**Особенности гальванического производства как источника образования загрязненных сточных вод**

2013

Диплом

Среди многих видов загрязнения окружающей среды, химическое загрязнение природных вод имеет важное значение. Любой водоем или водный источник связан с окружающей его внешней средой. На него оказывают влияние условия формирования поверхностного или подземного водного стока, индустрия, разнообразные природные явления, промышленное и коммунальное строительство, транспорт, хозяйственная и бытовая деятельность человека.

**Содержание**

Введение

Основная часть

1. Особенности гальванического производства как источника образования загрязнённых сточных вод

1.1 Воздействие гальвано производства на окружающую среду

2. Сравнительный анализ методов очистки сточных вод гальванического производства

2.1 Механическая обработка

2.2 Реагентные методы

2.3 Электрохимические методы

2.4 Мембранные методы

2.5 Сорбционные методы

3. Методы очистки растворов, содержащих ионы меди

4. Методы очистки растворов, содержащих ионы аммония

4.1 Физические и физико-химические методы удаления аммиака из сточных вод

4.2 Химические методы очистки сточных вод

Заключение

Литература

**Вернуться в каталог готовых дипломов и магистерских диссертаций –**

[**http://учебники.информ2000.рф/diplom.shtml**](http://учебники.информ2000.рф/diplom.shtml)

Среди многих видов загрязнения окружающей среды, химическое загрязнение природных вод имеет важное значение. Любой водоем или водный источник связан с окружающей его внешней средой. На него оказывают влияние условия формирования поверхностного или подземного водного стока, индустрия, разнообразные природные явления, промышленное и коммунальное строительство, транспорт, хозяйственная и бытовая деятельность человека. Последствием этих влияний является привнесение в водную среду новых, несвойственных ей веществ — загрязнителей, ухудшающих качество воды. Кардинальное решение проблемы охраны окружающей среды состоит в разработке и внедрении экологически безопасных, безотходных технологических процессов и производств. Рациональное использование природных ресурсов и охрана окружающей среды в настоящее время решаются в двух направлениях. Одно из них — разработка и внедрение малоотходных и безотходных технологий и процессов, другое — модернизация действующих предприятий, замена устаревших процессов новыми, повышение качества очистки сточных вод, внедрение замкнутых производственных циклов.

Гальванические покрытия используются практически во всех отраслях промышленности. В Российской Федерации по оценке специалистов существует сегодня около 7000 таких цехов. Гальваническое производство является одним из крупных потребителей цветных металлов и достаточно дорогих химических реактивов [1]. Оно потребляет не менее 15% никеля, 50% цинка, 70% меди, производимых в нашей стране. Основной набор электролитов и технологических растворов можно считать сложившимся и в ближайшее время вряд ли следует ожидать радикальных изменений в области создания электролитов, которые вызвали бы резкий скачок в развитии гальванотехники.

гальванический сточная вода очистка

|  |
| --- |
| [Вернуться в библиотеку по экономике и праву: учебники, дипломы, диссертации](http://учебники.информ2000.рф/index.shtml)[Рерайт текстов и уникализация 90 %](http://учебники.информ2000.рф/rerait-diplom.shtml)[Написание по заказу контрольных, дипломов, диссертаций. . .](http://учебники.информ2000.рф/napisat-diplom.shtml) |

В тоже время в обществе происходит понимание того, что дальнейшее развитие техники и технологии по пути создания новых продуктов с новыми качествами часто приходит в противоречие с условиями самой жизни на земле, с нормальным функционированием природной среды. Поэтому получили развитие природоохранные технологии и в первую очередь для наиболее экологически вредных производств, в том числе гальванического производства [2].

В настоящее время гальванические производства занимают одно из основных мест по степени отрицательного влияния на окружающую среду [3]. Важно подчеркнуть, что гальванические отходы относятся ко 2-му и 3-му классам опасности. В особенности гидроксильные формы химических соединений металлов, которые присутствуют в шламах в значительных количествах, не трансформируются в инертные формы естественным путем и мигрируют в почву и воду [4].

Сточные воды гальванических производств содержат, как правило, в своем составе различные неорганические загрязнители — железо, хром, свинец, медь, цинк, никель, кадмий, аммиак, которые оказывают токсическое, канцерогенное и мутагенное влияние на живые организмы [5-7].

**Целью** данной дипломной работы является рассмотрение и сравнение вариантов технологических решений доочистки сточных вод гальванического производства от ионов меди и аммония.

**Задачи дипломной работы**:

. Анализ особенностей гальванического производства как источника образования загрязнённых сточных вод;

. Определение основных технологических решений очистки сточных вод гальванического производства;

. Подробное рассмотрение вариантов технологических решений доочистки сточных вод гальванического производства от ионов меди и аммония;

Основная часть
1. Особенности гальванического производства как источника образования загрязнённых сточных вод 1.1 Воздействие гальвано производства на окружающую среду

Гальваническое производство является одним из наиболее опасных источников загрязнения окружающей среды, главным образом поверхностных и подземных водоёмов, ввиду образования большого объёма сточных вод, содержащих вредные примеси тяжёлых металлов, неорганических кислот и щелочей, поверхностно-активных веществ и других высокотоксичных соединений, а также большого количества твёрдых отходов, особенно от реагентного способа обезвреживания сточных вод, содержащих тяжёлые металлы в малорастворимой форме.

Многие химические вещества, поступающие в окружающую среду, в том числе и в водоёмы, а через питьевую воду в организм человека, помимо токсического действия обладают канцерогенным (способны вызвать злокачественные новообразования), мутагенным (могут вызвать изменения наследственности) и тератогенным действием (способны вызвать уродства у рождающихся детей). Ионы тяжёлых металлов (хрома, никеля, меди, кадмия, цинка, свинца) нарушают работу кальмодулина — одного из основных регуляторов процессов жизнедеятельности организма и других важнейших белков. Токсикологическое действие тяжёлых металлов — сердечно-сосудистые расстройства, рак, наследственные болезни, дебильность, паралич, эпилепсия. Канцерогенное действие на теплокровных животных при поступлении в организм с питьевой водой оказывают мышьяк, селен и палладий, а при поступлении в организм другими путями — хром, бериллий, свинец, ртуть, кобальт, никель, серебро, платина. Разные виды организмов неодинаково переносят действие неорганических соединений. Так, ЛК50 кадмия составляет для циклопов 3,8 мг/л, а для дафний — 0,055 мг/л.

В крупных городах и промышленных центрах вредные вещества поступают в водоёмы в виде различных соединений и смесей, оказывающих совместное, или так называемое комбинированное действие на организм человека, теплокровных животных, флору и фауну водоёмов, на микрофлору очистных сооружений канализации. Это может быть:

1.       синергизм или потенционирование, когда эффект действия больше простого суммирования;

2.       антагонизм, когда действие нескольких ядов бывает меньше суммированного

3.       аддитивное или простое суммирование.

Нередко наблюдаются и отступления от этой схемы. Кадмий в сочетании с цинком и цианидами в воде усиливает их действие, мышьяк является антагонистом селена. Часто одни и те же элементы могут выступать как синергисты для одних функциональных систем организмов и как антагонисты для других. Так, марганец и медь проявляют синергизм в процессах кроветворения и антагонизм при воздействии на центральную и периферическую нервные системы.

Физико-химические свойства воды — температура, содержание кислорода, жёсткость и рН — влияют на токсичность многих неорганических веществ. С повышением температуры воды увеличивается обмен веществ водных организмов и они получают больше яда. При увеличении общей жесткости воды с 20 до 260 мг/л по карбонату кальция средние летальные концентрации (ЛКср) различных соединений кадмия, меди, олова и свинца увеличиваются примерно в 100 раз. Увеличение рН с 6,6 до 8,0 также снижает токсичность многих веществ. Таким образом, в водоёмах с малой жёсткостью воды ядовитое действие металлов, как правило, будет больше, хотя и бывают исключения из этой закономерности. Поэтому снижение жёсткости водопроводной воды может повысить токсичность содержащихся в ней металлов.

