

Дослідження процесу знешкодження
відпрацьованих нікельвмісних розчинів

студент Скарга В.В. гр..ПЕО-16зм

ВСТУП

На початку XXI століття істотно зросла актуальність вирішення питання глобальних екологічних проблем. На сьогоднішній день людство практично підійшло до тієї межі, коли подальше ігнорування необхідності збереження екосистеми може дуже дорого обійтися майбутнім поколінням.

Проблема видалення важких металів з стічних вод зараз особливо актуальна. Погано очищені стічні води надходять у природні водойми, де важкі метали накопичуються в воді і донних відкладеннях, стаючи таким чином джерелом вторинного забруднення. Сполуки важких металів порівняно швидко поширюються за обсягом водного об'єкта. Частково вони випадають в осад у вигляді карбонатів, сульфатів, частково адсорбуються на мінеральних і органічних осадах. Внаслідок чого вміст важких металів у відкладеннях постійно збільшується, і коли адсорбційна здатність осадів вичерпується, важкі метали надходять в воду, що і призводить до екологічної кризи.

Важкі метали надходять в організм людини з їжею і водою, накопичуються там, оскільки не виводяться з організму, і викликають різні захворювання. У невеликих дозах залізо, цинк та інші метали життєво необхідні, тому що беруть участь в різних формах метаболізму, перенесенні, синтезі речовин. Але в концентраціях, що перевищують гранично допустимі, ці метали стають шкідливими, тому стічні води необхідно очищати від важких металів.

На сьогоднішній день джерелами забруднення вод важкими металами служать стічні води гальванічних цехів, підприємств гірничодобувної, чорної й кольорової металургії, машинобудівних заводів.

Рішення даної екологічної проблеми повинно бути пов'язане з розробкою локальної технології знешкодження никельвмісних відпрацьованих розчинів.

Один з можливих шляхів вирішення проблеми екологічної безпеки полягає в широкому впровадженні безвідходних технологій, в тому числі оборотному використанні стічних вод. Найбільш радикальним варіантом скорочення витрати свіжої води в цьому відношенні є створення замкнутих систем водопостачання виробництв, заснованих на багаторазовому використанні попередньо очищених промивних вод. З іншого боку проблема запобігання безповоротної втрати кольорових металів є досить актуальною.

1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД

1.1 Огляд науково-технічної літератури

Вибір метода очистки залежить від кількісного і якісного стану стічних вод. Склад стічних вод залежить також від технологічного процесу виробництва, компонентів, що застосовуються, продукції, що випускається, складу вихідної водопровідної води, місцевих умов і інших факторів.

Кількість виробничих стічних вод визначається залежно від продуктивності підприємства за укрупненими нормами водоспоживання та водовідведення для різних галузей промисловості.

Джерелами забруднення вод важкими металами служать стічні води гальванічних цехів, підприємств гірничодобувної, чорної й кольорової металургії, машинобудівних заводів.

Важкі метали входять до складу добрив і пестицидів і можуть попадати у водойми разом зі стоками із сільськогосподарських угідь.

У водних середовищах метали можуть бути присутні в трьох формах:

- у формі зважених часток,
- колоїдів,
- розчинених сполук.

Останні представлені вільними іонами й розчинними комплексними сполуками з органічними і неорганічними лігандами. Великий вплив на вміст цих елементів у воді має гідроліз, який визначає форму знаходження елемента у водних середовищах. Значна частина важких металів переноситься поверхневими водами у зваженому стані.

Багато металів утворюють досить міцні комплекси з органікою; ці комплекси є однією з найважливіших форм міграції елементів у природних водах.

Більшість органічних комплексів утворюються за хелатним принципом і є достатньо стійкими. Комплекси, утворені ґрунтовими кислотами із солями заліза, алюмінію, титану, урану, ванадію, міді, молібдену й інших важких металів, відносно добре розчинні в умовах нейтрального, слабо кислого і слабо лужного середовищ. Тому металоорганічні комплекси здатні мігрувати в природних водах на досить значні відстані.

Так, хелатні форми Cu, Cd, Hg менш токсичні, ніж вільні іони. Для розуміння факторів, які регулюють концентрацію металу в стічних водах, їх хімічну реакційну здатність, біологічну доступність і токсичність, необхідно знати не тільки вміст, але й частку зв'язаних і вільних форм металів.

Підвищення концентрації важких металів у природних водах часто пов'язане з іншими видами забруднення, наприклад, із закисленням. Випадання кислотних опадів сприяє зниженню значення рН і переходу металів із сорбованого на мінеральних й органічних речовинах стану у вільний.

