслуговування, які забруднені різноманітними речовинами.

За типом забруднень промислові стічні води можна поділити на ***три групи***: води, забруднені переважно органічними домішками, мінеральними домішками, мінеральними та органічними домішками.

Кількісний склад домішок визначають окремо для дрібно- та грубодисперсних, колоїдних та для розчинених домішок. Серед останніх можуть бути органічні, неорганічні забруднення та розчинені гази.

Стоки **гальванічних виробництв** можна виділити в особливу категорію промислових стічних вод через наявність в них токсичних хімічних речовин (солі важких металів, ціанідів, хроматів, кислот, лугів та органічних домішок). Токсичність цих речовин є досить високою.

Рис. 3.1 Кислотно-лужні промивні води від різних технологічних процесів

Хімічний склад стічних вод дуже різноманітний і залежить від виду виробництва та прийнятого технологічного процесу.

Стічні води гальванічного виробництва розрізняють:

а) за режимом скидання;

б) за складом забруднення;

в) за концентрацією забруднень;

г) за фазово – дисперсним складом.

Режим скидання може бути ***безперервним або періодичним.*** Так, промивні води проточних ванн промивки ***безперервно*** скидаються з гальванічного цеху. З непроточних ванн промивки, з ванн уловлювання вода скидається ***періодично.*** До стоків з періодичним режимом скидання відносяться також відпрацьовані електроліти, води з допоміжних операцій (промивка обладнання, тари, приміщень, осадів при приготуванні або фільтруванні розчинів).

За складом забруднень стоки поділяють на:

1) ***кислото – лужні*** – а) від підготовчих операцій хімічного та електрохімічного знежирювання, травлення; б) від операцій нанесення покриттів з кислих або лужних неціанистих електролітів: міднення, нікелювання, кадміювання, цинкування, олов'янування, оксидування (за виключенням хромвмісних розчинів) тощо;
2) ***ціанідні*** – від процесів ціанистого міднення, цинкування, кадміювання, золочіння, сріблення;
3) ***хромвмісні*** – від процесів хромування, пасивування, освітлення, травлення деталей із міді та її сплавів, анодування і електрополірування деталей;
4) ***фторидні*** – від операцій травлення корозійно – стійких сталей, нанесення гальванопокриттів свинцю та його сплавів (олово-свинець).

Склад забруднень визначає можливість та доцільність використання певних методів знешкодження стічної води. Так, спочатку здійснюють очистку окремо ціаністих, хромвмісних і фторвмісних стічних вод. Надалі їх змішують з кислотно- лужними стоками, які пройшли взаємну нейтралізацію, а потім суміш підлягає остаточній очистці.

За концентрацією забруднень стічні води поділяють ***на три категорії***.

1. ***Розбавлені води***, що утворюються після промивання деталей в проточних ваннах. Концентрація забруднень в них складає 0,5 – 3% від концентрації розчину технологічної ванни. Сюди ж відносяться води після промивки обладнання, тари, приміщень і т.ін.

2. ***Концентровані води***, які являють собою, головним чином, відпрацьовані технологічні розчини і електроліти з концентрацією розчинених речовин 50 – 100 г/л.

3. ***Води після промивання виробів*** у непроточних ваннах, у першій ванні каскадної промивки з концентрацією забруднень від 1 до 20 г/л.

Розчини після регенерації іонообмінних фільтрів, електродіалізу, зворотного осмосу можуть бути віднесені або до другої, або до третьої категорії, оскільки мають концентрацію іонів металів в діапазоні 10 – 60 г/л.

Найбільший об’єм припадає на розбавлені стічні води, найменший (5 – 10% від всього об’єму) – на концентровані. Але сумарна маса речовин, які виносяться з гальванічного цеху, в більшій мірі міститься у концентрованих стоках (до 70% речовини), де концентрація шкідливої речовини на два порядки вища, ніж в розбавлених.

Класифікація стічних вод за фазово – дисперсним складом передбачає розділення на гетерогенні), колоїдні та істинні розчини.

До гетерогенних систем відносять:

- суспензії – тверді часточки в рідині;

- емульсії – дисперговані краплі рідини, що не змішується с основним рідким средовищем;
- піни – пухирці газу, дисперговані у рідині.

Гетерогенні системи характеризуються розмірами частинок та оберненою до них величиною – дисперсністю. За величиною розмірів частинок (d – ефективний діаметр) розрізняють 4 групи систем:

1 – кінетично нестійкі механічні суміші, для яких $d > 1$ мкм ($>10^{-4}$ см);

2 –кінетично стійкі механічні суміші, для яких $d = 0{,}1 – 1$мкм ($10^{-5} – 10^{-4}$ см);

3 –колоїдні розчини, для яких $d = 0{,}01 – 0{,}1$мкм ($10^{-6} – 10^{-5}$ см);

4 – істинні розчини, для яких $d < 10^{-6}$ см; їх, в свою чергу, можна поділити на молекулярні ($d = 10^{-7} – 10^{-6}$ см) та іонні ($d < 10^{-7}$ см) розчини.

Фазово – дисперсний склад стічних вод в значній мірі визначає вибір методу їх очистки. Так, гетерогенні системи першої та другої груп (пісок, агрегатовані часточки гідроксидів та інших осадів, нерозчинні частинки органічних речовин) підлягають очистці процежуванням, відстоюванням, центрифугуванням, філь-трацією. Для очистки колоїдних розчинів використовують ультра- або мікрофільтрацію, електрофорез, коагуляцію, флотацію. Істинні розчини знешкоджують реагентними способами, методами зворотного осмосу, іонним обміном, електродіалізом, рідинною екстракцією.

Поділ методів за фазово – дисперсним складом домішок не є чітким. Так, за допомогою хімічної обробки, електрофлотації, електрокоагуляції істинні розчини можна перетворити на гетерогенні, які можна відфільтрувати; метод адсорбції придатний для очистки істинних і колоїдних розчинів тощо.

3.2 Розрахунки концентрацій розчинних домішок в промивних водах

Концентрацію домішок в стічній воді необхідно знати для вибору методів її очистки. Певні методи придатні для вилучення тільки малих концетрацій домішок з розчинів, інші, навпаки, недостатньо ефективні саме для таких розчинів.

Загальна кількість хімічної речовини μ_i в стічній воді визначається підсумовуванням її кількості, що переходить в стоки з усіх операцій промивки та з інших джерел – відпрацьовані електроліти, періодичні промивні води. Так, з технологічної ванни в промивні води переходить μ_i речовини за час τ:

$$\mu_i = qF \cdot C_o \cdot \tau, \tag{3.1}$$

де q –питоме винесення електроліту з даної ванни,

F – продуктивність роботи ванни, м^2/год,

C_o – концентрація речовини в електроліті для нанесення покриття.

Наприклад, річний фонд роботи ванни при двозмінній роботі за рік становить 4100 годин. За умови q = 0,2 л/м^2, F = 3 м^2/год, C_o = 50 г/л можна підрахувати, що кількість винесеної в промивні води речовини досить велика: μ_i = 123 кг із однієї ванни. Звідси можна обчислити середньодобову кількість винесеної речовини.

Для всіх ванн промивки ця величина обчислюється наступним чином:

$$\mu_i = \sum(qF\, C_o\, \tau) \tag{3.2}$$

Для розрахунку концентрації домішок в стічній воді необхідно знати сумарну кількіть (масу μ_i) речовини в стічній воді та її об’єм. Для певної технологічної операції обробки деталей об’єм промивної води складає

$$V = Q\tau \tag{3.3}$$

Якщо вся промивна вода переходить в стічні води, то концентрація речовини в стічній воді дорівнює:

$$C_{ст} = \mu_i / V = C_o qF/ Q \qquad (3.4)$$

Кількість промивної води Q, а отже і $C_{ст}$, залежить від схеми промивки.

Для одинарної проточної промивки

$$Q = qFK = qFC_o / C_{гр} \qquad (3.5)$$

Тоді: $$C_{ст} = C_o / K = C_{гр} \qquad (3.6)$$

Тобто, в разі одинарної проточної промивки концентрація речовини в стічній воді дорівнює її концентрації у ванні промивки.

У випадку багатоступеневої промивки така закономірність не витримується. Для багатоступеневої «прямоточної» промивки

$$C_{ст} = \frac{C_o}{n\sqrt[N]{K}} = \frac{\sqrt[N]{C_o{}^{N-1} C_{гр}}}{n} \ . \qquad (3.7)$$

В цьому випадку кількість ванн n та кількість ступенів промивки N співпадають: $n = N$, а величина $C_{ст}$ виявляється більшою, ніж у випадку одинарної промивки в $K^{(1-1/N)}/n$ раз. Наприклад, у випадку K = 400 величина $C_{ст}$ збільшиться в 10 разів при переході від одинарної до двохступеневої прямоточної промивки.

Для багатоступеневої протиточної промивки $C_{ст}$ ще збільшується n разів (при тих же значеннях K)

$$C_{ст} = \frac{C_o}{\sqrt[N]{K}} = \sqrt[N]{C_o{}^{N-1} C_{гр}} \qquad (3.8)$$

Чим більшою є кількість ступенів промивки N, тим більше зростає концентрація речовини в стічних водах.

Для отримання середньої концентрації речовини при змішуванні стічних вод необхідно урахувати об'єм і концентрації всіх потоків:

$$C_{сер} = \sum(CjVj) / \Sigma Vj. \qquad (3.9)$$

Потоки стічної води з гальванічного цеху можуть включати відпрацьовані електроліти, склад і об'єми яких відомі. Більш складною задачею є визначення концентрації речовини у ваннах уловлювання, розчини з яких періодично можуть скидатися на очисні споруди. Оскільки вода в цих промивних ваннах непроточна, то концентрація речовини в них зростає в часі по мірі збільшення кількості промивок.

В першій непроточній ванні промивки речовина накопичується у відповідності з рівнянням:

$$C_1 = C_0 [1 - e^{-qF\tau/V}], \qquad (3.10)$$

де τ – час роботи ванни, V – її об'єм.

Ясно, що концентрація може зрости до величини C_0 при $\tau \to \infty$.

У другій ванні концентрація значно менша:

$$C_2 = C_0 [1 - e^{-qF\tau/V} - qF\tau/v \cdot e^{-qF\tau/V}] . \qquad (3.11)$$

і так далі.

Ці рівняння доцільно використувати для проектування безстічної технології, ставлячи за мету досягнення необхідної величини $C_{гр}$ в останній ванні промивки.

3.3 Класифікація методів очистки стічних вод

Очистка стічних вод зазвичай здійснюється в два основних послідовних етапи: а) первинна очистка вод від ***гетерогенних*** забруднень; б) вторинна очистка від ***гомогенних*** забруднень.

Перший етап очистки полягає в виділенні грубо дисперсних часток органічних і мінеральних забруднень механічними методами.

Другий етап очистки полягає у видаленні розчинних забруднень методами виділення або поєднання методів виділення і перетворення забруднень. Другий етап включає декілька послідовних операцій, що виконуються різними методами. Наприклад, після реагентного способу може слідувати доочистка адсорбцією, після електрокоагуляціїї - стадія знесолення. Якщо на цьому етапі очищення полягає у переведенні розчинних домішок в осади, виникає необхідність повернення до механічної очистки.

Рис. 3.2 Станція нейтралізіції промислових стічних вод

Методи очистки стічних вод можна класифікувати за різними параметрами. Такими параметрами можуть бути природа та властивості домішок, їх концентрації, мета очистки, механізм очистки тощо. Наприклад, *за метою очистки* можна розділити методи на такі, що:

- передбачають отримання чистої води, де вміст забруднювачів не перевищує ГДК (сорбція, зворотний осмос, діаліз, випаровування), а до виділених забруднювачів на ставлять суворих вимог;

- забезпечують виділення домішок у вигляді продуктів, придатних до утилізації (електроосадження металів, особливо дорогоцінних, екстракція), а вода може підлягати подальшій очистці;

- дозволяють частково вилучити або знешкодити токсичні домішки і знизити вимоги до подальшої очистки води (детоксикація електроокисненням, електрокоагуляція, реагентні способи).

За природою домішок можна розрізняти методи очистки від сполук важких металів, від хрому, від ціанідів, фторидів, від органічних сполук, методи знесолення. За властивостями забруднювачів – методи очистки від дисперсних, від розчинених забруднювачів, від поверхнево – активних речовин.

Згідно класифікації, що грунтується на *фізико – хімічній природі і характері сил дії* на домішки, всі методи поділяються на три групи:

а) виділення домішок без змін їх хімічної природи;

б) хімічне перетворення забруднень в менш токсичні речовини або в такі, які легко видаляються;

в) біохімічні методи, що включають мікробіологічні способи очистки.

Найбільш розповсюджений параметр класифікації стічних вод – це *механізм процесів очистки*. За цим параметром існують 4 основних групи способів очистки: механічні, реагентні хімічні, фізико-хімічні та біологічні. Кожну з груп теж можна розподілити на декілька типів.

Механічні способи використовують для відділення дисперсних часток від рідини. Вони базуються на процесах седиментації, фільтрації, центрифугування. При цьому природа та хімічний стан речовини – забруднювача не змінюються.

Хімічні або реагентні способи очистки грунтуються на перебігу хімічних реакцій домішок з реагентами, які додаються в забруднену воду. Причому продукти хімічних реакцій повинні бути або екологічно безпечними, або нерозчинними в стічній воді. Хімічні способи використовуються для очистки води, в основному, від розчинених домішок.

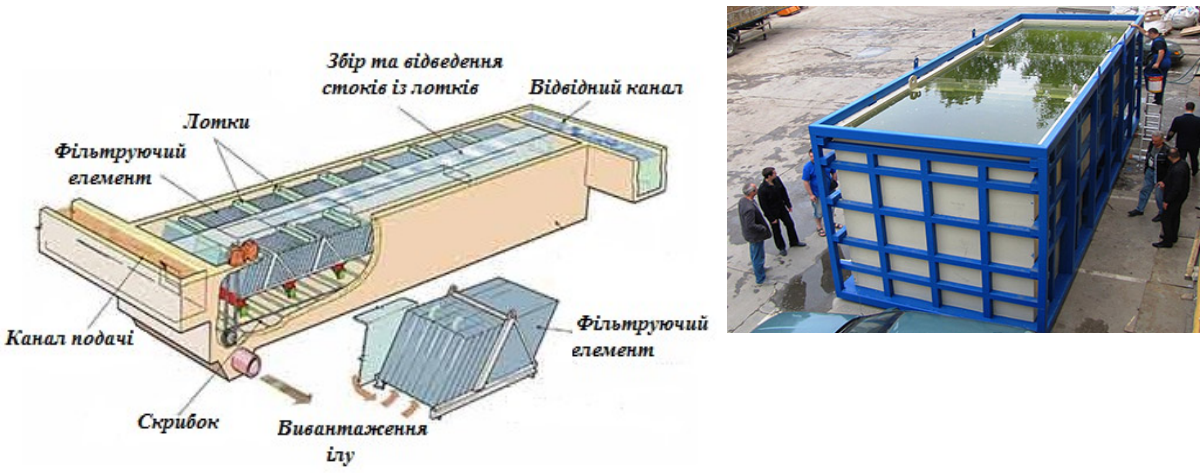


Рис. 3.3 Пластинчатий відстійник для механічної очистки стічних вод

Фізико – хімічні способи – це велика група, яка включає, коагуляційно-флотаційні, електрохімічні, температурні, мембранні та магнітні методи. Деякі з них не призводять до хімічних перетворень забруднювачів (сорбційні, мембранні, магнітні), інші супроводжуються хімічними реакціями (електрохімічні). Коагуляційно – флотаційна та температурна очистка найчастіше відбувається без хімічних реакцій, але інколи спостерігаються процеси утворення складних комплексів або розкладання домішок. Різні фізико – хімічні способи можуть застосовуватися для очистки як від розчинених речовин, так і від дисперсних домішок.

Біологічні методи очистки стічних вод базуються на здатності мікроорганізмів використовувати розчинені та колоїдні органічні забруднювачі як джерело харчування. При цьому відбувається окиснення, розклад та мінералізація органічних забруднень. На даний час розвиваються також біологічні методи, придатні для видалення іонів металів, оскільки деякі організми здатні накопичувати неорганічні речовини.

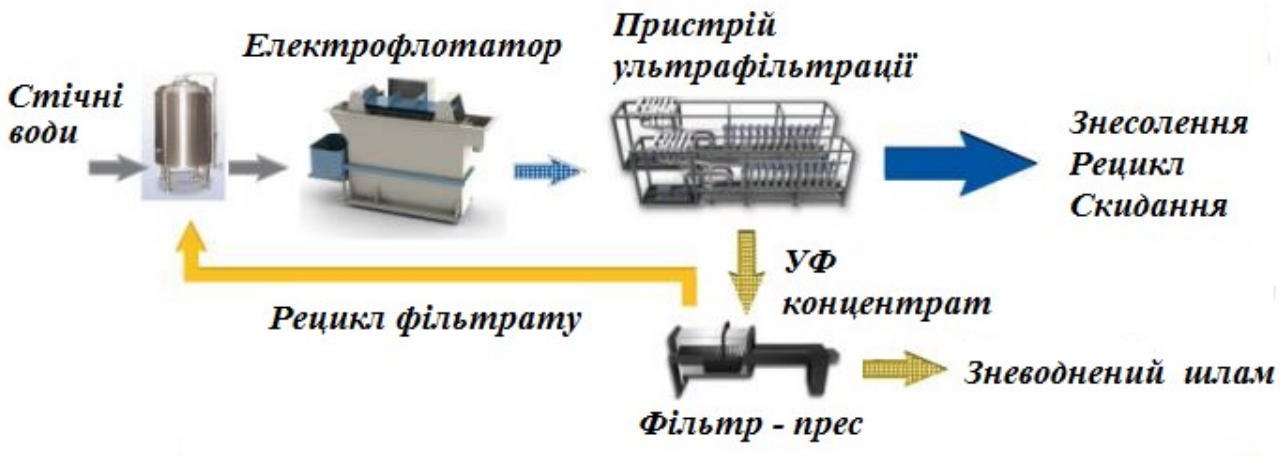


Рис. 3. 4. Схема очистки стічних вод фізико – хімічними методами

Основними сучасними вимогами до процесів очистки стічних вод є такі:

- очистка до норми ГДК, відсутність вторинного забруднення;
- мінімальний солевміст очищеної води, можливість вторинного її використання;
- мінімальна кількість та об’єм відходів, їх хімічна стабільність;
- велика продуктивність очистки;
- невелика собівартість очистки – економне використання реагентів, електроенергії, застосування недефіцитних дешевих матеріалів та реагентів;
- малогабаритність, компактність очисних установок;
- можливість утилізації хімічних продуктів (кислот, лугів, металів), найменші безповоротні втрати цінних компонентів.

Бажаними властивостями очисних систем є також простота їх експлуатації та можливість автоматизації, наявність серійного випуску обладнання, універсальність та стабільність методів при реалізації технології очистки.

Як показує практика очистки, ні один із наведених методів самостійно не забезпечує в повному обсязі виконання перелічених вимог. Одним із шляхів вирішення цієї проблеми є комплексне використання різноманітних за природою і технологією методів очистки стічних вод.

Рис. 3.5 Біологічна очистка стічних вод

Вибір того чи іншого методу очистки залежить від об'єму та складу стоків, природи та концентрації забруднень, медично–біологічних та технологічних вимог до очищеної води та утворених відходів, необхідних матеріальних та енергетичних ресурсів, економічних показників. Наприклад, при відносно невеликих об'ємах стічних вод доцільно використовувати електрохімічні і мембранні методи, а при більших об'ємах стоків – поєднання декількох методів (реагентного та іонного обміну, реагентного методу і електрофлотації та ін.).

Технічні і економічні вимоги до ступеня і критеріїв очистки рідких відходів залежать також від типу системи водовідтворення очисних стоків. У ***незамкнених системах*** стічні води, які скидають в каналізацію, повинні відповідати санітарним нормам (ГДК та ін.). ***У замкнених оборотних системах*** допускається менш жорстка очистка до технічно допустимих концентрацій, встановлених до повторного використання очисної води в технологічних процесах.

3.4 Правила приймання стічних вод підприємств у системи каналізації

В загальному випадку стічні води гальванічного виробництва після очисних споруд скидають в міську каналізацію. Тому вони повинні відповідати певним вимогам. Державний комітет будівництва, архітектури та житлової політики України розробив Правила приймання стічних вод підприємств у системи каналізації. Ці Правила спрямовані на запобігання порушенням у роботі мереж і споруд каналізації, на підвищення ефективності і безпеки роботи цих споруд та забезпечення охорони навколишнього природного середовища від забруднення скидами стічних вод підприємств.

Основною вимогою до скиду води в каналізаційні системи є концентрація домішок, менша за допустиму, встановлену місцевими Правилами приймання, pH в межах 6,5 - 9,0 і температура не вище 40 ˚С. Для всіх речовин, які скидаються у каналізацію, повинні бути відомі ГДК та розроблені методи аналітичного контролю.

Правила приймання зазвичай враховують, що побутові води змішуються з водами підприємств в певних співвідношеннях та розбавляються за деякими речовинами. В той же час слід зазначити, що при змішуванні вод різного складу можуть відбуватися хімічні реакції. Тому, окремим пунктом правил забороняється скидати в міську каналізаційну мережу води, які утворюють при змішуванні токсичні, горючі та вибухонебезпечні речовини, емульсії, гази, або велику кількість нерозчинних у воді речовин.

Стічні води не повинні містити речовин, які хоч і є не токсичними, але здатні захаращувати труби, решітки або відкладатися на їх поверхнях (абразивні порошки та інші грубодисперсні зависі, вапно, пісок, металеву та пластмасову стружку, жири, смоли та інше).

Необхідно брати до уваги, що з каналізаційних систем стічні води поступають на місцеві очисні станції, де підлягають біологічній очистці, а потім

– у водні об’єкти (річки, озера). Тому небезпечно скидати води, що містять речовини, які перешкоджають біологічній очистці стічних вод або не піддаються біологічному розкладу, наприклад, біологічно жорсткі синтетичні ПАР. Для останніх гранична концентрація в стічних водах, що надходять до споруд біологічної очистки, не повинна перевищувати ГДК у воді водного об'єкта, який використовується для господарсько – питного водопостачання чи рибогоспо-дарських потреб.

Якщо кількість і склад стічних вод підприємства значно змінюються протягом доби та перевищують допущені до скиду концентрації забруднюючих речовин, на підприємствах повинні встановлювати спеціальні ємності-усереднювачі та пристрої, які забезпечують рівномірний протягом доби скид стічних вод.

Стічні води від підприємств приймає місцевий Водоканал, який контролює якість, кількість та режим скиду стічних вод. Далі стічні води проходять механічну та біологічну очистку, знезараження і відводяться у природні водні об’єкти.

Питання для самоконтролю

1. Класифікуйте можливі стічні води гальванічного виробництва?
2. Охарактеризувати режими скидання стічних вод в гальванічному виробництві.
3. Навести класифікацію стоків за концентрацією забруднень.
4. Класифікація стічних вод за фазово – дисперсним складом.
5. Розрахунок вмісту розчинних домішок в промивних водах.
6. Методи очистки стічних вод: класифікація, переваги та недоліки, апаратурне оснащення.
7. Принцип хімічної та реагентної очистки стічних вод.

8. Фізико – хімічні методи очищення стоків гальванічного виробництва. Особливості використання?
9. Біологічні методи очистки стічних вод: сфери використання і доцільність?
10. Основні показники наявності шкідливих домішок в стоках?
11. Основні вимоги до виробничих стоків при скиданні в системи каналізації?

РОЗДІЛ 4

Механічні способи очистки стічних вод

Механічна очистка – це видалення зі стічних вод нерозчинених домішок мінерального та органічного походження, які утворюють з водою дисперсні системи – суспензії та емульсії. Механічна очистка рідко використовується як самостійний спосіб, найчастіше вона передує іншим методам очистки, але інколи є завершальним етапом очистки стічних вод. Так, очистка від нерозчинних домішок необхідна як попередній етап при використанні таких методів обробки стічних вод як іонний обмін, електродіаліз тощо. З іншого боку, в результаті реагентної очистки стічних вод гальванічного виробництва утворюється значна кількість малорозчинних сполук, які відділяють від очищеної води механічними способами.

Стандартна схема механічної очистки складається із процежування через решітки, піскоуловлювання, відстоювання і фільтрування. При цьому, спочатку відділяють найбільш крупні забруднення і важкі завислі частки, а потім – основну масу тонкодисперсних забруднень. Для надійної роботи механічної очистки рекомендується застосовувати не менш двох робочих одиниць основного технологічного обладнання. Приклад послідовності очищення стоків наведено на рис.4.1.

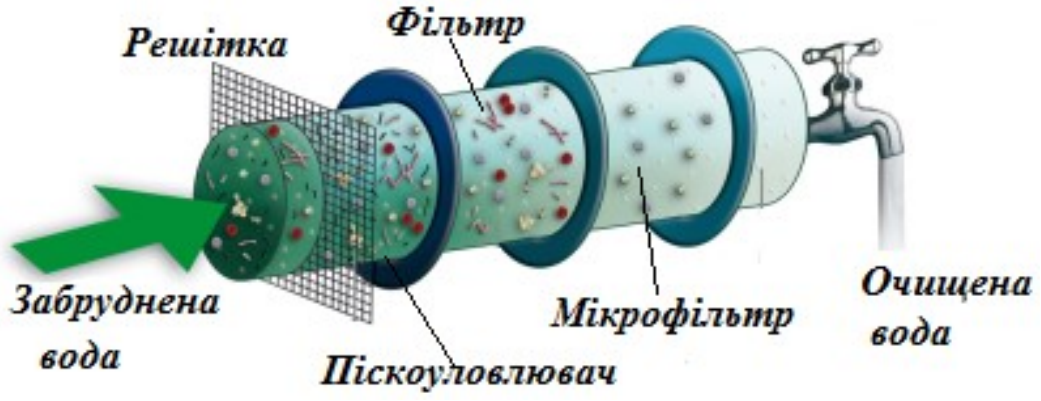


Рис. 4.1. Послідовність очищення забруднених вод

Вибір системи очистки залежить від типу, кількості забруднювачів, необхідного ступеня очистки, об’єму очищуваних вод.

4.1. Процежування

Процежування – це затримка на решітках, ситах або волокноуловлювачах найбільш крупних твердих, а також дрібних волокнистих частинок, які при подальшій обробці стоків можуть заважати нормальній роботі обладнання.

Решітки являють собою металеву раму, всередині якої встановлено ряд паралельних стрижнів (пластин), які створюють площину з прорізами на шляху переміщення стічних вод. Стрижні мають прямокутну, круглу або іншу форму, товщину 3 – 10 мм. Відстань між стрижнями (пластинами) становить 3 – 16 мм. Решітки можуть бути нерухомими або рухомими, розташовані вертикально або, частіше, з нахилом. Схематичне зображення апарата з решіткою наведено на рис. 4.2.

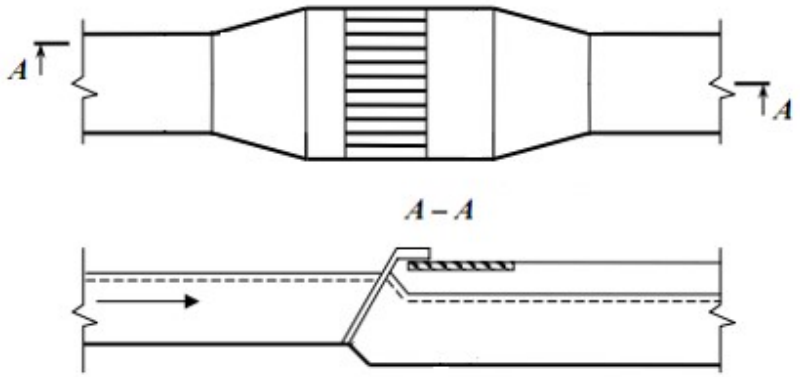
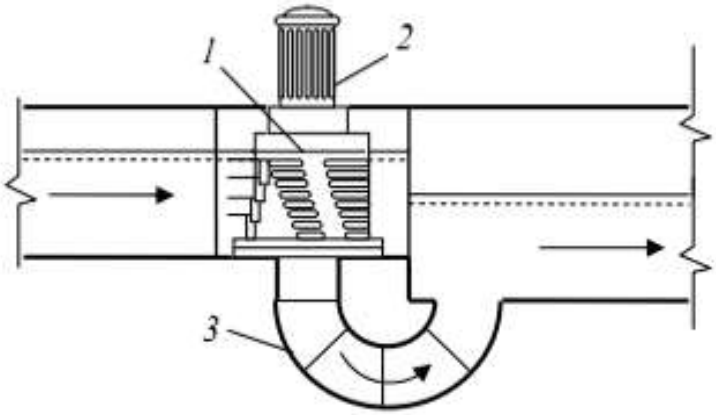


Рис. 4.2. Схема апарата для процежування з ручною очисткою решіток

Під час роботи решітка повинна постійно очищатися механічним способом за допомогою вертикальних або поворотних граблів. Видалені з решітки домішки подрібнюють в спеціальних дробарках і скидають в потік стічної води за решітками або направляють на переробку.

Більш ефективними є спеціальні решітки, суміщені з дробарками, які називають ***комінуторами***. Схема комінутора наведена на рис. 4.3. Стічна вода надходить на обертовий барабан з щілиноподібними отворами, проходить всередину барабана і рухається далі вниз до виходу з решітки – дробарки. Великі фракції забруднень затримуються на перемичках між щілинними отворами барабана і транспортуються при обертанні барабана до тіпальних гребенів, закріплених на нерухомому корпусі. Подрібнення уловлених відходів відбувається під водою, в результаті чого відпадають процеси транспортування їх до дробарки і поліпшуються санітарні умови. Крім того використання комінуторів дозволяє підвищити ступінь автоматизації процесу очистки води. Але пропускна здатність решіток з дробарками є відносно невеликою.



1 – щілинний барабан; 2 – приводний механізм; 3 – відвідний трубопровід

Рис.4.3. Схема решітки – дробарки

В останні роки пропонуються нові конструкції решіток - ланцюгових, дугових, східчастих. Східчасті, або покрокові, решітки Step Screen складаються з пластин, встановлених східчасто, і електроприводу, що приводить у поступально-обертальний рух кожен парний ряд пластин (рис. 4.4). Завдяки круговим рухам пластин забруднення, затримані на решітці, піднімаються вгору "крок за кроком" до верхнього ступеня, надходять на подальше

транспортування і в збірник. Шар затриманих відходів виконує функцію рухомого фільтра для води, і таким чином досягається ефект, значно переважаючий дію отворів решітки.

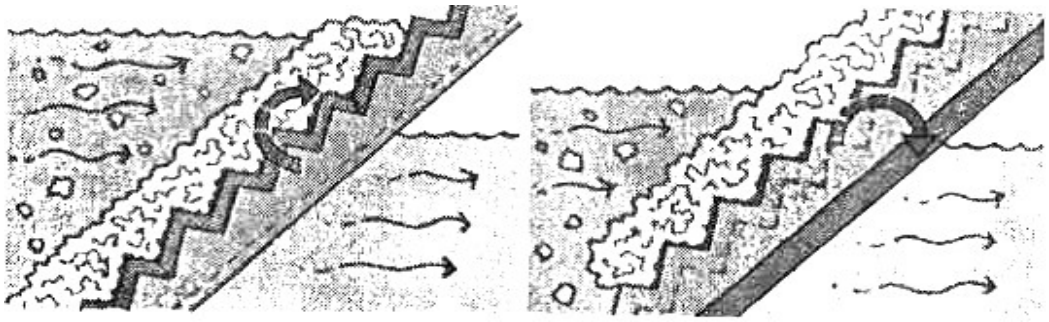


Рис. 4.4. Схема роботи ступінчастої решітки.

Для видалення дрібніших завислих частинок використовують сита різних типів: барабанні, дискові, стрічкові, конусні, дугові тощо. Так, широке розповсюдження отримали обертові ***сітчасті барабани*** з отворами 0,3—10 мм (рис.4.5). Стічна вода фільтрується через внутрішню або зовнішню поверхню барабана в залежності від способу підведення води. Затримані домішки змиваються з сітки водою під невеликим тиском та відводяться у спеціальну ринву.

