УДК 543.6

АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ СТОКОВ

Н.В. Фирстова, к.б.н., доцент
Пензенский государственный университет
г. Пенза
А.Н. Пимбурский, начальник цеха
АО «ПО «Электроприбор»
г. Пенза

Гальваническое производство является одним из крупнейших потребителей воды, а его сточные воды – одними из самых токсичных и вредных. В связи с этим, перед предприятиями встает ряд важных проблем, связанных как с внедрением новых технологий, так и с повышением эффективности очистки и анализа сточных вод [2, 3].

Выделяют следующие 4 группы сточных вод гальванического производства, которые могут образовываться при промывке деталей после нанесения покрытий [7]:

- цианистые сточные воды (из растворов, содержащих цианиды калия или натрия);
- хромосодержащие сточные воды (после нанесения хрома и пассивирования деталей в растворах, содержащих бихроматы калия или натрия). Хромосодержащие сточные воды содержат токсичные соединения шести- и трехвалентного хрома, цинка, железа, сульфаты, нитраты и хлориды. На гальваническом участке хромосодержащие сточные воды формируются из промывных вод после операции оксидации и обработки магния, снятия шлама, пассивации в растворе хромпика, пассивации кадмия, меди, цинка, электро-полирования и хромирования;
- сточные воды, содержащие аммиак;
- кислотно-щелочные сточные воды – составляют 80-90% от общего количества сточных вод гальванического производства. Образуются при промывке деталей после травления, обезжиривания, нанесения покрытий из кислых и щелочных растворов. Стоки содержат кислоты, щелочи, минеральные соли, а также ионы меди, цинка, железа и других тяжелых металлов. Присутствуют также примеси: жиры, масла, нефтепродукты и взвешенные вещества, синтетические поверхностно активные вещества, амины, блескообразующие добавки. pH щелочных сточных вод составляют 10-12, кислых – 2-5. Кислотно-щелочные сточные воды формируется из всех остальных потоков, кроме хромсодержащих;
- кислотно-щелочные сточные воды, содержащие никель.

Таким образом, обезвреживанию на очистных сооружениях подлежат соединения хрома (VI), цианиды (CN^-), аммиак, а также ионы Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+} [8].

Для снижения количества тяжелых металлов в сточных водах до предельно допустимых концентраций необходимо использовать замкнутую систему водоснабжения с электрофлотационной очисткой, то есть промывные воды, подвергшиеся очистке от примесей, следует возвращать в технологический процесс, а извлеченные примеси – на захоронение или переработку [7, 8].

Очистка сточных вод и использование эффективных методик их анализа выступают в качестве важнейших задач, обеспечивающих экологическую безопасность гальванических производств [6], и при производстве печатных плат, в частности.

В стоках производства печатных плат присутствуют устойчивые к обезвреживанию комплексообразователи (как в свободном, так и связанном состоянии), которые являются причиной превышения ПДК по катионам тяжелых металлов. Наиболее опасными являются комплексы металлов с ЭДТА (трудноразрушаемые химическим способом), содержащийся в основном в отработанном растворе процесса химического меднения и промывных водах после него. Поэтому предусмотрена локальная предварительная очистка стоков, содержащих ЭДТА перед совместной обработке с остальными сточными водами [10].

Медьсодержащие стоки с ЭДТА предварительно обрабатываются на установке УФ-окисления (установка Enviolet®) для разложения комплексообразователя ЭДТА при совместном воздействии УФ-облучения и окисления с катализатором (конечными продуктами являются вода, углекислый газ и аммиак). Одновременно происходит разрушение других органических соединений, присутствующих в сточных водах (степень очистки до 97%) [10].

УФ окислительная установка Enviolet® используется для обработки от химико-гальванической линии от ванны химической металлизации, содержащей комплексообразующие Cu-ЭДТА [10].

Выбранная УФ-установка Enviolet® представляет собой компактную установку с производительностью обработки на 5 м³ полезного объема [17]. Количество сточных вод, подаваемых на УФ обработку определяется эффективными концентрациями вредных веществ в промывных водах и отработанных растворах [10].