Концентрации загрязняющих сточные воды примесей при поступлении их в водоём постепенно уменьшаются за счёт разбавления, осаждения на дне и химического взаимодействия примесей с веществами, присутствующими в воде водоёма, а также вследствие разложения многих примесей (главным образом органических) с помощью аэробных микроорганизмов, всегда имеющихся в воде водоёма. Способность водоёмов к ликвидации загрязняющих примесей и восстановлению природных качеств воды водоёма называется самоочищающей способностью водоёма. Процессы биологического самоочищения связаны с потреблением кислорода, растворенного в воде водоёма.

Для предотвращения нарушения кислородного режима водоёма количество органических веществ и соединений тяжёлых металлов, попадающих со сточными водами в водоём, не должно превышать определенной величины, соответствующей количеству кислорода, поступающего из атмосферы.

В противном случае содержание кислорода в воде водоёма начнет снижаться, что приведет к гибели флоры и фауны.

В настоящее время тяжёлые металлы занимают лидирующее место среди наиболее опасных факторов в общем загрязнении окружающей среды. Серьёзную опасность представляет сброс в водоёмы, особенно малопроточные (озёра, водохранилища), сточных вод, загрязненных биогенными элементами (соединениями фосфора и азота).

В воде, содержащей органические вещества и биогенные элементы, происходит интенсивное размножение микроскопических сине-зелёных водорослей. Временами поверхность воды покрывается сплошным слоем водорослей ядовито-зелёного цвета, происходит цветение водоёмов.

Некоторые сине-зелёные водоросли выделяют в воду токсичные вещества. Отмирая, сине-зелёные водоросли полностью обескислороживают воду водоёма и загрязняют её продуктами разложения.

Основные характеристики загрязняющих веществ гальванического производства заданного состава приведены в табл. 1 [8].

Таблица 1. Характеристика загрязняющих веществ.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № | Вещество | ПДК (мг/л) | Класс опасности | Источники поступления | Воздействие на организм |
| 1 | Медь Cu2+ | 0,5 | 3 | Гальванический цех, меднение | Мутагенное и токсичное действие. Оказывает раздражающее действие на слизистые оболочки верхних дыхательных путей. |
| 2 | Цинк Zn2+ | 2 | 3 | Гальванический цех, цинкование | Вредно действует на сельскохозяйственные культуры. Малотоксичен для людей и теплокровных животных и во много раз токсичнее для рыб. Токсическое действие: Язва желудка, анемия, лихорадка, тошнота, рвота, дыхательная недостаточность. |
| 3 | Кадмий Cd2+ | 0,001 | 2 | Гальванический цех, кадмирование, коррозия труб с гальваническим покрытием | Болезнь «итай-итай», увеличение кардио-васулярной заболеваемости (КВЗ), почечной, онкологической заболеваемости, нарушение ОМЦ, течение беременности и родов, мертворождаемость, повреждение костной ткани. |
| 4 | Никель Ni2+ | 3 | Гальванический цех, никилирование | Повышение возбудимости центральной и вегетативной нервной системы, отеки легких и мозга, тахикардия, анемии, рак легких. |  |

**2. Сравнительный анализ методов очистки сточных вод гальванического производства**

Разнообразный ассортимент применяемых гальванических покрытий в гальванотехнике обуславливает многообразие загрязнений, находящихся в сточных водах. Исходя из фазового состояния вещества в растворе, все загрязнения можно подразделять на четыре группы:

взвесь в виде тонкодисперсных суспензий и эмульсий;

коллоиды и высокомолекулярные соединения;

соли, кислоты, основания, растворенные в воде.

Для каждой из групп загрязнений существуют свои методы очистки. Так, для очистки воды от веществ первой группы загрязнений наиболее эффективны методы, основанные на использовании сил гравитации, флотации, адгезии. Для второй группы — коагуляционный метод. Загрязнения третьей группы наиболее эффективно извлекаются из воды в процессе адсорбционной очистки, а загрязнения четвертой группы, представляющие собой электролиты, удаляют из воды переводом ионов в малорастворимые соединения, используя для этого реагентный метод или методы обессоливания.

Если за основу классификации методов принять превалирующий процесс (или основное устройство) того или иного метода, то методы очистки можно разбить на семь групп:

) механические;

) химические (реагентные);

) коагуляционно-флотационные;

) электрохимические;

) сорбционные;

) мембранные;

) биологические [8].

Однако один из указанных методов самостоятельно не обеспечивает в полной мере выполнение современных требований: очистка до норм ПДК, особенно по ионам тяжелых металлов; возврат 90-95% воды в оборотный цикл; невысокая себестоимость очистки; малогабаритность установок, утилизация ценных компонентов (кислот, щелочей, металлов).

2.1 Механическая обработка

Механическая очистка обеспечивает удаление взвешенных веществ из бытовых сточных вод на 60-65%, а из некоторых производственных сточных вод на 90-95%. Задачи механической очистки заключаются в подготовке воды к физико-химической и биологической очисткам. Механическая очистка сточных вод является в известной степени самым дешевым методом их очистки, а поэтому всегда целесообразна наиболее глубокая очистка сточных вод механическими методами.

Механическую очистку проводят для выделения из сточной воды находящихся в ней нерастворенных грубодисперсных примесей путем процеживания, отстаивания и фильтрования.

Для задержания крупных загрязнений и частично взвешенных веществ применяют процеживание воды через различные решетки и сита. Для выделения из сточной воды взвешенных веществ, имеющих большую или меньшую плотность по отношению к плотности воды, используют отстаивание. При этом тяжелые частицы оседают, а легкие всплывают.

Сооружения, в которых при отстаивании сточных вод выпадают тяжелые частицы, называются песколовками. Сооружения, в которых при отстаивании загрязненных промышленных вод всплывают более легкие частицы, называются в зависимости от всплывающих веществ жироловками, маслоуловителями, нефтеловушками и другие.

Фильтрование применяют для задержания более мелких частиц. В фильтрах для этих целей используют фильтровальные материалы в виде тканей (сеток), слоя зернистого материала или химических материалов, имеющих определенную пористость. При прохождении сточных вод через фильтрующий материал на его поверхности или в поровом пространстве задерживается выделенная из сточной воды взвесь.

Механическую очистку как самостоятельный метод применяют тогда, когда осветленная вода после этого способа очистки может быть использована в технологических процессах производства или спущена в водоемы без нарушения их экологического состояния. Во всех других случаях механическая очистка служит первой ступенью очистки сточных вод.

Метод отстаивания применяют для осаждения из сточных вод крупнодисперсных систем. Взвеси сточных вод состоят из полидисперсных систем, скорость осаждения которых различна. Для проведения процесса используют песколовки, отстойники и осветлители.

Песколовки предназначены для выделения механических примесей с размером частиц 200-250 мкм. Принцип действия песколовки основан на изменении скорости движения твердых тяжелых частиц в потоке жидкости.

Песколовки делятся на горизонтальные, в которых жидкость движется в горизонтальном направлении, с прямолинейным или круговым движением воды, вертикальные, в которых жидкость движется вертикально вверх, и песколовки с винтовым (поступательно-вращательным) движением воды. Последние в зависимости от способа создания винтового движения разделяются на тангенциальные и аэрируемые [9].

2.2 Реагентные методы

Наиболее распространенный метод, заключающийся в переводе растворимых веществ в нерастворимые при добавлении различных реагентов с последующим отделением их в виде осадков. В качестве реагентов используют гидроксиды кальция и натрия, сульфиды натрия, феррохромовый шлак, сульфат железа (II), пирит. Наиболее широко для осаждения металлов используется гидроксид кальция, который осаждает ионы металла в виде гидроксидов:

**Me n+ + nOH—= Me (OH) n**

В табл. 5. представлены значения рН осаждения гидроксидов металлов и остаточные концентрации ионов металлов в сточной воде.