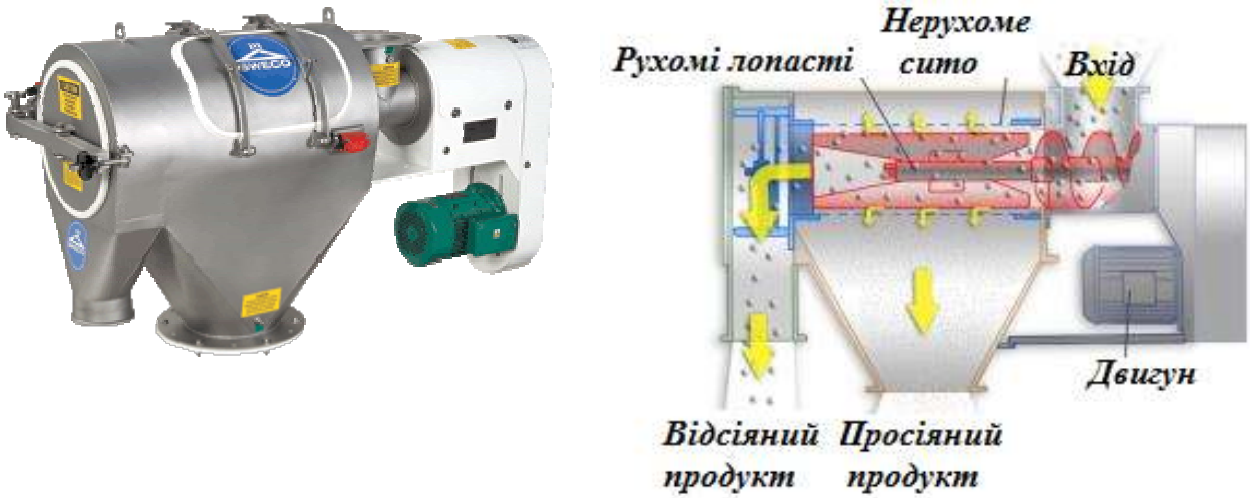


Рис. 4.5 Відцентрове барабанне сито фірми **SWECO,** Швеція**.**

В ***дискових ситах*** сітка натягується на диск, на який подається вода перпендикулярно його площині (паралельно осі обертання диска). Стрічкова сітка являє собою з'єднане з окремих секцій дротяне полотно, яке натягується на два обертових рола, а ***плоскі або дугові сита*** роблять з дротяного полотна, що натягується на стальну раму.

Дріт для сіток виготовляють з латуні, міді, нержавіючої сталі діаметром 0,2 – 1,5 мм. Розміри комірок сіток найчастіше становлять 0,3 – 5 мм.

Сита, що не мають рухомих або обертових деталей, не потребують витрат електроенергії на створення руху, але є менш продуктивними.

Відстоювання – процес відділення від рідини диспергованої речовини за рахунок різниці в щільності цих фаз. Самовільне ефективне відстоювання відбувається в системах, які є агрегатно нестійкими. Агрегатна стійкість водних систем обумовлюється в першу чергу розмірами частинок, але залежить і від властивостей дисперсної фази, таких як змочуваність, щільність, заряд частинок.

Якщо щільність частинок (пісок, сполуки металів) більша за густину рідкої фази (води), то відбувається поступове осідання твердої фази. Якщо щільність частинок (нафтопродукти, жири, смоли, органічні речовини, нерозчинні у воді), вища за воду, то вони спливають на поверхню. Для уловлення частинок масел, жирів (наприклад, з відпрацьованих розчинів знежирення) використовують ***маслопастки, жироловушки, нафтоловушки***.

Для здійснення відстоювання застосовують пісковловлювачі, відстійники та освітлювачі.

Пісковловлювачі, які встановлюють перед відстійниками, призначені для вловлювання із стічних вод важких домішок мінерального походження геометричної крупності 0,15 мм і вище, головним чином піску. Пісок часто присутній в стічних водах, особливо якщо в гальванічному цеху є відділення піскоструменевої обробки. Сам по собі пісок не шкідливий для водойм, але

надходження його зі стічною водою на насосні і очисні станції викликає передчасний знос обладнання, знижує продуктивність і порушує роботу споруд, а інколи і повністю виводить їх з ладу.

Принцип дії пісколовки грунтується на використанні гравітаційних сил. Під впливом сили тяжіння частинки, щільність яких більше, ніж у води, осідають на дно резервуара. У відповідності з закономірностями гідравліки піщинки переносяться разом з водою тільки при певній швидкості течії. Чим швидше течія води, тим сильніше турбулентність потоку, більше вертикальна складова швидкості руху води і тим крупніші частки виноситимуться разом з водою; чим повільніше течія, тим більш дрібні і легкі частинки випадають в осад.

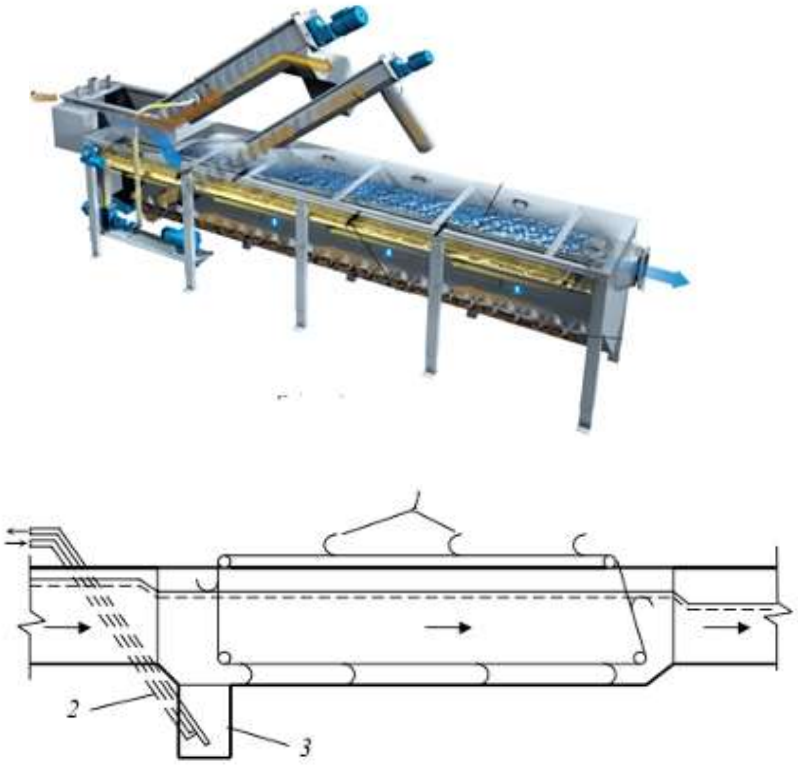
Швидкість течії розраховують так, щоб осідали тільки найбільш важкі мінеральні забруднення, дрібні ж органічні частинки не повинні осісти.

Можливі випадки, коли в стічних водах гальванічного виробництва органічні речовини злипаються з пісчинками та іншими важкими частинками і разом з ними випадають в осад. Тоді необхідно передбачати умови, що сприяють відділенню або відмивання піску від прилиплих до нього органічних речовин.

За характером руху води *пісковловлювачі підрозділяються на горизонтальні* – з прямолінійним або круговим рухом води, *вертикальні* – з рухом води знизу вгору, і пісковловлювачі з гвинтовим (поступально – обертальним) рухом води. Останні поділяють, в залежності від способу створення гвинтового руху, на тангенціальні і пісковловлювачі з аерацією.

Пісколовки очищають від осадів різними способами. При незначних витратах стічних вод, що надходять на станцію, пісколовки можна очищати насосом, який відкачує пісок з водою. На очисних станціях пісок з пісковловлювачів зазвичай видаляють за допомогою гідроелеваторів і спеціальних механізмів – шнеків, скребків та ін.

Горизонтальні пісковловлювачі являють собою видовжені резервуари прямокутного, конічного або трапецевидного поперечного перерізу з приямком. На рис. 4.6 схематично показана горізонтальна пісколовка з прямолінійним рухом води. Пісок, що осаджується на дно, зсувається до приямку, розташованому на початку споруди, скребками, при цьому відбувається часткове відмивання піску. З приямку пісок видаляють гідроелеватором або насосом.



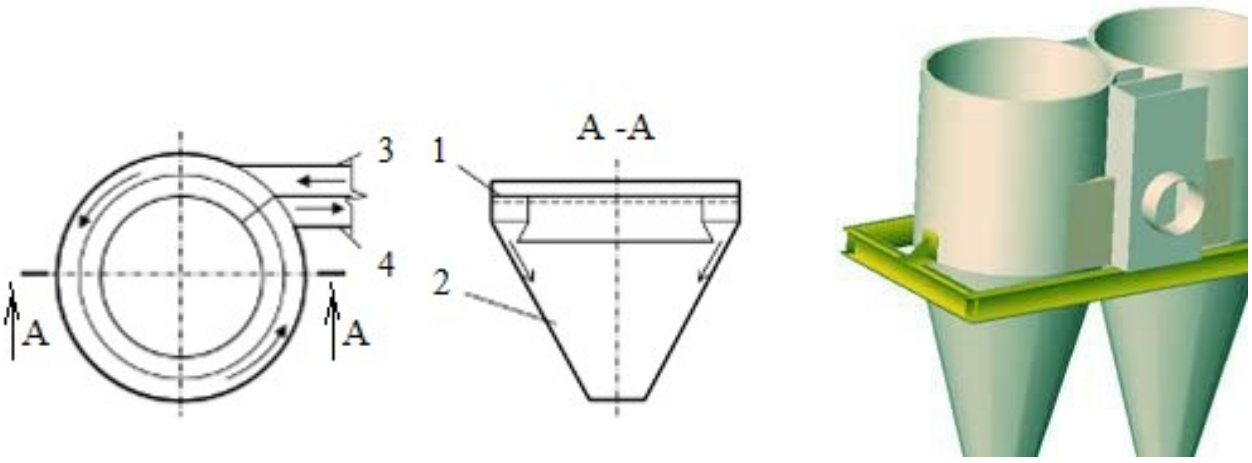
1 – ланцюговий скребковий механізм; 2 – гідроелеватор; 3 – бункер

Рис.4.6. Схема горизонтальної пісколовки

При горизонтальному переміщенні води в пісколовці швидкість повинна бути не більше 0,3 м/с і не менше 0,15 м/с. При швидкості руху більше 0,3 м/с пісок не буде встигати осідати в пісколовці, при швидкості менше 0,15 м/с будуть осідати органічні домішки, що вкрай небажано.

Зважаючи на те, що витрата стічних вод протягом доби коливається, для дотримання необхідних швидкостей течії влаштовують пісковловлювач з декількох відділень з таким розрахунком, щоб у період мінімальних витрат води частину відділень вимикалася з роботи. Тому число відділень повинно бути не менше двох.

До горизонтальних пісковловлювачів з прямолінійним рухом води відносять також спрощені щілинні пісколовки. Вони ялють собою канали чи колектори, у дні яких через 300 – 350 мм прорізані поперечні щілини шириною 100 – 150 мм. Швидкість потоку над щілинами становить 0,6 – 1,5 м/с. При русі води найбільш важкі речовини (пісок та інші) пересуваються поблизу дна, затримуються щілинами і попадають у бункер, влаштований під щилинами. Такі пісколовки затримують лише пісок великих фракцій та крупні частинки (рис.4.7).



1 – кільцева ринва, 2 – корпус для осаду, 3 – канал для підведення води, 4 – канал для відведення очищеної води

Рис. 4.7. Пісковловлювач з круговим рухом води ООВ «БЛИК»

Горизонтальний пісковловлювач з коловим переміщенням води конструктивно більш складний, але має вишу прдуктивність. Його виготовляють у вигляді круглого резервуара конічної форми з периферійним лотком для протікання стічної води. Проточна частина такого пісколовлювача утворює кільце. Осад піску через щілину проникає в бункер, що має форму конуса. Видалення осаду здійснюється елеватором. Схема переміщення води в горизонтальному пісколовлювачі з круговим переміщенням води представлена на рис. 4.8. Круговий рух води може здійснюватися також за рахунок примусового перемішування.

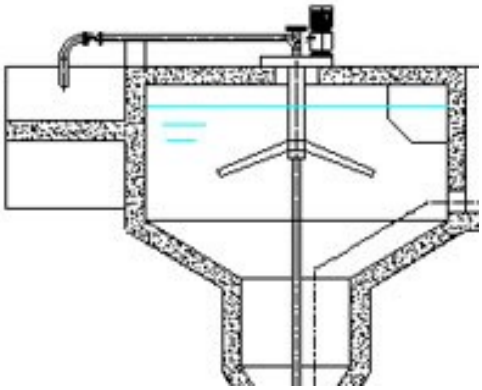
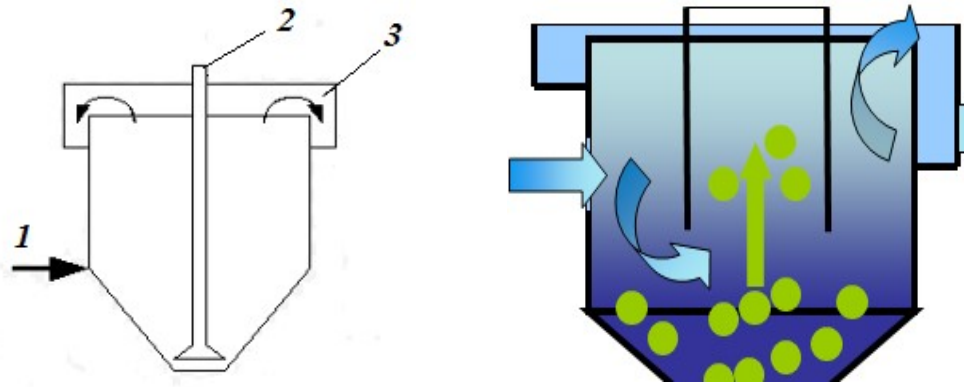


Рис.4.8. Пісколовка з круговим рухом води з перемішувачем та насосом для видалення піску

Горизонтальні піскоуловлювачі з круговим рухом займають менше місця, ніж звичайні пісковловлювачі з прямолінійним рухом рідини. Тому їх використовують в умовах очисної станції з обмеженою площею.

Вертикальні пісковловлювачі являють собою резервуари прямокутної або циліндричної форми з вертикальним висхідним рухом стічної води. При вертикальному русі води пісок осідає вниз, а рідина піднімається вгору і, переливаючись, потрапляє у відвідний лоток. Нижня частина пісковловловлювача, де збирається осад, конічна або пірамідальна.

Найпростіша схема вертикальної пісколовки наведена на рис.4.9.

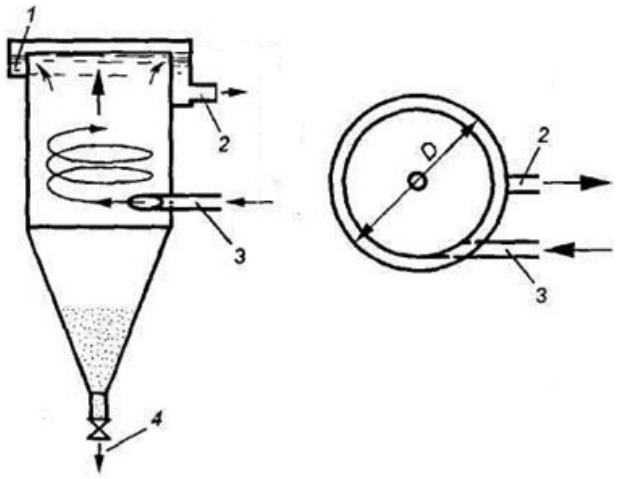


1 – підведення стічної води, 2 – гідроелеватор, 3 – відведення очищеної води

Рис.4.9. Вертикальний пісковловлювач

Вертикальні пісковловлювачі широкого розповсюдження не отримали, оскільки ефективність їх роботи недостатньо висока. Низький ефект роботи пояснюється тим, що напрями руху води і осаду в споруді протилежні один одному. Максимальна швидкість висхідного потоку рідини визначається гідравлічною крупністю піщинок і зазвичай знаходиться в межах 0,05 – 0,1 м/сек. Вертикальні пісколовловлювачі зручні для накопичення великих об'ємів осаду, наприклад, при обробці дощових вод.

Удосконалення конструкцій вертикальних пісковловлювачів дозволяє підвищити їх ефективність. Так, запропоновані вертикальні пісковловлювачі з обертальним або тангенційним рухом води. *Тангенційні пісковловлювачі* (Рис. 4.10) мають круглу форму в плані і дотичне підведення води до них, що забезпечує в них обертальний рух (на периферії вода рухається вниз, а в центрі - вгору), тобто потік здійснює гвинтовий рух. Частинки піску, крім сил тяжіння, піддаються дії відцентрових (центробіжних) сил. Це сприяє більш інтенсивному відділенню піску від води і легких органічних домішок, які внаслідок обертального руху підтримуються у завислому стані і не випадають в осад. При цьому швидкість обертального руху невелика і не перешкоджає випаданню піску в осад.



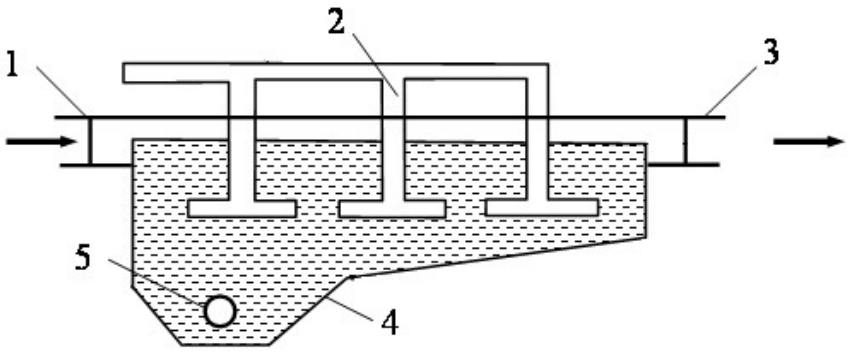
1 – збірний лоток; 2 – відвідний трубопровід; 3 – підвідний трубопровід;

4 – випуск осаду

Рис.4.10. Вертикальний пісковловлювач з тангенційною подачею стічних вод

Аеровані пісковловлювачі, які є різновидом тангенційних пісковловлювачів, виконуються у вигляді видовжених резервуарів, по одній стінці яких встановлені аератори на відстані 45 – 60 см від дна. У поперечному перерізі днищу надають нахил для сповзання піску в лоток. Аерація створює додатковий обертовий рух води (Рис 4.11), що підвищує ефективність роботи установки і дозволяє частково розділити дисперсні частинки за фракціями. Великі фракції осідають так само, як і в горизонтальних пісковловлювачах. Більш дрібні частинки, які обволікаються бульбашками повітря, спливають на поверхню води і видаляються з неї скребковими механізмами.

Аеровані пісковловлювачі одночасно можуть використовуватися для уловлення і інших спливаючих забруднень – жирів, нафтопродуктів тощо.



1 – вхідна труба, 2 – повітрянорозподільна система; 3 – вихідна труба,
4 – шламозбірник, 6 – отвір для видалення шламу

Рис. 4.11. Схема аерованого пісковловлювача

4.2 Відстоювання

Відстійники – це штучні резервуари чи водоймища для видалення із стічних вод завислих домішок розмірами менш за 0,25 мм осадженням їх під дією тяжіння, а також для очистки стічних вод за допомогою реагентів. У залежності від призначення відстійники поділяються на первинні, які встановлюють до споруд біологічної, хімічної або іншої обробки стічних вод, і вторинні, які встановлюють після цих споруд.

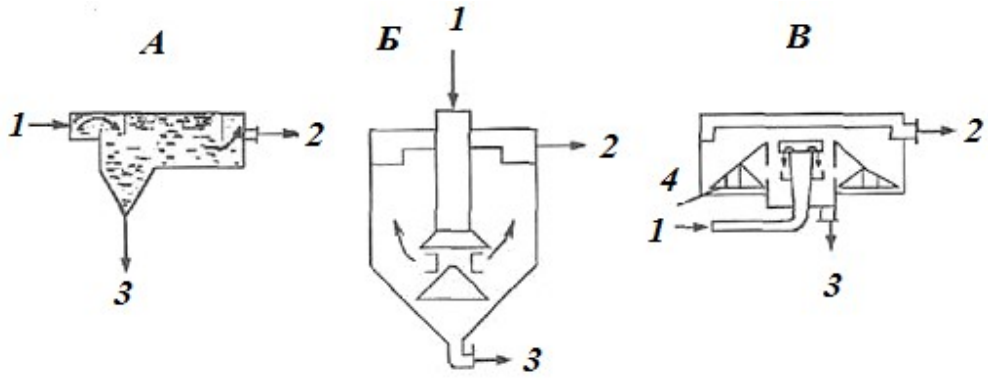
За режимом роботи розрізняють відстійники періодичної дії, або контактні, в які стічна вода надходить періодично, і відстійники безперервної дії, або проточні, в яких відстоювання відбувається при повільному русі рідини. У практиці очищення стічних вод осадження завислих речовин проводиться найчастіше в проточних відстійниках. Контактні відстійники застосовують для обробки невеликих об’ємів стічних вод.

До відстійників умовно можуть бути віднесені й освітлювачі, в яких одночасно з відстоюванням відбувається фільтрація стічних вод через шар зважених речовин, та осадоущільнювачі, в яких одночасно з очищенням води здійснюється ущільнення утвореного осаду.

Для інтенсифікації процесу осадження нерозчинних домішок у стічні води гальванічного виробництва додають коагулянти та флокулянти – речовини, що сприяють злипанню частинок і збільшенню розмірів утворених конгломератів.

Існує велика кількість конструкцій відстійників. При виборі типу і конструкції відстійників для гальванічних стічних вод необхідно враховувати хімічні та фізичні властивості цих вод та завислих речовин, що містяться в них, наявність спливаючих домішок, загальну кількість та швидкість надходження стічних вод, необхідний ступінь очищення, вимоги до утвореного осаду (вологість, щільність).

За напрямком руху води відстійники для осадження нерозчинних забруднень підрозділяються на горизонтальні, вертикальні і радіальні. Принципові схеми цих відстійників надані на рис 4.12.



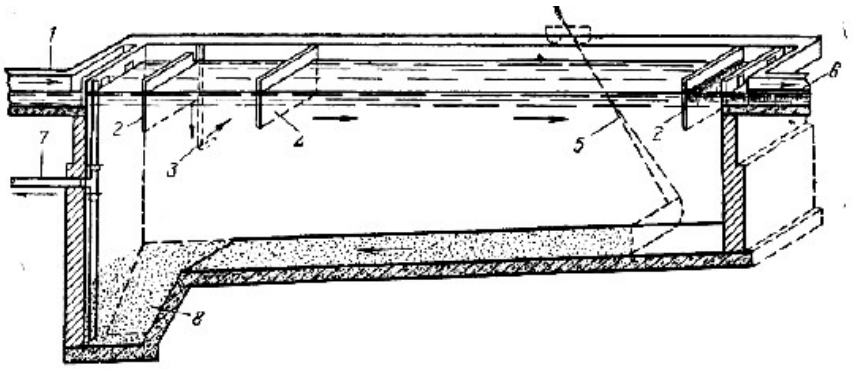
1 — підведення забрудненої води; 2 — відведення очищеної води;
3 — осад (шлам); 4 — шкребковый механізм

Рис.4.12. Схематичне зображення горизонтального (А), вертикального (Б) та радіального (В) відстійників

Осад з відстійників видаляється під гідростатичним тиском або різними механізмами (скребками, насосами, елеваторами та ін.).

Горизонтальні відстійники являють собою прямокутні резервуари, що мають два або більше одночасно працюючих відділення. Вода рухається горизонтально від одного кінця відстійника до іншого. Глибина відстійника

становить 1,5 – 4 м, а ширина «коридору» 3 – 6 м. Рівномірний розподіл води досягається за допомогою поперечного лотка. Випадаючий по довжині відстійника осад переміщається шкребком в розташовані на вході приямки (Рис. 4.13). Дну горизонтального відстійника надають нахил, зворотний току рідини, щоб осад сповзав або зрушувався шкребком, накопичуючись у приямку. Тривалість проходження рідини через відстійник становить 1–3 години. Горизонтальні відстійники рекомендується застосовувати при високих витратах стічних вод.



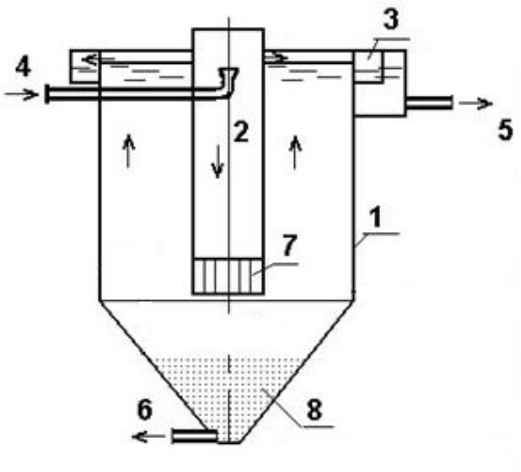
1 – надходження стічної води; 2,4 – перегородка для утворення рівномірного потоку; 3 – труба для видалення піни та жиру; 5 – шкребок для видалення осаду; 6 – вихід освітленої воли; 7 – труба для видалення зайвої води; 8 – приямок або «кишеня» для осаду

Рис.4.13. Схема горизонтального відстійника

Основними перевагами горизонтальних відстійників є: мала глибина, високий ступінь очищення, можливість використання одного згрібального пристрою для декількох відділень.

Вертикальні відстійники являють собою круглі або квадратні в плані резервуари з конусним або пірамідальним дном. Стічна вода підводиться до центральної труби і спускається по ній вниз (рис. 4.14). Для кращого її розподілу трубу часто роблять з розтрубом і розподільним відбивним щитом.

Його призначення – погасити рух води вниз, надати їй напрямок в сторони по всій ширині відстійника та зберегти від розмивання легкий і нещільний осаджений шлам. Отже, при виході з нижньої частини центральної труби вода змінює напрямок руху і повільно піднімається вгору до зливної ринви і далі надходить в відвідний лоток. Під час руху стічної води з неї випадають в осад дисперсні речовини, питома вага яких більше питомої ваги води. Таким чином, осадження відбувається в висхідному потоці, швидкість якого дорівнює 0,5-0,6 м/с. Оскільки на частинки діють дві протилежно направлені сили, то ефективність відстоювання у вертикальних відстійниках на 10 – 20% нижче, ніж в горизонтальних. Час відстоювання становить приблизно один час. Апарати даного типу використовуються для очищення побутових і промислових стоків з пропускною здатністю до 25 тис. куб. метрів на добу (горизонтальні – до 50 тис. куб. метрів на добу).

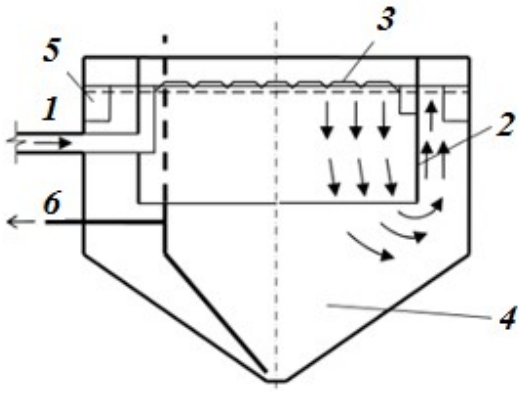


1 - корпус відстійника; 2 - камера утворення пластівців; 3 - кільцевий водозбірний лоток; 4 - підведення очищуваної води; 5 - відведення освітленої води; 6 - скидання осаду; 7 - гаситель; 8 - зона накопичення осаду

Рис.4.14. Приклад схеми вертикального відстійника (розміри наведено в міліметрах)

Відстійники з вертикальним рухом води отримали досить велике поширення в практиці очищення стічних вод завдяки меншій необхідній площі і зручності видалення з них осаду, випуск якого з конусної частини проводиться по муловій трубі під гідростатичним тиском. Перевагами вертикальних первинних відстійників є також простота їх конструкції і зручність в експлуатації; недоліками – велика глибина споруд, а також відносно невисока ефективність освітлення води (зазвичай не перевищує 40% > по видаленню завислих речовин).

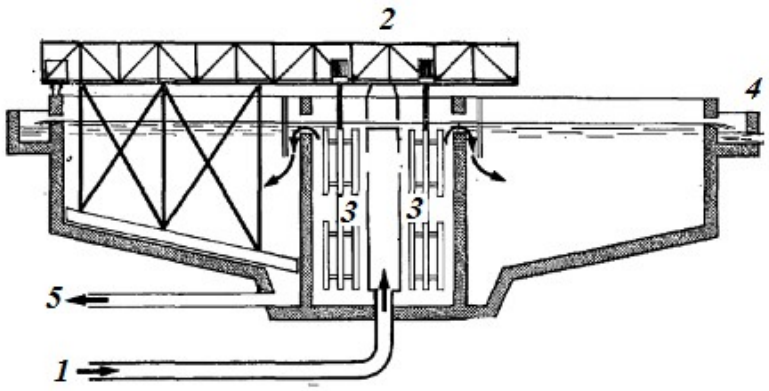
Більш досконалими з технологічної точки зору є вертикальні відстійники з нисхідно – висхідним потоком очищуваної води. У відстійнику цього типу зона освітлення розділена напівзаглибленою перегородкою на дві частини, рівні за площею дзеркала води. Стічна вода надходить у центральну частину по лотку або трубопроводу і через зубчастий водозлив розподіляється по площі центральної зони освітлення, де відбувається нисхідний рух потоку (рис. 4.15). Тут випадає в осад основна маса завислих речовин. Далі вода потрапляє в кільцеву зону, де відбувається доосвітлення у висхідному потоці, і в периферійний відвідний лоток.



1- вхід стічної води; 2 – кільцева перегородка; 3 – зубчастий водозлив; 4 – зона осаду; 5 – периферійний збірний лоток; 6 – видалення осаду

Рис. 4.15. Вертикальний відстійник з нисхідно – висхідним потоком

Радіальні відстійники можна вважати різновидом горизонтального відстійника. Вони являють собою круглі в плані резервуари невеликої (порівняно з діаметром) глибини (рис.4.16) з рівномірним нахилом дна до центру. Забруднена вода зазвичай подається до центру відстійника, а потім розтікається в радіальному напрямку до периферії, де переливається крізь отвори в кільцеву зливну ринву. Швидкість потоку знижується від центру до стінок відстійника. Осад, що випадає на дно, згрібається до центру шкребками, укріпленими на рухомій фермі, і надходить в приямок, з якого видаляється по трубах або відсмоктується плунжерними насосами. Глибина проточної частини відстійника 1,5 – 5 м, а відношення діаметра до глибини становить від 6 до 30.



1 – вхід стічної води; 2 – рухома ферма зі шкребками; 3 – зона освітлення; 4 – вихід очищеної води; 5 – видалення осаду

Рис.4.16. Схема радіального відстійника

Радіальні відстійники найбільш пристосовані до очистки води, що містить багато завислих речовин, і тому знайшли широке застосування на великих станціях очищення стічних вод при витратах стічних вод понад 20 тис. $м^3$/добу. Ефективність освітлення в радіальних відстійниках досягає 60%. До переваг радіальних відстійників відноситься простота експлуатації і низька питома матеріаломісткість, до недоліків – зменшення коефіцієнту об'ємного

використання через високі градієнти швидкості в центральній частині. Усунення такого недоліку можливо у відстійниках з периферійним впуском стічної води. Водорозподільна ринва, розташована по периферії такого відстійника, направляє воду в нижню зону відстійника, а потім у центральну зону і вгору до водовідвідної кільцевої ринви. Такий рух потоку створює сприятливі умови для випадання завислих речовин.

Ефективною конструкцією радіального відстійника є відстійник з обертовим збірно – розподільним пристроєм. Пристрій забезпечує знаходження основної маси води в стані спокою, що полегшує процес седиментації нерозчинних частинок. Оскільки відстоювання стічної води відбувається в умовах, близьких до статичних, більш раціонально використовується об'єм відстійника, а його продуктивність може бути підвищена.

Одним з різновидів відстійників є тонкошарові відстійники, які застосовуються у разі необхідності зменшення розмірів очисних споруд при обмеженні виділеної площі і при необхідності підвищення ефективності існуючих відстійників. По конструкції тонкошарові відстійники бувають вертикальні, горизонтальні і радіальні.

Всі вони мають водорозподільчу, відстійну, водозбірну зони і зону осаду. Відстійна зона розділена на декілька зон відстоювання паралельними поличними або трубчастими вставками, розташованими під кутом 45 – 60°, що забезпечує природне сповзання осаду до збірника шламу. Відстоювання в тонких шарах потоку рідини протікає швидко, оскільки шлях руху осаджуваних частинок до зони осаду в 10 – 50 разів менше, ніж в об'ємі резервуара.

У тонкошаровому відстійнику можливі наступні схеми руху води і осаду:

1) перехресна – коли осад рухається перпендикулярно напрямку руху потоку;

2) протитечійна – коли осад переміщується в напрямку, протилежному руху потоку;

3) прямотечійна – коли напрямки руху потоку і осаду збігаються. Найбільш ефективними є тонкошарові відстійники з протитечійною схемою руху фаз – води і осаду (рис. 4.17).