Термін «важкі метали» пов'язаний з високою відносною атомною масою елемента. Ця характеристика звичайно ототожнюється з уявленням про високу токсичність. Також однією із ознак «важких металів» є їхня щільність. У сучасній кольоровій металургії розрізняють важкі кольорові метали – щільністю 7,14 – 21,4 г/см³ (цинк, олово, мідь, нікель, свинець, хром, кадмій, кобальт й ін.) і легкі кольорові метали - щільність 0,53 – 3,5 г/см³ (літій, берилій й ін.). Відповідно до однієї класифікації [1, 2], до групи важких металів належить більше 40 елементів з високою відносною атомною масою й щільністю більшою за 6 г/см³.

За іншою класифікацією, у цю групу включають кольорові метали із щільністю більшою, ніж у заліза (свинець, мідь, цинк, нікель, кадмій, кобальт, олово, сурма, вісмут, ртуть). Відповідно до відомостей,

представлених в довіднику [3] до важких металів віднесені елементи, щільність яких більша за 5 г/см^3 . Якщо виходити їх цього показника, важкими можна вважати 43 з 84 металів Періодичної системи хімічних елементів. Таким чином, до важких металів відносять більше 40 хімічних елементів з відносною щільністю більше 6 г/см^3 . Число ж небезпечних забруднювачів, якщо враховувати токсичність, стійкість і здатність накопичуватися в зовнішньому середовищі, значно менше.

Розглянемо властивості, шляхи попадання, гранично допустимі концентрації деяких важких металів. Насамперед становлять інтерес ті метали, які найбільше широко й у значних об'ємах використовуються у виробничій діяльності й у результаті накопичення в зовнішньому середовищі становлять серйозну небезпеку з огляду їх високої біологічної активності й токсичних властивостей. До них відносять залізо, нікель, мідь та ін.

Залізо

Значні кількості заліза надходять зі стічними водами підприємств металургійної, металообробної, текстильної, лакофарбової промисловості й із сільськогосподарськими стоками. Фазові рівноваги між формами сполук заліза у розчинах залежать від хімічного складу води, рН і від температури. Розчинене залізо у стічних та природних водах представлене сполуками, що перебувають в іонній формі, у вигляді гідроксокомплексів й комплексів з розчиненими неорганічними й органічними речовинами природних вод. В іонній формі мігрує головним чином Fe (II), а Fe (III) під час відсутності комплексоутворювачів може в значних кількостях перебувати в розчиненому стані. У результаті хімічного й біохімічного (при участі залізобактерій) окиснення Fe (II) переходить в Fe (III), іони якого, гідролізуючись, випадають в осад у вигляді $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Як для іонів Fe^{2+} , так і для Fe^{3+} характерна здатність до утворення гідроксокомплексів типу $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^+$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^-$ і інших, співіснуючих у розчині в різних концентраціях залежно від рН. Основною формою знаходження Fe^{3+} у поверхневих водах є комплексні сполуки з розчиненими неорганічними й

органічними комплексоутворювачами, головним чином гумусовими речовинами. При $\text{pH} = 8,0$ основною формою знаходження іонів тривалентного заліза в розчинах є $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Вміст заліза у воді вище 1 – 2 мг/л значно погіршує органолептичні властивості води, надаючи їй неприємний в'язкий смак, і робить воду малопридатною для використання в технічних цілях. ГДК заліза становить $0,3 \text{ мг/дм}^3$ (лімітуючий показник шкідливості – органолептичний).

Нікель

Сполуки нікелю у водні об'єкти надходять також із стічними водами цехів нікелювання, заводів синтетичного каучуку, нікелевих збагачувальних фабрик. Величезні викиди нікелю супроводжують спалювання викопного палива. Концентрація його може знижуватися в результаті випадання в осади таких сполук, як ціаніди, сульфіді, карбонати або гідроксиди (при підвищенні значень pH) й процесів адсорбції. У поверхневих водах сполуки нікелю перебувають у розчиненому, зваженому й колоїдному стані, кількісне співвідношення між якими залежить від властивостей води, температури й значень pH . Сорбентами сполук нікелю можуть бути гідроксид заліза, органічні речовини, високодисперсний карбонат кальцію, глини. Розчинені форми являють комплексні іони, найбільше часто з амінокислотами, гуміновими кислотами, а також у вигляді міцного ціанідного комплексу. Найпоширеніші в природних водах сполуки нікелю, у яких він перебуває в ступені окислювання $+2$. Сполуки нікелю відіграють важливу роль у кровотворних процесах. Підвищений його вміст впливає на серцево-судинну систему. Нікель належить до числа канцерогенних елементів. Вважається, що вільні іони нікелю (Ni^{2+}) приблизно в 2 рази більш токсичні, чим його комплексні сполуки [4]. ГДК становить $0,1 \text{ мг/дм}^3$.