Таблица 5. Значения величины осаждения гидроксидов металлов и остаточная концентрация ионов металлов

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Формула гидроксидов | рН начала осаждения гидроксидов | рН полного осаждения гидроксидов | рН начала растворения гидроксидов | Остаточная концентрация иона наблюдаемая на практике при 8,5-9,0 мг/г |
| Fe (OH) 2 | 7,5 | 9,7 | 13,5 | 0,3-1,0 |
| Fe (OH) 3 | 2,3 | 4,1 | 14,0 | 0,3-0,5 |
| Zn (OH) 2 | 6,4 | 8,0 | 10,5 | 0,1-0,05 |
| Cr (OH) 3 | 4,9 | 6,8 | 12,0 | 0,1-0,05 |
| Ni (OH) 2 | 7,7 | 9,5-10,0 | — | 0,25-0,75 |
| Al (OH) 3 | 4,0 | 5,2 | 7,8 | 0,1-0,5 |
| Cd (OH) 2 | 8,2 | 9,7-10,5 | — | 2,5 | 5,5 | 8,0-10,0 | — | 0,1-0,15 |
| Mn (OH) 2 | 8,8 | 10,4 | 14,0 | 1,8-2,0 |  |  |  |  |

Практикой очистки сточных вод установлено, что при совместном осаждении гидроксидов двух или нескольких металлов при одной и той же величине достигаются лучшие результаты, чем при раздельном осаждении каждого из металлов. При локальном обезвреживании кадмий-, никель-, цинксодержащих потоков в качестве щелочного реагента рекомендуется использовать известь. При этом расход извести составляет на 1 весовую часть (в. ч.) кадмия — 0,5 в. ч. СаО, никеля — 0,8 в. ч. СаО, цинка — 1,2 в. ч. СаО.

Осаждение образующихся в процессе реагентной обработки нерастворимых соединений осуществляется в отстойниках. Число отстойников принимается не менее двух, оба рабочие. Продолжительность отстаивания составляет не менее 2-х часов.

Для ускорения осветления нейтрализованных сточных вод рекомендуется добавлять к ним синтетический флокулянт — полиакриламид (в виде 0,1 % -ного раствора) в количестве 2-5 г на 1 м3 сточных вод в зависимости от содержания ионов металлов (чем меньше суммарная концентрация ионов металлов, тем больше доза флокулянта). Добавление полиакриламида к сточным водам рекомендуется проводить перед их поступлением в отстойник (после их выхода из камеры реакции).

Достоинства метода:

) Широкий интервал начальных концентраций ИТМ;

) Универсальность;

) Простота эксплуатации;

) Отсутствует необходимость в разделении промывных вод и концентратов.

Недостатки метода:

) Не обеспечивается ПДК для рыбохозяйственных водоемов;

) Громоздкость оборудования;

) Значительный расход реагентов;

) Дополнительное загрязнение сточных вод;

) Невозможность возврата в оборотный цикл очищенной воды из-за повышенного солесодержания;

) Затрудненность извлечения из шлама тяжелых металлов для утилизации.

2.3 Электрохимические методы

В настоящее время электрохимические методы выделения тяжелых цветных металлов из сточных вод гальванопроизводства находят все более широкое применение. К ним относятся процессы анодного окисления и катодного восстановления, электрокоагуляции, электрофлокуляции и электродиализа **[2].**Все эти процессы протекают на электродах при пропускании через раствор постоянного электрического тока.

Проведенные исследования по очистке сточных вод гальванического производства в условиях электрохимической неравновесности установили, что восстановительные процессы в сточных водах протекают при взаимодействии сольватированных электронов с гидратированными и связанными в комплексные соединения ионами металлов. Показано, что содержание Zn, Cu, Cd, Mo, Co в сточных водах после обработки в условиях электрохимической неравномерности не превышает, а в ряде случаев значительно ниже ПДК [9].

Метод электрокоагуляции

Электрокоагуляция — образование агрегатов частиц дисперсной фазы под воздействием внешнего электрического поля.

При использовании в качестве анода железных или алюминиевых электродов происходит их электролитическое растворение, при котором в сточную воду переходят ионы этих металлов, превращающиеся в гидроксиды, или основные соли металлов, обладающие коагулирующей способностью. Именно на этом принципе основан процесс электрокоагуляции загрязнений сточных вод.

Свежеобразованные гидроксиды железа обладают высокой сорбционной активностью к катионам, которые удаляются из сточных вод при контакте с гидроксидом при увеличении, названные катионы образуют гидроксиды металлов, которые при наличии в сточной воде гидроксидов железа значительно быстрее коагулируются и отделяются от жидкости.

Электрокоагуляцию применяют для удаления из сточных вод тонкодиспергированных примесей, например, масел и нефтепродуктов, органических взвесей и т.д. Для удаления из воды истинно растворенных веществ этот метод не используют. Рекомендуется применять этот метод для очистки сточных вод, имеющих нейтральную или слабощелочную реакцию среды. Поскольку для осуществления электрокоагуляции требуются значительные затраты электроэнергии и листовой металл, ее можно рекомендовать для локальных схем очистки небольших количеств сточных вод (30-50 м3/ч).

При очистке электрокоагуляцией сточные воды сначала пропускают через электролизер, а затем направляют в аппараты для выделения продуктов реакций. Продолжительность электрообработки в электролизере определяется свойствами загрязнений и в среднем может изменяться в пределах 0,5-5 мин.

Достоинства метода:

) Очистка до требований ПДК от соединений Cr (VI);

) Высокая производительность;

) Простота эксплуатации;

) Малые занимаемые площади;

) Малая чувствительность к изменениям параметров процесса;

) Получение шлама с хорошими структурно-механическими свойствами.

Недостатки метода:

) Не достигается ПДК при сбросе в водоемы рыбохозяйственного назначения;

) Значительный расход электроэнергии;

) Значительный расход металлических растворимых анодов;

) Пассивация анодов;

) Невозможность извлечения из шлама тяжелых металлов из-за высокого содержания железа;

) Невозможность возврата воды в оборотный цикл из-за повышенного солесодержания;

) Потребность в значительных площадях для шламоотвалов.

Метод электрофлотации

Методы электрофлотации, разработанные сравнительно недавно, позволяют очищенную сточную воду вернуть в производство и рекуперировать ценные компоненты. В этом процессе очистка сточных вод от взвешенных частиц происходит при помощи пузырьков газа, образующихся при электролизе воды и использовании растворимых электродов. На аноде возникают пузырьки кислорода, на катоде — водород. Поднимаясь в сточной воде, пузырьки флотируют взвешенные частицы. Метод обеспечивает очистку сточных вод гальванопроизводства от ионов тяжелых металлов до ПДК, также очищает от жиров и масел. Проводятся эксперименты по извлечению ионов тяжелых металлов из сточных вод гальванопроизводства при помощи нерастворимых анодов. Метод внедрен на ряде предприятий.

Разработчики и изготовители: РХТУ им. Менделеева, ОАО «Импульс» (Москва).

Достоинства метода:

) Очистка до требований ПДК;

) Незначительный расход реагентов;

) Простота эксплуатации;

) Малые площади, занимаемые оборудованием;

) Возможность возврата ИТМ до 96%;

) Возможность очистки от жиров, масел и взвешенных частиц;

) Высокая сочетаемость с другими методами;

) Отсутствие вторичного загрязнения.

Недостатки метода:

) Незначительное (до 30%) снижение общего солесодержания очищаемых стоков;

**[Смотрите также:   Дипломная работа по теме "Мониторинг и анализ экологической обстановки Ненецкого автономного округа"](https://sprosi.xyz/works/diplomnaya-rabota-na-temu-monitoring-i-analiz-ekologicheskoj-obstanovki-neneczkogo-avtonomnogo-okruga-imwp/%22%20%5Ct%20%22_blank)**

) Аноды из дефицитного материала;

) Необходимость разбавления концентрированных вод;

) Большой расход электроэнергии, ее дороговизна [10].

Метод электролиза

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

Применению электролиза до последнего времени препятствовала низкая производительность аппаратов с плоскими электродами. Перспективы решения этой проблемы открылись с разработкой и внедрением в практику достаточно простых и надежных электролизеров с проточными объемно-пористыми волокнистыми электродами. Они позволяют ускорить процесс извлечения металлов более чем в 100 раз за счет высокой удельной поверхности и повышенного коэффициента массопередачи (до 0,05 — 0,1 м3/с). Применяются и другие типы аппаратов с развитой электродной поверхностью, например псевдоожиженного типа, разрабатываемые в Киеве и Санкт-Петербурге.