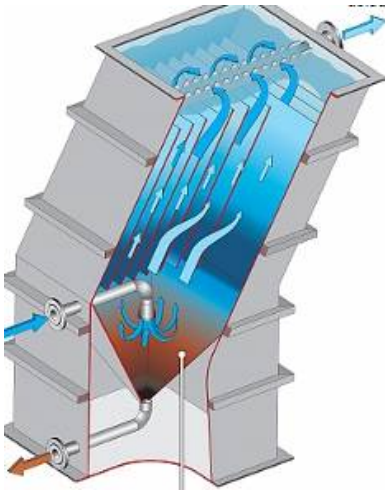


Рис. 4.17. Схема тонкошарового сепаратора – відстійника компанії Kugler з протитечійним рухом води і осаду

Інтенсифікувати процеси механічного очищення стічних вод можна шляхом застосування апаратів, що використовують дію відцентрової сили – гідроциклонів, центрифуг, сепараторів. Продуктивність цих апаратів у кілька разів більша, а розміри менші, ніж у вище наведених відстійниках.

В гідроциклонах відцентрова сила виникає внаслідок тангенційного введення суспензії в апарат, який зазвичай має циліндричну та конічну частини (рис. 4.18). Потік води подається через бічний отвір в корпусі гідроциклона, що обумовлює виникнення обертального руху по спіралі всередині корпусу. Відцентрова сила підвищує тиск у периферії і створює розрядження в центрі корпусу. Утворюється два кругових потоки: зовнішній – спрямований вниз уздовж стінок до вершини конуса; внутрішній – спрямований у протилежний бік. Під дією відцентрових сил, які перевершують силу тяжіння в сотні і тисячі разів, відбувається розділення речовин з різною густиною. Частинки механічних домішок та зависі відкидаються до стінок в зовнішній низхідний потік,

рухаються по спіральній траєкторії і під дією власної ваги сповзають вниз до вихідного патрубка. Освітлений потік переміщується до центру обертання, де знаходиться зона розрядження, і окремо виводиться з апарата.

За гідравлічними умовами розрізняють два види гідроциклонів – безнапірні (відкриті) та напірні (закриті). Безнапірні гідроциклони працюють під атмосферним тиском. Вода подається в них з відкритого резервуару зі швидкістю потоку 0,1 – 0,5 м/с. Вони застосовуються для виділення як осідаючих, так і спливаючих домішок. В напірні циклони вода подається з великою швидкістю під тиском за допомогою насоса, що потребує додаткових витрат електроенергії. Їх використовують для виділення домішок, що осаджуються, а також для згущення та класифікації утворених осадів.

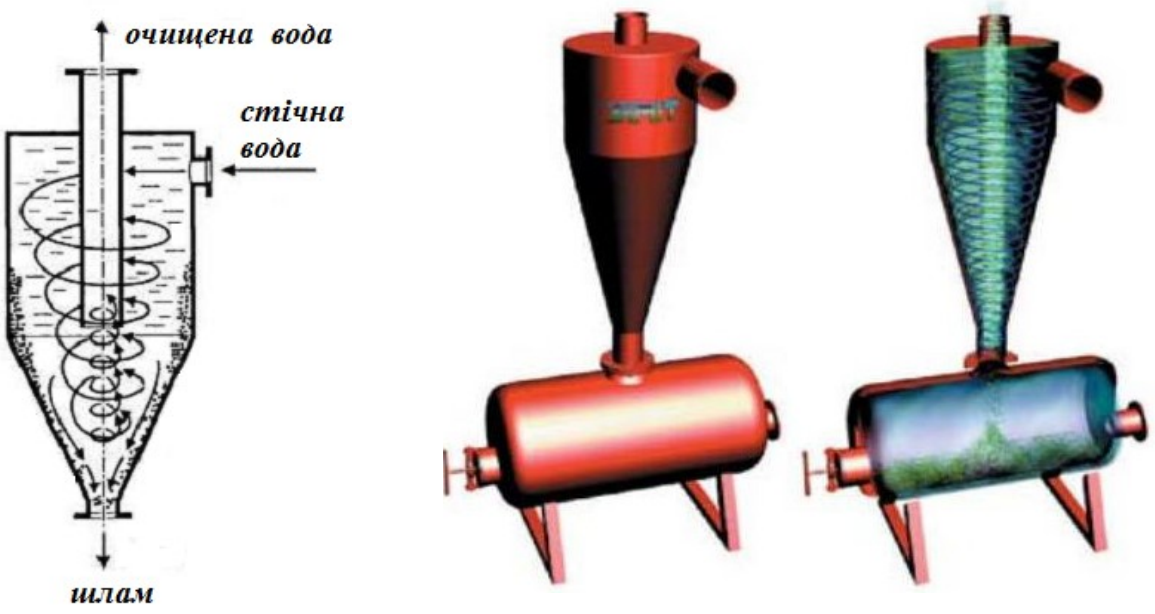
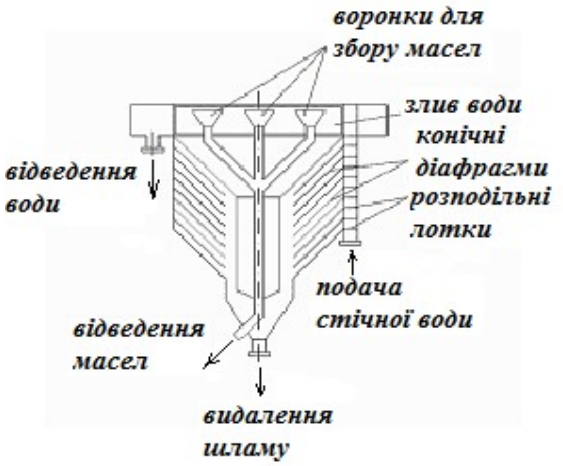


Рис.4.18. Принципова схема і зовнішній вигляд гідроциклона

Існує велика кількість моделей гідроциклонів – горизонтальні, вертикальні, наклонні, з центральним або периферійним відведенням очищеної води, із спеціальними вставками – конічною або циліндричною діафрагмою, розподільними лопатками, направляючим колесом, направляючими спіралями тощо.

Для інтенсифікації процесу очищення стічних вод використовують багатоярусні гідроциклони (рис. 4.18). В них робочий об'єм розділений на окремі яруси конічними діафрагмами, внаслідок чого зменшується висота шару відстоювання.

Для зменшення витрат електроенергії розроблені ***турбогідроциклони*** (центріклони), що відрізняються наявністю турбіни (рис. 4.19), яка створює необхідний напір води замість насоса. За принципом дії – це комбінація гідроциклона та центрифуги.



1 **2**

Рис.4.19.Турбоциклон з обертовим конусом (1) та багатоярусний гідроциклон (2)

З метою більш тонкої очистки води декілька апаратів можна об’єднати в один комплекс – батарейний або мультигідроциклон.

Відцентрові сили використовуються для розділення неоднорідних сумішей також в центрифугах та сепараторах, які за конструкцією та принципом дії відрізняються від гідроциклонів. У гідроциклоні відцентрова сила виникає в результаті обертання суміші в нерухомому корпусі. У центрифузі або сепараторі відбувається обертання самого корпусу. Сепаратори використовують, головним чином, для розділення емульсій, інколи –

тонкодисперсних сумішей, а центрифуги – для розділення суспензій, емульсій, шламів, трьохкомпонентних систем.

Конструктивно гідроциклон значно простіше центрифуги, тому що в ньому відсутні рухомі елементи, але за якісними характеристиками поділу суспензії на легку (фугат) і важку (осад) фази він поступається центрифузі. Слід зазначити, однак, що використання центрифуг в практиці обробки стічних вод обмежується їх великою енергоємністю і низькою продуктивністю. В даний час проводяться дослідження з пошуку найбільш ефективних і економічних конструкцій цих апаратів.

У гальванічному виробництві *центрифуги застосовують*:

– для локальної очистки стоків, коли осад являє собою цінний корисний продукт;
– для вилучення із води дрібнодисперсних забруднень, коли не можна використовувати реагенти через додаткове забруднення системи;
– для зневоднювання гальваношламів.

Центрифуги можуть бути періодичної або безперервної дії, горизонтальними, вертикальними або з нахилом. Вони бувають в герметизированому і негерметизованому виконанні, а за способом вивантаження осаду з ротора - із ручним, з ножовим, поршневим, шнековим, вібраційним, пульсуючим, гравітаційним вивантаженням.

Центрифуга являє собою закріплений на валу циліндричний ротор, який поміщається в циліндричний нерухомий корпус із суцільними або перфорованими бічними стінками. Під дією відцентрової сили тверді частинки, що мають велику щільність, осідають в об’ємі суспензії і концентруються на стінках ротора, витісняючи воду в простір, розташований ближче до центру обертання. Це дає можливість розділити осад на фракції: тверду (кек) і рідку (фугат). Вологість кеку, отриманого центрифугуванням, значно менша, ніж вологість осаду після відстійників.

В залежності від мети обробки гетерогенної суміші центрифуги бувають двох типів (рис. 4.20): фільтруючі та відстійні (осаджувальні).

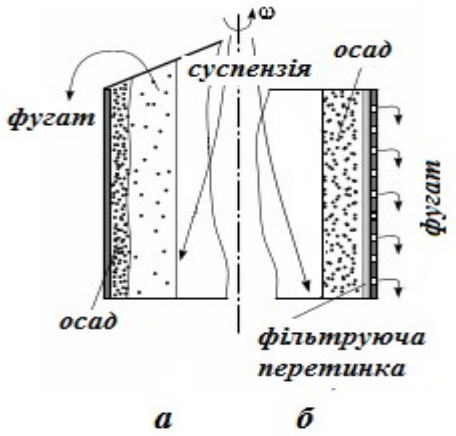


Рис.4.20. Принцип дії осаджувальної (а) та фільтрувальної (б) центрифуги

У відстійних апаратах, які мають суцільні стінки, проводять розділення суспензій і емульсій за принципом відстоювання, причому дія сили тяжіння замінюється дією відцентрової сили. Відстійні центрифуги застосовуються для очистки промислових стічних вод, особливо для систем, що пагано фільтруються, а також при необхідності розділення суспензій за розміром і щільністю. З відстійних центрифуг безперервної дії в системах очищення стічних вод найбільше розповсюдження отримали горизонтальні шнекові центрифуги (рис 4.21).

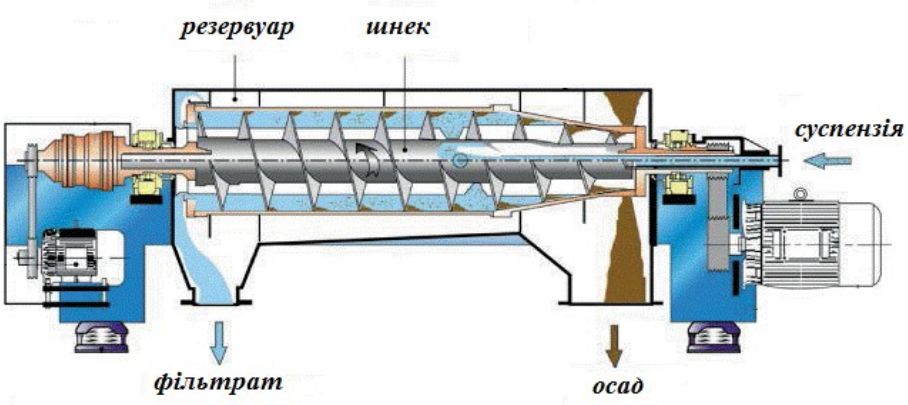
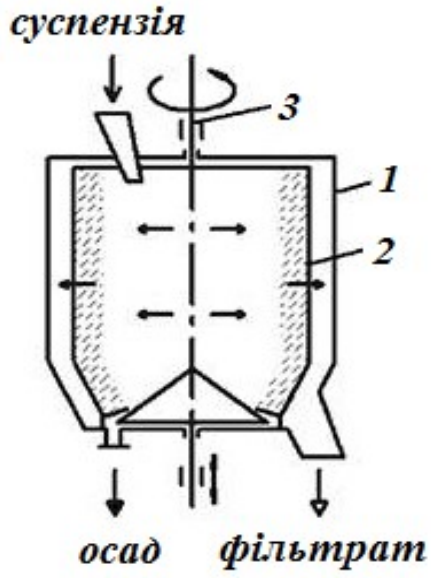


Рис.4.21. Схема центрифуги зі шнековим вивантаженням осаду

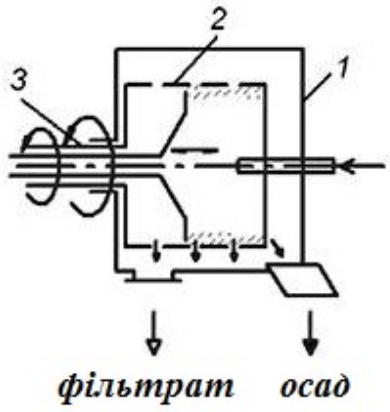
При обертанні ротора найбільш важкі частинки притискаються до стінок барабана. Шнек обертається в ту ж сторону, що і ротор, дещо відстаючи від нього, за рахунок чого і відбувається відносне переміщення осаду по стінках ротора до розвантажувального бункера.

У фільтруючих апаратах з проникними стінками здійснюється процес розділення суспензій за принципом фільтрування через тканину або тонку сітку, причому, замість різниці тисків використовується дія відцентрової сили. Фільтруючі центрифуги застосовують для розділення суспензій з порівняно невеликою дисперсністю, коли потрібна висока ступінь зневоднення осаду і ефективна його промивка, наприклад, для зневоднення шламів гальванічного виробництва. Осад збирається біля стінок барабана, а рідина проходить крізь фільтрувальний матеріал та перфоррацію барабана, попадає в кожух і виводиться з апарата (рис. 4. 22). Як фільтри використовують тонкі перфоровані листи з металу, сталеві, мідні або алюмінієві сітки і перегородки з тканини (азбестові, вовняні, бавовняні тощо).



1 – кожух, 2 – ротор, 3 – подшипниковій узел

Рис.4.22. Схема центрифуги з гравітаційним вивантаженням осаду.



1 - кожух; 2 - ротор; 3 - шток

4.23. Схема центрифуги з пульсуючим вивантаженням осаду

Горизонтальні центрифуги з пульсуючим вивантаженням осаду (рис. 4.23) застосовують для розділення суспензій з суттєвою кількістю кристалічної твердої фази, коли необхідна якісна промивка осаду. Осад поступово зміщується до відкритого кінця ротора за допомогою поршня, промивається і віджимається.

Переваги центрифуг перед фільтрами: вища інтенсивність процесу за рахунок більшої рушійної сили, відсутність допоміжного обладнання (компресор, вакуум-насос), широкі можливості механізації і автоматизації процесу. Недоліки: складність конструкції, високі вимоги до точності виготовлення вузлів, підвищена витрата енергії на привід, мала робоча поверхня, висока вартість.

Відстоювання, центрифугування є частковими випадками освітлення мутних вод. Освітлення - процес видалення з рідини дрібнодисперсних завислих та колоїдних домішок, які обумовлюють її мутність. Освітлення здійснюють різними методами, до яких відноситься також фільтрування.

4.3 Механічне фільтрування

4.3.1. Класифікація і загальні характеристики фільтрів

Фільтрування – це процес очищення рідин від тонкодиспергованих домішок шляхом пропускання крізь поруватий матеріал, на поверхні або в об'ємі якого затримуються завислі частинки. В більшості випадків фільтрування є останнім етапом освітлення води і проводиться після її попереднього очищення у відстійниках або освітлювачах.

Фільтраційні установки (фільтри) різних конструкцій використовують для видалення із стічних вод твердих речовин, різноманітних смол, масел, нафтопродуктів, волокон та пилу тощо, які не вдалося видалити на стадії відстоювання. При цьому можливе видалення також колоїдних речовин. Як фільтри використовують тканинні матеріали (сітки), поруваті та дрібнозернисті матеріали.

До механічних фільтрів не слід відносити вугільні та інші сорбційні фільтри і мембранні системи, де реалізується фізико – хімічна природа очищення.

Механічні фільтри класифікуються за:

- ***кількістю фільтруючих шарів*** – одношарові, двошарові або багатошарові (останні називають каркасно – засипними фільтрами (КЗФ));
- ***напрямом руху потоку*** – з вертикальним висхідним чи низхідним або горизонтальним рухом рідини;
- ***способом створення напору*** рідини - відкриті (безнапірні) та напірні, комбіновані;
- ***швидкістю фільтрування*** - повільні (швидкість фільтрування 0,1-0,5 м/год), напівшвидкі (0,6 - 3,0 м/год), швидкі (3,1 - 25,0 м/год) і надшвидкі (більше 25,0 м/год);

- ***величиною фільтруючого зерна*** – дрібнозернисті (Ø=0,2-0,4 мм), середньозернисті (Ø=0,4 - 0,8 мм), грубозернисті (Ø=0,8 - 1,5 мм); зернисті фільтри переважно мають підтримуюче завантаження (Ø=2-16 мм);
- ***за режимом роботи*** - фільтри періодичної і безперервної дії ;
- ***за величиною робочого тиску*** – фільтри, що працюють під тиском і вакуум – фільтри.

В залежності від сфери застосування і вимог до процесу існує велика кількість конструкцій механічних фільтрів.

Найважливішими характеристиками фільтрувального матеріалу є поруватість, питома поверхня та ємність. ***Поруватість*** - доля об'єму пор в загальному об'ємі пористого матеріалу - залежить як від розміру зерна, так і від його форми та способу укладання. Якщо частку вільного об'єму від загального обсягу завантаження позначити через ε, а частку об’єму, що займають зерна - v, тоді $\varepsilon = 1 - v$. При $\varepsilon = 0$ порувате середовище перетворюється на суцільне тіло, а при $\varepsilon \to 1$ - в максимально пористе тіло. При вільній засипці завантаження з круглим зерном, частка вільного об'єму складає $\varepsilon \approx 0{,}4$.

Питома поверхня фільтруючого матеріалу - це сумарна площа внутрішньої поверхні усіх порових каналів (пустот) на одиницю об’єму матеріалу. Поруватість та питома поверхня суттєво впливають на ємність пористого фільтруючвального шару і його гідравлічний опір. Ємність або грязеємність фільтру – це маса забруднень, яку може затримати фільтр за один цикл своєї роботи.

Ефективність фільтрування залежить від багатьох технологічних параметрів: природи самих домішок, форми і розміру зерен завантаження, шорсткості поверхні і її хімічного складу, гідродинамічного режиму фільтрування (швидкості потоку) та температури. В процесі фільтрування відбувається накопичення забруднень у фільтрі. В якийсь момент спостерігається винос частки в фільтрат з погіршенням його якості. Тривалість

роботи фільтра до проскоку частинки в фільтрат називають ***часом захисної дії завантаження.*** По мірі забруднення завантаження, зменшується його поруватість і підвищується гідравлічний опір. Такий фільтр потребує регенерації.

За ***механізмом затримки*** завислих частинок розрізняють два типи фільтрування:

- через плівку забруднень (осад), яка утворюється на поверхні фільтруючого матеріалу в процесі очистки;
- із затримкою дисперсних речовин в товщі шару фільтруючого матеріалу.

Перший механізм фільтрації реалізується шляхом затримки частинок, розмір яких більше ефективного діаметру пор матеріалу. Внаслідок цього утворюється шар забруднень, який з часом теж стає фільтруючим матеріалом. Такі фільтри називають фільтрами поверхневої дії. Їх виготовляють з органічних та неорганічних матеріалів таких як папір, натуральні та синтетичні тканини, дрібнопорувате скло, кераміка, азбест, пористый графіт, металеві сітки, пористий металопрокат.

У другому випадку процес протікає безпосередньо в товщі поруватого шару, де частинки затримуються на зернах або стінках пор фільтрувального матеріалу під дією молекулярних та електростатичних сил, сил хімічної взаємодії та адсорбції. Розмір пор в цьому випадку може бути більшим, ніж дисперсної фази, що фільтрується.

Такі фільтри можна назвати об’ємними. Серед них найбільш широко вживаними є зернисті фільтри: 1 – жорсткі пористі фільтри, у яких зерна міцно зчеплені в результаті спікання, пресування і утворюють нерухому систему; 2 – насадочні (засипні) фільтри, в яких уловлюючі елементи (гранули, волокна, порошки, зерна) не зв’язані один з одним. До насадочних фільтрів відносяться: статичні (нерухомі) шарові та динамічні (рухомі) фільтри.

Класифікацію промислових поверхневих фільтрів за конструкцією наведено в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1. - Класифікація промислових поверхневих фільтрів

Періодичної дії	***Нутч-фільтри відкриті***	*Без тиску*
	Нутч-фільтри закриті	*вакуум-фільтри*
		під тиском
	Стрічкові	*вакуум-фільтри*
	Мішечні	*вакуум-фільтри*
		під тиском
	Патронні	*під тиском*
Безперервної дії	***Барабанні***	*вакуум-фільтри*
		під тиском
	Дискові	*вакуум-фільтри*
		під тиском
	Карусельні	*вакуум-фільтри*
	Стрічкові	*вакуум-фільтри*

4.3.2 Поверхневі фільтри періодичної дії

Найбільш розповсюдженими фільтрувальними елементами фільтрів поверхневої дії є сітки з різних матеріалів та конструкції з обертових сіток, які відрізняються за:

- кількістю ступенів очистки;
- розташуванням сітчастого полотна – горизонтальні і вертикальні;
- способом промивки фільтрів від виділених забруднень – прямоточні, зворотні та спеціальні;
- способом реалізації промивних операцій – ручна або автоматична;
- розміром отворів сіток – від 0,01 до 3,0 мм;
- матеріалом корпусу фільтра – полімерний, стальний, з нержавіючої сталі, з легких сплавів, комбінований;

- матеріалом сітки – нержавіюча сталь, полімерне полотно.

Розмір отворів сіток обирається в залежності від дисперсного складу стоків, необхідного ступеню очистки та конструктивних особливостей водорозподільної системи. Барабанні сітчасті фільтри (рис.4.24) забезпечують видалення зі стічних вод крупних частинок, пластівців й інших домішок. Розмір отворів в таких фільтрах становить від 0,3×0,3 до 0,5×0,5 мм.

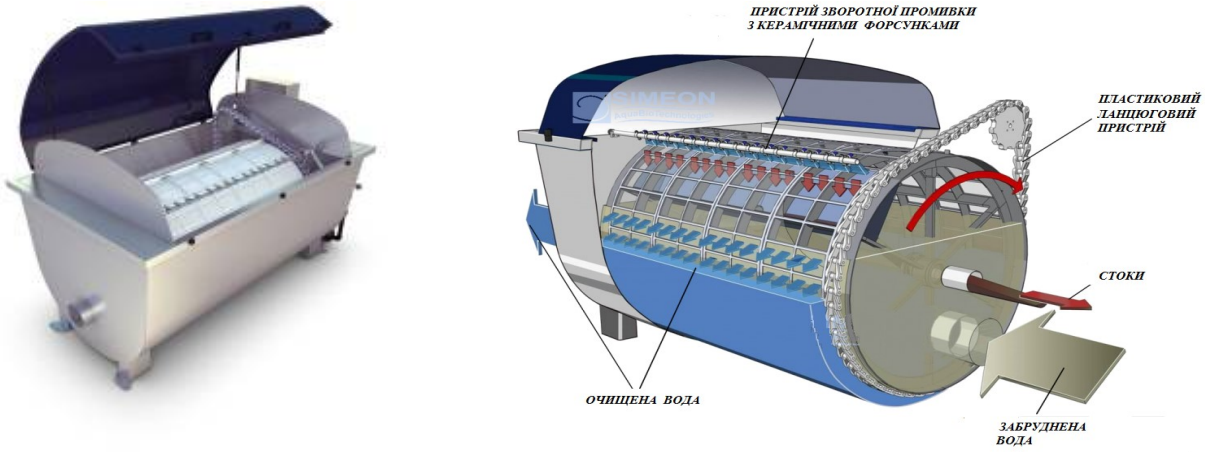
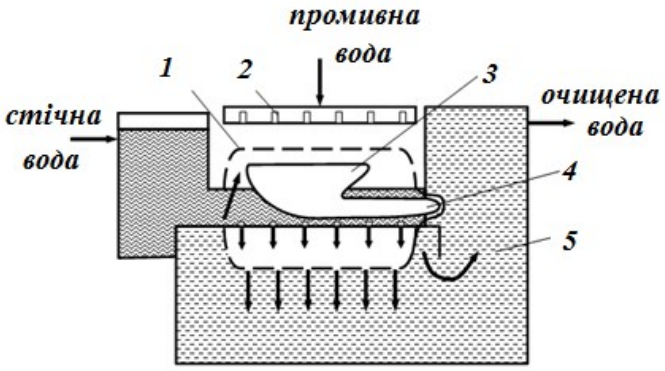


Рис. 4.24. Барабанний сітчастий фільтр SDF (Швеція)

Сітчасті барабанні фільтри глибокого очищення води називаються мікрофільтрами (рис.4.25). Процес мікрофільтрації полягає в процежуванні стічної води крізь сітки з отворами розміром 40 – 70 мкм, які розташовані всередині барабана, що обертається з частотою 6–20 об/хв. Тверді частки затримуються на внутрішній поверхні барабана, а потім при промивці з промивною водою виводяться в лоток. Швидкість фільтрації досягає 25 – 45 $м^3/(м^2 \cdot год)$.



1 – барабан; 2 – пристрій для промивки; 3 – лоток для збору промивної води; 4 – промивної води; 5 – камера для видалення освітленої води

Рис.4.25. Схема барабанного мікрофільтра

Для видалення зі стоків дрібних феромагнітних частинок (0,5 – 5 мкм) використовують ***магнітні фільтри***, які забезпечують очищення до 80% шляхом створення агломератів цих частинок розміром до 50 мкм. Окрім того, сітка таких фільтрів затримує грубо дисперсні немагнітні частинки. Є відомості, однак, що глинисті речовини мають на своїй поверхні тонкий шар сполук заліза з магнітними властивостями. Крім того, затримку абразивних часток, піску інших забруднень пояснюють ще ефектом електризації немагнітних часточок. Вважають також, що магнітне поле впливає на структуру води, сприяє коагуляції колоїдів і перетворенню їх в тверді домішки, що затримуються на фільтрі.

Магнітні фільтри мають продуктивність до 60 $м^3$/ч і можуть бути оснащені постійним магнітом або електромагнітом. Ступінь очистки в них залежить від напруженості магнітного поля, швидкості течії стоків та їх в’язкості. Магнітні фільтри не можна відносити до чисто механічних фільтрів, оскільки в них здійснюється не тільки механічна затримка дисперсних домішок, але використовуються певні фізичні та фізико-хімічні явища.

У фільтрах періодичної всі стадії – фільтрування, видалення осаду, регенерація фільтрувального матеріалу - здійснюються почергово по всій

фільтруючій поверхні. У фільтрах же безперервної дії вище зазначені операції здійснюються безперервно, одночасно та незалежно одна від одної у кожній відповідній зоні фільтра. Для цього фільтри оснащують спеціальними пристроями, які регулюють чергу та тривалість кожної операції.

Фільтри періодичної дії. До фільтрів періодичної дії відносяться ємнісні, листові, патронні фільтри (згущувачі) й фільтрпреси.

Ємнісні фільтри застосовуються для обробки невеликої кількості суспензії і можуть працювати як під вакуумом (*нутч – фільтри відкриті*), так і під надлишковим тиском (*нутч – фільтри закриті або друк – фільтри*).

Нутч – фільтри відносяться до поверхневих фільтрів і являють собою прямокутні або циліндричні відкриті апарати, обладнані фільтруючою перегородкою, яка кріпиться на перфорованій решітці на певній відстані від днища (рис.4.26). Суспензія подається на фільтр, виготовлений з тканини або керамічного матеріалу. Фільтрат проходить через перегородку, а осад затримується на ній. Після фільтрування осад за необхідності промивають і видаляють із фільтра зверху ручним способом.

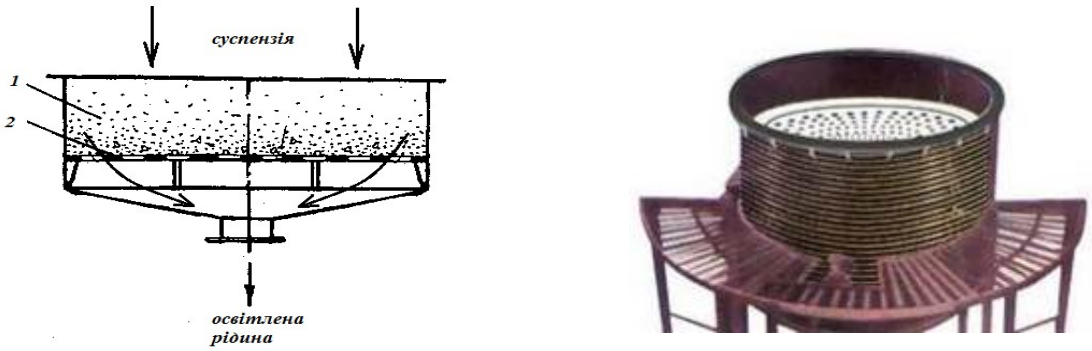
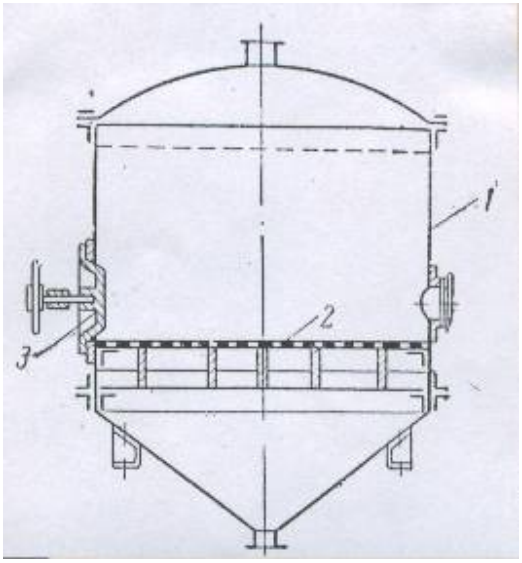


Рис.4.26. Нутч – фільтр відкритого типу

Основними перевагами відкритих нутч – фільтрів є простота й надійність конструкції, можливість ретельного промивання отриманого осаду.

Закриті нутч–фільтри (друк–фільтри), які працюють під тиском повітря чи інертного газу або в умовах вакууму, забезпечують більш високу швидкість фільтрування. Вивантаження осаду з таких фільтрів здійснюють через відкидне дно або боковий люк (рис.4.27).



1 – корпус; 2 – фільтрувальна перегородка; 3 – люк.

Рис. 4.27. Схематична будова друк – фільтра

Серед *переваг друк – фільтрів* слід відзначити можливості:

- збільшення швидкості фільтрування;
- розділення осадів, які важко фільтруються, та суспензій;
- підсушування осаду;
- фільтрування суспензій, які виділяють вогненебезпечні або токсичні пари.

Однак обидва типи нутч-фільтрів мають невелику площу фільтрувальної поверхні, громіздку конструкцію, потребують ручного вивантаження осаду.

Листові фільтри (рис.4.28) використовуються для розділення суспензій, що містять не більше 5% (за об’ємом) твердої фази. Як правило, це резервуар з розміщеними в середині фільтрувальними елементами – листами круглої або прямокутної форми, що складаються з рамки, обтягнутої тканиною, зібрані в батарею і з’єднані з колектором для відведення фільтрату. Такі фільтри,

працюючи під вакуумом або надлишковим тиском, вирізняються розвиненою поверхнею фільтрування в одиниці об’єму апарата і високою продуктивністю. Листові фільтри можуть бути горизонтальними або вертикальними.