Мідь

Мідь – один з найважливіших мікроелементів. Фізіологічна активність міді зв'язана головним чином із включенням її до складу активних центрів окислювально-відновних ферментів. Недостатній вміст міді в ґрунтах

негативно впливає на синтез білків, жирів і вітамінів і сприяє безплідності рослинних організмів. Мідь бере участь у процесі фотосинтезу й впливає на засвоєння азоту рослинами. Разом з тим, надлишкові концентрації міді впливають на рослинні й тваринні організми. У природних водах найбільше часто зустрічаються сполуки Cu (II). Зі сполук Cu (I) найпоширеніші важкорозчинні у воді Cu_2O , Cu_2S , $CuCl$. При наявності у водному середовищі лігандів, поряд з рівновагою дисоціації гідроксида, необхідно враховувати утворення різних комплексних сполук, що перебувають у рівновазі з акваіонами міді. Основним джерелом надходження міді в природні води є стічні води підприємств хімічної, металургійної промисловості, шахтні води, альдегідні реагенти, використовувані для знищення водоростей. Мідь може з'являтися в результаті корозії мідних трубопроводів й інших споруд. Гранично припустима концентрація міді у воді водойм санітарно-побутового водокористування становить $0,1 \text{ мг/дм}^3$ (лімітуюча ознака шкідливості – загальносанітарна) [4].

Відомо, що такі метали як ванадій, залізо, кадмій, калій, кальцій, кобальт, магній, марганець, мідь, молібден, натрій, нікель, олово, хром, цинк є життєво необхідними.

Токсичність у відповідних концентраціях для людини проявляють алюміній, барій, берилій, кадмій, мідь, миш'як, нікель, селен, свинець, срібло, стронцій, ртуть, хром. Концентрація елемента має суттєве значення, оскільки кадмій, мідь, миш'як, нікель, селен, хром відносяться до життєво необхідних для організму людини елементів. Для нормального функціонування організму людини необхідне досягнення збалансованого обміну мікроелементів, порушення якого призводить до важких захворювань та отруєнь.

В таблиці 1.1 наведені дані для деяких металів в порядку зростання їх летальної дози, вказані також й необхідні дози цих елементів.

Таблиця 1.1 - Добова потреба людини в мікроелементах та їх токсичні концентрації (в розрахунку на масу 70 кг, в мг/доба)

Елемент	Доза, мг/кг		
	Нормальна	Токсична	Летальна
1	2	3	4
Миш'як	0,04-1,4	5-50	50-340
Ртуть	0,004-0,02	0,4	150-300
Мідь	0,5-6	–	175-250
Алюміній	0,0014-0,08	60	1300-6200

Продовження таблиці 1.1

1	2	3	4
Кадмій	0,07-0,3	3-330	1500-9000
Фтор	0,3-5	20	2000
Хром	0,01-1,2	200	3000-8000
Цинк	5-40	150-600	6000
Свинець	0,06-0,5	–	10000
Залізо	6-40	200	7000-35000

Стічні води, що утворюються при нанесенні гальванічних покриттів і при застосуванні інших видів хімічної та електрохімічної обробки металів (травлення, пасивірування, анодування, електрополіровка), містять різні токсичні хімічні продукти - вільні мінеральні кислоти і луги, ціанідні сполуки, сполуки шестивалентного хрому, солі міді, нікелю, цинку, кадмію та інших металів.

Скидання цих стічних вод в відкриті водойми або в каналізаційні мережі без відповідного очищення неприпустимі. Разом з тим у виробничих стічних водах містяться такі хімічні продукти які мають значну цінність, і їх вилучення та повторне використання у виробництві може дати значний економічний ефект.

За хімічним складом стічні води гальванічних виробництв поділяють на три основні групи:

- 1) стічні води, що містять ціанідні сполуки;
- 2) стічні води, що містять сполуки шестивалентного хрому;
- 3) стічні води, що містять мінеральні кислоти і луги, а також солі важких металів.

Стічні води кожної із зазначених груп відводять і обробляють окремо.

Основні фізико-хімічні методи знешкодження никельвмісних відпрацьованих розчинів, що використовуються в даний час, можна

об'єднати в такі групи: реагентні, іонообмінні, сорбційні, електрохімічні, мембранні, флотаційні, термічні, біологічні [5].