Работы в этом направлении также требуют дальнейшего развития: поиск путей увеличения доступной электролизу внутренней поверхности электродов; оптимизация стадии регенерации осажденного металла и анодных процессов; разработка более компактных, дешевых и экономичных электролизеров, а также стойких и дешевых анодных материалов.

Достоинства метода:

) Незначительный расход реагентов;

) Простота эксплуатации;

) Малые площади, занимаемые оборудованием;

) Возможность извлечения металлов из концентрированных стоков.

Недостатки метода:

) Не обеспечивает достижение ПДК при сбросе в водоемы рыбохозяйственного назначения;

) Аноды из дефицитного материала;

) Неэкономичность очистки разбавленных стоков [10].

2.4 Мембранные методы

Методы мембранного разделения, используемые в технологии выделения цветных металлов из сточных вод гальванопроизводства, условно делятся на микрофильтрацию, ультрафильтрацию, обратный осмос, испарение через мембраны, диализ, электродиализ. Наибольшие успехи в отношении эффективности и технологичности выделения цветных металлов достигнуты при использовании обратного осмоса, ультрафильтрации и электродиализа.

Обратный осмос, ультрафильтрация.

Процессы обратного осмоса и ультрафильтрации основаны на способности молекул воды проникать через полупроницаемые мембраны. При обратном осмосе отделяются вода и частицы (молекулы, гидратированные ионы), размеры которых сравнимы с размерами молекул воды (диаметр частиц 0,0001-0,001 мкм). В обратноосмотических установках используют полупроницаемые мембраны толщиной 0,1-0,2 мкм с порами 0,001 мкм под давлением 6-10 МПа.

При ультрафильтрации размер отделяемых частиц на порядок больше (диаметр частиц 0,001-0,02 мкм). В ультрафильтрационных установках применяют полупроницаемые мембраны с порами 0,005-0,2 мкм под давлением 0,1-0,5 МПа.

При очистке промышленных стоков гальванических производств используются мембраны на основе акрилового сополимера с добавлением найлона для придания прочности.

Обратный осмос рекомендуется использовать при следующей концентрации стоков: для одновалентных солей не более 5-10 %; для двухвалентных: 10-15 %; для многовалентных: 15-20 %. Для уменьшения влияния концентрационной поляризации организуют рециркуляцию раствора и турбулизацию прилегающего к мембране слоя жидкости, применяя мешалки, вибрационные устройства и увеличение скорости движения жидкости вдоль поверхности мембраны.

С целью дальнейшего уменьшения содержания остаточных солей включается еще одна ступень очистки — установка полного обессоливания (чаще всего фильтры смешанного действия). Обратный осмос как метод обработки воды применяется, как правило, в непрерывных процессах. Опресненная вода поступает в резервуар, изготовленный из коррозионно-стойкого материала. Из этого резервуара опресненная вода подается потребителю при помощи насоса, изготовленного из высококачественной стали.

Аппараты для ультра — и гиперфильтрации подразделяются по способу укладки мембран на четыре типа: фильтр-пресс с плоскопараллельными фильтрующими элементами; с рулонными или спиральными фильтрующими элементами; с мембранами в виде полых волокон.

Достоинства метода:

) Возможность очистки до требований ПДК;

) Возврат очищенной воды до 60% в оборотный цикл;

) Возможность утилизации тяжелых металлов;

) Возможность очистки в присутствии лигандов, образующих прочные комплексные соединения;

) Высокая экологическая безопасность.

Недостатки метода:

) Необходимость предварительной очистки сточных вод от масел, ПАВ, растворителей, органики, взвешенных веществ;

) Дефицитность и дороговизна мембран;

) Сложность эксплуатации, высокие требования к герметичности установок;

) Большие площади, высокие капитальные затраты;

) Отсутствие селективности;

) Чувствительность мембран к изменению параметров очищаемых стоков.

Электродиализная очистка сточных вод

Метод электродиализа применяется для выделения (регенерации) ценных компонентов из высококонцентрированных сточных вод (отработанных травильных и других технологических растворов), образующихся при химической и электрохимической обработке стали и цветных металлов. В результате удаления из этих растворов катионов металлов или анионов кислот можно получить растворы кислот и щелочей и снова их использовать в производстве.

Сущность процесса электродиализа заключается в том, что разделение идет с помощью электрозаряженных (анионитных и катионитных) мембран.

Достоинства метода:

) Возможность очистки до требований ПДК;

) Возврат очищенной воды до 60% в оборотный цикл;

) Возможность утилизации ценных компонентов;

) Отсутствие фазовых переходов при отделении примесей, что позволяет вести процесс при небольшом расходе энергии;

) Возможность проведения при комнатных температурах без применения или с небольшими добавками химических реагентов;

) Простота конструкций аппаратуры.

Недостатки метода:

) Необходимость предварительной очистки стоков от масел, ПАВ, органики, растворителей, солей жесткости, взвешенных веществ;

) Значительный расход электроэнергии;

) Дефицитность и дороговизна мембран;

) Сложность эксплуатации;

) Отсутствие селективности;

) Чувствительность к изменению параметров очищаемых вод.

2.5 Сорбционные методы

Сорбционные методы можно условно поделить на три разновидности:

) Сорбция на активированном угле (адсорбционный обмен);

) Сорбция на ионитах (ионный обмен);

) Комбинированный метод.

Адсорбционный метод

Адсорбционный метод является одним из эффективных методов извлечения цветных металлов из сточных вод гальванопроизводства. В качестве сорбентов используются активированные угли, синтетические сорбенты, отходы производства (зола, шлаки, опилки и др.).

Минеральные сорбенты — глины, силикагели, алюмогели и гидроксиды металлов для адсорбции хрома из сточных вод используются мало, так как энергия взаимодействия их с молекулами воды велика — иногда превышает энергию адсорбции.

Наиболее универсальными из адсорбентов являются активированные угли, однако они должны обладать определенными свойствами:

слабо взаимодействовать с молекулами воды и хорошо — с органическими веществами;

быть относительно крупнопористыми;

иметь высокую адсорбционную емкость;

обладать малой удерживающей способностью при регенерации;

иметь высокую прочность;

обладать высокой смачиваемостью;

иметь малую каталитическую активность;

иметь низкую стоимость.

Достоинства метода:

) Очистка до ПДК;

) Возможность совместного удаления различных по природе примесей;

) Отсутствие вторичного загрязнения очищаемых вод;

) Возможность рекуперации сорбированных веществ;

) Возможность возврата очищенной воды после корректировки рН.

Недостатки метода:

) Дороговизна и дефицитность сорбентов;

) Громоздкость оборудования;

) Большой расход реагентов для регенерации сорбентов;

) Образование вторичных отходов, требующих дополнительной очистки.

Метод ионного обмена

Во многих случаях для обессоливания воды используют метод ионного обмена. Он также применяется для глубокой доочистки промывных вод гальванических производств от ионов тяжелых металлов. В связи с тем, что растворенные соли диссоциированы в воде на катионы и анионы, процесс полного обессоливания воды происходит в двух различных стадиях: вначале катионы замещаются ионами водорода, затем анионы на гидроксид-ионы. В итоге остается вода. Таким образом, для полного обессоливания воды требуется два самостоятельных типа ионного обмена: катионитовый фильтр и анионитовый фильтр. В обоих случаях существует множество вариантов, которые в значительной степени различаются селективной способностью ионообменной смолы.

В процессе очистки сточных вод происходят следующие реакции:

Регенерацию катионитов осуществляют 2-8 % -ми растворами минеральными кислот, регенерацию анионитов — 2-6 % -ми растворами щелочей.

Растворы, образующиеся при регенерации ионитов (элюаты), подвергают дальнейшей переработке с целью обезвреживания или утилизации содержащихся в них токсичных или ценных компонентов. Синтетические ионообменные смолы представляют собой гели полиэлектролитов и обычно состоят из пространственной сетки углеводородных цепей с фиксированными на ней активными ионогенными группами. При набухании активные группы диссоциируют на подвижные противоионы и неподвижные, связанные с матрицей, фиксированные ионы.