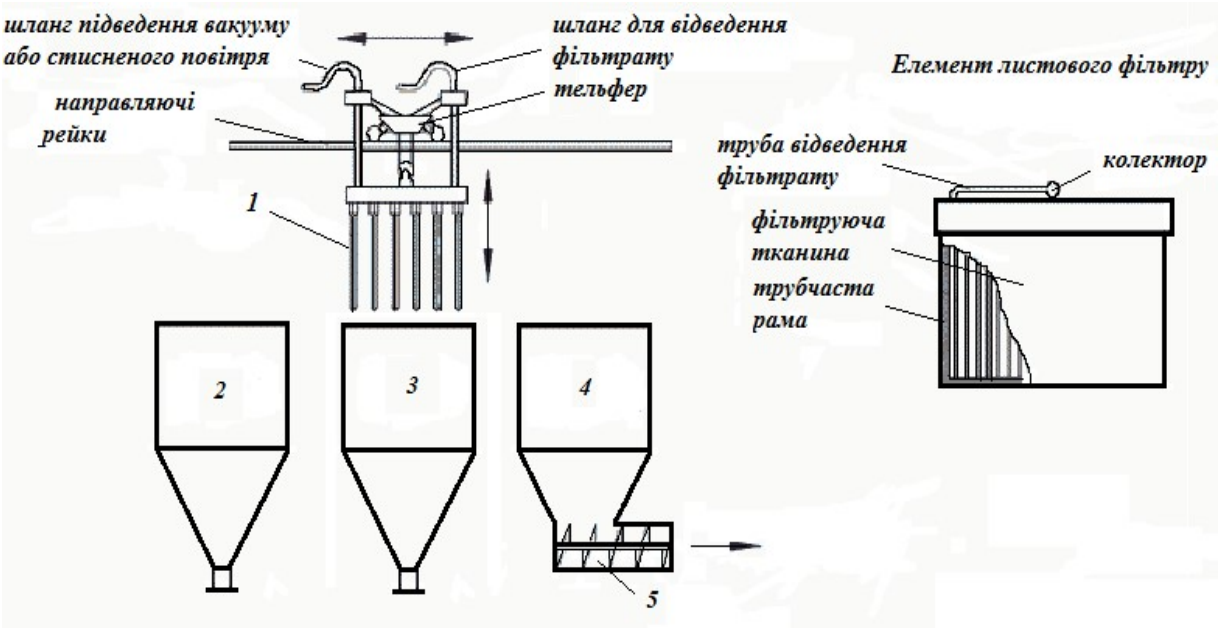


Рис.4.28. Схема роботи листового фільтру

За схемою на рис. 4.28, спочатку батарею фільтрувальних елементів ***1*** занурюють в резервуар фільтрування ***2*** заповнений суспензією. Всередині фільтруючих елементів створюється вакуум, рідина проходить через тканину і всмоктується в труби і далі відводиться в колектор, а осад залишається на зовнішній поверхні фільтрувальної перегородки. Коли товщина шару осаду досягає заданої величини (зазвичай від 5 до 35 мм), батарею тельфером переносять в резервуар промивання осаду ***3***. Далі батарею розміщують над резервуаром ***4*** і подають в фільтруючі елементи стиснутий газ або рідину для скидання осаду. Осад з нижньої частини резервуару вивантажують за допомогою шнеку ***5***. Потім цикл повторюється знову. Листові фільтри мають високу продуктивність, дозволяють підсушувати осад просмоктуванням крізь

нього повітря. Такі фільтри з пластмас придатні для експлуатації в корозійних середовищах.

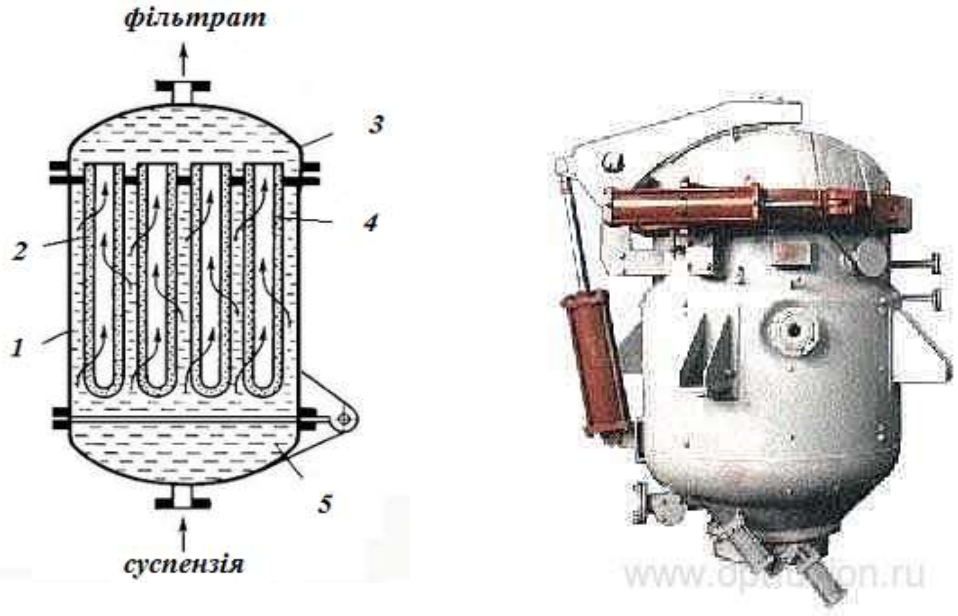
Мішечні фільтри мають просту конструкцію та невеликі габарити. Принцип очистки води базується на фільтруванні крізь мішки з тонкого матеріалу, розташовані в циліндричному або конічному корпусі з нержавіючої сталі чи пластмаси (Рис. 4.29). Для підвищення швидкості фільтрування вода подається під тиском, а мішки іноді роблять гофрованими для збільшення фільтруючої поверхні. Мішки, які замінюються по мірі забруднення, виготовляються з вовни, віскози, а найчастіше з міцних синтетичних матеріалів: нейлону, поліестеру, поліпропілену, фтористих полімерів. Для підтримки форми мішків вони поміщаються в сітчасті кошики, які кріпляться до корпусу спеціальними тримачами. Хімічна стійкість матеріалів для фільтрування забезпечує можливість очистки агресивних рідин від дисперсних домішок при високій температурі.

Рис.4.29. Мішечний фільтр

Патронні згущувачі (фільтри) – використовуються для тонкого фільтрування мало–концентрованих суспензій, в тому числі токсичних і агресивних середовищ (Рис.4.30), а також для сорбційної та мембранної очистки. Такі фільтри працюють під вакуумом або тиском. Патронні

фільтруючі елементи (картриджи) відрізняються типом укладки фільтруючого матеріалу: гофровані, намотані, насипні. Для механічної очистки їх виготовляють з поліестеру, поліпропілену, металічної сітки, кераміки, целюлози. Рідина продавлюється під тиском (чи засмоктується під вакуумом) зовні через перегородку фільтруючих елементів. Домішки залишаються або на поверхні фільтрувальної перегородки (поверхнева фільтрація), або в її глибині (глибинна фільтрація).

Видалення осівшого осаду з фільтрувальної перегородки здійснюється віддуванням стиснутим повітрям, пневмогідравлічним ударом або за допомогою вібраційних пристроїв. Основною перевагою патронних згущувачів в порівнянні з листовими фільтрами є більша продуктивність виходу фільтрату та осаду, яка може бути підвищена при збільшенні товщини шару осаду й зменшенні радіуса кривизни патрона.



1 – корпус; 2 – фільтруюча перегородка; 3 – кришка; 4 – решітки; 5 – відкидне днище.

Рис. 4.30. Патронний згущувач (фільтр)

Фільтрпреси призначені для розділення на рідку фазу та осад середньо і важко фільтрованих суспензій із стічних вод, агресивних середовищ та для зневоднювання гальваношламів.

Фільтрпреси відносяться до фільтрів, які працюють під надлишковим тиском (до 2-6 МПа) в періодичному режимі (рис.4.30, 4.31). Вони характеризуються великою поверхнею фільтрування на одиницю площі апарату, значним перепадом тиску (тобто потужною рушійною силою), відсутністю рухомих частин. Робочий процес прес-фільтра складається з чотирьох циклів, що повторюються періодично: 1 - подача суспензії; 2 - процес фільтрування (до отримання осаду заданої товщини); 3 - промивання і часткове сушіння осаду; 4 - розкриття фільтра і вивантаження осаду.

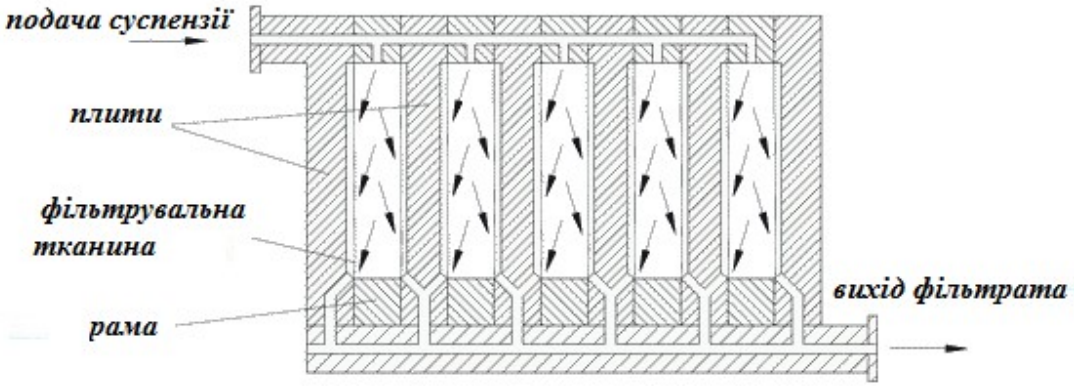


Рис.4.31. Схема руху рідини в фільтруючому елементі фільтр – пресу.

Розділяють рамні, камерні та листові фільтрпреси.

Рамний фільтр-прес (Рис.4.31) складається з пакета прямокутних або круглих пластин і рам, розташованих по черзі в один ряд і підвішених до опори. Пластини мають рифлену поверхню і обтягнуті фільтрувальної тканиною. Наявність вертикального рельєфу на плитах не дає прилипати тканині, суттєво збільшує робочу поверхню фільтрування та створює дренаж фільтрату. При збиранні пакету отвори плит суміщаються з отворами рам і утворюють наскрізні

канали, куди подаються рідини і повітря. Розташовані між двома сусідніми плитами, порожнинні рами створюють камери для накопичення осаду. У фільтрувальні камери під тиском подається суспензія, вода проходить через фільтраційний матеріал, стікає по ринвах плит в канали і збирається в ємність. Осад залишається всередині камери. Після заповнення камер твердим осадом, подачу суспензії зупиняють і подають рідину для промивання. На наступному етапі камери продувають стисненим повітрям або гарячою парою для видалення решток промивної води. На завершення, плити і рами розсувають і ущільнений осад у вигляді «коржів» товщиною 20-40 мм випадає в збірник – осадоприймач, який розташований безпосередньо під фільтром. Якщо власної ваги осаду для видалення не достатньо, його вивантажують вручну. Після цього цикл фільтрування повторюється.

Рис. 4.32. Зовнішній вигляд рамного фільтрпреса

Складність вивантаження осаду підштовхнула до розробки рамних фільтрпресів з електромеханічним приводом (рис.4.33), в якому для цих цілей застосовується пневматичний вібратор з рухомими чи фіксованими осадоприймачами.

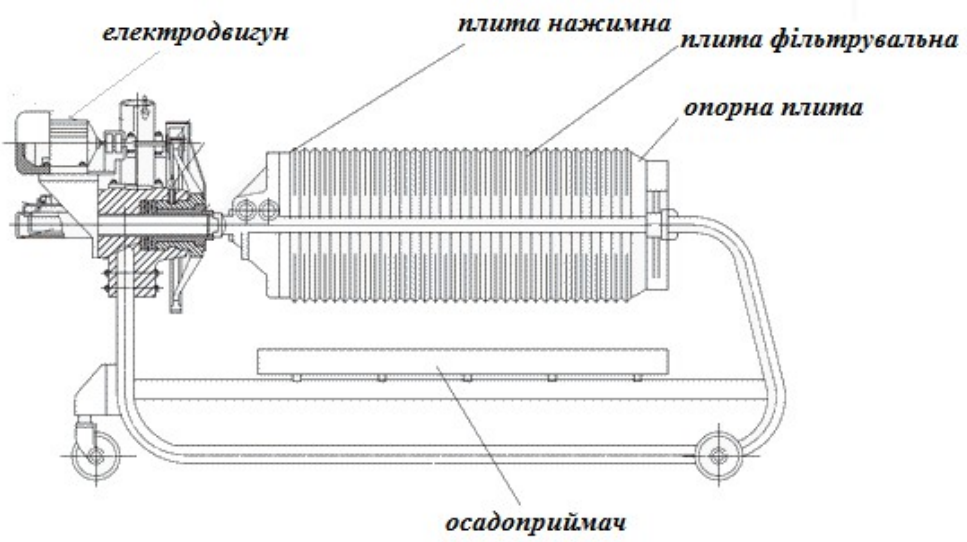


Рис.4.33. Рамний фільтрпрес з електромеханічним приводом

Основними перевагами ***рамних фільтрпресів*** є розвинута фільтрувальна поверхня, простота кріплення фільтрувальної тканини на рами, надійність та нескладність (простота) конструкцій і тривалий термін служби (до 50 років, при періодичній заміні комплектуючих). Вони найбільше використовуються при очистці стоків гальванічного виробництва та для зменшення вологості осадів.

Камерні фільтрпреси (рис. 4.34 – 4.37) за будовою аналогічні розглянутим вище рамним фільтрпресам. Відмінність полягає в тому, що вони складаються лише з плит квадратної або круглої форми. Поверхня плити ***1*** (рис. 4.33) має рельєфну поверхню з потовщеними по краях ринвами, внаслідок чого при збиранні (затисканні) конструкції між ними утворюються камери. Плити чергуються з фільтруючими перегородками ***2***, які кріпляться порожнистими гвинтами ***5*** з гайками ***6***. Гвинти вставляються в центральні отвори ***3*** кожної плити. Через отвори у гвинтах суспензія подається в камери, де проходить через фільтрувальну тканину і по каналах ***4*** виводиться з фільтрпреса. Періодично осад накопичується в камерах і швидкість виходу фільтрату знижується. По закінченню процесу плити розсувають, знімають і

виймають щільні шари утвореного осаду. Етапи процессу відображені на рис. 4.35.

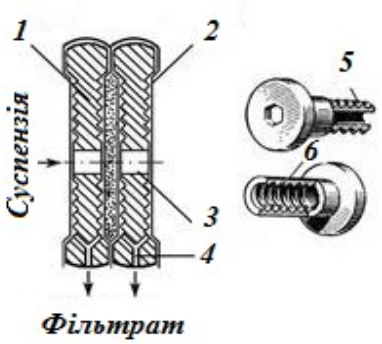
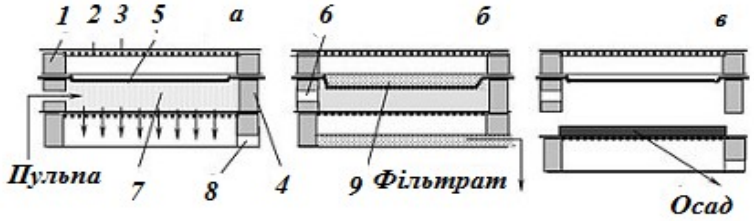
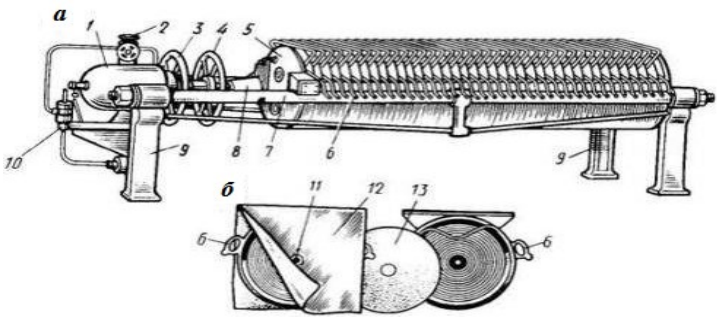


Рис. 4.34. Схема камери фільтрпреса



1 – фільтрувальна плита; 2 – перфорований лист; 3 – фільтруюча тканина; 4 – рама; 5 – діафрагма; 6,8 – канали; 7,9 – робочі простори

Рис. 4.35 Схема фільтрування (а), віджимання (б) і вивантаження (в) осаду в камері фільтрпреса.



1 – циліндр (гідравлічний затвор); 2 – кран; 3 – упорне колесо; 4 колесо; 5 – прижимна плита; 6 – ручки рам; 7 – опори; 8 – канал; 9 – штанги; 10 – насос; 11 – гайка;12 – полотно; 13 – корж керамічної маси

Рис. 4.36. Камерний фільтрпрес: а – загальний вигляд: б – рама з фільтрувальною тканиною

Рис. 4.37. Камерний фільтрпрес фірми FILOX Filtertechnic GmbH

Недоліками таких фільтрів є необхідність вручну вивантажувати отриманий осаду і здійснювати монтаж плит, що, в свою чергу, вимагає значних фізичних зусиль. Тому, камерні фільтрпреси частіше використовують для фільтрування суспензій із значною концентрацією твердих частинок, а рамні – для більш розбавлених розчинів.

Для фільтрування тонкодисперсних суспензій застосовують ***камерний автоматичний фільтрпрес типу ФПАК*** (рис. 4.38- 4.39), який відрізняється високою продуктивністю. Деталі і вузли ФПАКМ для фільтрації лужних і нейтральних розчинів виготовляють з вуглецевих сталей, а для кислих – зі сталі Х18Н10Т і титану.

На рис. 4.40 показано схему преса та потоків води. Фільтр складається з пакету плит: верхньої опорної 1 та нижньої упорної 11, між якими розташований пакет проміжних фільтрувальних плит - одна з них позначена на схемі цифрою 3. Кожна плита має зверху перфорований лист (або щілинну сітку), вкритий фільтрувальної тканиною, і нижнє суцільне дно. Перфорований лист і дно, з'єднані ребрами жорсткості, утворюють камеру для збору фільтрату. Зазор між плитами при їх стисканні становить приблизно 45 см. Між плитами зигзагом протягнута нескінченна стрічка фільтрувальної тканини, яка періодично приводиться в рух за допомогою спеціального механізму.

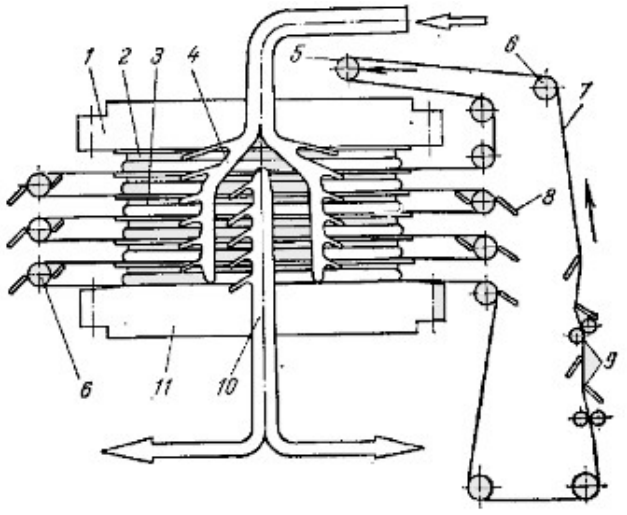
1– фільтрувальні рами; 2–фільтрувальна тканина; 3– ніжки; 4– затяжний пристрій 5– упорна плита; 6– стійка; 7– нижня натискна плита; 8 – механізм затиску; 9 – камера регенерації; 10 – механізм пересування тканини

Рис. 4.38. Автоматичний фільтрпрес ФПАКМ

1 – колектор; 2 – фільтрувальна тканина; 3 – нижня плита; 4 – верхня плита; 5 – діафрагма; 6–спіралі; 7– колектор подачі; 8,9,10– блоки клапанів відповідно подачі, відведення і скидання; 11 – клапани колектора тиску

Рис. 4.39. Конструкція і схема робота блоку фільтруючих плит:

Вода з дисперсними домішками подається зверху в колектор 4, розподіляється між плитами над фільтрувальною стрічкою 7. Вода проходить через фільтрувальну тканину та перфорований лист у камеру фільтрату та відводиться по колектору 10, а тверді частинки осідають на тканину, утворюючи осад.



1- верхня упорна плита; 2 – верхня проміжнв плита; 3 –проміжні плити; 5 – натяжний пристрій; 6 – натяжні ролики; 7 – фільтрувальна тканина; 8 – лоток; 9 – камери для промиванння тканини; 10 – колектор зливу; 11- нижня опорна плита.

Рис.4.40. Схема автоматичного камерного фільтр – преса.

Періодично комплект плит розтискають і стрічку протягують між плитами, при цьому осад знімається з рухомої стрічки лотками ***8*** (шкребками, ножами), розташованими по обидва боки фільтрпреса. Після проходження через нижню плиту стрічка попадає в камеру регенерації ***9***, де промивається водою, додатково очищується ножами і віджимається роликами. Для осадів, що важко піддаються фільтруванню, в цикл додається періодична операція віджиму за допомогою еластичної діафрагми, розташованої над осадом. Для цього в порожнину над діафрагмою подається вода під тиском, діафрагма розтягується і вичавлює воду з пір між частинками. Для фільтрпресів без діафрагм передбачено підсушування осаду повітрям.

До вагомих переваг ФПАК слід віднести:

- велику площу фільтрувальної поверхні при малих виробничих площах;

- можливість здійснення процесів фільтрації і віджимання осаду під гідравлічним тиском до 15 МПа через гнучкі діафрагми, що знижує витрати стислого повітря на просушування осаду;

- малий час (1–2 хв.) для здійснення допоміжних операцій (розкриття плит, вивантаження осаду, закриття пресу, тощо);

- можливість регенерації і повторного використання фільтрувальної тканини.

Листовий (пластинчастий) фільтрпрес являє собою резервуар, в якому розміщують фільтруючі елементи у вигляді металевих рамок - листків, на які натягнуті сітки з фільтровальною тканиною.

Листові фільтри розрізняють за формою і розташуванням резервуара і фільтруючих елементів. На рис. 4.41 зображено листовий горизонтальний фільтрпрес з круглими фільтруючими елементами. Фільтруючий елемент – металева рамка з натягнутою каркасною сіткою, на якій розташовано один чи декілька шарів ще більш дрібної сітки. Поверх всієї цієї конструкції спеціальним шнурком закріплена фільтрувальна тканина. Суспензія подається під тиском в резервуар через штуцер ***6*** і надходить під розподільні грати ***7.*** Вода проходить крізь фільтруючий матеріал всередину листків. З внутрішньої порожнини кожного елемента – листка ***8*** фільтрат відводиться в загальний колектор ***10*** через скляну трубку ***9***, розташовану між кранами. Осад, який залишається на зовнішній поверхні листків, віджимається повітрям або парою. Далі поверхню очищають вручну або, якщо це доступно за технологічними умовами, осад вимивають іншою рідиною, не відкриваючи фільтра.

1, 2 – частини корпусу; 3 – вісь; 4 – відкидні болти; 5 – ексцентриковий вал; 6 – штуцер введення суспензії; 7 – розподільні грати; 8 – фільтруючий елемент; 9 – колектор; 10 – загальний колектор

Рис. 4.41. Листовий рамний фільтр

4.3.3. Поверхневі фільтри безперервної дії

Фільтри безперервної дії характеризуються одночасним і незалежним одна від одної протіканням операцій фільтрування, промивки, вивантаження отриманного осаду та промивки фільтрувальної тканини в різних певних зонах фільтру. За формою фільтрувальної перегородки, фільтри поділяють на барабанні, дискові, карусельні і стрічкові, і за робочим тиском – на апарати, що працюють під розрядженням і під тиском. Недоліками таких фільтрів є відносна складність конструкцій апаратів та їх висока вартість, необхідність встановлення допоміжного устаткування.

Барабанні фільтри (рис.4.42), які працюють під розрядженням (барабанні вакуум-фільтри можуть мати зовнішню і внутрішню фільтрувальну поверхню. Вони досить прості за конструкцією, що суттєво полегшує їх експлуатацію та обслуговування, мають тривалий термін служби. Це сприяло їх найбільш поширеному використанню в хімічній та металургічній галузях промисловості.

Контроль чергування операцій, відведення фільтрату, промивних розчинів, подачі повітря або інертного газу для здування осаду в барабанних фільтрах відбувається за допомогою розподільної головки (рис.4.35). В ній закріплені два диски – рухомий, отвори якого сполучаються з камерами барабана, і нерухомий – з відповідними трубопроводами.

1 – цапфа барабана фільтра; 2 – трубка; 3 – шайба; 4 – отвір; 5 – корпус; 6– нерухома шайба; прорізи зони: 7 – фільтрування і першого зневоднення, 8 – промивання і другого зневоднення, 9 – знімання осаду; 10 – регенерації тканини; 11,12 – трубки для фільтрату і промивної рідини; 13– трубопровід для стисненого повітря; 14 – вакуумметр; 15 – пружина.

Рис. 4.42. Будова розподільної головки

Барабанний фільтр із зовнішньою фільтруючою поверхнею (рис.4.43 - 4.44) - циліндричний обертовий перфорований барабан, зовні вкритий фільтруючою тканиною, на третину об’єму занурюють в ємність з суспензією. Порожнина барабана розділена радіальними герметичними перегородками на камери, які сполучені з розподільною головкою трубками. Під час обертання барабана камери послідовно приєднуються до джерела вакууму або стиснутого повітря. За один цикл обертання барабана кожна камера проходить послідовно зони (рис. 4.42): 1- зону фільтрування, яка знаходиться у рідині, що заповнює

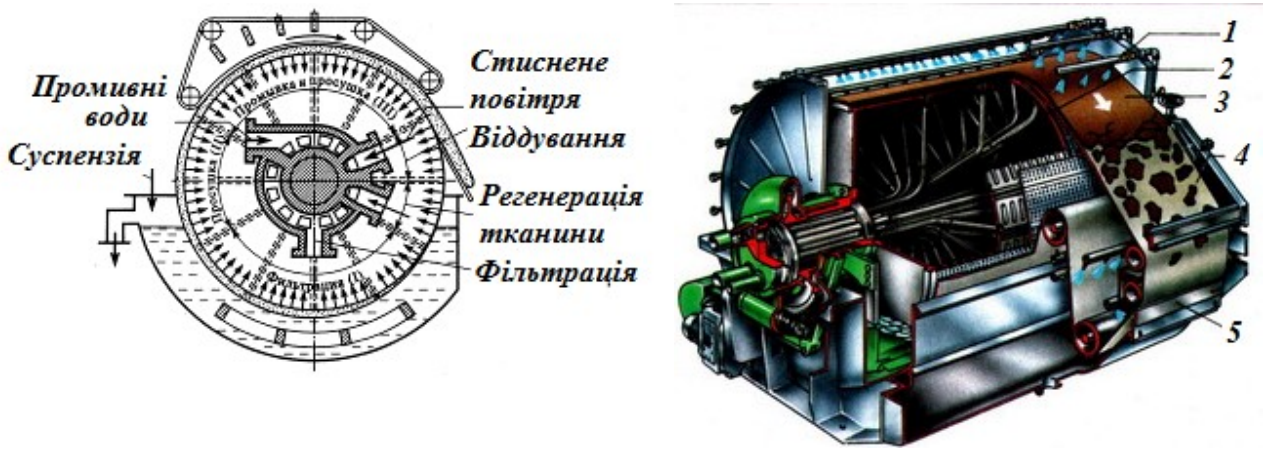
ємність; на виході з цієї камери відбувається перше зневоднювання рідини; ***2*** – промивання та другого зневоднювання; ***3*** - видалення осаду; ***4*** – регенерації фільтрувальної тканини водою чи стисненим повітрям для нового циклу фільтрування.

В зоні фільтрування в порожнині камери створюється вакуум, вода проходить крізь фільтрувальну перегородку в камеру та відводиться через розподільну головку; на поверхні барабану утворюється осад. Друга операція також здійснюються під розрядженням, що забезпечує видалення з осаду залишків рідини. В третій зоні під осад подають стиснене повітря, розрихляють осад, після чого він легко знімається певними пристроями. Знімання осаду при малій товщині (2–4 мм) здійснюють пропусканням стрічки через вигнутий валик, при більшій товщині (8-10 мм) - за допомогою ножа.

Окремих зон може бути більш, ніж чотири, наприклад, окремі зони для промивки, першого зневоднювання, промивання, другого зневоднювання, віддування осаду, зняття осаду, промивки фільтрувальної тканини, її сушки, тощо.

1 – барабан; 2 – нижнє корито; 3 – кришка; 4 – розподільна головка; 5 – система розподільних труб; 6 – пристрій для промивки осаду; 7 – привід барабана

Рис. 4.43. Барабанний вакуум – фільтр



1 – промивна трубка; 2 – вакуум – труби; 3 – кек; 4 – фільтрувальна тканина; 5 – ніж для зрізання осаду

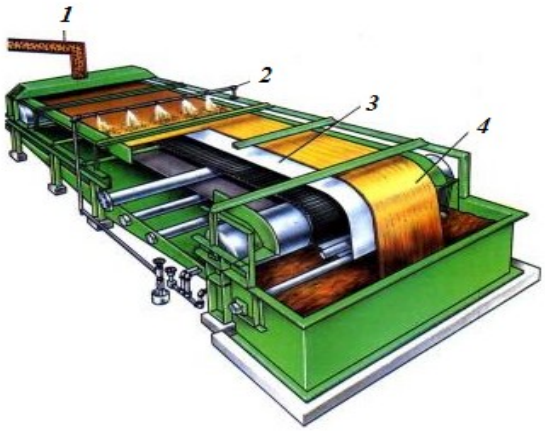
Рис. 4.44. Схема роботи барабанного вакуум-фільтра

Барабанний фільтр із внутрішньою фільтруючою поверхнею (рис.4.44) являє собою барабан з глухою кришкою на одному торці та кільцевим бортом на іншому. Внутрішня поверхня по довжині розділена металевими шпальтами на комірки, кожна з яких примикає до розподільної головки. У внутрішній простір барабана подається суспензія, надлишок якої переливається на рівні кільцевого борту. Нижні комірки барабана, заповнені рідиною дисперсними домішками, знаходяться під вакуумом. Таким чином, дія сили тяжіння та вакууму на осад співпадають, на відміну від барабанів із зовнішньою фільтрувальною поверхнею. Осад, який продувають стисненим повітрям у верхній частині барабана, падає у спеціальну воронку та видаляється стрічковим конвеєром або шнеком. В наступній зоні фільтрувальна тканина регенерується. Для більш повного вивантаження осаду фільтр часто обладнують пульсатором.

Фільтри з внутрішньої фільтруючою поверхнею застосовують для суспензій з великим вмістом твердої фази, у випадку, коли тверда фаза швидко осідає і її не вдається утримати у завислому стані при перемішуванні.

Перевагами барабанних вакуум – фільтрів є придатність для розділення суспензій різної дисперсності; простота експлуатації та обслуговування. За недолік можна вважати неможливість довільної широкої зміни тривалості окремих операцій в загальному циклі роботи.

Стрічковий вакуум – фільтр (рис.4.45) використовується для фільтрування добре і середньо фільтрованих суспензій з полідисперсною твердою фазою, яка швидко осідає.



1 – подача пульпи; 2 – промивнв трубка; 3 – фільтрувальний матеріал; 4 - осад

Рис.4.45. Стрічковий вакуум-фільтр

Схема роботи стрічкового фільтру показана на рис. 4.46. В фільтруючих апаратах даного типу суспензія подається на нескінченну гумову стрічку 4, яка натягнута між двома барабанами. Ширина стрічки зазвичай становить 0,5 – 1м. Стрічка фільтрувальної тканини ***9*** притискається до гумової стрічки. Між барабанами під стрічкою розташовані вакуум-камери ***3***, з'єднані патрубками з колекторами фільтру ***8*** та колекторами промивної рідини ***10***. Суспензія подається на фільтрувальну стрічку з лотка ***5***. При проходженні стрічки з

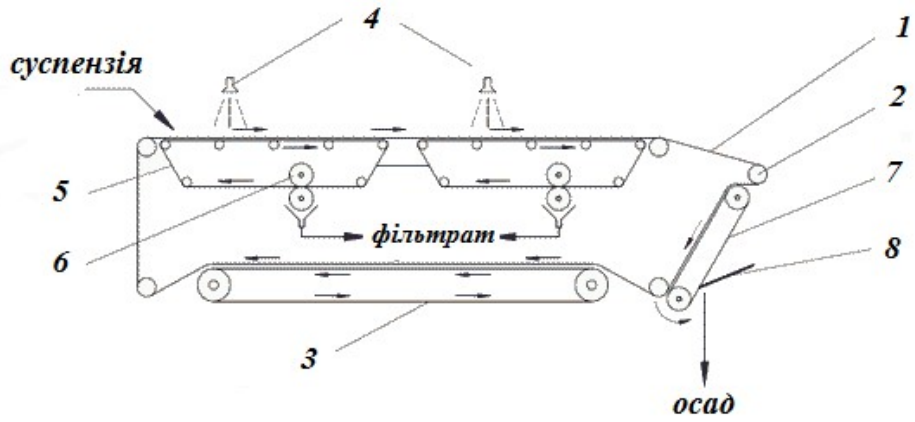
суспензією над вакуум – камерами відбувається фільтрування і накопичення на тканині осаду, відведення фільтрату через колектори ***8***. Далі стрічка попадає в зону промивки осаду, куди через форсунки ***2*** подається промивна вода, яка просочується у вакуум-камери та відводиться через колектори ***10***. На одному з барабанів фільтрувальна тканина відділяється від гумової стрічки і огинає валик ***11***, при цьому осад відділяється від тканини і збирається в бак ***12***. При проходженні стрічки між роликами *7* тканина просушується та очищується.

1 – барабан приводу; 2 – форсунки для промивання осаду; 3 – вакуум – камери; 4 – нескінчена гумова стрічка; 5 – лоток для подачі суспензії; 6 – натяжний барабан; 7 – натяжні ролики; 8 – колектор фільтрату; 9 – фільтрувальна тканина; 10 – колектор промивної рідини; 11 – валик для знімання осаду; 12 – бак для осаду

Рис. 4.46. Схема стрічкового вакуум – фільтра

Основними перевагами стрічкових фільтрів є відсутність розподільної головки, збіг напрямків фільтрування та осадження, висока швидкість осадження та можливість виділення тонких шарів осаду. Однак ці фільтри мають малу робочу поверхню з низьким коефіцієнтом використання фільтрувальної тканини, що потребує постійної її заміни. Недоліком їх є також громіздкість обладнання та складність герметизації.