Кожен із зазначених способів переслідують одну мету - запобігти безповоротній втраті нікелю і забрудненню навколишнього середовища своєю токсичною дією [6].

Реагентні способи очищення стічних вод

При нейтралізації стічних вод відбувається видалення з них як вільних кислот і основ, так і іонів важких металів у результаті їх переведення в важкорозчинні сполуки - гідроксиди або основні карбонати [7].

Останні важче розчиняються у воді, ніж відповідні гідроксиди. Тому при утворенні основних карбонатів відбувається більш повне видалення з води іонів важких металів. Основні карбонати більшості металів починають осідати при більш низьких значеннях рН, ніж відповідні гідроксиди.

Методика, полягає в переведенні розчинних речовин в нерозчинні при додаванні різних реагентів з подальшим відділенням їх у вигляді осадів [8].

В якості реагентів використовують гідроксиди кальцію і натрію, сульфід натрію, ферохромовий шлак, сульфат заліза(II), пірит. Найширше для осадження металів використовується гідроксид кальцію, який осаджує іони металу у вигляді гідроксидів:



Найбільш ефективним для вилучення кольорових металів є сульфід натрію, оскільки розчинність сульфідів важких металів значно нижча розчинності інших важкорозчинних сполук - гідроксидів і карбонатів:



Сульфідні важких металів утворюють стійкі колоїдні системи, і тому для прискорення процесу їх осадження вводять коагулянти і флокулянти. Оскільки колоїдні частки сульфідів мають негативний заряд, то в якості коагулянтів використовують електроліти з багатозарядними катіонами -

зазвичай сульфати алюмінію або тривалентного заліза, також їх суміші. Солі заліза мають ряд переваг перед солями алюмінію:

- краща дія при низьких температурах;
- ширша область оптимальних значень рН середовища;
- велика міцність і гідравлічна великість пластівців;
- можливість використати для вод з ширшим діапазоном сольового складу.

Проведення осадження іонів нікелю (II) розчинами NaOH або Na₂CO₃ в присутності H₂O₂, дозволяє досягти залишкової концентрації Ni₂₊ 0,2-0,4 мг/л після 24 годинного відстоювання суспензії і при вихідному мольному співвідношенні H₂O₂: NiCl₂ = 1: 2 [7]. В роботі описаний процес очищення промивних нікельвмісних вод з вихідної концентрацією 100 мг/л 12% розчином кальцинованої соди при 60 °С і рН = 8,3 в присутності H₂O₂, для окислення заліза і присутніх домішок. Присутність H₂O₂ збільшує швидкість осадження і фільтраційні характеристики, знижує вологість осаду в середньому на 15%.

При використанні сумішей Al₂(SO₄)₃ і FeCl₃ в співвідношеннях від 1:1 до 1:2 досягається кращий результат коагуляції, чим при роздільному застосуванні реагентів. Окрім вищеназваних коагулянтів, можуть бути використані різні глини, відходи алюмінієвих виробництв, травильні розчини, пасти, суміші і шлаки, що містять діоксид кремнію.

Для прискорення процесу коагуляції використовують флокулянти, в основному поліакриламід [8]. Добавка його у кількості 0,01% від маси сухої речовини збільшує швидкість випадання осадів гідроксидів металів в 2 - 3 рази. Метод реалізований на більшості підприємств у вигляді станцій нейтралізації.

Переваги методу:

- широкий інтервал початкових концентрацій ІТМ;
- універсальність;
- простота експлуатації;
- відсутня необхідність в розділенні промивних вод.

Недоліки методу:

- не забезпечується ГДК для рибогосподарських водойм;
- громіздкість устаткування;
- значна витрата реагентів;
- додаткове забруднення стічних вод;
- неможливість повернення в оборотний цикл очищеної води із-за підвищеного солевмісту;
- ускладненість витягання з шламу важких металів для утилізації;
- потреба в значних площах для шламів.

Електрохімічні способи очищення стічних вод

Спосіб полягає в електролізі стічних вод у відкритих бездіфрагментних електролізерах з використанням анодів і графітірованого вугілля та інших анодних матеріалів, що не піддаються електролітичному розчиненню і катодів з вуглецевої та легірованої сталі [7].

За допомогою сталевих або алюмінієвих анодів стічні води піддаються електролізу, внаслідок чого відбувається електрохімічне розчинення металів, що забруднюють воду. Окиснювально-відновні реакції, що протікають у водному середовищі, при очищенні води для будинку електрохімічними методами багатоступінчасті і досить складні. Цілий ряд чинників робить вплив на швидкість і механізми протікання певних хімічних реакцій в загальному ланцюзі, від чого багато в чому залежить і якість очищення води методом електрокоагуляції.