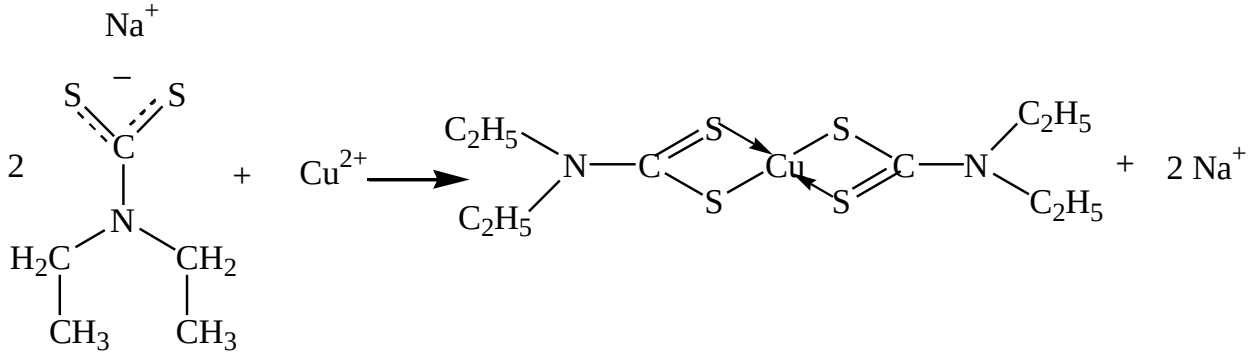
Для обработки сточных вод, содержащих ЭДТА, используется фотохимическое окисление. Количество окислителя и катализатора, необходимого для разрушения Cu-ЭДТА и ЭДТА добавляется в течение заданного времени реакции после того как выставлена величина pH. В процессе работы УФ-установки Enviolet®. осуществляется окислительная деструкция ЭДТА таким образом, что после обработки у сточных вод отсутствует свойство создавать комплексные соединения с ионами цветных металлов, в частности с ионами меди [10].

После произведенной обработки сточных воды без ЭДТА дальше обрабатываются вместе с другими медьсодержащими сточными водами [10].

Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов осуществляется при нейтрализации сточных вод с помощью различных щелочных реагентов (гидроксидов кальция, натрия, магния, оксидов кальция, карбонатов натрия, кальция, магния, сульфидов, метабисульфит натрия), при этом ионы тяжелых металлов переходят в малорастворимые соединения (гидроксиды, карбонаты или сульфиды) [4, 5].

В нашем исследовании анализ эффективности очистки медьсодержащих промышленных кислотно-щелочных стоков проводился с использованием визуально-колориметрического метода и метода инверсионной вольтамперометрии [9].

В основе визуально-колориметрического метода определения ионов меди (II) в сточной воде гальванического цеха и воды после очистки лежит реакция образования ионами Cu^{2+} с диэтилдитиокарбоматом натрия в слабокислых растворах – внутрикомплексной соли, окрашенной в желто-коричневый цвет – диэтилдитиокарбомат меди (II):



Интенсивность окраски прямо пропорциональна концентрации меди.

Методика визуально-колориметрического метода предусматривает также использование лимонной кислоты и трилона Б (ЭДТА, комплексон III). Введение этих реагентов в заданных концентрациях позволяет маскировать большинство металлов (Ni^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{n+}), также вступающих в реакцию с диэтилдитиокарбоматом натрия и тем самым мешающих проведению анализа.

При проведении реакции в заданных условиях и в разбавленных растворах образуются коллоидные растворы диэтилдитиокарбомата меди (II), их устойчивость может быть увеличена добавлением крахмала или желатина.

В нашей работе было использовано два метода проведения визуальной колориметрии: метод стандартных серий (метод шкалы) и метод уравнивания окрасок [1]. При использовании метода стандартных серий (метода шкалы) окраску пробы, после проведения всех операций анализа (Методика определения меди (с диэтилкарбоматом натрия) – экспресс-метод АО «ПО «Элекроприбор»), сравнивали с окраской стандартных растворов. При использовании метода уравнивания окрасок использовали пробу из шкалы (цилиндр 1) и пробу исследуемой воды (цилиндр 2), проведенной через весь ход анализа (Методика определения меди (с диэтилкарбоматом натрия) – экспресс-метод АО «ПО «Элекроприбор»). Эти растворы (по 50 мл и 20 мл, соответственно) наливали в два цилиндра с одинаковым внутренним диаметром (13 мм). Затем сливали

раствор из цилиндра 2 (проба исследуемой воды) до тех пор, пока окраски растворов в цилиндре 1 и 2, при визуальном осмотре сверху, не становились одинаково окрашены.