Для фільтрації суспензій з невеликим вмістом рідкої фази застосовують стрічкові капілярні фільтри (рис.4.46), перевагами яких є висока продуктивність та відсутність допоміжних пристроїв для створення розрядження або тиску.



1 – фільтруюча стрічка; 2 – ролик; 3 – решітка; 4 – форсунки; 5 – войлокова стрічка; 6 – віджимний ролик; 7 – стрічка зняття осаду; 8 – ніж.

Рис. 4.47. Схема стрічкового капілярного фільтра

Суспензія подається на рухому нескінчену стрічку з фетру або войлоку, натягнену на направляючі ролики. Рідина, що міститься в суспензії, всмоктується капілярами войлочної стрічки, а тверда фаза залишається на її поверхні і далі направляється на промивання. Промивна рідина всмоктується стрічками, а осад налипає до нескінченої стрічки при огибанні ролика фільтруючою тканиною і знімається з неї ножем. Для висушування стрічки використовується продування її пор гарячим повітрям.

Дисковий вакуум – фільтр – має розвинену фільтруючу поверхню і призначений для розділення суспензій з відносно однорідними твердими частками, які повільно осідають (рис. 4.48). Принцип дії цих фільтрів є аналогічним дії барабанних вакуум-фільтрів. Фільтруючими елементами є диски, що складаються з окремих секцій обтягнутих фільтрувальною тканиною.

Диски закріплені на горизонтальному, розділеному на секції, пустотілого валу, на одному кінці якого знаходиться розподільний пристрій, подібний розподільному пристрою барабанного вакуум-фільтра. У вузькій частині кожного сектора є патрубок, що примикає до вала. Вал з дисками повільно обертається в заповненому суспензією резервуарі. Внаслідок розрідження, яке створюють всередині дисків, рідина проходить через тканину всередину дисків і по порожньому валу видаляється в приймач фільтрату. Осад прилипає до зовнішньої поверхні диску з двох сторін. Зміна циклів роботи в фільтрі цієї конструкції відбувається так само, як і в барабанному вакуум-фільтрі.

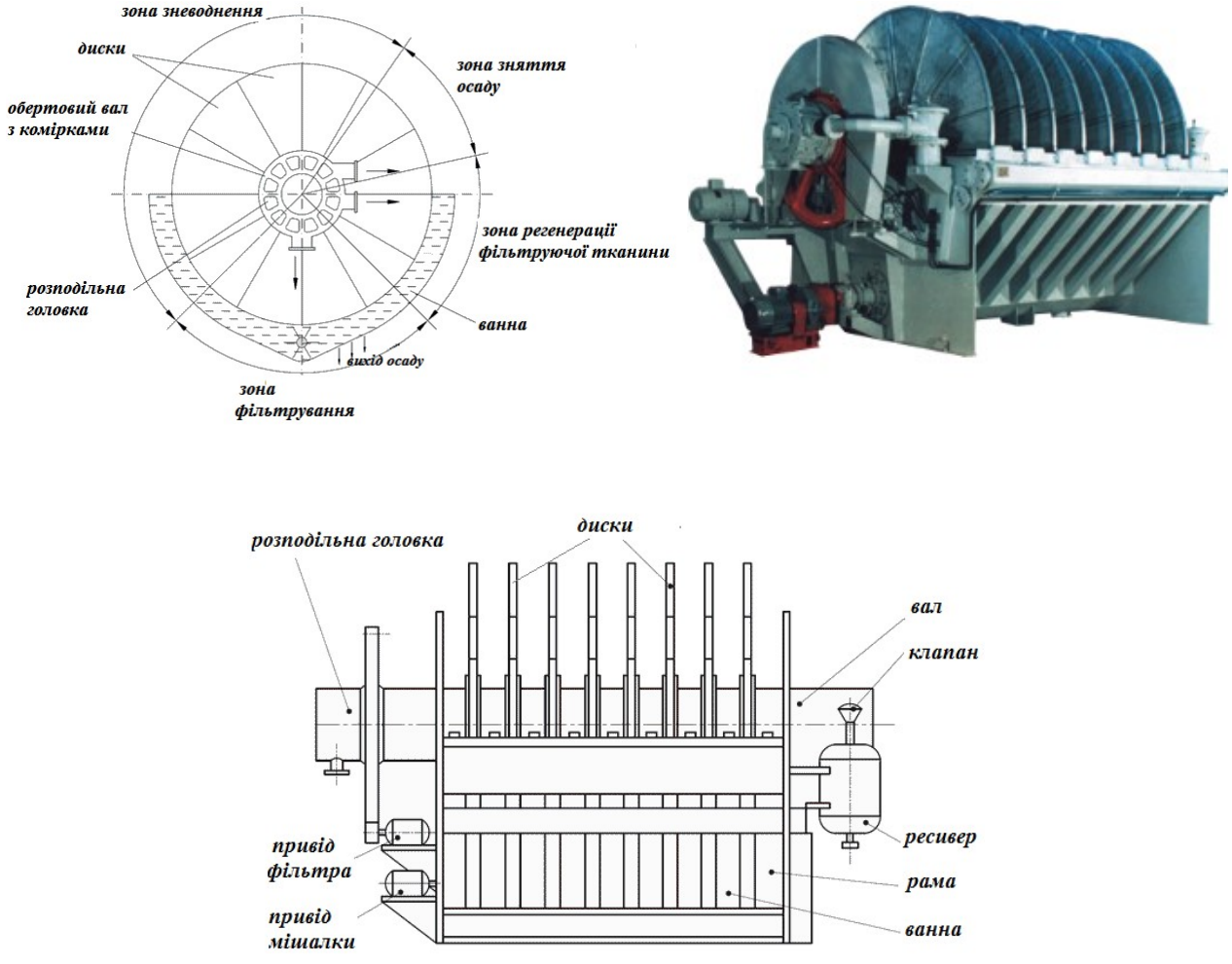
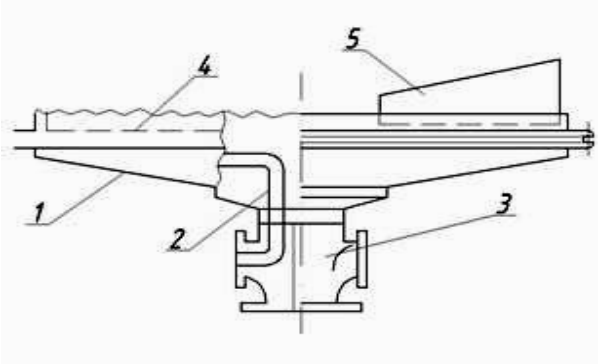


Рис. 4.48. Дисковий вакуум – фільтр

Серед переваг дискового фільтру необхідно відмітити велику робочу фільтруючу поверхню, низьку вартість та нескладність обладнання. З недоліків слід відмітити складність герметизації конструкції апарату та погану якість промивання осаду.

Дискові фільтри, що працюють під тиском, аналогічні дисковим вакуум-фільтрів, але мають герметично закритий кожух, усередині якого створюється тиск за допомогою стиснутого повітря або газу.

Для фільтрації важких і грубозернистих суспензій ***застосовують тарілчастий фільтр (планфільтр)*** (рис. 4.49). Суспензія надходить на горизонтальний обертовий диск з низькими бортами, що складається з ряду трапецеїдальних секторів, кожен з яких є фільтрувальною коміркою. По верху комірок укладений перфорований лист, на якому знаходиться фільтрувальний матеріал. Внутрішня порожнина кожного сектора за допомогою сполучних трубок сполучається з каналами розподільного пристрою. За один оборот диску фільтри послідовно з'єднуються з лініями вакууму та стисненого повітря. Фільтрат пройшовши через тканину, потрапляє всередину секторів, а звідти видаляється через канали у вертикальному валу. Осаджений шар видаляється ножами. Деякі планфільтри мають перекидні сектори, що дозволяє краще очищати фільтруючу тканину.



1 – горизонтальний порожнистий диск; 2 – трубки для зливу фільтрату;
3 – розподільна головка; 4 – фільтрувальна тканина; 5 – ніж

Рис. 4.49. Тарілчастий вакуум – фільтр

Тарілчасті фільтри мають досить об’ємну конструкцію при діаметрі апаратів 1,3 – 4,2 м. При цьому робоча фільтруюча поверхня становить – 1 – 12 м^2. Ускладненими є процеси знімання осаду і регенерації тканини. До переваг таких апаратів слід віднести можливість фільтрації суспензії з неоднорідними за величиною частинками, зручність промивки та прискорення процесу фільтрації завдяки тому, що напрямок тиску суспензії співпадає з напрямком природного осадження частинок твердої фази.

Для розділення грубо дисперсних суспензій використовують ***карусельний вакуум – фільтр*** (рис.4.50). Конструкція такого фільтра складається з горизонтальної кільцевої рами, на якій шарнірно закріплені ковші, виконані у формі трапецеїдальних секторів. Кожний ковш з’єднаний з центральною розподільною головкою гнучким шлангом. Операції у кожному ковші здійснюються послідовно при обертанні рами за допомогою зубчатої рейки. Цикл роботи ковша складається зі стадій подачі суспензії, фільтрування, багаторазової промивки осаду, сушки і видалення осаду, промивання фільтруючої тканини та її сушки.

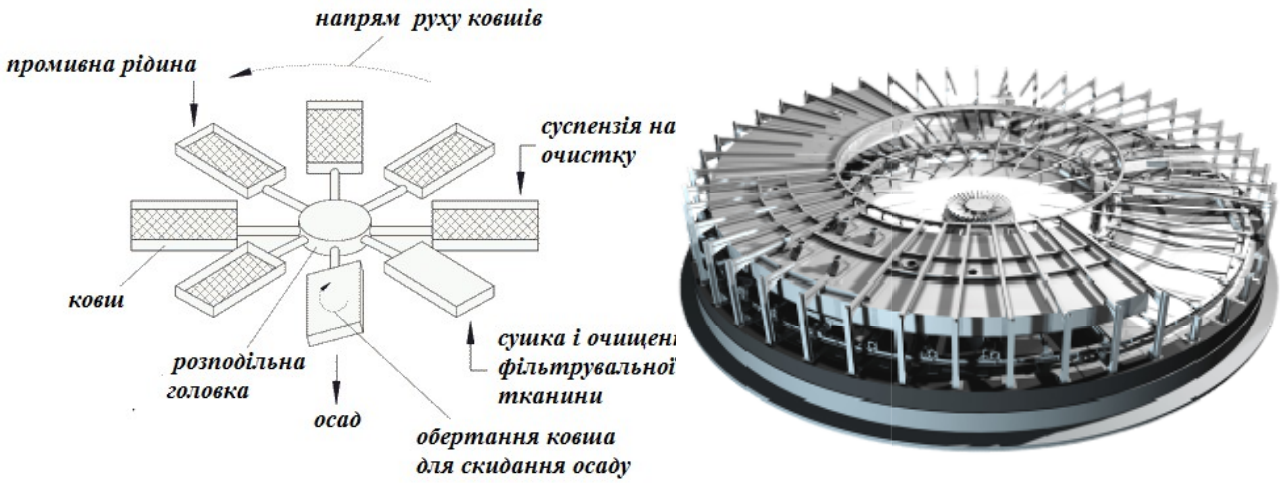


Рис. 4.50. Карусельний вакуум – фільтр

Головні переваги карусельного фільтру – можливість ретельної промивки осаду, розвинена фільтруюча поверхня (до 60 м^2) і збігання напрямів процесів осадження і фільтрації.

4.3.4 Об'ємні зернисті фільтри

Для глибокого очищення води від дрібнодисперсних частинок, а також для доочищення стічних вод після інших методів очищення застосовують зернисті фильтри.

Жорсткі зернисті фільтри в якості фільтрувального матеріалу містять пористу кераміку, пористі метали, пластмаси. Такі фільтри стійкі до високої температури, корозії і механічних навантажень і застосовуються найчастіше для фільтрування стислих газів. Перешкодами до фільтрування рідких суспензій є високий гідравлічний опір і труднощі регенерації. Жорсткі фільтри придатні для мікрофільтрування.

На очисних спорудах гальванічного виробництва, а також в процесах водопідготовки, зокрема для підготовки питної води, широко використовують насипні зернисті фільтри.

Насипні зернисті фільтри. Фільтр з зернистим завантаженням являє собою вертикально або горизонтально розташований резервуар, основним елементом якого є дренажна система, яка підтримує фільтруючий дисперний матеріалм. Робота фільтрів полягає в наступному: подача суспензії, власне процес фільтрування і утворення осаду, промивання й видалення осаду, регенерація фільтрувального матеріалу.

Дренажна розподільна система зернистого фільтру має подвійне призначення: при фільтруванні виводить фільтрат без виносу зерен фільтруючого матеріалу; при промиванні завантаження рівномірно розподіляє промивну воду або повітря по площі фільтра.

Як фільтрувальний матеріал використовують: пісок, дерев'яну стружку, гранульований керамзит та доменний шлак, подрібнений гравій, гранітний щебінь, антрацит, буре вугілля, торф, пластмасове завантаження, тощо. Матеріал завантаження обирають, виходячи з виду та ступеня забруднення стічних вод. Зернисті фільтри бувають одно- або багатошаровими, з висхідним або низхідним потоком, періодичної або безперервної дії, повільні та швидкі, з нерухомим або рухомим завантаженням.

Пісок 2-5мм

Пісок 0,8 – 2 мм

Рис. 4.51. Матеріал завантаження засипних фільтрів

Повільні фільтри (швидкість фільтрування 0,1 -0,3 м/год) виготовляють самоточними безнапірними, швидкі бувають напірними або безнапірними, а надшвидкі – тільки напірними.

Повільні фільтри освітлюють воду за допомогою плівки, що утворюється з відкладених дисперсних часток на дрібнопористому (0,1- 01 мм) шарі фільтру. Цей тип механічної очистки ґрунтується на властивості фільтрувального матеріалу затримувати частинки, які мають розміри, менші за розміри пір. Спочатку завантаження затримує найбільш великі частинки, вони звужують перетин пір і утворюють фільтрувальну плівку з дуже дрібними порами, в яких затримуються все більш і більш дрібні частинки, а потім колоїди і навіть бактерії. Якість фільтрування при цьому зростає, але швидкість падає.

Повільні фільтри звичайно застосовують для очищення води, яка не підлягала коагуляції, із вмістом дисперсних домішок С <1500 мг/л; при цьому може досягатися якість питної води.

Повільний фільтр (рис. 4.52) – це відкритий зверху резервуар, на дні якого розміщений дренаж, як правило, з дірчастих труб, цегли або бетонних плиток. На нього насипають підтримуючий шар товщиною 450 мм з гравію, гальки або щебеню розміром 2 – 32 мм, а далі – шар фільтруючого матеріалу, як правило, піску товщиною 450 - 1250 мм. Товща стічної води над фільтрувальним шаром, має бути не менше 1,2-1,5 м. Воду, що підлягає фільтрації, подають зверху, вона фільтрується крізь завантаження під дією сили тяжіння.

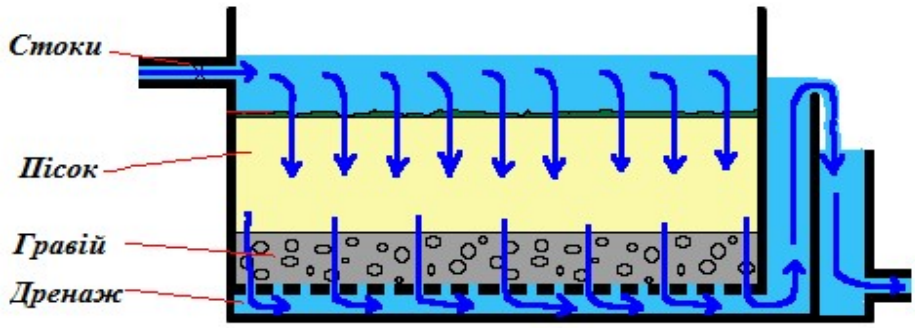


Рис. 4.52. Принципова схема повільного фільтра

Регенерацію завантаження в повільних фільтрах здійснюють двома способами:

- видаленням і відправкою верхнього забрудненого шару (15-20мм) на технологічну промивку. Після очищення фільтруючий матеріал знову використовують для завантаження.
- відмиванням забрудненого шару безпосередньо у фільтрі.

Промивка зернистих фільтрувальних шарів може здійснюватись з розпушенням чи без розпушення їх водою, водоповітряною сумішшю або повітрям. Промивну воду подають знизу через дренажні пристрої і прокачують

її через фільтруючий шар піску та гравію у зворотному напрямку. При цьому швидкість проходження промивної води в декілька раз більша, ніж швидкість самого фільтрування. Вода скаламучує пісок і інтенсивно відмиває його від забруднень, що осіли в ході фільтрування забруднень. Промивний розчин відводиться з апарату через жолоб.

Основними недоліками повільних фільтрів є висока вартість, великі габарити апаратурного обладнання, низька пропускна здатність (продуктивність), трудомісткість операції очищення завантаження, що сприяло обмеженню їх застосування у промислових масштабах. Внаслідок простоти експлуатації і високої санітарної надійності вони застосовуються на очисних станціях невеликої продуктивності.

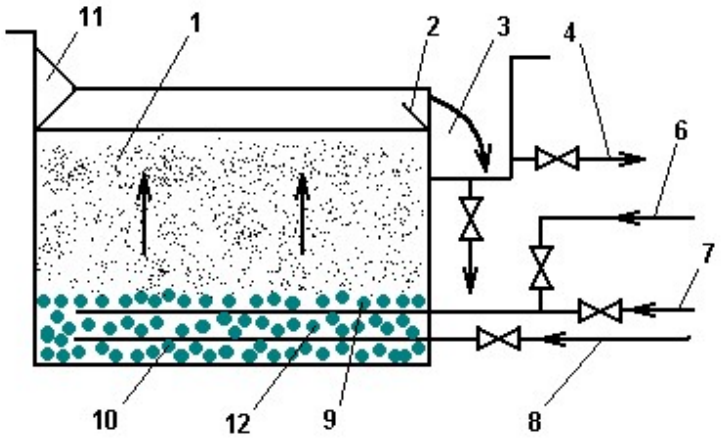
В *швидких фільтрах*, на відміну від повільних, фільтрувальним середовищем є власне пісок, а не поверхнева плівка з відкладених частинок. Вода подається у фільтр після коагуляції та відстоювання, коли найбільш великі частинки вже видалені. Фільтрування відбувається в товщі шару крупнозернистого завантаження, де частинки забруднень утримуються на зернах фільтруючого матеріалу адгезійними силами різного типу. За цим механізмом фільтрувальний матеріал затримує частинки, менші за розміром, ніж діаметр пір (на відміну від повільних фільтрів). Глибина проникнення забруднення в товщу фільтруючого шару тим більше, чим більше швидкість фільтрування, крупніше зерна фільтруючого шару і чим менше розміри частинок суспензії. які повинні бути затримані фільтром. Продуктивність їх в десятки разів зростає у порівнянні з повільними фільтрами, але завантаження забруднюється скоріше і потребує більш частої відмивки.

Для швидких фільтрів використовують відкриті (самоточні) та закриті (напірні) резервуари з низхідним чи висхідним потоком. Швидкість фільтрування в швидких одношарових відкритих фільтрах становить 6 – 8

м/год, а в напірних може досягати 12 м/год. Висота шару води над поверхнею завантаження при фільтрації повинна становити не менше 1,5-2 м.

Промивання завантаження проводиться зворотним струмом води, яка подається в дренаж з певним тиском і швидкостями. У деяких конструкціях фільтрів при промиванні використовується ще стиснене повітря або механічні граблі для перемішування піску та його розпушення.

Багатошарові фільтри працюють більш ефективно, ніж одношарові, характеризуються великою гряземісткістю і вдвічі вищою продуктивністю у порівнянні з традиційними швидкими фільтрами.



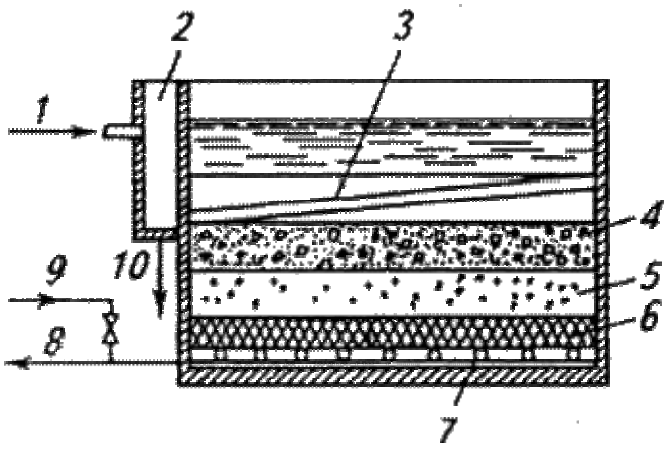
1 – завантаження; 2 – жолоб; 3 – карман; 4 – відведення фільтрованої води; 5 – відведення промивної води; 6 – подача повітря на промивку; 7 – подача води, що очищується; 8 – подача повітря; 9 , 10 – розподільні вузли; 11 – направляючий потоку; 12 – підтримуючий шар гравію

Рис.4.53. Схема фільтра з висхідним потоком води та водо – повітряною промивкою фільтра

Швидкі фільтри з двошаровим завантаженням (рис. 4.54) конструктивно нічим не відрізняються від звичайних швидких фільтрів. Однак фільтрувальний шар у них виконується з двох різних за питомою вагою матеріалів: дробленого антрациту і піску, дробленого керамзиту і піску, поліметилметакрилату і

керамзиту. Наприклад, верхній шар завантаження виконується з дробленого антрациту з розміром зерен 0,8 - 1,8 мм, а нижній - з зерен піску розміром 0,5 - 1,2 мм. Висоту шарів приймають однаковою в межах 400 - 500 мм. Незважаючи на те, що зерна антрациту більші, ніж зерна піску, змішування шарів при промиванні не відбувається завдяки різниці їх щільності.

В процесі фільтрування вода проходить спочатку через грубозернисті шари, де затримується великі частинки забруднень, а потім через пісок, на долю якого припадає затримання дрібних частинок. Таким чином, працює весь об'єм завантаження і термін його експлуатації до промивки зростає.

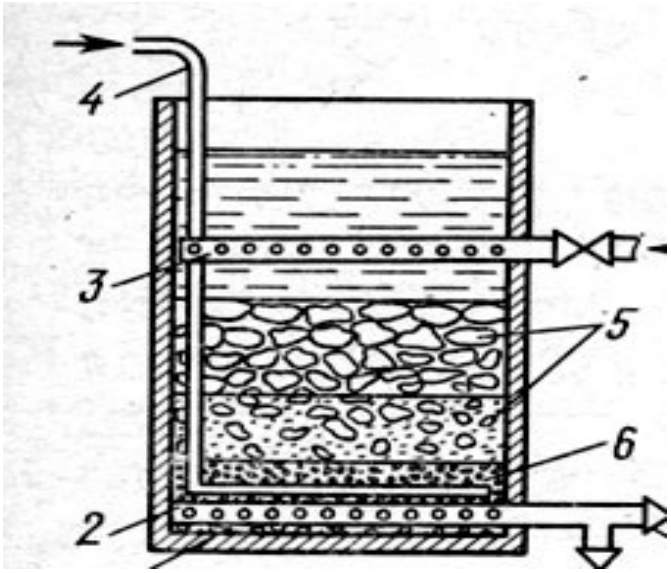


1 – подача стічної води; 2 – карман; 3 – жолоб; 4 – шар антрациту; 5 – шар піску; 6 – гравій; 7 - дренаж; 8 – відведення фільтрату; 9 – подача промивної води; 10 – відведення промивної води

Рис. 4.54. Схема самоточного двохшарового фільтра

Різновидом швидких фільтрів можна вважати **каркасно-засипні фільтри** (рис. 4.55). Завантаження каркасно-засипного фільтру являє собою шар гравію заввишки 2 м з розміром зерен 3 - 40 мм (каркас) і шар кварцового піску (засипка) висотою I м з розміром зерен 0,8 - 2,0 мм, розподіленими в міжпоровому просторі нижнього шару гравію. Крупність зерен засипки і каркаса, а також їх об'єм підбирають таким чином, щоб зерна засипки могли

вільно проникати в канали, що утворюються в каркасі фільтра, і опускатися під дією вільного падіння в нижні шари каркаса з тим, щоб верхні шари були вільні від засипки. Оброблювана вода фільтрується зверху вниз зі швидкістю 8-20 м/год, проходить через шар каркаса без насипного піску, де очищується від частини суспензії, а потім надходить в нижні шари, де фільтрується через дрібнозернистий фільтруючий матеріал - шар засипки.



1 – підтримуючий шар гравію; 2 - перфороване дно; 3 - колектор підведення забрудненої води; 4 - труба подачи стисненого повітря; 5 - гравій; 6 - пісок; 7 - труба подачі промивної води; 8 – відведення фільтрату

Рис. 4.55. Схема каркасно – насипного фільтра

Контактні освітлювачі (рис. 4.56) – це апарати комбінованого типу, в яких поєднуються процеси коагуляції, відстоювання і фільтрування. Це дозволяє значно зменшити об'єм очисних споруд.

Дія контактних освітлювачів базується на принципі контактної коагуляції, яка відбувається при пропусканні води (з введенням в неї коагулянту) через зернисту масу знизу вверх. Зернисте завантаження підбирають так, що його

пористість зменшується у напрямку руху води. Відведення фільтрату відбувається з верхнього шару води, який знаходиться над завантаженням.

Коагулянт вводять в оброблювану воду безпосередньо перед її фільтруванням. За короткий час утворюються лише дрібні пластівці суспензій. Подальший процес коагуляції відбувається на зернах завантаження, до яких прилипають раніше утворені дрібні пластівці. Процес контактної коагуляції відбувається швидше, ніж звичайна коагуляція в об'ємі, і вимагає меншої кількості коагулянту.

1 – шар піску; ***2*** – шар води над завантажувальною камерою; ***3*** – жолоб для уловлення піску; ***4*** – кишеня; ***5*** – скидання води для промивання; ***6*** – розподільна система для подачі води; ***7*** – розподільча система для подачі повітря

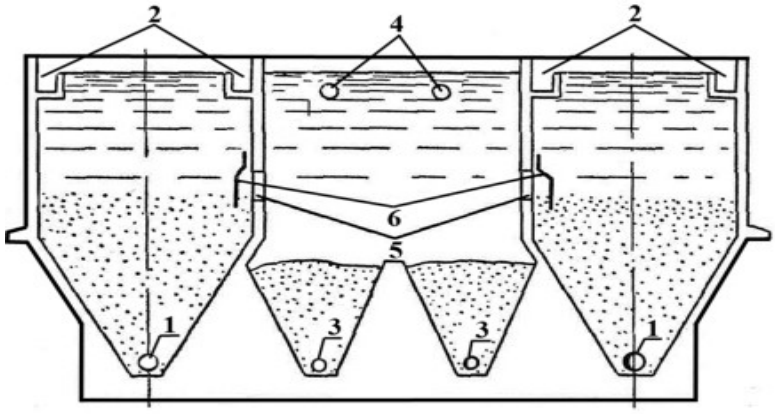
Рис. 4.56. Контактний освітлювач.

Контактні освітлювачі промивають подачею води або водоповітряної суміші знизу через розподільну систему (як і в звичайних швидких фільтрах). Промивна вода, виходячи з шару загрузки у вертикальному напрямі, змінює напрям на горизонтальний і стікає в кишеню, виносячи із собою забруднення.

Фільтри з висхідним потоком мають вищу гряземісткість, ніж фільтри з низхідним. Але недоліками таких фільтруючих конструкцій є швидке замулювання дренажної системи, корозія та обростання карбонатами вхідних труб. Це сприяло обмеженню застосування фільтрів з висхідною подачею на очистку стічної води.

Для більш високого ступеню очищення води використовують ***освітлювачі коридорного типу*** (рис.4.57), в яких стічна вода подається в нижню призматичну частину апарату. Швидкість руху води в робочій частині обирається такою, щоб пластівці осаду знаходилися в завислому стані. Вода фільтруються крізь завислий шар осаду. Такі освітлювачі можуть успішно працювати тільки за умови попередньої обробки води з домішками коагулянтом або флокулянтом.

Вода подається знизу у фільтрувальні камери освітлювача, а освітлена вода відводиться жолобами в збірний лоток. Камера для збирання і ущільнення осаду розташована посередині між двома освітлювачами. По мірі накопичення осад із завислого шару надходить до камери - ущільнювача осаду крізь спеціальні вікна, які прикриті козирками, що запобігають надходженню у вікна освітленої води. Для примусового видалення осаду через вікна здійснюється відбір води із ущільнювача осаду по трубах в збірний жолоб. Ущільнений осад вивантажують по перфорованих трубах на подальшу утилізацію.



1 – труби для подачі води на освітлення; 2 – жолоби для відведення освітленої води; 3 – перфоровані труби для вивантаження ущільненого осаду; 4 – труби для відсмоктування рідини; 5 – вікна, по яких осад із завислого шару надходить до ущільнювача осаду; 6 – запірні козирки

Рис. 4.57. Прямокутний освітлювач коридорного типу:

Для підвищення гряземіскості та продуктивності розроблено двохпоточні фільтри. Принцип роботи цих фільтрів полягає в тому, що основна маса води (70 -. 80 %) фільтрується через завантаження знизу вгору, а менша частина води - через верхній шар фільтруючого завантаження. У результаті основна маса забруднень затримується в нижніх шарах фільтруючого завантаження, що має максимальну грязеемкость.

У площині зустрічі двох потоків профільтрованої води на глибині 0,5 - 0,6 м для її відбору розміщено трубчасте дренажний пристрій, яке рекомендується влаштовувати з щілинних поліетиленових або вініліластових труб з шириною щілин не більше 0,5 мм. Відстань між дренажними трубами приймають: при діаметрі 150 мм - 0,6 м, а при діаметрі 100 мм - 0,5 - 0,55 м. Дренажні труби необхідно кріпити хомутами до опор, що розташовуються на відстані 1,5 - 2,0 м один від одного.

Напірні фільтри завантажуються зернистими матеріалами, аналогічними застосовуваним в відкритих фільтрах. Як правило, це пісок, гідроантрацит тощо. Фільтри працюють з висхідним або низхідним потоком. Конструктивно напірні фільтри являють собою вертикальні або горизонтальні циліндричні або прямокутні резервуари, куди насосом подається вода під тиском до 0,6 МПа.

Крупні частинки затримуються в порах між гранулами завантаження, а дрібні прилипають до поверхні гранул та до крупних частинок забруднень. Поступове заростання пір зменшує їх діаметр та підвищує глибину очистки.

Напірні освітлюючі фільтри класифікуються наступним чином:

– за розташуванням корпусу: вертикальні та горизонтальні;

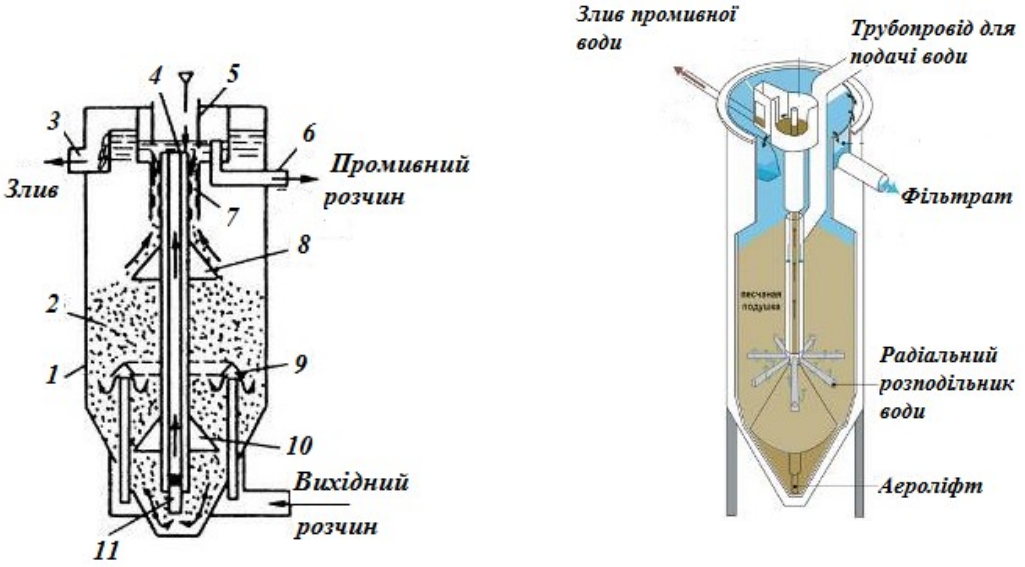
– за кількістю камер фільтрування: одно-, двох- та трьохкамерні;

– за кількістю шарів фільтруючого матеріалу: одно- и двошарові;

–за напрямком руху води зверху вниз (однопоточні) і з одночасним рухом зверху вниз і знизу вгору (двопоточні).