Так при очищенні води електрокоагуляцією вирішальне значення має не лише матеріал анодів, але і відстань між ними. Для отримання очищеної рідини, з певними показниками якості, виходячи з хімічного складу стічних вод, що піддаються електрокоагуляції, враховують такі чинники, як швидкість руху.

Переваги методу електрокоагуляції:

- компактність установки;

- простота управління;
- не потрібні реагенти;
- незалежність до різких змін температури, рівня кислотно-лужного балансу середовища та появи токсичних елементів;
- процес має високу бактерицидну ефективність за рахунок постійного електричного струму великої щільності який руйнує хімічні сполуки і виділенням іонів кисню, що є одним з потужних засобом знезараження.

Недоліки методу:

- енерго- і металоємність процесу;
- відносно невисока продуктивність;
- утворення великого об'єму шламу;
- результат дії постійного електричного струму на воду непередбачуваний.

Електродіаліз

Цей метод можна використовувати для видалення розчинної солі, а також невеликої кількості кислот та лугів що утворюються у стічних водах гальванічних виробництв та інших виробництв пов'язаних з хімічною та електрохімічною обробкою металів [7].

Електродіаліз ґрунтований на виборчому перенесенні іонів через перегородки, що виготовлені з іонітів (мембрани) під дією електричного струму. Зазвичай використовують пакети з аніонами, що чергуються, - і катіонообмінних мембран. Іонообмінні мембрани проникні тільки для іонів, що мають заряд того ж знаку, що і у рухливих іонів.

Цей метод доки не отримав широкого поширення у вітчизняній гальванотехніці. Головною причиною цього є висока капіталоемність, а також те, що випускаються серійно електродіалізатори мають велику міжмембранну відстань (2 мм), що веде до збільшення їх розмірів, зростання екомічних втрат, а також зниження питомої продуктивності апаратів.

Електродіаліз доцільно використовувати для обробки води з початковою концентрацією солі 2,5 – 15 г/л. При цьому кінцева концентрація

мінеральної солі в обробленій воді дорівнює 0,5 г/л. Більш глибока очистка стічних вод електродіалізом недоцільна з економічної точки зору.

Метод електродіалізу має великі перспективи. В той же час він потребує істотного доопрацювання.

Тут потрібні:

- пошук ефективних заходів по відвертанню осадоутворення і отруєння мембран;
- розробка шляхів забезпечення специфічного іонного транспорту;
- конструювання надійних і компактних апаратів, адаптованих до умов гальваноцехів;
- розробка конкретних технологій, що дозволяють утилізувати концентрати і отримувати технологічну воду;
- створення нових дешевих іонообмінних мембран (стійких, наприклад, в концентрованій хромовій кислоті), а також фільтрів, що запобігають засміченню апаратів.

Переваги методу

- можливість очищення вод до вимог ГДК;
- повернення очищеної води до 60% в оборотний цикл;
- можливість утилізації цінних компонентів.
- відсутність фазових переходів при відділенні домішок, що дозволяє вести процес при невеликій витраті енергії;
- можливість проведення при кімнатних температурах без застосування або з невеликими добавками хімічних реагентів;
- простота конструкцій апаратів.

Недоліки методу:

- необхідність попереднього очищення стоків від масел, ПАВ, органіки, розчинників, солей жорсткості, зважених речовин;
- значна витрата електроенергії;
- дефіцитність і дороговартість мембран;
- складність експлуатації;

- відсутність селективності;
- чутливість до зміни параметрів води, що проходить очистку.

Очистка стічних вод методом гіперфільтрації (зворотнього осмосу)

Очистка стічних вод цим методом заснована на фільтруванні під тиском через напівпроникні полімерні мембрани які пропускають воду але затримують іони розчинної солі у воді.

При зворотньому осмосі виділяються частки (молекули, гідратовані іони), розміри яких не перевищують розмірів молекул розчинника.

При ультрафільтрації розмір окремих часток на порядок вище.

Від звичайної фільтрації такі процеси відрізняються відділенням часток менших розмірів. Тиск, необхідний для проведення процесу зворотнього осмосу (6 – 10 МПа) значно більше, чим для проведення процесу ультрафільтрації (0,1 – 0,5 МПа). Відомо, що при зворотньому осмосі міра вилучення хрому дорівнює 94-95%.