Достоинства метода:

1)      Возможность очистки до требований ПДК;

2)      Возврат очищенной воды до 95% в оборот;

3)      Надежность;

4)      Способность работать при резко меняющихся параметрах питающей воды;

5)      Возможность утилизации тяжелых металлов.

Недостатки метода:

1) Необходимость предварительной очистки сточных вод от масел, ПАВ, растворителей, органики;

) Большой расход реагентов для регенерации ионитов и обработки смол;

) Необходимость предварительного разделения промывных вод от концентратов;

) Громоздкость оборудования, высокая стоимость смол;

) Высокие требования к герметичности оборудования;

) Образование вторичных отходов-элюатов, требующих дополнительной переработки.

3. Методы очистки растворов, содержащих ионы меди

В последнее время предпринимаются значительные усилия с целью удаления соединений меди, присутствующих в отработанных травильных растворах и сточных водах. При этом желательной является регенерация этих растворов для их повторного использования, либо выделение соединений металлов, либо достижение обеих этих целей одновременно. На практике используют как химические, так и электрохимические способы регенерации, позволяющие выделить медь из раствора в порошкообразной или пластинчатой форме, в которой она может быть использована в промышленности. Хотя преимущество регенерации травильных растворов и выделения со держащейся в них меди достаточно очевидно (экономически выгодно, чтобы установка по регенерации меди работала не менее 16 часов в сутки [11]), в процессе производства электронных печатных плат значительные количества медьсодержащих аммиачных травильных растворов сбрасываются в виде сточных вод. Это приводит к загрязнению окружающей среды и повышает стоимость производства. Наиболее распространенным методом очистки отработанных растворов и сточных вод от катионов металлов является реагентная очистка путем добавления раствора гашеной извести [12]:

Cu2+ + Cа (ОН) 2 = Cu (ОН) 2↓ + Са2+.

Эффективность данного способа, при применении на большинстве предприятий, не превышает 60-70 %, т.е. не достигает предельно допустимой концентрации ионов меди в сточной воде [13]. Эффективность очистки еще более снижается при разбавлении сточных вод, что приводит к снижению концентрации компонентов, подлежащих удалению [14]. Вместе с тем данный способ утилизации приводит к безвозвратным потерям тяжелых металлов, поскольку образовавшиеся осадки вывозятся на полигон захоронения, или требует разработки специальных методов переработки шлама с целью извлечения металлов, что требует больших затрат [15]. Применение гидроксида натрия взамен гидроксида кальция позволяет вернуть в производство медь [16], но не решает вопрос утилизации аммиака, который или выбрасывается в атмосферу, а если и поглощается водой, то это требует значительных капитальных затрат. Одним из перспективных типов реагентов для очистки сточных вод от катионных примесей металлов являются комплексообразователи из класса ди — алкилдитиокарбаматов (например, диэтилдитиокарбамат натрия (СН3СН2) 2NC (S) — S-Na) [17, 18], которые обладают способностью образовывать прочные нерастворимые комплексы металлов. Выделение осадков, образующихся в результате взаимодействия металлов с диалкилдитиокарбаматами, может осуществляться методом флотации и фильтрации. Степень очистки от меди данным способом составила не более 86 % при исходной концентрации ионов меди 0,2 мг/л. Необходимо отметить, что использование диалкилдитиокарбамата возможно только в растворах, которые не содержат окислителя. В присутствии последних диалкилдитиокарбамат и его производные могут подвергаться окислению. Для предотвращения вторичного загрязнения стоков за счет введения реагента необходимо обеспечить стехиометрическое соотношение диалкилдитиокарбаматов и суммы молярных масс, находящихся в стоках металлов. Помимо перечисленных недостатков, ограничивает использование данных реагентов и их высокая стоимость. По мнению авторов работ [19, 16, 20], последнего недостатка лишена технология очистки отработанных растворов и сточных вод, основанная на 23 применении сульфида натрия. Но и в данном случае необходимо учитывать, что наличие сульфидов в воде отрицательно влияет на атмосферу рабочей зоны и коррозионную стойкость трубопроводов. Как показали [21] сравнительные исследования реагентных методов утилизации очистки сточных вод от ионов меди, выделение ионов меди в виде гидроксидов, сульфидов или в виде фосфатов приводит практически к одним и тем же результатам, т.е. обеспечивается возможность достижения ПДК в воде водоема хозяйственно-питьевого водопользования. Отработанные высококонцентрированные медно-аммиачные или кислые хлоридные растворы можно утилизировать путем их жидкостной экстракции или с использованием мембранной технологии [22-31]:

**[Сu (NH3) 4] Cl2+ 2RH (орг) = СuR2 (орг) + 2NH3 + 2NH4Cl,**

где RH (орг) — органический реагент MX 80 или ДХ-510А, с последующим извле — чением меди из органического раствора в сернокислый электролит:

**СuR2 (орг) +H2SO4=CuSO4+2RH (орг)**

и электролитическим выделением меди с целью утилизации меди. Данный метод обеспечивает получение меди высокой чистоты (99,995 %), позволяет снизить потребление химикатов на технологический процесс травления плат, но, как и технологический процесс, основанный на использовании сульфидов, не решает вопрос утилизации аммиака. Регенерация травильного раствора на основе персульфата аммония осуществляется путем его охлаждения до +5 оС. При этом происходит выпадение в осадок двойной соли CuSO4· (NH3) 2SO4 [32]. Из данного раствора травления медь может быть удалена путем электрохимического осаждения на катодах из нержавеющей стали с предварительным подкислением раствора. Оставшийся раствор направляется на очистные сооружения [33]. Для эффективного извлечения меди из промышленных вод применяют электролизные установки с развитой поверхностью электрода, работающие как на автоматизированных линиях нанесения покрытия, так и в стационарных ваннах. Электролизные аппараты рекомендуется использовать для концентрированных промывных стоков (растворов) от многокаскадных промывных ванн. Осажденный на катоде металл может использоваться в качестве растворимых анодов в ванне нанесения покрытий или как вторичное сырье [34]. Электрохимические способы рекуперации меди являются наиболее распространенными, по-видимому, из-за простоты оборудования и получения сравнительно чистого металла (99,9 %), который может использоваться повторно. Существует принципиальная возможность извлечения меди непосредственно в виде металла высокой чистоты путём электрохимической отработанных медно-аммиачных растворов на катоде из нержавеющей стали с достаточно низким катодным выходом по току, не превышающим 60 % [35]. Главным преимуществом электролиза является возможность получения на катоде свободного металла, при этом не происходит вторичного загрязнения стока. Однако, помимо кислорода, на аноде выделяется некоторое количество хлора, что усложняет эксплуатацию установки и не позволяет использовать более практичные свинцовые аноды, т.к. они растворимы в водных растворах, содержащих хлорид ионы. Необходимо отметить, что как в железно-хлоридном, так и в медно-аммиачном растворах высокие выходы по току достигаются только в таких растворах, в которых содержание окислителя, а именно Fe (III) и Cu (II), достигает очень малой величины, что экономически оправдано [35]. Поэтому наиболее приемлемым для электроэкстракции является раствор, не содержащий хлоридов. В [36] рекомендуется проводить разделение анодного и катодного пространства диафрагмой и вводить восстановитель в анодное пространство для уменьшения выделения хлора. Процесс электрохимической утилизации и регенерации аммиачных растворов травления печатных плат экономически эффективен при производительности установки 1-3 кг меди в час [37].

Одним из способов регенерации меди является **ионный обмен** [38-41]. Данный способ заключается в следующем:

·        в сорбции меди на катионите;

·        регенерации катионита серной кислотой;

·        электроэкстракции меди из сернокислого элюата, не содержащего ионы хлора.

Однако невысокая концентрация меди в элюате (около 2 г/л) снижает допустимую рабочую плотность тока и, соответственно, производительность процесса электролиза. В зависимости от типа сорбента степень извлечения меди составляет от 60 до 95 % [41]. Кроме того, для качественной регенерации ионита требуется большой избыток кислоты, что делает процесс экономически нерентабельным.