Рис. 4.58. Механічний засипний напірний фільтр періодичної дії

Фільтри безперервної дії працюють за принципом одночасного проведення процесів очищення води і регенерації завантаження. Для цього здійснюється переміщення завантаження між вузлами фільтрування та регенерації. Так, у фільтрах з рухомим піщаним завантаженням забруднену воду подають звичайно в нижню частину апарата через розподілюючий пристрій, фільтрують крізь шар піску та відводять зверху (рис.4.59). Нижній шар завантаження з найбільшим вмістом забруднень відкачується ерліфтом у верхню частину, де знаходиться відмивальний пристрій. Рухаючись в колонці ерліфту частинки піску частинки піску вдаряються одна об одну і об стінки труби, що призводить до відшарування від них забруднень. Далі пісок відмивається очищеною водою у відмивальному пристрою та скидається на верхній шар завантаження. Отже здійснюється одночасне фільтрування води і відмивання піску. Рух піску і очищеної води відбувається протитоком, що забезпечує високу якість очищення води при великій ємності завантаження і дозволяє значно зменшити габаритні розміри установок очистки води від механічних домішок.



1 – корпус; 2 – фільтруюче завантаження; 3 – жолоб; 4, 7 – вузли регенерації; 5 – кільцевий відстійник; 6 – зливний патрубок; 8, 10 – конус – розподільник; 9 – розподільник розчину; 11 – аероліфт

Рис.4.59. Механічний фільтр очистки води безперервної дії

Таким чином, існує велика кількість різноманітного технологічного обладнання для механічної очистки стічних вод гальванічного виробництва. Вибір способів та апаратури для очищеної води обумовлюється якісним та кількісним складом механічних забруднень, вимогами до якості очищеної води, продуктивністю технології очистки та економічними показниками.

Питання для самоконтролю

1. Проаналізуйте класифікацію стічних вод гальванічного виробництва за складом та концентрацією забруднень.
2. Класифікуйте методи очистки стічних вод, засновані на фізико-хімічній природі і характері сил дії на домішки.

3. Охарактеризуйте методи очистки стічних вод за механізмом процесів.
4. Поясніть роботу стандартної схеми механічної очистки стічних вод.
5. Навести порівняльну характеристику конструкцій піскоуловлювачів для механічної очистки стічних вод.
6. Пояснити принцип роботи усереднювачів при механічній очистці стічних вод гальванічного виробництва.
7. Дати порівняльну оцінку конструкціям відстійників: переваги та недоліки кожного з типів.
8. Принцип роботи гідроциклону та турбоциклону?
9. Навести класифікацію фільтрів для механічної очистки стічних вод.
10. Особливості використання поверхневих фільтрів періодичної дії?
11. Фільтрпреси: класифікація, сфери використання, переваги та недоліки?
12. Поверхневі фільтри безперервної дії: класифікація, принцип дії і апаратурне устаткування?
13. Принцип роботи вакуум – фільтрів?
14. Класифікуйте об’ємні зернисті фільтри за принципом дії?
15. Механізм очистки стічних вод в контактних освітлювачах?

РОЗДІЛ 5

Сорбційний метод очистки стічних вод та електролітів

5.1 Загальна характеристика сорбційних процесів

Сорбція – це самовільний гетерогенний процес поглинання речовини з навколишнього середовища іншою твердою або рідкою речовиною.Тверде тіло або рідина, що є поглиначем в гетерогенній системі, називається ***сорбентом***, а речовина, яка поглинається сорбентом – ***сорбатом***. Розрізняють два основні типи сорбції: ***адсорбцію***, тобто поглинання речовини поверхневим шаром сорбенту, та ***абсорбцію*** – поглинання речовини всією масою (об'ємом) сорбенту. Явище адсорбції парів легколетких речовин у капілярах адсорбенту, яке супроводжується їх переходом у рідкий стан, зветься ***капілярною конденсацією***. Якщо твердий метал або розплав захоплює газ чи інші речовини, то такий частковий випадок абсорбції називають ***оклюзією***. Частковим випадком сорбції можна також вважати рідинну екстракцію, тобто перехід забруднювача з водної фази в рідку органічну, яка забезпечує з речовиною міцніший зв'язок, ніж вода. Іонний обмін теж являє собою частковий випадок сорбції, в якому іони сорбенту обмінюються на іони розчину того ж знаку.

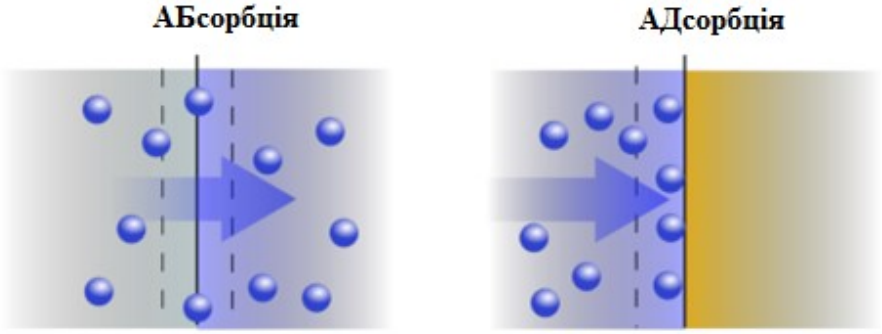


Рис. 5.1. Схеми аб- та адсорбції.

В процесах очистки стічних вод та електролітів гальванічних виробництв часто застосовують процеси адсорбції шляхом пропускання води через шар

подрібненого твердого адсорбенту. По суті, адсорбція забруднювача являє собою концентрування його на поверхні розділу адсорбент – рідина.

В загальному випадку вірогідність процесу адсорбції можливо формально характеризувати енергією адсорбції $E_{ра}$, яка у водному розчині визначається різницею:

$$E_{ра} = E_{ра}^{0} - E_{ва} - E_{вр}, \qquad (5.1)$$

де $E_{ра}^{0}$– енергія взаємодії молекул адсорбату та адсорбенту у відсутності молекул води та інших компонентів розчину; $E_{ва}$– енергія взаємодії молекул води та адсорбенту; $E_{вр}$– енергія взаємодії молекул води та речовини, що адсорбується. Якщо $E_{ра} > 0$, то речовина адсорбується на межі поділу двох фаз і її концентрація на поверхні адсорбенту стає більшою за концентрацію в об'ємі розчину.

Негативний знак величини $E_{ва}$ свідчить про конкуренцію між адсорбцією молекул води і домішки, яка підлягає вилученню. Тому для системи розчинник (вода) – речовина необхідно обирати сорбент певної хімічної природи, який має схильність до зв'язку саме з даною речовиною порівняно із зв'язком з молекулами води. Це призведе до зростання різниці $E_{ра}^{0} - E_{ва}$.

Негативний знак величини $E_{вр}$ означає, що міцний зв'язок речовини з молекулами води перешкоджає адсорбції; чим менше гідратація молекул речовини, тим краще умови для її адсорбції.

Явище адсорбції пов'язано з тим, що сили міжмолекулярної взаємодії на межі розділу фаз нескомпенсовані і поверхневий шар має надлишок енергії – вільної поверхневої енергії. Адсорбція, яка являє собою самовільний перерозподіл компонентів між об'ємом фази і її поверхневим шаром, призводить до зменшення вільної поверхневої енергії. Тобто адсорбція є енергетично вигідним процесом.

Адсорбція – процес екзотермічний, супроводжується виділенням тепла. Теплота адсорбції залежить від характеру сорбційної взаємодії адсорбату і

адсорбенту. Можна розрізнити два крайніх випадки адсорбції: фізичну та хімічну.

Фізична адсорбція обумовлена електростатичними силами, силами міжмолекулярної взаємодії Ван – дер – Ваальса. Цей тип адсорбції характеризується оборотністю, порівняно низькою теплотою адсорбції (порядку 10 – 30 кДж/моль), зменшенням адсорбції при підвищенні температури. Фізична адсорбція відбувається з великою швидкістю, є мало специфічною і не супроводжується перебігом хімічних перетворень. Адсорбовані молекули можуть утворювати не тільки мономолекулярний шар, а й багатошарову плівку на поверхні адсорбенту, а також мігрувати по поверхні. Фізична адсорбція має невелику післядію, оскільки зв’язок між молекулами адсорбенту та адсорбату є невеликим. (Типові енергії зв’язку становлять приблизно 0,01 – 0,1еВ.) Тому зміна середовища призводить до швидкої десорбції речовини.

Хімічна адсорбція характеризується утворенням хімічного зв’язку між молекулами речовини і адсорбенту. Вона є відносно необоротною, специфічною, має суттєву післядію. Теплота хімічної адсорбції становить величину порядку 80 – 400 кДж/моль; підвищення температури сприяє хемосорбції. На відміну від фізичної, хемосорбція є локалізованою, тобто молекули адсорбату не можуть переміщатися по поверхні адсорбенту. Енергія зв’язку між адсорбатом та адсорбентом при хемосорбції становить 1–10 еВ.

Слід зауважити неможливість різкого розмежування між явищами фізичної та хімічної адсорбції, тобто можлива адсорбція, що характеризується проміжними властивостями між цими явищами. Проміжним випадком, наприклад, є адсорбція, обумовлена утворенням водневого зв'язку. Водневий зв'язок, на відміну від сил Ван – дер – Ваальса, є специфічним, тобто локальним, хоча хімічна реакція не відбувається. Інколи фізична адсорбція переходить в хімічну, якщо температура зростає достатньо, щоб забезпечити необхідну

енергію активації процесу хемосорбції. У багатьох випадках фізична і хімічна адсорбція протікають одночасно, але одна з них є переважаючою.

За проміжний випадок між фізичною та хімічною можна вважати активовану адсорбцію. Активована адсорбція обумовлена взаємодією адсорбенту і молекул поглиненої речовини з утворенням мономолекулярного шару поверхневих сполук особливого роду, які не є хімічними сполуками. Вона протікає не на всій поверхні адсорбенту, а на певних її ділянках, так званих активних центрах. Молекули адсорбату залишаються в решітці молекул адсорбенту, хоча не завжди вкривають всю його поверхню. Утворення таких сполук потребує певної енергії активації, тому адсорбція і зветься активованою. В деякій літературі її ототожнюють з хемосорбцією через такі характеристики як специфічність, необоротність, висока теплота адсорбції (хоча і менша, ніж при хемосорбції). Активовану адсорбцію називають також частковим випадком хемосорбції, яка потребує високої енергії активації. В той же час хемосорбція інколи перебігає з малою або близькою до нульової енергією активації.

5.2 Очищення стічних вод адсорбційним методом

В галузі гальванотехніки адсорбцію найчастіше використовують для видалення з води або розчинів органічних речовин. Адсорбція може бути самостійним процесом очистки від органічних забруднень стічних вод та електролітів для нанесення покриттів, процесом попередньої очистки або останньою стадією доочистки води.

З іншого боку, адсорбцію можна застосовувати для видалення неорганічних катіонів та аніонів і, навіть, колоїдних речовин. Використання комбінації кількох адсорбентів різного типу дозволяє здійснювати комплексну очистку розчинів.

Найбільш ефективною адсорбційна очистка є для розчинів з малою концентрацією домішок. Тому нерідко адсорбційний блок розміщують на заключній стадії реагентної або іншої очистки після відстоювання, фільтрації, коли основна маса забруднювачів вже вилучена.

Процеси адсорбції можуть супроводжуватися комплексоутворенням, окисно – відновними реакціями, іонним обміном.

Для адсорбції органічних речовин застосовують вуглецеві пористі матеріали – активоване вугілля; подрібнені мінеральні та органічні матеріали: зола, кокс, паливні шлаки, керамзит; сорбенти на основі целюлози; синтетичні полімери на основі віскози, пінополіуретану, синтетичних волокон, гуми тощо. Використовують також відходи виробництва, такі як лушпиння гречки, рису, цибулі, дерев'яна тирса.

Для видалення неорганічних іонів використовують полярні гідрофільні матеріали – іоніти, глини, силікагелі, алюмогель, алюмосилікати, цеоліти, оксиди, гідроксиди, фероціаніди металів. Полярні гідрофільні речовини мало придатні до адсорбції органіки, оскільки енергія їх взаємодії з молекулами води більше, ніж з молекулами органічної речовини.

Активоване вугілля

Силікагель

Цеоліт

Рис.5.2. Сорбенти фірми Хімексперес, м. Люберці

Органічні сорбенти, наприклад, танінові, також використовують для очистки води від важких металів.

Найбільш універсальний адсорбент – активоване вугілля. Термін «активоване» означає, що матеріали органічного походження (деревина, кам'яне вугілля, бітумне вугілля) обвуглюють, потім піддають активації. Найпростіший спосіб активації – обробка перегрітою водяною парою, що призводить до розкриття пір у вуглецевому матеріалі і збільшенню його робочої поверхні. Питома поверхня пор активованого вугілля може досягати 1800 – 2200 м² на 1 г вугілля. За допомогою цього сорбенту можна виділити з розчинів не тільки органічні домішки, а й деякі неорганічні розчинені речовини, зокрема іони важких металів.

Розробляється велика кількість різноманітних сорбентів як спеціальним синтезом, так і модифікацією природних речовин або відходів.

Сорбційні процеси здійснюють або зануренням адсорбенту у розчин (статична сорбція), або, частіше, пропусканням розчину крізь шар адсорбенту в спеціальних адсорберах (динамічна сорбція рис.5.3). Перший спосіб використовують, наприклад, при регенерації електролітів травлення та нанесення покриттів, забруднених продуктами розкладу органічних добавок або іншими органічними речовинами. В електроліт засипають активоване вугілля, а після сорбції електроліт фільтрують. Забруднений сорбент регенерують для повторного використання. Другий тип сорбції використовують частіше при очищенні стічних вод, при безперервному очищенні технологічних розчинів для подовження терміну їх експлуатації.

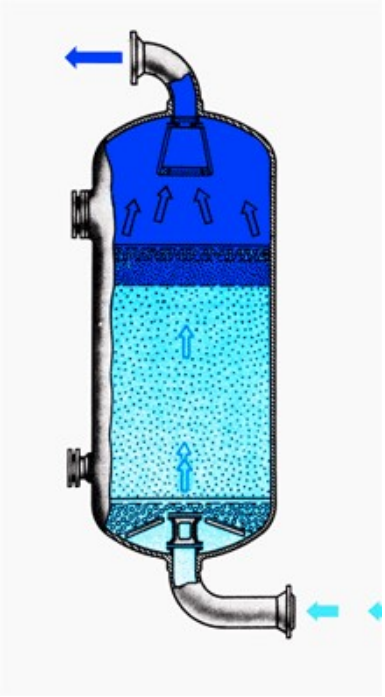
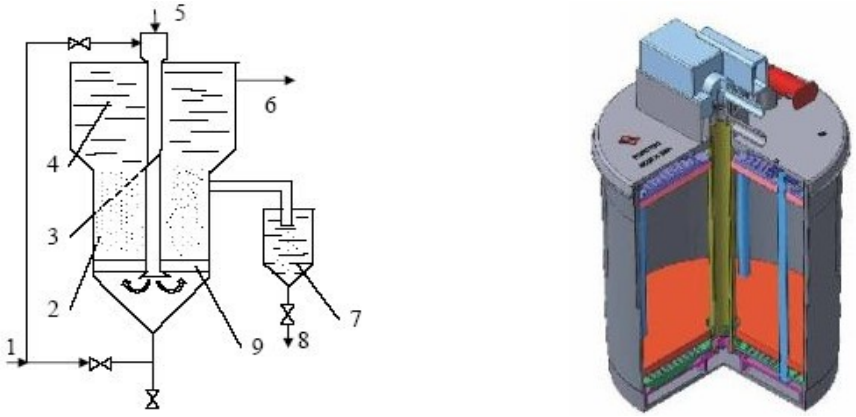


Рис.5.3. Сорбційна колона
з висхідним потоком стічної води

Адсорбери виготовляють у вигляді засипних колон або у вигляді змінних фільтрів. Типи фільтраційних апаратів аналогічні засипним механічним фільтрам з тією різницею, що засипний шар утримує домішки за рахунок сорбційної взаємодії молекул сорбенту та забруднювача. Шар адсорбенту може бути нерухомим щільним або розпушеним, а також рухомим. Рух адсорбенту забезпечують механічним перемішуванням, стисненим повітрям, рухом води.

Схематичне зображення адсорбера з псевдозрідженим шаром наведено на рис. 5.4.



1 - подача води; 2 – циліндрична колона; 3 – центральна труба дифузора; 4 – очищена вода; 5 – подача сорбенту; 6 – вихід очищеної води; 7 – згущувач сорбенту; 8 – випуск відпрацьованого сорбенту; 9 – розподільна решітка.

Рис.5.4. Одноступеневий адсорбер з псевдозрідженим шаром

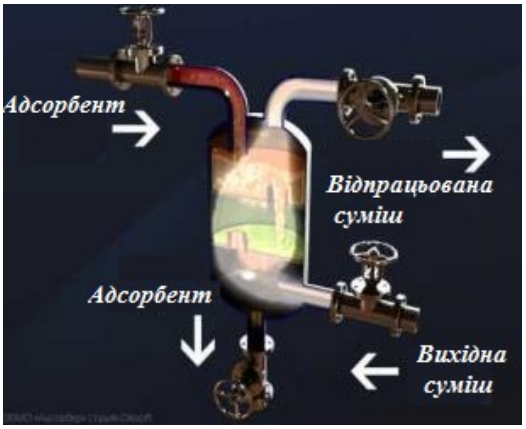


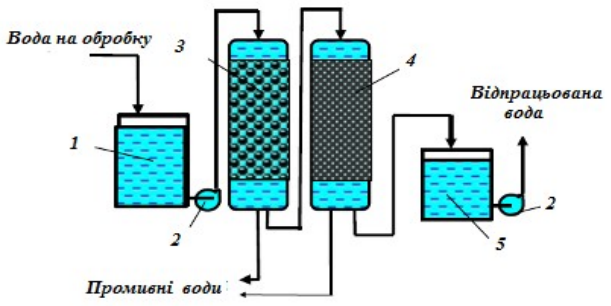
Рис. 5.5. Багатоступеневий адсорбер з псевдозрідженим шаром

Стічна вода поступає в нижню частину апарата, а сорбент – в верхню через центральну трубу, де він утворює з водою суспензію. Новоутворена суспензія надходить через дифузор під решітку, продавлюється через її отвори і затримується псевдозрідженим шаром сорбенту, який знаходиться в колоні. Оброблена стічна вода відводиться в кільцевий жолоб верхньої частини колони.

Адсорбери роблять одно– або багатошаровими, відкритими безнапірними або закритими напірними, що працюють під тиском. За напрямком потоку рідини розрізнять апарати з висхідним або низхідним (спадним) потоком, а за схемою їх з'єднання– послідовні або паралельні.

Рис. 5.6. Послідовне з'єднання адсорберів для комплексного очищення стічних вод

Перед адсорберами ставлять механічний фільтр для видалення дисперсних речовин, щоб уникнути засміченнясорбційного завантаження і сповільнення процесу адсорбції (рис.5.6).



1 – накопичувач стоків; 2 – насоси; 3 – механічний фільтр; 4 – адсорбер; 5 – збірник очищеної води

Рис.5.7. Принципова схема сорбційної очистки стічних вод.

Швидкість адсорбції зазвичай обмежується процесами масопереносу або зовнішнім масопереносом забруднювача з об’єму розчину до поверхні зерна сорбенту, або дифузією по системах пор всередині зерна. При перемішуванні сорбенту та збільшенні концентрації забруднювача зовнішній масоперенос прискорюється і сповільненість стадії внутрішньої дифузії стає більш вірогідною.

По мірі заповнення адсорбенту речовиною, що вилучається з розчину, швидкість адсорбції та адсорбційна здатність зменшується. Тоді адсорбент потребує регенерації.

5.3 Властивості адсорбентів.

Найважливішими характеристиками адсорбентів слід вважати їх адсорбційну ємність, селективність, величину зерна, питому поверхню і об’єм пір.

Основною характеристикою є ***адсорбційна ємність*** – максимальна кількість речовини, яка адсорбується одиницею маси або об’єму адсорбенту.Адсорбційна ємність залежить від природи речовини тасорбенту, площі поверхні його пір, розмірів пір, температури системи, а також концентрації речовини в розчині, кислотності середовища.При певних умовах встановлюється рівновага між концентрацією домішки в розчині і в сорбенті – масою домішок, адсорбованих одиницею площі поверхні сорбенту.

Розрізняють ***статичну і динамічну ємність адсорбенту***. Статична ємність показує кількість речовини, яка адсорбується в умовах рівноваги, а ***динамічна*** **–** кількість речовини, яка адсорбується до початку її «проскакування» у фільтрат

Ступінь вилучення речовини з розчину характеризують коефіцієнтом розподілу, який являє собою відношення концентрації сорбованої речовини в

сорбенті до концентрації її в розчині:

$$K = \frac{C_{pa}}{C_{pp}} \qquad (5.2.)$$

Взагалі поверхня адсорбенту, зануреного в розчин, повністю вкрита молекулами компонентів розчину, у тому числі молекулами води. Сумарна ступінь заповнення поверхні адсорбатом $\theta = \sum\theta_i = 1$. В процесі адсорбції відбувається перерозподіл молекул компонентів розчину у відповідності з енергією їх взаємодії з даним адсорбентом. Для кожного компоненту ступінь заповнення поверхні θ_i є функцією рівноваги між концентраціями в адсорбційному шарі та в розчині і характеризує вибірковість (селективність) адсорбції. Коефіцієнт селективності відображує переважну ступінь сорбції одного іона в порівнянні з іншим і визначається відношенням відповідних коефіцієнтів розподілу.

Важливими характеристиками, сталими для даного адсорбенту, є питомий адсорбційний об'єм та питома адсорбційна поверхня, які залежать від розмірів та наскільки розгалужена система пір. Для використання об'єму пір для адсорбції необхідно, щоб молекули адсорбату могли проходити крізь пори. Більшість адсорбентів має «ажурну» структуру, що складається з пір різного розміру. Пори бувають мікророзмірів (радіус $r \leq 1{,}5$нм), макророзмірів ($r > 100$нм). Між ними – мезопори, що мають перехідні розміри (рис.5.8).

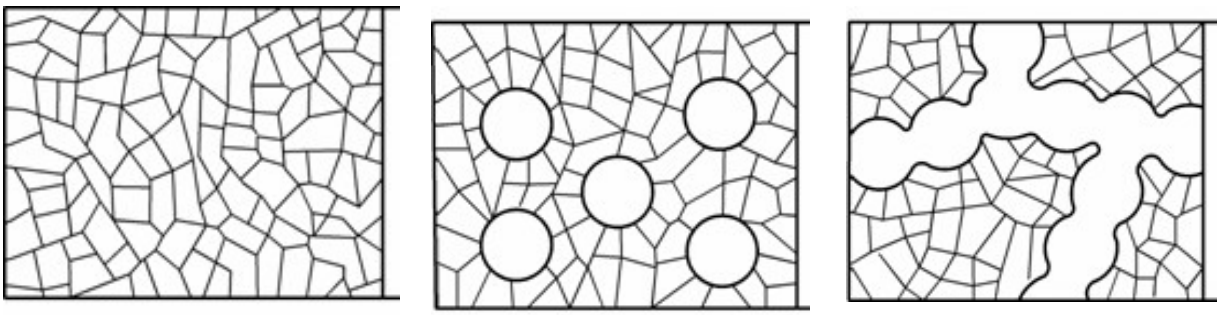
Рис 5.8. Ажурна структура сорбенту

Якщо r≤ 0,7нм, то це – субмікропори. Якщо радіус пір менше за радіус молекули, то такі пори не беруть участь в процесі адсорбції складних органічних високомолекулярних речовин. Для іонів – саме об'єм мікропор та субмікропор – головна частина адсорбційного об'єму.

Сумарний об'єм мікропор промислових адсорбентів зазвичай не перевищує 0,5 $см^3/г$. Поняття «питома поверхня» для таких матеріалів не має геометричного сенсу, адсорбція зводиться до заповнення простору мікропор адсорбованими молекулами.

Для мезопористих матеріалів поняття про поверхню розділу фаз, тобто про поверхню пор адсорбенту, набуває фізичного змісту. Питома поверхня адсорбції становить 10–400 $м^2/г$. Для мезопор дія адсорбційних сил проявляється не в усьому їх об'ємі, а практично тільки на невеликій відстані від стінок. Мезопори є основними транспортними каналами, по яких відбувається підведення речовини до мікропор.

Макропори в адсорбенті мають невелику питому поверхню - від 0,5 до 2 $м^2/г$, внаслідок чого адсорбцією на поверхні таких пор можна практично знехтувати у порівнянні з адсорбцією в мезо- та мікропорах. Макропори грають роль великих транспортних шляхів в зернах адсорбентів.Відповідно до переважаючих розмірів пор адсорбенти поділяють на три граничних структурних класи: макропористі, мезопористі і мікропористі (рис. 5.9).



1 ***2*** ***3***

Рис.5.9. Схематичне зображення структури мікро- (1), мезо- (2) та макропористих (3) адсорбентів

В залежності від способу утворення пір і будови матеріалу можна розглядати два типи адсорбентів. Перший – «непористі» адсорбенти, утворені суцільними частинками, проміжки між якими і являють собою пори. Залежно від розміру часток структура такого адсорбенту може бути макро- або мікропористою. Другий тип - пористі адсорбенти ─ це структури, що складаються із зерен з внутрішньої пористістю. Для них характерно існування пор і між зернами, і всередині зерен.

Характер і величина поверхні пор адсорбенту є вирішальним фактором, що визначає ефективність процесу адсорбції: за інших рівних умов кількість адсорбованої речовини зростає із збільшенням адсорбційної поверхні. Сильно розвинену поверхню мають також речовини з губчастою та тонко дисперсною структурою. Значне збільшення робочої поверхні адсорбенти досягається їх подрібненням. Розміри зерна можуть коливатися в широких межах: до 2-7 мм в крупнозернистих сорбентах, менше 40 мкм в пилоподібних високодисперсних сорбентах.

Отже, розміри та форма частинок сорбенту і пор в ньому в значній мірі визначає його об'ємну ємність. Велика об'ємна ємність сорбенту по відношенню до речовини, що вилучається із середовища – основна вимога до сорбенту в процесі очищення стічних вод або технологічних розчинів. Крім того, можна сформулювати ще такі вимоги:

- висока селективність (вибірковість) щодо певного компоненту;
- механічна міцність;
- висока пористість насипання для забезпечення невеликого гідродинамічного опору шару сорбенту;
- хімічна стійкість в агресивних середовищах;
- хімічна стійкість речовини, яка вилучається з розчину, в присутності сорбенту;
- відсутність виділення із сорбенту в розчин речовин, які стануть вторинним забрудненням;

- здатність до десорбції адсорбату;
- невисока вартість і доступність матеріалів.

5.4. Регенерація адсорбентів

Швидкість сорбції зазвичай зменшується в часі по мірі поглинання сорбентом речовин, що видаляються з розчину. Після насичення сорбенту виникає проблема його утилізації. Інколи сорбенти з адсорбатом захоронюють, інколи спалюють. Але такий підхід економічно не вигідний та екологічно небезпечний. Більш доцільним є регенерація сорбентів, тобто відновлення їх сорбційних властивостей. Існують дві основні групи процесів регенерації, які базуються або на вилученні адсорбованих речовин у вигляді корисних продуктів, або на руйнуванні адсорбованих сполук. Перший тип регенераційних процесів забезпечує як відновлення адсорбенту, так і отримання вторинної корисної продукції. Другий тип є раціональним, наприклад, якщо адсорбат є екологічно небезпечним відходом, а його деструкція призводить до утворення безпечних продуктів. Так ціаніди, адсорбовані вуглецевим сорбентом, можна окислювати з подальшим розкладом на нетоксичні продукти:

$$CN^- \rightarrow CNO^- \rightarrow CO_2 + NH_3 \qquad (5.2)$$

Деструкцію органічних молекул адсорбату здійснюють, якщо стічні води є багатокомпонентними та містять недорогі органічні речовини, які можна окислити до води та вуглекислого газу або до продуктів, які можна утилізувати. Регенерацію сорбентів здійснюють тепловими, термічними, електротермічними, хімічними, електрохімічними, біологічними методами.

Теплова або низькотемпературна регенерація — це обробка сорбенту парою, повітрям або інертним газом при при температурі 120 – 500 ^{0}C. Метод доцільно використовувати для десорбції легко летючих органічних речовин. Найчастіше використовують перегріту водяну пару при 200 – 400 ^{0}C та тиску 3

– 6 атм. Тиск є необхідним для проникнення пари в тонкі пори сорбенту. Сорбент очищується від сорбату, пару направляють в конденсатори, далі отриманий сорбат вилучають з конденсату і утилізують (або спалюють).

Якщо адсорбовані речовини не летючі та важко десорбуються, застосовують термічну або електротермічну регенерацію при 600 – 900 ^{0}C, за якої сорбат підлягає термодеструкції та спалюванню. Високотемпературну регенерацію поєднують з процесом активації сорбенту. Нагрів здійснюють топочними газами при термічній регенерації або електричним струмом – при електротермічній регенерації. Існують способи нагріву сорбентів електромагнітним полем. При високих температурах частково окислюється і власне сорбент, наприклад, вугілля, загальні втрати якого досягають приблизно 25%. На відміну від інших, термічна регенерація потребує вивантаження сорбенту з адсорбера і обробки в іншому апараті.

Рис. 5.10. Установка для термічної регенерації - реактивації сорбентів. Фірма Pulscen

Хімічна регенерація означає обробку сорбенту газоподібними або рідкими органічними та неорганічними реагентами зазвичай при температурі, не вище 100 ^{0}C. В результаті обробки відбувається десорбція сорбованої речовини і відновлення сорбенту. Хімічній регенерації підлягають як органічні, так і неорганічні сорбенти. Найчастіше для регенерації сорбентів використовують

розчини солей, кислот, лугів, органічні розчинники (чотирьоххлористий вуглець, ацетон, хлороформ, спирти, бензол). Так, для регенерації вуглецевих сорбентів поширення набула обробка їх розчинами гідроксиду, карбонату натрію.Десорбція катіоноактивних ПАР здійснюється розчинами кислот, а аніоноактивних – розчинами лугів.В загальному випадку регенерація проходить за механізмом витискання або екстракції без хімічних реакцій, але інколи сорбат взаємодіє з регенераційним агентом, наприклад, утворює комплекс або іншу сполуку, і в регенеруючий розчин переходять продукти цієї реакції. Розповсюдження набула обробка окисниками сорбентів, в яких накопичені органічні сполуки. Як окисники використовують кисень, гіпохлорит, перманганат та ін.

Біохімічна регенерація сорбентів полягає в окисненні органічних адсорбованих речовин мікроорганізмами. Так, для регенерації активованого вугілля з адсорбованими ПАР відомий спосіб змішування вугілля з активним мулом з подальшою аерацією. Іноді біохімічна регенерація сорбенту може відбуватися в анаеробних умовах з утворенням низькомолекулярних сполук, молекули яких легко десорбуються. Біохімічна регенерація – процес досить тривалий (10 – 20 годин), але значно подовжує термін експлуатації сорбентів.

Відомі також електрохімічні методи регенерації сорбентів, які базуються на анодному окисленні органічних сорбатів або на явищі десорбції речовин при певному потенціалі. Такий спосіб дозволяє виключити утворення токсичних газів, як це відбувається при термічному окисненні органічних сполук.

Для прискорення десорбції адсорбент перемішують механічними способами, пропусканням газів, накладенням акустичних коливань, ультразвуку тощо.

Після регенерації сорбентів їх промивають водою або обробляють водяною парою для активації.

Таким чином, очистка стічної води або розчинів сорбційним методом передбачає декілька етапів: попередня механічна очистка від дисперсій, власне процес сорбції, десорбція з регенерацією сорбенту (можливо, в декілька стадій), промивка сорбенту, сушіння його (не завжди) та активація. Основними перевагами сорбційного методу є можливість видалення з води забруднень різного роду будь – якої концентрації та відсутність вторинних забруднень. Сорбцією досягається великий ступінь очистки аж до ГДК, причому процес характеризується великою продуктивністю. Очищену воду можна повертати у виробництво, оскільки вона не засолюється. Домішки концентруються у регенераційному розчині, якщо регенерація не деструктивна, і можуть бути вилучені як корисний продукт.

Що стосується економічних показників, то основні витрати обумовлюються: а) високою вартістю сорбентів,б) витратами на процеси їх регенерації. В ряді випадків як сорбенти використовують природні речовини або відходи виробництва, які модифікують певними способами для підвищення їх сорбційних властивостей. Вартість нових виготовлених сорбентів інколи менша за вартість регенерації внаслідок великих витрат реагентів, енергії, води. Необхідність попередньої механічної очистки можна також вважати недоліком сорбційного методу, якщо порівнювати його з реагентним методом, флотацією, електрокоагуляцією.