Тако ж було відмічено, що із зростанням рН швидкість фільтрування зменшується в 3 - 4 рази, а при нижчих рН термін служби мембран зменшується.

Переваги методу:

- можливість очищення водидо вимог ГДК;
- повернення до 60% очищеної води в оборотний цикл;
- можливість утилізації важких металів;
- можливість очищення у присутності лігандів, що утворюють міцні комплексні сполуки.

Недоліки методу:

- необхідність попереднього очищення стічних вод від масел, ПАВ, розчинників, органіки, зважених речовин;
- дефіцитність і дороговартість мембран;
- складність експлуатації, високі вимоги до герметичності установок;
- великих площі, високі капітальні витрати;

- відсутність селективності;
- чутливість мембран до зміни параметрів стоків, що очищаються.

Іонообмінна очистка стічних вод

Очистку стічних вод проводять за допомогою синтетичних іонообмінних смол (іонітів), що представляють собою практично нерозчинні у воді полімерні матеріали, які випускаються у вигляді гранул розміром 0,2 - 2 мм.

Метод іонного обміну ґрунтований на застосуванні катіонітів і аніонітів, що сорбують з оброблюваних стічних вод катіони і аніони розчинених солей. В процесі фільтрування обмінні катіони і аніони замінюються катіонами і аніонами, що вилучаються із стічних вод. Це призводить до виснаження обмінної здатності матеріалів і необхідності їх регенерації. Регенерацію катіонітів здійснюють 2 – 8% розчином мінеральних кислот, регенерацію аніонітів – 2 - 6% розчином ідких лугів.

Реакція іонного обміну протікає таким чином:



де R - матриця з фіксованими іонами;

H - протиіон



Для вилучення із стічних вод гальвановиробництв катіонів тривалентного хрому застосовують H - катіоніти, хромат-іони CrO_3 і біхромат-іони Cr_2O_7 витягають на аніонітах АВ- 17, АН-18П, АН- 25, АМ-п, АМ- 8.

Після регенерації проводять промивку іонітів.

Розчини, які утворилися при регенерації іонітів (елюати), йдуть на подальшу переробку з метою утилізації цінних хімічних продуктів (наприклад це солі кольорових металів) або нейтралізацію.

Місткість аніонітів за хромом не залежить від величини рН в межах від 1 до 6 і значно знижується зі збільшенням рН більше 6.

При концентрації шестивалентного хрому в розчині від 800 до 1400 екв/л обмінна місткість аніоніта АВ- 17 складає 270 - 376 моль*екв/м³.

Переваги методу:

- можливість очищення до вимог ГДК;
- повернення очищеної води до 95% в оборот;
- можливість утилізації важких металів;
- можливість очищення у присутності ефективних лігандів.

Недоліки методу

- необхідність попереднього очищення стічних вод від олій, ПАВ, розчинників, органіки, зважених речовин;
- велика витрата реагентів для регенерації іонітів і обробки смол;
- необхідність попереднього розділення промивних вод від концентратів;
- громіздкість устаткування, висока вартість смол;
- утворення вторинних відходів – елюатів, що вимагають додаткової переробки.

1.2 Огляд патентної літератури

Було проведено патентний огляд за темою роботи. Основні результати наведені в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 – Огляд патентної літератури

Країни, за якими проведено пошук	Індекси патентної класифікації	Вид використаних джерел	Найменування і коротка характеристика винаходу
1	2	3	4
Казахстан	<u>C02F 1/42</u>	<u>http://kzpatents.com</u>	Патент № 30114 від 15.06.2015. <u>C02F 1/42</u> Абдигалімова Саліма Шакімовна, Дюсембаєва Світлана Ершуровна Винахід відноситься до способів очищення стічних вод від нікелю і може бути використано на підприємствах машинобудівної, радіотехнічної та інших галузей. Завданням запропонованого винаходу є створення ефективного недорогого, екологічно безпечного способу очищення стічних вод від нікелю. Досягається технічним результатом є здешевлення, спрощення технологічного процесу при високому ступені вилучення нікелю (99,71%) а

також рішення природоохоронних питань очищення промислових стоків. Процес очищення здійснюють в динамічному режимі при швидкості потоку 1,6 -1,8 м/год., а в якості сорбенту використовують окислені в природних умовах вугілля, які є відходами вугледобувного виробництва. Продукти сорбції можна утилізувати шляхом спалювання.