В [42] предлагается регенерацию промывных вод, содержащих ионы ме — ди и аммония, проводить путем пропускания через ионообменную смолу ВИ — ОН АН-3 (полиамфолит). На данной смоле происходит адсорбция комплексно — го соединения меди [Cu (NH3) 4] 2+. Регенерация смолы осуществляется путем промывки раствором содержащим трилон Б. В работе нет ответа на вопрос дальнейшего действия с элюантом и не решен вопрос очистки раствора от иона аммония. Широкое использование ионообменного способа очистки отработанных растворов травления ограничивается высокой стоимостью ионообменных смол. Известен метод извлечения меди [43], основанный на предварительном разложении при нагреве (75-80°С) в щелочной среде аммиакатных и хлорид — ных комплексов меди (II) по реакции **[Cu (NH3) 4] Cl2 + 2NaOH → CuO↓ + 4NH3↑ + 2NaCl**

Для этого в отработанный электролит рекомендуется вводить 10% -й рас — твор NaOH до достижения рН 12,5-13. При этом при нагревании из раствора испарялся аммиак, а выпавший чёрный осадок СuО отфильтровывали и про — мывали. Существенным недостатком данного метода является выделение ам — миака в атмосферу и, следовательно, необходимость устанавливать аппараты очистки аммиака из отходящего воздуха. Известно, что волокнистые сорбционные материалы нашли широкое применение в процессах очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Использование полимерных сорбентов волокнистой структуры позволяет проводить процессы очистки с высокой эффективностью. Для очистки сточных вод от ионов меди (II), содержащихся в стоках гальванического производства, было предложено [44] использовать модифицированное поликапроамидное волокно, содержащее в своей структуре группы этилендиамина (содержание азота аммонийного 6,1 масс. %), придающие волокну комплексообразующие свойства. Согласно данным авторов, эффективность очистки повышается с ростом начальной концентрации ионов в растворе и достигает 99 % при концентрации ионов меди 1 г/л. Проведенные исследования показали, что основное количество исследуемого компонента извлекается за 40 мин., и дальнейшее увеличение продолжительности сорбции не оказывает существенного влияния на извлечение ионов меди из раствора. Результаты исследования показали, что предлагаемое волокно проявляет селективность по отношению к ионам меди в присутствии небольшого количества ионов других металлов. Существует метод удаления меди путём цементации и/или химического восстановления меди [45]. В качестве цементатора используют железо в кислом растворе или алюминия в щелочном растворе:

**Cu2+ +Fe → Fe2+ + Cu**

или

**3Cu2+ + 2Al → 2Al3+ + 3Cu.**

В [46] рекомендуется производить предварительное отделение основного количества меди в виде его гидроксида химическим путем при рН 6,6-7,3. Этот способ регенерации позволяет решить ряд экологических проблем и имеет следующие преимущества: исключение затрат на электроэнергию, практическое отсутствие отходов, простота и быстрота осуществления всех стадий процесса, высокие значения основных технических характеристик при использовании регенерированного раствора, получение чистого утилизированного продукта — металлической меди, экономное использование реагентов — железной или алюминиевой стружки. Однако в очищенном стоке накапливаются ионы металла — цементатора не только за счет протекания приведенных реакций, но и прямого взаимодействия кислоты с железом или щелочи с алюминием.

Аналогичные недостатки присущи и методу внутреннего электролиза [47], в котором за счет возникновения гальванопары металл — углерод или металл — медь на стальном аноде происходит растворение железа или алюминия, а на катоде из меди происходит восстановление ионов меди и её выделение в твёрдом виде. В [48] предлагается метод, основанный на образовании осадка основного хлорида меди Cu (OH) Cl·Cu (OH) 2·xH2O, который образуется в результате совместной нейтрализации кислого и щелочного растворов травления меди. В фильтрате после отделения осадка путем выпаривания воды (уменьшение объема в 10 раз) происходит выделение хлорида аммония. Более полное отделение данного соединения происходит при добавлении гидрофильного органического растворителя (смесь этанола, ацетальдегида, этилацетата и метанола). Образующийся осадок — хлорокись меди — представляет собой фунгицид и соответствует требованиям ГОСТ13200-75, а хлорид аммония — ГОСТ 2210 — 73 [49]. Несколько ранее аналогичная технология получения готового продукта хлорокиси меди была предложена в [50]. Следует отметить, что при достаточно большой степени извлечения меди и аммиака 95-98%, соответственно, возможности получения товарных продуктов, данная технология достаточно сложная и энергоемкая, т.к. требует проведения процесса выпаривания и при этом необходимо наличие на участке двух различных растворов — кислого и щелочного, что не всегда возможно. В [51] рекомендуют проводить процесс выделения металлической меди из травильных растворов, содержащих ионы меди и хлора, в два этапа. Первоначально проводят селективное удаление хлоридов из раствора путем жидкостной экстракции, а затем электрохимическое выделение меди. Раствор после 28 удаления хлоридов и катионов меди подвергают обработке с целью удаления остаточных органических соединений и после добавления аммиака для получения требуемой концентрации вновь используют в качестве травильного раствора. В [52] предлагается технология регенерации растворов травления печатных плат, основанная на использовании электродиализной установки и электролиза с целью извлечения металлической меди. По мнению авторов, данная технология позволяет исключить возможность использования чистой воды, т.е. в этой технологии осуществим водооборот. Однако применение этой технологии и разработанного оборудования замедлено изготовлением стойкой мембраны для диализной установки. Методом электрофлотации с предварительным введением тримеркапто-s — триазана натрия (ТМТ-15) фирмы «Дегусса», коагулянта хлорида железа (III) и неионогенного флокулянта обеспечивается удаление меди из отработанного медно-аммиачного раствора на 93-96 % при первоначальной концентрации ионов меди 100 мг/л [53]. Необходимо отметить, что внедрение большинства предлагаемых технологических процессов по регенерации или утилизации отработанных растворов от ионов меди на действующих очистных сооружениях требует значительных капитальных затрат, связанных с установкой дополнительного оборудования.

**[Смотрите также:   Дипломная работа по теме "Экологическая оценка антропогенно-нарушенных местообитаний селитебной зоны Левобережной части Новосибирска шкалами Раменского"](https://sprosi.xyz/works/diplomnaya-rabota-na-temu-ekologicheskaya-oczenka-antropogenno-narushennyh-mestoobitanij-selitebnoj-zony-levoberezhnoj-chasti-novosibirska-shkalami-ramenskogo-imwp/%22%20%5Ct%20%22_blank)**

4. Методы очистки растворов, содержащих ионы аммония

Основными источниками загрязнения поверхностных вод являются производственные сточные воды. Вредные вещества, сбрасываемые со сточными водами в открытые водоемы, нарушают природное биологическое равновесие и тормозят процессы самоочищения. Наличие соединений азота в оборотной воде промышленных предприятий приводит к образованию биологических обрастаний технологических аппаратов, теплообменников и коммуникаций, осложняет эксплуатацию оборудования [54-56]. Помимо промышленных производств (удобрений, мочевины, азотной кислоты) NH3образуется при сжигании нечистот, в стоках машиностроительных и приборостроительных заводов, кожевенных, сахарных и животноводческих комплексов [57,58]. В сточных водах азот присутствует в основном в виде аммонийных солей, нитритов и нитратов. Концентрация азотсодержащих веществ составляет 45-50 мг/л. Очистка сточных вод на станциях аэрации позволяет значительно снизить содержание общего и аммонийного азота, однако даже после полной биологической очистки в сточной воде остается до 20-25 мг/л общего и 15-20 мг/л аммонийного азота. Для предотвращения загрязнения водоемов следует производить доочистку сточных вод от соединений азота. Необходимость удаления этих соединений вызвана также тем, что азот, являясь биогенным элементом, вызывает зарастание водоемов водорослями. В результате сезонного развития водорослей, их отмирания и минерализации происходит обогащение воды органическими продуктами распада, что вызывает вторичное загрязнение воды и снижение количества растворенного кислорода. Все это значительно ухудшает санитарное состояние водоемов. Известны следующие методы удаления азота из сточных вод: физико-химические (в том числе сорбционные, ультрафиолетовое облучение, отдувка аммиака воздухом, ионный обмен), химические (хлорирование, озонирование) и биологические. Эти методы достаточно эффективны, однако наряду с преимуществами имеют и свои недостатки.