Питання для самоконтролю

1. Навести загальну класифікацію сорбційних процесів?
2. Пояснити сутність сорбційних методів очистки стічних вод.
3. Перелічити основні характеристики сорбційних матеріалів.
4. Охарактеризувати типи адсорберів, що використовуються для адсорбційної очистки стічних вод.

5. Навести етапи очистки стічних вод гальванічного виробництва сорбційним методом.
6. Обґрунтувати операції технологічної схеми сорбційної очистки хромовмісних стічних вод.
7. Пояснити сутність методу рідинної екстракції домішок із стічних вод.
8. Обґрунтуйте операції технологічної схеми знесолювання стічної води електролізом.
9. Навести основні вимоги, що ставляться до матеріалів - адсорбентів.
10. Описати технологію процесу регенерації адсорбентів.
11. Особливості хімічної регенерації сорбентів і її апаратурне оформлення.
12. В чому заключається принцип біохімічної регенерації сорбентів?

РОЗДІЛ 6

Іонообмінний метод очистки стічних вод

6.1 Основні поняття процесу іонного обміну

Іонний обмін – це різновид сорбційного процесу, в якому відбувається оборотний еквівалентний обмін між іонами розчину та іонами того ж заряду твердого іонообмінного сорбенту – іоніту. Метод придатний для знесолення, опріснення вод, а також для очистки стічних вод від катіонів та аніонів різної природи.

Іоніти (іонообмінні матеріали) являють собою нерозчинні у воді полімерні сполуки, каркас (матриця) яких містить функціональні групи, здатні до іонізації з утворенням фіксованих та обмінних іонів. Макромолекула іоніту складається із гнучких полімерних вуглегідрогенних ланцюгів, скріплених поперечними зв'язками (містками).

Прикладом може служити іоніт, утворений таким способом: реакцією сополімерізації *основи*, наприклад, полістиролу із ***зшивним агентом*,** наприклад, дівінілбензолом утворюється сітчаста ***матриця*.** До неї певним способом вводять ***функціональні (іоногенні) групи***, здатні до іонізації. Це, наприклад, може бути сульфогрупа $-SO_3H$. В результаті іонізації цієї групи утворюються (рис.6.1):

а) **фіксовані (анкерні)** іони, які закріплені на матриці (каркасі) і не здатні переходити з фази іоніту у зовнішній розчин. В даному прикладі це – SO_3^-;

б) **протиіони** (обмінні іони), кількість яких еквівалентна кількості фіксованих іонів, а заряд – протилежний. В даному прикладі це іони H^+. Саме ці рухомі іони здатні переходити у зовнішній розчин в обмін на еквівалентну кількість інших іонів того ж знаку, які надходять з розчину, наприклад,Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ca^{2+}, Na^+, Ag^+ тощо.

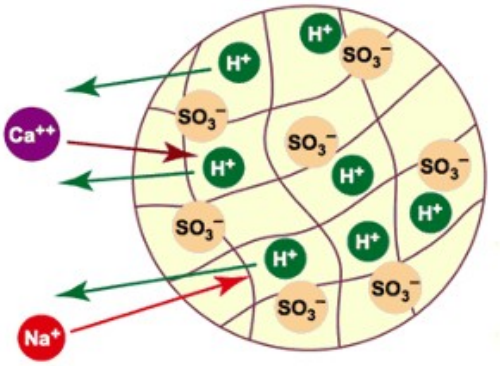


Рис.6.1. Схематичне зображення катіонного обміну

Виходячи з того, що обмін іонами відбувається в еквівалентниому співвідношенні, і, як правило, є оборотним, загальний вид реакції обміну в разі однозарядного протиіону виглядає так:

$$A + zRF\text{-}\overline{B} \leftrightarrow (RF)_z\text{-}\overline{A} + zB\,, \qquad (6.1)$$

де А, В – іони в розчині; $\overline{A}, \overline{B}$ – рухомі іони в іоніті; R – полімерна матриця; F – фіксований іон, z – заряд іона-домішки в очищуваному розчині.

Так, для фіксованої функціональної групи SO_3H і катіона – забруднювача Me^{z+} обмінну реакцію заміщення можна записати так:

$$Me^{z+} + zR\,SO_3\text{-}H \leftrightarrow (RSO_3)_z\text{-}Me + zH^+\,. \qquad (6.2)$$

Умова електронейтральності іоніту передбачає, що сумарний заряд фіксованих іонів дорівнює сумарному заряду протиіонів:

$$\sum_{i=1}^{n} z_i \overline{C_i} = \sum_{j=1}^{m} z_j \overline{C_j} \qquad (6.3)$$

де $\overline{C_i}$, $\overline{C_j}$ – концентрація фіксованих та протиіонів в іоніті, z_i, z_j – їх заряди.

Умова (6.2) означає, що іоніт здатен поглинати тільки обмежену кількість іонів з розчину, еквівалентну кількості наявних фіксованих іонів, яка визначається природою іоніту.

Рівняння (6.2) з достатньою точністю є справедливим в розведених розчинах. В концентрованих електролітах спостерігається додаткова сорбція іонів. Частинки електроліту (молекули, іони) прагнуть вирівняти свою концентрацію і дифундують з розчину до іоніту під дією значного градієнту концентрації. Тому з концентрованого розчину в іоніт проникають і не обмінні іони, а іони того ж знаку заряду, що й фіксовані іони. Їх називають **коіони.** Тоді для виконання умови електронейтральності в іоніт потрапляє ще певна кількість протиіонів, тобто виникає надеквівалентна сорбція (рис.6.2).

Рис.6.2. Схема надеквивалентної сорбції в катіоніті

Умова електронейтральності іоніту у випадку надеквивалентної сорбції виглядає так:

$$\sum_{i=1}^{n} z_i \overline{C_i} = \sum_{j=1}^{m} z_j \overline{C_j} + \sum_{k=1}^{k} z_k \overline{C_k} \qquad (6.4)$$

протиіони фіксовані іони коіони

Кількість іонів, яку поглинає іоніт є його найважливішою характеристикою, яка називається **обмінною ємністю (ОЄ)**. ОЄ визначається числом еквівалентів іонів, що поглинаються одиницею маси або об'єму іоніту. Вона виражається в г – екв/м^3, мг – екв/дм3, мг – екв/г, г – екв/кг, причому маса може відноситися до сухого або, рідше, до набряклого іоніту.

Розрізняють ***повну (ПОЄ), статичну (СОЄ) і динамічну (ДОЄ) обмінні ємності.***

Повна ємність іоніту – питома кількість грам – еквівалентів іонів, яку може поглинути іоніт до повного насичення. Вона визначається кількістю іоногенних груп на одиницю маси або об'єму іоніту, потенціально здатних до обміну іонами. Величина ПОЄ являє собою загальну характеристику іоніту, не залежить від природи та концентрації іону, що підлягає вилученню з розчину. Вона є постійною величиною, яка вказується в паспорті даного іоніту, і має відносну практичну цінність, оскільки зазвичай не реалізується в дійсних процесах ІО. ПОЄ може зменшуватися через дію термічних, хімічних або радіаційних факторів. В умовах експлуатації іоніту величина СОЄ зазвичай зменшується в результаті «старіння» матриці іоніту, «отруєння» при сорбції речовин, які блокують функціональні групи (органічних речовин, іонів великої зарядності, колоїдних часточок).

СОЕ іоніту – питома кількість поглинених іонів в умовах контакту з великим об’ємом розчину протягом тривалого часу до встановлення рівноваги. Величина її менша за СОЄ і залежить від марки іоніту та ступеню його подрібнення, від складу, pH та температури розчину. Методи визначення СОЄ зводяться до насичення іоніту даним іоном, потім витісненням його іншим іоном та аналізу першого в розчині.

ДОЄ іоніту – питома кількість грам – еквівалентів іонів, яку може поглинути одиниця маси або обє’му іоніту до початку проскока в фільтрат сорбованих іонів. Динамічна ємність зазвичай менша за СОЄ. Визначають ДОЄ

пропусканням розчину із заданою концентрацією речовини крізь колонку з відомою кількістю іоніту до появи у фільтраті іонів, що поглинаються (тобто, до проскоку). Фільтрат аналізують, за різницею концентрацій у забрудненій і очищеній воді та об'ємом пропущеної води розраховують масу сорбованих іонів та ДОЄ. Величина ДОЄ залежить від характеристик іоніту та розчину, а також від швидкості фільтрування і висоти шару іоніту.

Розрізняють також робочу динамічну обмінну ємність – **РДОЄ** в умовах реального процесу до появи у фільтраті концентрації, необхідної для виконання мети фільтрації, наприклад, до досягнення ГДК. Використовують також термін повна динамічна обмінна ємність **ПДОЄ**, яка характеризує повне насичення іоніту за даних технологічних умов фільтрації, наприклад, в іонообмінній колонці при певній відносній швидкості руху іоніту і розчину. Для визначення ПДОЄ розчин пропускають крізь колонку з іонітом до тих пір, доки концентрація розчину, який витікає з колонки, не стане рівною концентрації вхідного розчину.

Величини повної обмінної ємності мають порядок 2 - 9 мг – екв/г сухої смоли.

6.2. Класифікація іонітів

Класифікацію іонітів можна здійснити за різними параметрами.

Іоніти розділяють за властивостями обмінних іонів на три основні групи: катіоніти, аніоніти, амфоліти.

1. В катіонітах обмінними іонами є катіони гідрогену (кислотна форма катіоніту) або катіони металів, такі як K^+, Na^+, Ca^{2+} (сольова форма катіоніту). В аніонітах обмінними іонами є гідроксил – аніон (основна форма аніоніту) або аніони кислот – Cl^-, SO_4^{2-} (сольова форма аніоніту) – рис.6.3.

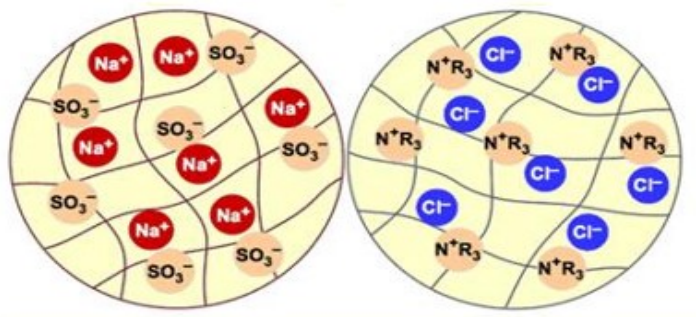


Рис. 6.3 Схематичне зображення катіоніту та аніоніту сольової форми

Амфоліти містять катіонообмінні та аніонообмінні функціональні групи і, в залежності від умов іонного обміну, можут проявляти катіонообмінні або аніонообмінні властивості.

Як особливу групу можна виділити селективні іоніти, які містять спеціально підібрані функціональні групи з високою спорідненістю до певного іону або до групи іонів.

2. Залежно від ступеня дисоціації іоногенних груп катіонообмінні смоли бувають сильно- і слабокислотні, а аніонообмінні - сильно- і слабоосновні. Сильнокислі катіоніти є ефективними в широкому діапазоні pH, а слабокислі - при pH >5. Сильноосновні аніоніти можуть бути використані в кислих і в лужних розчинах, а слабо основні - значно погіршують свої обмінні властивості при збільшенні pH.

3. Іоніт, поміщений у воду або водний розчин, поглинає значну кількість води, збільшуючись при цьому в обсязі. Поглинена вода гідратує іоногенні групи і викликає їх іонізацію. Об’ємна ємність іонітів підвищується із збільшенням їх активної поверхні, тому іоніти зазвичай використовуються у вигляді дисперсних речовин різного гранулометричного складу. Це можуть бути зернисті, порошкоподібні, гранульовані, формовані, волокнисті матеріали. Особливий тип іонітів з точки зору фазового складу – це рідкі іоніти, які являють собою нерозчинні у воді органічні рідини з іоногенними групами.

4. За ступенем пористості розрізняють гелеві та макропористі іонообмінні смоли.

***Гелеві* іоніти** являють собою об'ємну сітку ланцюгоподібних залишків мономерів, які утворили полімер (способом поліконденсації або полімерізаії). Вони не мають істинної пористості, оскільки їх тривимірна молекулярна сітка складається з «ниток» товщиною в одну молекулу, і здатні до обміну тільки в набрякненому стані. Зазвичай при набуханні такі іоніти збільшують свій об'єм в 1,5 – 3 рази. Іони дифундують з розчину в іонообмінний матеріал по системі міжмолекулярних проміжків між мономерами. Площа реакційної поверхні гелевих іонітів становить 0,1 – 0,2 $м^2/г$.

Сітка звичайного гелевого іоніту неоднорідна і розподілення в них функціональних груп не є рівномірним. Ділянки з найбільш концентрацією іонізованих функціональних груп називають гелевими, а мікроділянки, що практично не мають цих груп – міжгелевими. Якщо розподіл між гелевими і міжгелевими ділянками відносно рівномірний, то такі гелеві іоніти називають ***ізопористими*** (хоча вони й не мають пор надмолекулярних розмірів).

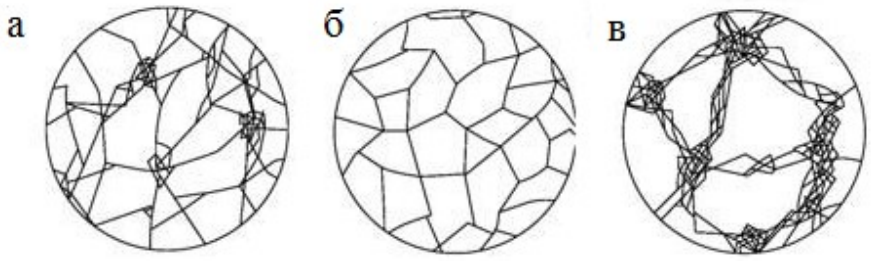


Рис.6.4. Схема структури сіток іонітів: 1 – гелевого гетеропористого, 2 – гелевого ізопористого, 3 – макропористого

Макропористі іоніти містять реальні пори, утворені введенням, а потім видаленням спеціального пороутворювача (наприклад, розчинника) в реакційну масу в процесі синтезу іоніту. Радіус пор може досягати 1000 нм, тобто розмір пор на декілька порядків перевищує молекулярні розміри. Канали макропор

охоплюють ділянки гелевої структури, які безладно упаковані. Це надає іонітам підвищену механічну, осмотичну і хімічну стійкість, швидкість ІО у них більша, ніж у гелевих. Вони мають широко розвинену поверхню (60 – 80 $м^2/г$) і здатні до обміну як в сухому, так і в набряклому стані. Але макропористі іоніти мають меншу іонообмінну ємність на одиницю об'єму смоли порівняно з більш щільними гелевими структурами.

5. <u>За природою матриці</u> іоніти можна поділити на ***природні та штучні***, причому в кожній групі є ***неорганічні і органічні матеріали***.

До неорганічних природних іонітів відносяться, наприклад,

- цеоліти (алюмосилікати лужних і лужноземельних металів загальної формули: $Me_{z/n} \cdot O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$. Обмінними катіонами в них є: K^+, Na^+, Mg^{2+}, тобто це – катіоніти сольової форми;
- глинисті матеріали;
- оксиди, фосфати,силікати металів: Ti, Ca, Zr.

Серед неорганічних природних іонітів переважають катіоніти.

Широко розповсюджені цеоліти мають високі вибіркові властивості відносно великих катіонів лужних Me (Rb, Cs), деяких лужноземельних (Sr) та

важких Me (Pb, Hg, Ag, Zn, Cd). Природні цеоліти придатні не тільки для ІО, а й до адсорбції органічних речовин, тому використовуються для очистки води від ПАР, барвників, пестицидів, колоїдних і бактеріальних забруднень.

В глинистих матеріалах теж може реалізуватися іонний обмін, фізична та специфічна адсорбція. Як і цеоліти, вони функціонують в сольовій формі, причому на гранях кристалів є групи кислотного і лужного характеру, тому вони не тільки є котіонітами (5 – 7 мг-екв/л), але й мають невелику здатність до аніонного обміну (0,07 – 0,17 мг-екв/л).

Прикладами ***штучних неорганічних іонітів*** є:

– синтетичні цеоліти (обмінні катіони: $Na^+K^+Mg^{2+}$;

– важкорозчинні фосфати металів, що утворюють багатозарядні катіони (Zr, Ti, Cr, Fe, To, Sb); так, цирконілсульфат $(ZrO)_m \cdot (H_2PO_4)_n$ має високу селективність по відношенню до іонів калію, амонію, цезію, рубідію, талію;

– кристалічний оксалат цирконію – селективний до K^+, Pb^+;

– важкорозчинні солі полі- і гетерополікислот – фосфоромолібдати, фосфоровольфрамати, вольфрамати, фосфороарсенати, селективні до рідкісних, лужних, лужноземельних, важких Ме;

– фероціаніди лужних і важких Ме – Fe, Cu, Zn, Ni, селективні до Pb, Cs, Ti;

– нерозчинні сульфіди і гідроксиди важких Ме (наприклад, сульфід або гідроксид ніколу), придатні для очистки від Cu, Pb, Cd, As, Sb, Sn, B.

Неорганічні іоніти мають зазвичай меншу обмінну ємність, ніж органічні.

Органічні природні іоніти: торф, целюлоза, кам'яне або буре вугілля, гумінові кислоти грунтів, вовна. Ці іоніти дешевше, ніж штучні синтезовані матерали, але мають обмежене застосування як іоніти через недостатні хімічну стійкість, механічну міцністю й обмінну ємність. Більш ефективно вони адсорбують органічні речовини.

Провідна роль в іонообмінній очистці стічних та природних вод належить ***синтетичним органічним іонітам*** – іонообмінним смолам.

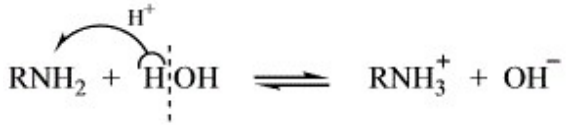
Сильнокислотні органічні катіоніти мають іоногенні сульфогрупи $-SO_3H$, слабокислотні – фосфорнокислі ($-O-PO_3H_2$, $-PO_3H_2$, $=PO_2H$, $=PO_2H_2$), карбоксильні (-COOH), фенольні ($-C_6H_4COOH$, сульфонідрильні (-SH), силікатні (≡SiOH), арсенокислі ($-AsO_3H_2$) групи.

Сильноосновні органічні аніоніти містять іоногенні групим четвертинних онієвих солей або основ загальної формули $R^{n+1}\ E^+X^-$, де R = H, R; E= N, P, S та ін; X = Hal, OH. Найбільш відомими є алкіламонієві іоногенні групи, такі як $[-N(CH_3)_3]^+OH^-$, $[-(CH_3)_3N]^+OH^-$, $[-N(CH_3)_2\,C_2H_7]^+OH^-$.

Іоногенними групами слабоосновних аніонітів зазвичай є первинні, вторинні та третинні аміни, які приєднані до аліфатичного ланцюга матриці

(≡N, = NH, $–NH_2$), вторинні аміни, приєднані до ароматичного ядра ($-C_6H_4–NH_2$), піридинові групи ($– C_5H_4 – N$).

При взаємодії амінів з водою утворюється гідроксильна форма:



(6.5)

6.3. Сповільнена стадія та рівновага іонного обміну

Процес іонного обміну перебігає стадійно, включаючи такі ***основні стадії***:

- перенесення іонів з об'єму розчину до зерен іоніту;
- дифузія іонів розчину усередині зерна до іоногенної функціональної групи;
- реакція заміщення іонів всередині зерна іоніту;
- перенесення протиіонів, що витискаються з функціональних груп, до поверхні зерен іоніту;
- перенесення цих іонів від поверхні іоніту в об'єм розчину.

У відсутності перемішування всі стадії, крім хімічної реакції іонного обміну, мають дифузійний характер. Спвільненою стадією є найчастіше зовнішня або внутрішня дифузія.

Лімітуючу стадію визначають експериментально. Якщо процес лімітується хімічною реакцією обміну, то швидкість процесу не залежить від розміру зерен сорбенту та відносного руху іоніту та розчину, але залежить від температури. При сповільненій зовнішній дифузії швидкість поглинання іонів збільшується при прискоренні перемішування або швидкості протоку розчину.Ознакою сповільненої внутрішньої дифузії є явище "відпочинку", тобто зростання сорбції при поновленні контакту розчину з іонітом після перерви. Розмір зерна в більшій мірі впливає на швидкість внутрішньої дифузії, ніж зовнішньої. При зменшенні концентрації розчину зростає роль зовнішньої дифузії. Вважається,

що при концентраціях іонів в розчинах менше 0,003 М сповільненим процесом, лімітуючим загальну швидкість, є дифузія іонів в розчині до поверхні зерна і через нерухому граничну плівку рідини (товщиною 10^{-2} – 10^{-3} см) на поверхні зерна іоніту – плівкова кінетика. У випадках, коли концентрація іонів в розчині вище 0,1 М, процесом, контролюючим загальну швидкість, вважається процес дифузії іонів у фазі іоніту – гелева кінетика.

Основною рушійною силою іонного обміну є різниця концентрацій протиіонів в іоніті та розчині. Контакт цих фаз викликає перехід протиіонів з іоніту в розчин, де їх не було до початку процесу. Інші іони того ж знака з розчину прагнуть проникнути в фазу іоніту, де спочатку концентрація цих іонів дорівнювала нулю (рис.6.5).

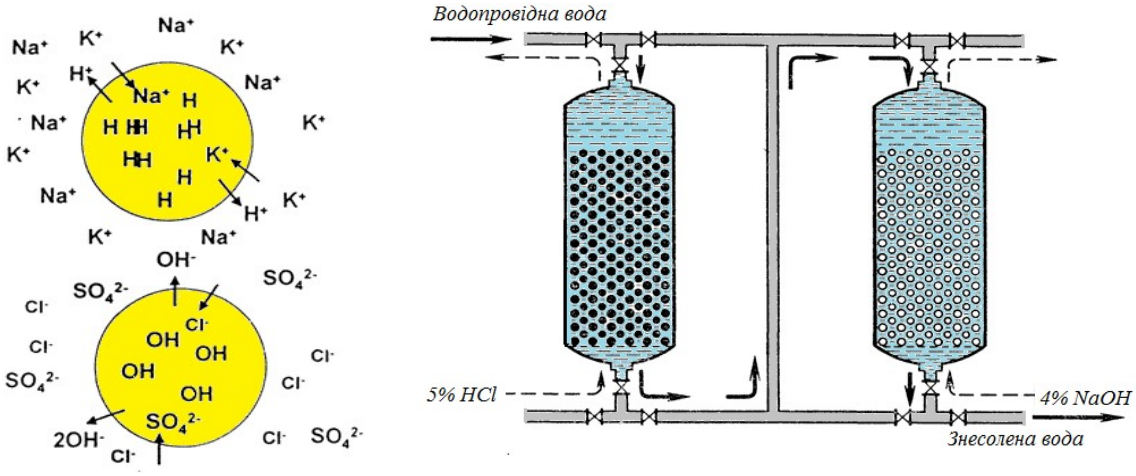


Рис.6.5. Принцип іонного обміну

Це призводить до вирівнювання концентрацій при непорушності принципу електронейтральності. Швидкість іонного обміну знижується в часі по мірі поглинання іонів з розчину, що очищується. В разі статичних умов іонного обміну встановлюється рівноваги, яка характеризується своєю константою. У першому наближенні рівновага відповідає закону діючих мас. Так, для найпростішої реакції вилучення з розчину однозарядних катіонів

$$\overline{H^+} + K^+ \leftrightarrow H^+ + \overline{K^+} \qquad (6.6)$$

маємо константу рівноваги:

$$K = \frac{C_{\overline{K^+}} C_{H^+}}{C_{K^+} C_{\overline{H^+}}} \qquad (6.7)$$

де штрих відноситься до іонів в зернах іоніту.

Чим менша величина K, тим більше спорідненість іоніту до іону, що вилучається, тим повніше йде реакція іонного обміну і ефективніше очистка.

Встановлення рівноваги означає, що в умовах іонного обміну заповнення всіх функціональних груп одним видом протиіонів принципово неможливо. Для того, щоб знизити концентрацію забруднюючих іонів в розчині C_{K+} , необхідно змістити рівновагу (6.4) праворуч. Це можна здійснити зниженням концентрації C_{H+} в очищуваному розчині, наприклад, додаванням лугу або видаленням цього розчину при реалізації динамічного режиму. У виробничих умовах, коли розчин фільтрується через шар іоніту, рівноваги не досягають. Але у випадку дослідів для визначення ПДОЄ, коли концентрації розчинів до та після іонообмінної колонки зрівнюються, реалізується рівновага для даних умов процесу.

6.4. Регенерація іонітів

Іонний обмін – оборотний процес, що обумовлює можливість регенерації і багаторазового використання іонітів. Регенерація полягає у вилученні адсорбованих домішок з іоніту та відновлення його сорбційних властивостей і початкової форми. Для цього необхідно проведення реакції (6.1) в зворотному напрямку, тобто забезпечити обмін сорбованих катіонів або аніонів на первісні

обмінні іони іоніту: H^+, Na^+ *або* OH^-, Cl^- тощо. Така зміна напрямку реакції залежить в першу чергу від концентрації регенераційного розчину. Найчастіше регенерацію кислотних катіонітів проводять, пропускаючи крізь них 2 – 6 % кислоту, а основних аніонітів – 2 – 4 % луг. Щодо кислоти, то в загальному випадку краще використовувати соляну кислоту, оскільки сульфатна може утворювати осади з іонами кальцію. Якщо для регенерації все ж обрано сульфатну кислоту, то спочатку промивку роблять розведеною, наприклад 1% H_2SO_4, а потім більш концентрованою. В певних випадках регенерацію виконують нітратною кислотою, розчинами хлоридів, сульфатів натрію, амонію та ін.

Для однозарядних іонів реакції регенерації в простійшому вигляді можна записати так:

катіоніт: $$R_кM + HCl \leftrightarrow R_кH + MCl \quad (6.8)$$

аніоніт: $$R_aA + NaOH \leftrightarrow R_aOH + NaA. \quad (6.9)$$

Інколи доцільно здійснювати двохстадійну (двохступеневу) регенерацію різними розчинами або одним і тим же розчином з різною концентрацією. Дійсно, по ходу пропускання крізь шар іоніту регенераційного розчину він все більшою мірою забруднюється сорбованими іонами - забруднювачами, що призводить до гальмування процесу регенерації. Такий процес своєрідного отруєння регенераційних розчинів можна в значній мірі послабити, пропускаючи через відпрацьований іоніт порціями зі змінною концентрацією реагенту. Спочатку пропускають першу порцію мало концентрованого розчину, в результаті чого відбувається лише часткове витискання з іоніту сорбованих забруднювачів. Потім пропускають другу порцію розчину підвищеної концентрації. Оптимальним рішенням у цих умовах є плавна зміна концентрації реагенту автоматичним регулятором.

Значні труднощі представляє регенерація іонітів, якщо сорбція іонів відбулася в результаті комплексоутворення з фіксованими іонами. У цих випадках для регенерації використовують досить концентровані розчини неорганічних або органічних кислот та їх солей, що утворюють з адсорбованими іонами міцні комплексні сполуки.

Кінцевий результат регенерації виражається через відновлену обмінну ємність, а ступінь регенерації – через відношення відновленої обмінної ємності до повної.

В процесах очищення стічних вод регенерацію здійснюють після використання робочої ємності іонітів або після проскоку іонів домішок у фільтрат, або після повного насичення іоніту – в залежності від мети процесу. Процес регенерації складається зі стадій: розпушування іоніту, власне регенерація і відмивання іоніту від продуктів регенерації та надлишку регенеруючих речовин. Об'єм промивних вод при цьому зазвичай складає 75 – 100% об'єму регенераційних розчинів. Тобто регенерація іонітів супроводжується утворенням великої кількості стічних вод.

Операція розпушування фільтруючого шару необхідна для усунення ущільнення маси іоніту, яке відбулося в процесі сорбції домішок, і забезпечення рівномірного розподілу та вільного доступу регенеруючого розчину до всіх зерен іоніту. Розпушування здійснюється висхідним потоком вихідної (початкової) води або промивної води після попередньої регенерації іоніту.

Для ефективного розпушення іонітів необхідно забезпечення вільного простору в фільтрі, достатнього для розширення шару іонітів на 30 – 100%. При цьому макропористі іоніти вимагають більшої висоти розширення шару в порівнянні з гелевими. Швидкість потоку води повинна забезпечити необхідне розпушувааня, але робоча фракція іоніту не повинна виноситися з фільтру (3 – 7 м/год).

Регенерацію іоніту в фільтрах можна проводити декількома способами, які відрізняються один від одного напрямками потоків оброблюваної води і регенераційних розчинів. Якщо напрямки потоку оброблюваної води та регенераційного розчину співпадають (зазвичай зверху – вниз), то регенерацію називають ***паралельно – проточною (прямоточною)***. При протилежних напрямках потоків (Рис 6.6) –***протиточною***. Більш ефективною є протитечійна система.

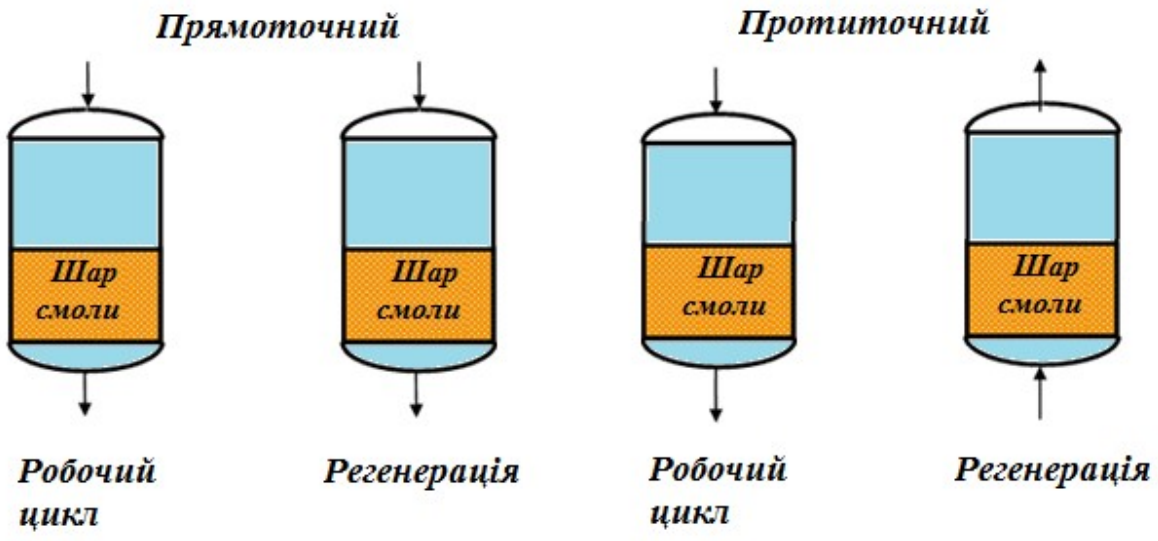


Рис.6.6. Схема прямоточної та протиточної регенерації іоніту

Якщо іоніт змішаний, тобто являє собою суміш катіоніту та аніоніту, то їх розділяють розпушуванням. Катіоніт, як більш щільний матеріал, утворює нижній шар, аніоніт, як більш легкий, – верхній. Регенерацію катіоніту і аніоніту проводять роздільно розчинами кислоти та лугу. Потім шари промивають та знову змішують стисненим повітрям. Регенерація іонітів може проводитися як в робочому фільтрі змішаної дії (ФЗД), так і в спеціальних регенераторах. В першому випадку такі фільтри називають ФЗД з внутрішньої регенерацією, в другому – ФЗД з виносною регенерацією.

Окремим випадком є обробка суміші іонітів без попереднього розділення. Суміш обробляють спочатку лугом, регенеруючи аніоніт, а після – полімерною кислотою, поліаніони якої не можуть проникнути в аніоніт.

Якщо амфотерні іоніти містять в одній матриці і катіоно- і аніонообмінні групи, то їх регенерують, просто промиваючи водою.

В результаті регенерації іонітів утворюються елюати – концентровані розчини солей, які містять ще й компоненти розчину, що застосовували для регенерації – кислоти, луги, солі. Концентрація в елюаті металів, що вилучалися зі стічних вод, в десятки разів вища, ніж у вихідному розчині.

Елюати відправляють на подальшу переробку реагентними, мембранними, термічними, електрохімічними методами. Найпростіший способ переробки елюатів – реагентний, в результаті якого утворюються осади гідроксидів, карбонатів або феритів металів. Якщо елюати містять іони декількох металів, то утворені осади важко утилізувати. З економічної точки зору більш доцільна очистка не загального стоку гальваноцеху, а локальна очистка. У цьому разі переробка елюатів викликає найменше труднощів. У виробництво можна повернути концентровані розчини, отримати солі металів в якості товарних продуктів або виділити чистий метал електролізом з нерозчинним анодом.