Продовження таблиці 1.2

1	2	3	4
Казахстан	<u>C02F 1/42,</u> <u>C02F 1/28</u>	http://kzpatents.com	Патент № 16949 від 15.02.2006. <u>C02F 1/42</u> , <u>C02F 1/28</u> . Мустафіна Галина Панасівна, Дюсембаева Світлана Ершуровна, Аккулова Заурі Гумаровна, Рябова Інна Миколаївна, Абдигалімова Саліма Шакімовна Винахід відноситься до способів очищення стічних вод від іонів нікелю і може бути використано на підприємствах металургійної та інших галузях промисловості. Завданням винаходу є розробка способу вилучення іонів нікелю із стічних вод, що дозволяє підвищити ступінь очищення і здешевити процес. Технічним результатом, що досягається є підвищення ступеня вилучення іонів нікелю із стічних вод до 99, 96% і здешевлення процесу за рахунок використання в якості сорбенту конденсат гуминової кислоти з формальдегідом, отриманого на основі окислених в природних умовах вугілля, що є відходами вугледобувної промисловості.
РФ	<u>C02F1/463</u>	http://www.freepatent.ru/patents/2519412	Патент № 2519412 від 10.06.2014р. <u>C02F1/463</u> Філатова Олена Геннадіївна, Соболева Олена Олексіївна, Дударев Володимир Іванович, Анциферов Євген Олександрович. Спосіб очищення стічних вод від іонів важких металів, що включає їх обробку розчином лугу до рН = 7,6 і електрообробці із застосуванням розчинних алюмінієвих анодів, що відрізняється тим, що електрообробку стічних вод від іонів важких металів ведуть постійним струмом при щільності струму 6-9 А/м ² і напрузі 12 В протягом 10-15 хв, а шлам, що утворюється і містить іони важких металів, піднімають на поверхню води бульбашками водню, що виділяються на алюмінієвих катодах та видаляють з поверхні води.
РФ	<u>B01J8/06,</u> <u>C01B3/38</u>	http://www.fips.ru	Патент № 2124938 від 28.11.1997. <u>B01J8/06</u> Л.В. Волков, М.І. Калашникова, Я.М. Шнаєросон, В.В. Четверяков. Винахід відноситься до гідрометалургії кольорових металів і може бути використано при розробці технологій гідрометалургійної переробки розчинів, що містять, поряд з нікелем і/або мідь, і/або кобальт, цинк. Спосіб включає введення сірковмісного

РФ	B22F9/24, C22B23/00	http://www.fips.ru	реагенту в розчин і нагрів при температурі 130-170 °С. При цьому в якості сірковмісного реагенту використовують тіосульфат при його витраті 110-130% від стехіометрично необхідного для осадження металів, який вводять в вихідний розчин. Пропонований спосіб дозволяє виділити з розчину у формі багатого сульфідного концентрату нікель, мідь і кобальт з низьким ступенем соосадження цинку.
			Патент Росія 2166551 від 27.08.2007. C22B23/00 О. Ф. Дресвянніков; О.М. Фомін. Спосіб вилучення нікелю з відпрацьованих лужних розчинів хімічного нікелювання, що містять аміак, нагрітих до 60 – 70 °С, що включає введення в розчин каталізатора-порошку нікелю, що відрізняється тим, що вилучення здійснюють з розчинів з рН 7,5 - 8,0 і в якості каталізатора застосовують дрібнодисперсний порошок нікелю, отриманий розкладанням оксалату нікелю.
Україна	C22B7/00	База патентів України	Патент України 80262 від 27.05.2013 C22B7/00. О.Я. Лобойко, А.М. Бутенко, Г.О. Юрченко. Спосіб селективного вилучення нікелю з промислових нікельвмісних відходів. Спосіб включає розчинення промислових відходів в мінеральній кислоті, осадження з отриманого розчину водонерозчинних сполук нікелю з подальшим їх відновленням до металу, який відрізняється тим, що розчинення ведуть в розбавленій нітратній кислоті, а селективність вилучення нікелю та не менш ніж 98 % - на ступінь його вилучення забезпечується застосуванням на стадії обробки водонерозчинних сполук нікелю буферного розчину 2 моль/дм ³ NH ₄ OH + 1 моль/дм ³ NH ₄ Cl для селективного утворення водорозчинної комплексної сполуки [Ni(NH ₃) ₆]Cl ₂ .
РФ	C02F1/62	http://www.fips.ru	Патент Росія 2010012 від 11.05.2014 C02F1/62. О.Л. Бушковській; Л.М. Кармадон; В.В. Портнов. Винахід відноситься до способу очищення стічних вод промислових підприємств, які здійснюють нікелювання, а також підприємств кольорової металургії для тонкої очистки нікельвмісних стоків. Спосіб включає додавання до стічних вод диметілглюксіму і лугу у вигляді попередньо приготованого лужного розчину диметілглюксіму, що забезпечує водневий показник середовища стічних вод 8 - 9. Потім вводять перфторований спирт до повного переходу диметілглюксімату нікелю, що утворився з водної фази в спиртову, відокремлюють стічні води від спиртової фази і відокремлюють диметілглюксімат нікелю від перфторованого спирту. Очищені стічні води направляють на основне виробництво.