Для определения количественного содержания ионов меди в пробах сточных вод, был использован также инверсионный вольтамперометрический метод [9].

Полученные, по визуально-колориметрическому и инверсионно-вольтамперометрическому методам, данные определения ионов меди (II) в пробах сточных вод гальванического цеха до и после очистки передставлены в таблице:

Проба	Визуально-колориметрический метод		Метод инверсионной вольтамперометрии	
	Метод шкалы *X*, мг/л	Метод уравнивания окрасок *X*, мг/л	*X*, мг/л	± Δ, мг/л
Проба 1.1. (до очистки)	5	7,14	7,197	1,799
Проба 1.2 (после очистки)	отсутствует	отсутствует	0,0461	0,012
Проба 2.1. (до очистки)	отсутствует	отсутствует	0,030	0,008
Проба 2.2 (после очистки)	отсутствует	отсутствует	0,005	0,001

Концентрация ионов меди (II) в исследуемых образцах воды после очистки, по данным метода инверсионной вольтамперометрии составляла 0,0461 мг/л и 0,005 мг/л соответственно, что не превышает показатели, рекомендованные для сброса в систему водоотведения предприятия (ПДК (Cu^{2+}) в узле обезвреживания кислотно-щелочных стоков после очистки = 0,05 мг/л) [10].

Опыт нашей работы показал, что работа по визуально-колориметрическому методу требует определённого навыка. Этот метод может использоваться для приблизительной оценки концентрации иона меди в растворе, а также служить руководством к подбору концентрации иона в пробе для проведения инверсионной вольтамперометрии.

Список литературы

1. *Алесковский, В. Б., Бардин, В. В. Булато, М. И.* Физико-химические методы анализа. – Л.: Химия, 1988

2. *Буренин, В. В.* Новые способы и устройства для очистки и обезвреживания сточных вод промышленных предприятий // Экология и промышленность России. 2009. № 9. С 12-15.

3. *ГОСТ 9.314-90.* Вода для гальванического производства и схемы промывок. Общие требования. М., 2008. 15 с.

4. *Гребенюк, В. Д.* Состояние и перспективы развития методов очистки сточных вод гальванических производств / В. Д. Гребенюк, Т. Т. Соболевская, А. Г. Махно // Химия и технология воды. – 1989. – Т. 11, № 5. – С. 407–421.

5. *Запольских, А. К.* Комплексная переработка сточных вод гальванического производства / А. К. Запольских, В. В. Образцов. – Киев : Техника, 1989. – 199 с.

6. *Луценко, М. М.* Совершенствование технологии очистки стоков гальванических производств от ионов меди и никеля. СПб., 2004. 165 с.

7. Методические и нормативные материалы удельных расходов воды, химикатов, катионного и анионного состава химических загрязнений в промышленных стоках, поступающих на очистные сооружения из цехов электрохимической и химической обработки деталей. Руководящие материалы. Р-90 065. – VII редакция. – М. : ГИПРОНИИАВИАПРОМ, 1990. 418 с.

8. *Перелыгин, Ю. П., Зорькина, О. В., Рашевская, И. В., Николаева, С. Н.* Реагентная очистка сточных вод и утилизация отработанных растворов и осадков гальванических производств: учеб. пособие / Ю. П. Перелыгин, О. В. Зорькина, И. В. Рашевская, С. Н. Николаева. – Пенза : Изд-во ПГУ, 2013. – 80 с.

9. *ПНД Ф 14.1 : 2 : 4.149-99* Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов меди, свинца, кадмия и цинка в пробах питьевой, природных и очищенных сточных вод на полярографе с электрохимическим датчиком «Модуль ЕМ-04». Санкт-Петербург, 2001, 17 с.

10. *Техническое описание и руководство по эксплуатации 116/2009*. Комплекс очистки сточных вод производства нанесения гальванических покрытий и производства печатных плат АО «ПО «Электроприбор». ООО «Петрокомерц», 2013.