6.5. Вимоги до іонообмінних матеріалів та сфера застосування іонного обміну

Досить розповсюджений іонний обмін для очистки стічних хромвмісних розчинів Мета іонообмінної очистки – отримання чистої води та вилучення компонентів - домішок у формі, придатній до утилізції. Важливими є також економічні аспекти, пов’язані з вартістю іонітів, тривалістю їх використання, а

також витратами реагентів та води на процеси регенерації. Зважаючи на це, можна сформулювати такі вимоги до іонітів:

1 – велика обмінна ємність по відношенню до домішок, що вилучаються зі стічних вод;

2 – велика швидкість процесу іонного обміну;

3 – селективність до певних іонів або певної групи іонів;

4 – механічна міцність іонообмінного матеріалу;

5 – хімічна стабільність, стійкість до дії кислот, лугів, окислювачів, відновлювачів;

6 – температурна стійкість;

7 – осмотична стабільність, тобто здатність зберігати цілісність зарен в умовах періодичного набрякання і стиснення зерен при багаторазовій зміні середовища, в якому іоніти знаходяться;

8 – відсутність розчинення у воді, електролітах, органічних розчинниках;

9 – обмежене набрякання в середовищі, що очищується;

10 – хороша здатність до багаторазової регенерації.

Слід відзначити, що будь – які іоніти «старіють» при тривалому використанні, що відображується у зменшенні обмінної ємності та погіршенні інших властивостей. Це обумовлено поступовим руйнуванням структури (деструкцією) матеріалу, зміною гранулометричного складу через дію реагентів, води, бактерій, зміну температури, тиску тощо. Причиною старіння може бути також поглинання колоїдних частинок, органічних речовин, іонів, що продукують тверду фазу у середині зерна або на межах зерен (утворення сульфатів кальцію, так зване «гіпсування», оксидів Fe, Al).

Наявність процесу старіння обмежує термін служби іонітів, який за експлуатаційними даними для органічних полімерних смол становить приблизно 5 – 10 років.

Іоніти зберігають у вологому стані або під шаром води при температурі не нижче 2 ºС на відстані не менше метра від опалювальних пристроїв. Якщо іоніт висохнув, то перед застосуванням його вимочують у 20% розчині NaCl.

Принципово можливі такі варіанти використання іонного обміну в гальванічному виробництві:

1– очистка стічних вод, які утворюються в окремих технологічних процесах – локальна очистка;

2 – очистка загального стоку гальванічних цехів;

3 – очистка стічних вод після реагентної або іншої очистки для видалення мінеральних солей;

4 – регенерація концентрованих технологічних розчинів;

5– пом'якшення води, що використовується для приготування електролітів та промивки деталей.

Локальна очистка має переваги перед загальною очисткою змішаних стоків в тому, що дозволяє утилізувати виділений метал. Для локальної очистки можливе використання легко змінних іонообмінних колон або патронних фільтрів, які вбудовані в автоматичні лінії. Регенерацію таких іонітів здійснюють в базовому цеху регенерації, який може обслуговувати декілька підприємств.

Очищення стічних вод іонообмінним методом раціонально застосовувати при вмісті у вихідній воді завислих речовин до 8 ÷ 10 мг/дм^3, розчинних солей – до 3000 мг/дм^3. При виборі іонітів треба ураховувати їх селективність до різних іонів. Селективність залежить від природи аніоніту, pH розчину, заряду іону. У загальному випадку більшу здатність до фіксації іонообмінними групами виявляють іони, заряд і поляризованість яких більше, а радіус гідратованого іона менше:

$Th^{4+} > Al^{3+} > Ca^{2+} > K^+$ або $[Fe(CN)_6]^{4-} > [Fe(CN)_6]^{3-} > SO_4^{2-} > Cl^-$.

В разі очищення гальванічних стоків сильнокислотними катіонітами існує такий ряд селективності, де перевагу в адсорбції мають катіони зліва направо: Cr^{3+}, Al^{3+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, ..., Na^{+}, H^{+}. Для слабокислотних катіонітів можна записати ряд: H^{+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, ... Na^{+}.

Переважна сорбція H^{+}- *іонів* слабокислотними катіонітами пояснює доцільність їх експлуації при pH > 5.

Ряд селективності для сильноосновних аніонітів виглядає приблизно так: NO_3^-, CrO_4^{2-}, PO_4^{3-}, Cl^-, F^-, CN^-, OH^-; для слабоосновних: OH^-, $[Fe(CN)_6]^{3-}$; $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Cu(CN)_4]^{3-}$, $[Zn(CN)_4]^{2-}$, *аніоноактивні ПАР*, CrO_4^{2-}, SO_4^{2-}, NO_3^-, SCN^-, Cl^-.

Переважна сорбція OH^-- *іонів* слабоосновними аніонітами пояснює доцільність їх експлуації pH ≤ 7.

Для різних іонітів порядок іонів в ряду селективності дещо відрізняється.

З метою підвищення селективності до певних металів у склад іонітів вводять речовини, які здатні утворювати внутрішньо – комплексні сполукз конценнтрацією хромату $C_{Cr(VI)} \leq 300$ мг/дм3.

Наведемо принцип технології очистки хромвмісних стічних вод. Спочатку розчин пропускають крізь колонку з сильнокислотним катіонітом в Н- формі для вилучення Cr^{3+} та катіонів – домішок Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}.

$$zR_кH + Me^{z+} \leftrightarrow (R_к)_zMe + z\,H^+ \qquad (6.10)$$

Після цієї колонки стічну воду, яка являє собою підкислений розведений розчин хромової кислоти, пропускають крізь колонку з високоосновним аніонітом в ОН- формі для адсорбції аніонів хромової кислоти:

$$2R_aOH + CrO_4^{2-} \leftrightarrow (R_a)_2\,CrO_4 + 2OH^- \qquad (6.11)$$

Після цих двох колонок виходить ***чиста вода***.

Регенерацію катіонітової колонки проводять 10% - вим розчином H_2SO_4 (реакція 6.10 в зворотному напрямку). Елюат, який містить сконцентровану суміш катіонів металів, з'єднують з іншими стічними водами гальванічного

виробництва і направляють на подальшу переробку реагентними або електрохімічними способами.

Регенерацію аніоніту $(R_a)_2\ CrO_4$ проводять розчином $NaOH$ (реакція 6.11 в зворотному напрямку). Утворений елюат Na_2CrO_4 направляють ще в одну катіонообмінну колонку для видалення іонів Na і утворення хромової кислоти:

$$2R_кH + Na_2CrO_4 \leftrightarrow 2\ Na\ R_к + H_2\ CrO_4 \qquad (6.12)$$

Отриманий ***розчин хромової кислоти*** повертають у виробництво.

Потім катіоніт $NaR_к$ регенерують розчином H_2SO_4 з утворенням сконцентрованого підкисленого розчину сульфату натрію.

Таким чином, іонний обмін дозволил вилучити зі стічної води катіони та аніони, повернути очищену воду в технологічний цикл і отримати товарний розчин хромової кислоти.

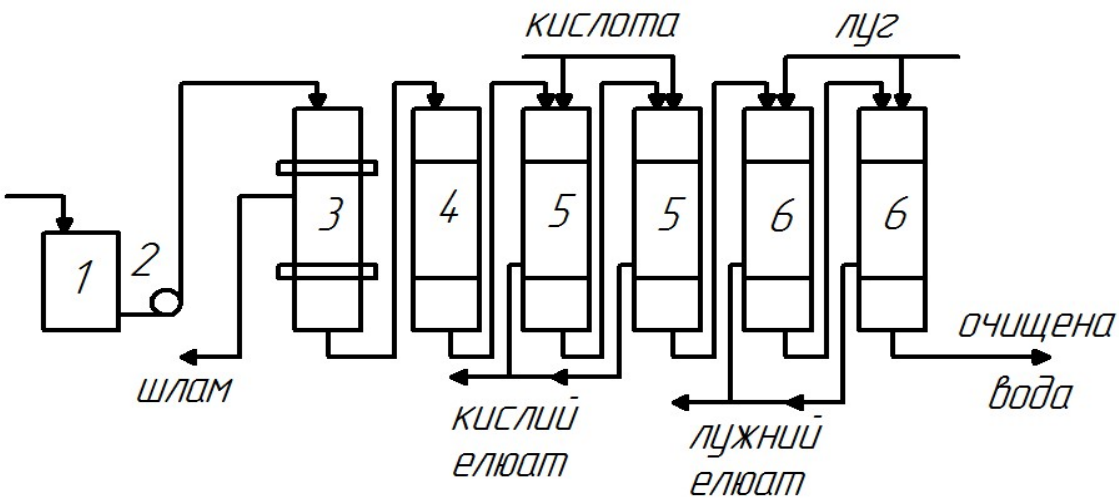
До переваг іонного обміну можна віднести те, що очистку гальванічних стоків можна проводити без попередньої руйнації комплексних сполук, оскільки аніоніти здатні сорбувати аніонні комплекси металів типу ціанідів $[Cd(CN)_4]^{2-}$, роданідів $[Ag(CNS)_3]^{2-}$ тощо. Так, сорбція з ванни уловлення комплексного йодиду срібла аніонітом в сольовій формі здійснюється за реакцією:

$$2RCl + K_2(AgJ_3) \leftrightarrow R_2(AgJ_3) + 2KCl \qquad (6.\ 13)$$

При регенерації іоніту перша порція елюату являє собою розчин $K_2(AgJ_3)$ з концентрацією 20 – 50 г/дм^2, який повертають у виробництво для приготування або корегування електролітів срібнення. Подальші розбавлені порції елюатів можна знову використати як регенеруючі розчини.

6.6. Схеми та апаратурне оформлення іонообмінного очищення стічних вод

Принципова схема очистки стічних вод гальванічного виробництва, що містять іони важких металів наведена на рисунку 6.7.



1- накопичувач стоків; 2- насос; 3- механічний фільтр; 4- сорбційний фільтр; 5- фільтри катіонітові; 6- фільтри аніонітові.

Рис. 6.7. Схема іонообмінного очищення стічних вод

Як видно зі схеми, перед іонним обміном здійснюють механічну очистку стічних вод від дисперсних домішок та видаляють органічні речовини за допомогою сорбційного фільтру, найчастіше з активованим вугіллям. Це запобігає отруєнню та кольматації іонітів, полегшує їх регенерацію і подовжує термін експлуатації.

Обладнання для іонного обміну, як і механічні фільтри, може бути періодичної, безперервної або напівбезперервної дії. В залежності від морфології, типу завантаження апарати можуть мати щільний або розріджений шар іоніту, а за своїм станом цей шар може бути нерухомим, рухомим, пульсуючим. Розрізняють обладнання також за взаємним напрямком руху рідини та шару іоніту – прямоточним, протиточним або змішаного типу.

Для очистки гальванічних стоків розповсюдженими є іонітні фільтри періодичної дії з нерухомим щільним шаром завантаження. В нижній частині фільтра є дренажний пристрій, що дозволяє пропускати тільки воду і затримувати тверді частинки іоніту. Забруднений розчин найчастіше подають зверху вниз. Верхня частина фільтра забезпечена розподільчим пристроєм для подачі і рівномірного розподілу води по всьому його перетину. Насичення іонами домішок починається з верхнього шару іоніту. На рис 6.8 зображено стан, коли верхні шари (зона *а*) вже втратили свою обмінну здатність, а в нижньому шарі (зона *в*) іоніт ще повністю насичений своїми початковими обмінними іонами. Середня перехідна зона *б* поступово спускається донизу. Для роботи таких фільтрів необхідні великі завантаження іоніту, оскільки «проскакування» іонів починається до насичення верхніх фільтруючих шарів.

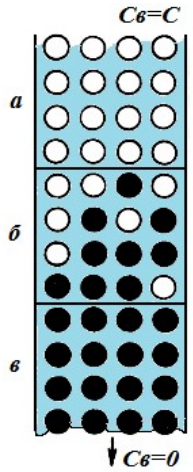


Рис.6.8. Схема насичення шару іоніту забрудненнями

В разі розрідженого шару, який створюється наприклад, механічним, пневматичним перемішуванням, вібрацією, пульсацією, він має малий гідравлічний опір і дозволяє переробляти пульпи, мулисті розчини. Швидкість процесу обміну зростає в 2-3 рази в порівнянні зі швидкістю в апараті з нерухомим щільним шаром іоніту. Недоліками таких апаратів є підвищення витрат енергії на підтримку іоніту у зваженому (псевдозрідженому) стані, труднощі автоматизації.

Поліконденсаційні іоніти випускаються у вигляді подрібнених частинок неправильної форми з розміром 0,4 – 2,0 мм. Синтетичні іоніти полімеризаційного типу виробляються у вигляді кульоподібних частинок з розміром в діапазоні від 0,3 до 2,0мм. Середній розмір полімеризаційних іонітів становить 0,5 - 0,7 мм (рис. 6.9). Коефіцієнт неоднорідності допускається не більше 1,9 для забезпечення прийнятного гідравлічного опору шару.

За спеціальними технологіями випускають іоносферні іоніти (Purofine, Amberjet, Marathon), які мають частки з дуже малим розкидом (± 0,05 мм) розмірів – рис.6.9. Такі іоніти мають більш високу обмінну ємність, осмотичну і механічну стабільність, менший гідравлічний опір. Змішані шари таких катіонітів та аніонітів значно краще розділяються.

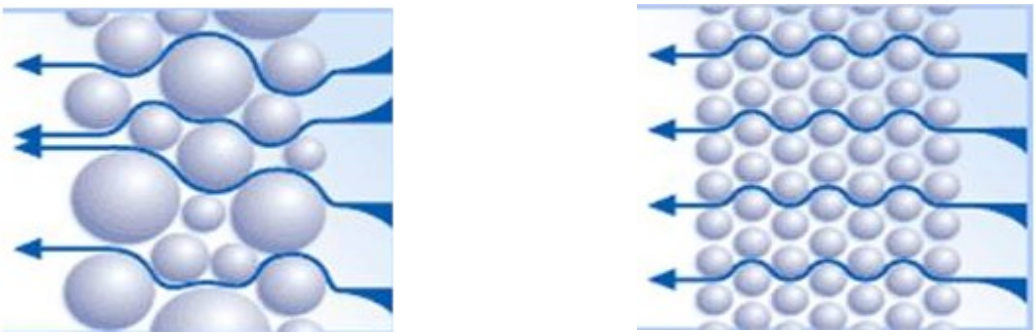


Рис.6.9. Схема протоку розчину кріз шар іонітів з різним розкидом величини зерна

Для очистки стічних вод гальванічного виробництва, для демінералізації води застосовується велика кількість іонітів, що випускаються промисловістю різних країн. Розповсюдженим сильнокислотним катіонітом є полімерний органічний катіоніт КУ-2–8, який містить іоногенну групу -SO_3H**.** Зарубіжні аналоги його - амберлайт IR-120; дауекс 50; дуолайт С – 20 та інші.

Серед *середньокислотних катіонітів* для сорбції важких металів придатні пористі іоніти з фосфорнокислими іоногенними групами марки КМДФ, серед *слабокислотних* – іоніти типу з карбоксильними функціональними групами. Останні відрізняються селективністю по відношенню до іонів багатовалентних металів, таких як хром, нікель, кобальт тощо. Закордонні аналоги КБ-2 - іонак С-270, пермутит Н-70-С, варіон КС, вофатит СР.

Карбоксильну групу має пористий *багатофункціональний катіоніт* К-5 (аналог — амберлайт IPS-50), який здатний адсорбувати іони різних металів з

кислих, нейтральних, лужних вод. Багатофункціональними є також макропористі катіоніти марки КМД, КРК (аналоги: амберлайт IRC, ХБ; біорекс; іонак С; кастель С; пермутит І; цеокарб), ефективні для сорбції іонів полівалентних металів з розбавлених розчинів.

Високоосновні (сильно основні) гелеві аніоніти типу АВ-17–8, АМ (аналоги: амберлайт IRA-400; дауекс 1,11; дуолайт А-101; леватит М-500; кастель А–500; вофатит SBW) мають бензилтриметиламмонієвую функціональну групу і використовуються для очистки стічних вод, зокрема від ціанідних комплексів металів, гідрометалургійних розчинів, для видалення аніонів слабодисоційованих кислот. Для очистки промислових стоків застосовують також сильноосновні гелеві аніоніти з іоногенними бензилпіридиновими групами (АМП), макропористі аніоніти АВ-29–12П з бензилдіметилетаноламонієвою функціональною групою (зарубіжні аналоги амберлайт IRA-910; амберлист А-29; діайон РА-404; дуолайт А-162), бензилдіметил- або бензилдібутиламінною групою (АМ-3, АМ-2).

Біфункціональний гелевий високоосновний аніоніт А6 має в якості іоногенних груп третинний та четвертинный гетероциклічний азот азольного типу. Він здатен сорбувати іони металів з розчинів будь-якої кислотності. Поліфункциональний сильноосновний аніоніт АВ-16ГС містить піридинові та аміногрупи (вторинні, третинні) аліфатичного ряду. Цей аніоніт ефективно сорбує залізо, мідь та інші важкі метали за рахунок комплексоутворювальних властивостей.

Нетиповий вид іоногенних груп - четвертинні групи фосфонієвої основи – використовується в макропористому аніоніті ІФО, призначеному для очистки промислових стічних вод, вилучення з гідрометалургійних розчинів комплексних аніонів металів.

Слабоосновні аніоніти для очистки стічних вод мають в своїй структурі такі іоногенні групи: бензилдіамінну (АН-18–8, аналог - варіон ADA, АНБ-1,

аналог - амберлайт ХБ-243 для селективного виділення борат-іонів), первинні та вторинні аміногрупи (АН-21, ЛН-22–8, аналог - варіон AED), азот піридинового кільця (АН-251, АН-251К – стійкі до окиснювачів аніоніти для вилучення з розчинів хромат- та молібдат-іонів, бісмутвмісних аніонів). Вторинні та первинні аміногрупи містяться в полі функціональних аніонітах АН-80–7n, АН-85–10n (аналоги амберлайт IRA-900, леватит МР-64) для вилучення вольфраму та молібдену з промислових розчинів.

Майже всі ці аніоніти та багато інших застосовуються також в процесах водопідготовки та знесолення.

Деякі іоніти (катіоніти та аніоніти) придатні для селективного вилучення певних іонів, що особливо важливо для дорогоцінних та рідких металів. Так, аніоніт АП-2–12n з іоногенними аміногрупами призначений для вилучення ціанистого комплексу золота, аніоніт АН-85–10n - для вилучення молібденвмісних аніонів із соляно-, сірчано- та азотнокислих розчинів. Макропористий катіоніт КС-2-Sn із сульфгідрильною функціональною групою призначений для виділення срібла, ртуті з телурвмісних розчинів, сильно кислотний катіоніт СФ-5 – вилучення індію з цинквмісних розчинів.

В процесах очистки стічних вод від неорганічних іонів наявність розчинних органічних сполук значно зменшує ємність іонітів та перешкоджає їх регенерації Але існують іоніти саме для вилучення органічних катіоноактивних або аніоноактивних органічних речовин. До таких іонітів відноситься, наприклад, слабо кислотний макропористий іоніт К-7 з іоногенними карбоксильними групами.

Отже, процеси іонного обміну – це сучасні передові технології, які мають широку сферу застосування в різних галузях промисловості, в наукових дослідженнях і грають велику роль в підвищенні екологічної безпеки довкілля.

6.7. Переваги та недоліки іонообмінного методу очищення стічних вод гальванічного виробництва

Основними перевагами технології іонного обміну є широкий спектр застосування, відносно проста реалізація, можливість очистки води або розчинів практично від усіх розчинних домішок без здійснення хімічних перетворень забруднень.

Переваги методу стосовно очистки стічних вод гальванічного виробництва можна сформулювати таким чином:

- можливість очистки води від катіонів, аніонів та органічних речовин до ГДК за допомогою вибору певної комбінації іонітів;
- відсутність засолення води, що дає можливість повертання очищеної води у виробництво; це забезпечує економію води через можливість організації замкненого циклу по воді;
- відсутність введення у воду, що очищується, вартісних реагентів, що забезпечує економію ресурсів та відсутність вторинного забруднення;
- здатність очищати воду при зміні її складу;
- концентрування сполук металів-домішок, що полегшує їх утилізацію і зменшує об’єм відходів;
- відсутність необхідності попередньої реакції руйнування комплексів металів, тобто можливість очистки в присутності лігандів;
- можливість доочистки та глибокого знесолення води, очищеної реагентними, електрохімічними або іншими методами;
- можливість селективного вилучення певних компонентів або груп компонентів за допомогою вибору спеціальних іонітів;
- наявність широкого спектру іонітів - природних і штучних, що серійно випускаються промисловістю;

- невелика енергоємність;
- великий термін експлуатації іонітів (декілька років) в умовах їх багаторазового використання;
- достатньо велика продуктивність процесу;
- невеликі капітальні витрати.

Перелічені переваги сформульовані в порівнянні з іншими методами. Так, витрати енергії менші, ніж в електрохімічних або баромембранних методах; відсутність вторинного забруднення – перевага перед реагентними методами та електрокоагуляцією, велика продуктивність процесу – в порівнянні з мембранними методами і т.д.

Основні недоліки методу іонного обміну пов'язані з особливостями експлуатації та властивостями іонітів:

- перед іонообмінними фільтрами необхідно улаштовувати додатковий фільтр для механічної очистки води від дисперсних домішок для запобігання засмічення іоніту;
- в разі для очистки води від неорганічних катіонів та аніонів необхідна попередня очистка від органічних забруднень (масел, ПАР, інгібіторів та ін.), зазвичай за допомогою сорбційного фільтру;
- необхідність періодичної операції десорбції виділених домішок та регенерації іонітів;
- витрати реагентів на процеси регенерації;
- великі витрати води на промивку іонітів;
- утворення елюатів – концентрованих розчинів – які потребують подальшої обробки;
- необхідність нейтралізації очищеної води до pH 6-8;
- «старіння» іонітів і зниження їх ємності;

- ущільнення іонітів в процесі сорбції, яке усувається операціями їх розпушування, що призводить до поступового руйнування зерен іонітів;
- висока вартість іонітів;
- громізкість обладнання.

Розвиток методів іонного обміну на даний період полягає, головним чином, у розробці нових вдосконалених іонітів, способів їх регенерації та способів утилізації елюатів.

Питання для самоконтролю

1. Пояснити сутність іонообмінного методу очистки стічних вод.
2. Від яких чинників залежить селективність обміну іонітів ?
3. Навести класифікацію іонітів за різними ознаками.
4. Провести порівняння повної, статичної і динамічної ємкостей іонітів.
5. Яким чином здійснюють маркування іонітів?
6. Охарактеризувати стадії процесу іонного обміну при очистці стічних вод
7. Проаналізувати вплив окремих чинників на набухання іонітів у процесі експлуатації.
8. Від яких чинників залежить селективність обміну іонітів ?
9. Яким чином здійснюють регенерацію іонітів?
10. Способи утилізації елюатів після іонообмінної очистки стічних вод?
11. Дати порівняльну оцінку трьом найбільш поширеним варіантам використання методу іонообмінної очистки.
12. Охарактеризувати вимоги до іонітів в процесах очистки стічних вод.
13. Проаналізувати переваги та недоліки іонообмінного методу очистки стічних вод.
14. Обґрунтувати операції технологічної схеми очистки стічних вод від іонів важких металів методом іонного обміну.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Безпека життєдіяльності : підручник / А. С. Бєліков, В. А. Шаломов, С. В. Подкопаєв та ін./ Під заг. ред. засл. діяча науки і техніки України, д.т.н., проф. А. С. Бєлікова. – Дніпро: Журфонд, 2024. – 240 с.
2. ДСТУ 2195—99 (ГОСТ 17.9.0.2-99)"Охорона природи. Поводження з відходами. Технічний паспорт відходу. Склад, вміст, виклад і правила внесення змін".
3. ГКД 34.02.305—2002. Викиди забруднюючих речовин у атмосферу від енергетичних установок. Методика визначення.
4. ДСанПіН 2.2.4-171-10
5. Виноградов С.С. Організация гальванічного виробництва. Обладнання, розрахунок виробництва, нормування. / Під.ред. В.Н.Кудрявцева. – К.: Глобус, 2002. – 208 с.
6. Когановський А.М. Очищення та використання стічних вод в промисловому водо забезпеченні. / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко.:– К.: Вища школа, 1983.–288 с.
7. Виноградов С.С.. Екологічно безпечне гальванічне виробництво. / Під ред. Проф. В.Н.Кудрявцева. – К.: Виробничо – поліграфічне підприємство Гордон, 1998. – 302 с.
8. Запольский А.К. Комплексна переробка стічних вод гальванічного виробництва./ А.К.Запольский, В.В. Образцов. - К.: Техніка, 1989.-199с.
9. Яворський В.Т., Перекупко Т.В., Знак З.О., Савчук Л.В. Загальна хімічна технологія. — Львів: Видавництво Національ ного університету «Львівська політехніка», 2005. — 552 с.
10. ДСанПіН 8.8.1.2.3.4– 000 – 2001.
11. Кошель М.Д. Теоретичні основи електрохімічної енергетики: Підручник / М.Д.Кошель. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2002. – 430 с.

12. Байрачний Б.І. Рідкісні розсіяні і благородні елементи. Технологія виробництва та використання: Підручник/ Б.І.Байрачний, Л.В. Ляшок. – Х.: НТУ «ХПІ», 2007. -288 с.
13. Байрачний Б.І. Довідник гальваніка/ Б.І.Байрачний, В.В.Оріхова, Е.П.Харченко.- Харків; Прапор,1988 – 180 с.
14. Запольский А.К. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод: Підручник. / А.К. Запольський, М.А. Мішкова-Клименко, І.М. Астрелін та ін.- К.: Лібра, 2000.- 552 с.
15. Семенова Т.А., Лейтес І.Л., Аксельрод Ю.В. та ін. Очистка газів. 2-ге видання. — К.: Вища школа, 1997. — 488 с.
16. Гімадеев М.М. Комунальна гігієна. / М.М. Гімадеев, А.А. Корольов, В.Т. Мазаєв, Т.Г Шлепніна. - М.: ГЕОТАР-Медіа, 2007. - 352 с.
17. Гончарук Є.І. Комунальна гігієна./ Є.І. Гончарук -К.: Здоров'я, 2006. - 792 с.
18. О.В. Степова, Г.Г. Трохименко. Навчально-методичний посібник "Технології захисту водного середовища" для спеціальностей 101"Екологія", 183 «Технології захисту навколишнього середовища» всіх форм навчання / Полтава: НУ «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», Миколаїв: Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова. 2022. – 306 с.
19. Желібо Є. П., Сагайдак І. С. Безпека життєдіяльності: навч. посіб. Ірпінь : УДФСУ, 2020. 256 с.
20. Обробка технологічних рідин та стічних вод : навч. посібник / С. С. Рижков [та ін.] ; Нац. ун-т кораблебудування ім. адмірала Макарова, Херсон. філ. – Херсон : Грінь Д. С. [вид.], 2017. – 315 с.
21. Джигирей В.С. Основи екології та охорона навколишнього природного середовища / В.С. Джигирей, В.М. Сторожук, Р.А. Яцюк. — Л.: Афіша, 2000. — 272 с.

22. Технології захисту навколишнього середовища. Ч. 2. Методи очищення стічних вод : підручник / [В. Г. Петрук, І. В. Васильківський, Р. В. Петрук, Г. В. Сакалова та ін.]. – Херсон : Олді-плюс, 2019. – 298 с.
23. Бєлянська О.Р. Конспект лекцій з дисципліни «Технології очистки та утилізації промисловихстоків та викидів» (Частина ІІ) для здобувачів спеціальності 161 - «Хімічні технології та інженерія», 162 - «Біотехнології та біоінженерія», Укладач: Бєлянська О.Р. - Кам`янське: ДДТУ, 2022. - 82 с.
24. Апостолюк С.О. Промислова екологія: навч. посіб. / С.О. Апостолюк, В.С. Джигирей, І.А. Соколовський та ін. — 2-ге вид., виправл. і доповн. — К. : Знання, 2012. — 430 с.
25. Волошин М.Д., Зеленська Л.О. Каталізатори та сорбе нти. — Дніпропетровськ: Системні технології, 2001. — 114 с.
26. Джигирей В.С. Основи екології та охорона навколишнього середовища : навч. посіб. / В.С. Джигирей. — 5-те вид., виправл. і допов. — К. : Т-во "Знання", КОО, 2007. — 422 с.
27. Стиценко Т. Є., Пронюк Г. В., Сердюк Н. М., Хондак І. І. Безпека життєдіяльності: навч. посіб. Харків : ХНУРЕ, 2018. 336 с.
28. Запольський А.К. Водопостачання, водовідведення та якість води. / А.К. Запольський . Підручник. — К.: Вища школа, 2005. — 671 с.
29. Сорокіна К.Б.Водопостачання та водовідведення: Конспект лекцій для студентів 1 курсу денної і заочної форм навчання за напрямом підготовки 6.060103 «Гідротехніка (Водні ресурси)» спеціальності «Водопостачання та водовідведення»/К.Б.Сорокіна. - Харків: ХНАМГ, 2009. – 80 с.
30. Плахтій Д. П., Савчук А. М., Підгорний В. К., Бурдейний І. М. Безпека життєдіяльності в запитаннях і відповідях: навч. посіб. Кам'янецьПодільський : Медобори-2006, 2010. 247 с.
31. Стромберг Ф.В. Екологія міста: Підручник. / Під ред. Ф.В.Стромберга. – К.: Лібра, 2000. - 464 с.

32. Нечипорук М. В., Мигаль Г. В., Протасенко О. Ф. Безпека життєдіяльності: навч. посіб. - Харків : ХАІ, 2011. 305 с.
33. Безпека життєдіяльності та охорона праці: підручник / В. В. Сокуренко та ін.; за заг. ред. д-ра юрид. наук, проф., чл.-кор. НАПрН України В. В. Сокуренка, Харків : ХНУВС, 2021. 307 с.
34. Петрук В. Г. Природоохоронні технології. Навчальний посібник. Ч.2 : Методи очищення стічних вод / Петрук В. Г., Северин Л. І., Васильківський І. В., Безвозюк І. І. – Вінниця : ВНТУ, 2014. – 258 с.
35. Екологічна біотехнологія. У 2 кн. . Кн. 1 : навч. посіб. для студ. ВНЗ / О. В. Швед, О. Б. Миколів, О. З. Комаровська-Порохнявець, В. П. Новіков ; М-во освіти і науки України, Нац. ун-т "Львівська політехніка". – Л. : Вид-во ун-ту "Львівська політехніка", 2010. – 424 с.
36. Зубик С. В. Техноекологія. Джерела забруднення і захист навколишнього середовища / С. В. Зубик ; М-во освіти і науки України. – Л. : Оріяна-Нова, 2007. – 400 с.
37. Мальований М.С.Очищення стічних вод природними дисперсними сорбентами: монографія / М.С.Мальований, І.М. Петрушка. – Львів :Вид-во Львівської політехніки,2012. – 180 с.
38. Байрачний Б.І., Ляшок Л.В. Технічна електрохімія. Підручник в 5 частинах. – Ч.4: Гідроелектрометалургія./ Б.І.Байрачний, Л.В. Ляшок. – Х.: НТУ «ХПІ», 2012. – 496 с.
39. Сидорчук О.В. Технологічна схема очищення стічних вод від фосфатів модифікованими цеолітами типу Z-Cu2+ / О.В. Сидорчук // Вісн. Нац. ун-ту Львівська політехніка: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – Львів, 2014. – № 787. – С. 297–300.
40. Білецький А. А. Організація і технологія будівельних робіт: навч. посіб. для студ. напряму "Водні ресурси" вищ. навч. закл. / А. А. Білецький – Рівне : НУВГП, 2007. – 202 с.

41. Айрапетян Т. С. Технологія очистки стічних вод : конспект лекцій для здобувачів вищої освіти першого (бакалаврського) рівня за спеціальністю 194 – Гідротехнічне будівництво, водна інженерія та водні технології) / Т. С. Айрапетян; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2021. – 120 с.
42. Ковальчук В.А. Очистка стічних вод / Рівне. ВАТ «Рівненська друкарня», - 2002. – 622 с.
43. Фізико-хімічні основи процесів очищення води: підручник / М.Д. Гомеля, Т.О. Шаблій, Я.В. Радовенчик. – Київ: Видавничий дім «Кондор», 2019. – 256 с.
44. Василенко О. А. Раціональне використання та охорона водних ресурсів: Навч. посіб. для студ. напряму "Водні ресурси" ВНЗ / О. А. Василенко, Л. Л. Литвиненко, О. М. Квартенко – Рівне: НУВГП, 2007. – 245 с.
45. Хільчевський В. К. Водопостачання і водовідведення. Гідроекологічні аспекти/ В. К. Хільчевський – К.: ВЦ "Київський університет", 1999.- 319 с.
46. Левківський С. С. Раціональне використання і охорона водних ресурсів: Підруч. для студ. вищ. навч закл / С. С. Левківський, М. М. Падун – К. : Либідь, 2006. – 280 с.