4.1 Физические и физико-химические методы удаления аммиака из сточных вод

Отдувка аммиака воздухом [59] за рубежом получил распространение метод отдувки аммиака воздухом. Этот метод предусматривает предварительный перевод растворенного аммонийного азота в аммиак в ре — зультате повышения рH среды с последующей отдувкой его воздухом путем многократного разбрызгивания жидкости. Ионы аммония в сточной воде находятся в равновесном состоянии с аммиаком:

**NH4 + ↔ NH3 + H+**

При рН > 7 равновесие сдвигается вправо, при этом образуется гидроокись аммония, которая разлагается на аммиак и воду:

**NН4 ++ ОН—↔ NH4OН ↔ NH3↑ + Н2О**

Наибольшее количество растворенного в воде аммиака извлекается при рН = 10-11,5. При пропускании воздуха через раствор гидроокиси аммония NН3 удаляется вместе с воздухом. Эффективность удаления NН3 зависит от температуры воды. Растворимость аммиака увеличивается с понижением тем — пературы, поэтому зимой эффективность его удаления составляет 30-50 %, а летом повышается до 98 %. Для отдувки аммиака воздухом необходимо сточную воду обрабатывать известью или любой другой щелочью. Обработанная таким образом вода подается в сооружения типа градирен, которые могут быть заполнены насадками для увеличения площади аэрируемой поверхности контакта. Средний расход воздуха весьма значителен и составляет 2500-4000 м3 на 1 м3 обрабатываемой воды. Недостатком этого метода является также образование корки из карбоната кальция на поверхности загрузки, что приводит к снижению пропускной способности установки, а иногда и прекращению ее работы. Для предотвращения загрязнения атмосферы воздух, содержащий аммиак, можно пропускать через раствор серной кислоты с целью получения 10% -ного раствора сульфата аммония или поглощать водой для получения аммиачной воды. Сульфат аммония и аммиачная вода могут быть использованы как удобрения. Доочистка сточных вод методом электрокоагуляции-флотации с использованием растворимых алюминиевых анодов и с предварительным хлорированием обеспечивает высокий эффект доочистки при следующих оптимальных параметрах процесса: расход тока 30 А/ч, расход электроэнергии 0,3 кВт·ч/м3, расход алюминия 8 г/мг, расстояние между электродами 20 мм, продолжительность пребывания воды в электрокоагуляторе-флотаторе — 30 мин. При этом достигается снижение содержания не только NH4 + с 2,6 до 0,1 мг/л, но и взвешенных веществ, БПК5, ХПК и фосфатов. Необходимость периодической замены отработанных электродов и дефицитность листового алюминия затрудняют использование метода на станциях большой производительности [60]. Для удаления аммонийного азота из сточных вод применяется электролиз сточной воды в смеси ее с морской водой. Промышленные сточные воды, содержащие большое количество аммонийного азота, после биологической очистки обрабатывались вначале на отдувочных башнях, на которых концентрация аммонийного азота снижалась до 45 мг/л. Затем непосредственно перед электролизом сточные воды смешивались с морской водой в равных пропорциях. При затратах электроэнергии 1 кВт·ч/м3 содержание аммонийного азота снижалось до нуля, одновременно происходило изъятие фосфатов. При электролизе сточной жидкости в смеси с морской водой на аноде образуется хлор, а на катоде — гидроокись магния. Гидроокись магния, являясь нерастворимым основанием, флотируется пузырьками газов, образующихся при электролизе, в основном водорода. Кроме того, Мg (ОН) 2 реагирует с аммиаком, присутствующим в сточной жидкости и с ионами PO4 — 3, образуя осаждающееся нерастворимое соединение магнийаммонийфосфат MgNH4PO4. Применение электролитического метода ограничивается из-за необходимости использования морской воды и мощных источников электроэнергии [60]. При электроосаждении цинковых и кадмиевых покрытий находит применение электролит, содержащий сульфат или хлорид аммония. Концентрация солей аммония в зависимости от состава электролита лежит в широких пределах от 30 до 250 г/л. Катионы цинка, кадмия и аммония попадают в промывные воды в результате промывки деталей. Для снижения их поступления в промывные воды используется ванна улавливания, откуда токсичные катионы кадмия или цинка непрерывно удаляются, а катионы аммония накапливаются. Присутствие катионов аммония в сточных водах существенно затрудняет процесс осаждения тяжелых металлов реагентным методом, так как образуются хорошо растворимые аммиачные комплексы цинка, кадмия и ряда других металлов, которые также могут присутствовать в сточных водах, например катионы меди, никеля. Следовательно, катионы аммония также должны быть извлечены из ванны улавливания наряду с катионами тяжелых металлов. При извлечении катионов цинка и кадмия из ванны улавливания используется метод мембранного электролиза. Электродиализ — это метод, основанный на избирательном переносе ионов через перегородки, изготовленные из ионитов (мембраны) под действием электрического тока. Обычно используют пакеты из чередующихся анионо — и катионообменных мембран. Ионообменные мембраны проницаемы только для ионов, имеющих заряд того же знака, что и у подвижных ионов. Возможность использования этого метода была описана в [61]. На основе своих экспериментов авторы пришли к выводу, что методом мембранного электролиза сульфат аммония может быть практически полностью извлечен из промывной воды ванны улавливания, а раствор сульфата ам — мония, полученный в прикатодном пространстве, используется для корректировки рабочей ванны кадмирования или цинкования. Применение электродиализа возможно только для вод, содержащих не более 2000 мг/л растворенных веществ с предварительной очисткой воды от соединений, которые могут осаждаться на поверхности мембран. Проводятся работы по очистке сточных вод от азотсодержащих солей методом обратного осмоса. При этом вода фильтруется через специальные полупроницаемые мембраны, которые пропускают молекулы растворителя и задерживают молекулы или ионы растворенных веществ. При использовании целлюлозноацетатных мембран эффект очистки от соединений азота составлял около 98,5 %. Метод обратного осмоса эффективен только при тщательной предварительной очистке сточных вод от взвешенных веществ, ПАВ и умягчении воды для предотвращения образования карбоната кальция. Методы обратного осмоса и электродиализа в настоящее время не нашли практического применения из-за своей сложности и высокой стоимости. К сорбционным методам очистки сточных вод от соединений азота относятся ионный обмен на различных ионообменных материалах и адсорбция гранулированным активным углем с предварительным хлорированием. Ионный обмен [62]. Очистка сточных вод с помощью катионита КУ-2 обеспечивают 100% -ное извлечение аммиака. В процессе эксплуатации установки обменная ёмкость катионита не снижается. Полная регенерация катионита достигается промывкой его 10% -ным раствором серной или азотной кислоты, что определяется характером производства; при улавливании сернокислого аммония пользуются серной кислотой, при улавливании азотнокислого аммония — азотной кислотой. Удовлетворительные результаты даёт регенерация катионита раствором фосфорной кислоты или подача её с некоторым избытком (0,5-1 моль на молекулу аммиака в смоле). Элюат, содержащий аммонийные соли и не прореагировавшие кислоты, может быть возвращен в производство. Для очистки от аммонийного азота могут использоваться синтетические органические катионообменные смолы, но эти смолы не дают необходимого эффекта ввиду малой емкости по иону аммония и быстрого загрязнения растворенными органическими веществами; кроме того, они не обладают селективностью по отношению к иону аммония. Более перспективно для удаления аммонийного азота применение различных цеолитов. Цеолиты — природные и синтетические алюмосиликаты с некомпенсированными группами SiO2. Цеолиты могут сорбировать молекулы, размер которых не превышает эффективный диаметр пор цеолитов. Для адсорбции из воды аммонийного азота наиболее эффективны цеолиты, содержащие максимальное количество кремнезема (до 80 %). Таким высококремнезем — ным цеолитом является природный минерал клиноптилолит, обладающий наиболее высокой селективностью по отношению к иону аммония в присутствии ионов Са2 +, Mg2 +и Na+. Так, клиноптилолит с диаметром пор около 4,4 сорбирует молекулы SO2, H2S, СH4, СО2, СН3ОН, CH3NH2, H2O, NH3, N2 и др. Крупнейшие месторождения клиноптилолита имеются в Закавказье, Средней Азии, на Дальнем Востоке и др. Перед очисткой на клиноптилолитовых фильтрах из сточных вод удаляют взвешенные вещества. Как правило, перед этими фильтрами устанавливают скорые зернистые фильтры. Обменная емкость загрузки клиноптилолита составляет 7 г NН4 + /кг, или 300 г — экв NН4 + /м3. Высота загрузки не менее 2 м, скорость фильтрации 5-7 м/ч. Допустимая в исходной воде концентрация аммонийного азота не должна превышать 50 мг/л. Эффект удаления его на клиноптилолитовых фильтрах составляет 90-97 % [63]. В настоящее время применение клиноптилолита не получило еще широкого распространения.35 В [64] предлагается технология адсорбционной очистки сточных вод на щелочно-активированном алюмосиликатном сорбенте с исходной концентрацией иона аммония на входе 20 мг/л и на выходе 0,04 мг/л. Следует отметить, что при достаточно высокой интенсивности адсорбционных технологических процессов вопрос утилизации насыщенного аммиаком адсорбента не решен. При его хранении будет происходить выделение аммиака в атмосферу. Использование ионного обмена возможно только в том случае, если раствор не содержит поверхностно-активные вещества, которые адсорбируясь на зернах смолы, препятствуют процессу ионного обмена. Практически все аммиакатные электролиты, используемые в гальванотехнике, содержат поверхностноактивные вещества, что делает использование этого способа для очистки сточных вод от гальванических цехов нецелесообразным. Адсорбция активным углем с предварительным хлорированием. В связи с тем, что аммиак и соли аммония не сорбируются активными углями, вода, содержащая аммонийный азот, предварительно подвергается хлорированию. При хлорировании в зависимости от рН воды и соотношения между концентрацией аммонийного азота и дозой хлора образуется смесь, состоящая из моно — и дихлорамина, треххлористого азота и молекулярного азота. Наиболее полное удаление аммонийного азота достигается при соотношении Cl2: (NH4+ — N) = 7,6: 1 и 10: 1 в диапазоне рН 5-8. В этом случае в продуктах реакции находятся свободный азот и дихлорамин. При меньших дозах хлора (Cl2: (NH4+-N) = (4-5):