1.3 Висновки за аналітичним оглядом

Незважаючи на очевидні теоретичні переваги, ці методи доки не отримали широкого поширення у вітчизняній гальванотехніці.

Таким чином, утилізацію відпрацьованих нікельованих розчинів можна здійснювати багатьма способами. Найбільш оптимальним є застосування таких методів обробки стоків, які дозволили б отримувати індивідуальні концентрати металів, придатних для повернення їх у виробництво. Одним з найдоцільніших слід вважати реагентний метод, як найбільш дешевий, що відрізняється простотою апаратурного оформлення і можливістю ефективної переробки осадів з метою їх подальшої утилізації.

В якості осаджувача найбільш раціонально використовувати карбонатні розчини, а саме розчин кальцинованої соди, до переваг якого слід віднести доступність і незначну вартість. Крім того, при його використанні в умовах локальної очистки є можливість створення циклу за оборотною водою та отримання легко утилізованого продукту – гідроксикарбонату нікелю.

2 ОБҐРУНТУВАННЯ ВИБРАНОГО НАПРЯМУ ДОСЛІДЖЕНЬ

Проблема забруднення водних ресурсів є актуальною у зв'язку з триваючим зростанням антропогенного навантаження на природне середовище. Висока забрудненість водних об'єктів токсичними речовинами вимагає прийняття негайних заходів щодо зниження екологічного ризику, в іншому випадку водні ресурси планети можуть опинитися в катастрофічному стані.

Важкі метали відносяться до однієї з найбільш небезпечних груп речовин, що забруднюють біосферу. При попаданні у водні об'єкти іонів важких металів (ІТМ) найбільшої шкоди наноситься гідросфері, при цьому найбільший викид у водойми (до 80%) забезпечують стічні води гальванічних виробництв.

Останні щорічно скидаються в навколишнє середовище в обсязі до 1 км³ і містять більше 50 тис. тон важких металів.

25-30% неочищених або недостатньо очищених гальваностоків, що містять ІТМ, потрапляє в річки, озера та інші поверхневі водні джерела, завдаючи істотної шкоди гідробіонтам.

На даний час для очищення гальваностоків застосовують хімічні, фізико-хімічні, фізичні методи, в тому числі такі ефективні, але дорогі способи, як зворотній осмос, нанофільтрація, електрокоагуляція і т.п. Аналіз літературних джерел показав, що велика частина існуючих технологій очищення гальваностоків базується на реагентних методах [11].

На жаль, економічне становище багатьох підприємств України на даний час не дозволяє здійснювати заміну існуючих технологій на більш сучасні, наприклад, мембранні методи очищення, навіть при розумінні того, що ці вкладення окупляться в наступні роки.

Крім ефективних, але дорогих фізико-хімічних методів очищення стічних вод від ІТМ, в даний час застосовуються і менш ресурсо- і

енергоємні методи, які використовують в якості реагентів відходи інших виробництв [12-14].

З огляду на дешевизну подібних реагентів, даний напрямок бачиться в даний час вельми перспективним. У зв'язку з цим пошук маловитратних способів підвищення ефективності очищення в рамках існуючих технологічних схем є актуальним.

Вельми цікавим бачиться використання для очищення стоків будь-якого виробництва стічних вод інших виробництв.

Вплив гальванічного виробництва має негативний вплив на навколишнє середовище. Існуючі методи знешкодження нізькоконцентрованих никельвмісних розчинів, що містять від 100 г/л до 150 мг/л солей нікелю, не дозволяють отримувати продукти, які можна легко утилізувати, і тому в кращому випадку вони складаються в шламонакопичувачах. Це призводить з одного боку до безповоротних втрат нікелю, природні запаси якого знаходяться на межі вичерпання, а з іншого - до забруднення навколишнього середовища високотоксичними відходами. В даний час на території України в шламонакопичувачах міститься не менше 25 млрд. т твердих і дисперсних промислових відходів [15, 16].

Цю екологічну проблему потрібно вирішити, щоб запобігти забрудненню навколишнього середовища високотоксичними відходами гальваностоків, а також повернути у виробництво цінну хімічну сировину.