) и высокой рН в продуктах реакции преобладают монохлорамины. Образование токсичного треххлористого азота и окислов азота возможно при весьма больших дозах хлора и рН < 4. Поскольку все соединения хлора с аммиаком значительно токсичнее, чем сам хлор, то очень важно, чтобы эти соединения были удалены из очищенной воды. Для этого используется фильтрование через гранулированный активный уголь. Исследования показали, что процесс хлорирования — адсорбции удаляет в среднем 85-91 % аммонийного азота, снижая его концентрацию в воде с 12 до 0,7-1,8 мг/л. В этом процессе удаляются также свободный хлор и все формы хлораминов. Процесс хлорирования-адсорбции имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами удаления азота: аммонийный азот удаляется полностью (превращается в азот — безвредный газ, поступающий в атмосферу); капитальные затраты значительно ниже; одновременно происходит обеззараживание воды. Недостатком процесса является увеличение концентрации хлоридов в воде при обработке сточных вод с относительно высокой концентрацией аммонийного азота. Так, при 20 мг/л NH4+ — N содержание растворенных веществ увеличивается до 125 мг/л. Нейтрализация известью увеличивает содержание растворенных веществ до 245 мг/л. Если вместо хлора используется гипохлорит, то содержание хлоридов возрастает до 141,5 мг/л при той же исходной концентрации аммонийного азота [65]. Расход хлора может превышать указанные выше количества, если в воде присутствуют растворенные органические загрязнения или другие вещества, способные окисляться хлором, поэтому необходима предварительная очистка воды от этих веществ. В связи с этим, а также ввиду высокой стоимости процесса, он рекомендуется исследователями для удаления небольших концентраций аммонийного азота как ступень доочистки после предварительного удаления основной массы азота другим способом. Сорбционные методы очистки с использованием микропористых сорбентов обеспечивают конечное содержание вредных веществ в стоках на уровне ПДК. Эффективность адсорбционной очистки достигает 90-99 %.

4.2 Химические методы очистки сточных вод

Одним из широко применяемых методов очитки сточных вод с невысоким содержанием ионов аммония является окислительный метод. В качестве окислителей могут применяться озон и хлор, однако их применение связано с высокими затратами и повышенной опасностью. Сущность процесса хлорирования заключается в том, что при добавлении хлора в сточную жидкость происходит его взаимодействие с аммонийными солями, в результате чего образуются различные соединения, в том числе и свободный азот. При проведении этого процесса следует контролировать рН среды, которая должно быть в пределах 5-8, а также проводить перемешивание жидкости с хлором во избежание образования местных зон с пониженными значениями рН. Хлорирование может быть использовано в качестве самостоятельного метода доочистки сточных вод от соединений азота. При хлорировании воды, содержащей аммиак, используется хлор с целью окисления аммиака и превращения нитратов и нитритов в газ азот. Дозы хлора составляют 10 мг/л на 1 мг/л азота аммиака. При использовании этого метода для обработки воды с большим содержанием аммиака требуются значительные затраты средств. Следовательно, метод хлорирования является достаточно дорогим и требует значительного расхода реагента. Хлорное хозяйство является особо опасным с точки зрения возникновения чрезвычайных ситуаций, поэтому в последнее время осуществляются мероприятия по сокращению объектов, использующих жидкий хлор. Одним из путей снижения опасности является переход на обеззараживание воды гипохлоритом натрия. Могут быть использованы также гипохлориты щелочных и щелочноземельных металлов. При этом необходима предварительная корректировка рН сточных вод до начальных значений 8-10,5 щелочным агентом или буферной смесью, затем проводят обработку гипохлорит-ионами, используя гипохлориты щелочных или щелочноземельных металлов NaClO или Ca (ClO) 2в количестве, эквивалентном или превышающем на 5 % эквивалентное содержание аммиака или аммонийных солей в сточных водах. В результате токсичные ионы аммония заменяются на ионы натрия и кальция. Способ прост в осуществлении, не требует создания специальных установок (как при озонировании) и обеспечивает высокую степень очистки. В отличие от хлора и озона, растворы гипохлоритов натрия и кальция являются безопасными, имеют меньшую стоимость, поскольку образуются в качестве отходов при улавливании хлора из отходящих газов на содовых и магниевых предприятиях. Благодаря таким преимуществам этот способ нашел промышленное применение. В [65] были описаны технологические исследования отработки наиболее оптимальных режимов очистки сточных вод от ионов аммония методом окисления. В ходе экспериментов выяснилось, что при высоких начальных концентрациях ионов аммония в сточных водах для достижения высокой степени очистки требуется повышенный расход NaClO и Ca (ClO) 2, который зависит о начальной концентрации ионов аммония и карбамида. Для очистки воды с высоким содержанием примеси карбамида необходимо подавать избыток гипохлоритов щелочных и щелочноземельных металлов, что позволяет очищать загрязненную воду не только от ионов аммония, но и от карбамида. Предварительная корректировка величины рН сбрасываемых растворов с высоким содержанием ионов аммония и карбамида позволяет повысить степень очистки воды от ионов аммония на 10 %. При более продолжительном времени обработки очистка сточных вод данным способом позволяет снизить содержание ионов аммония до 0-1,7мг·л-1 (степень очистки 99,68-100 %). На практике также известен метод удаления аммиака с использованием озона [66]. Применение озонирования целесообразно лишь в случаях перехода аммонийного азота в нитратную форму. Скорость протекания реакции окисления NH4→ NO2→ NO3 повышается с увеличением величины рН > 8 с ростом парциального давления озона. На окисление 1М NH4+ — N при рН 7-9 расходуется 12,1-91,9 М озона. При озонировании сточных вод, прошедших биохимическую очистку, при рН 7,55 ХПК снижается на 33 %, NH4+ — N незначительно. При рН 9 концентрация NH4+ — N за 30 мин. снижалась с 30 до 4 мг/л. Недостатком метода является то, что аммонийный азот меняет только свою форму и переходит в форму нитратов. Эта реакция целесообразна в тех случаях, когда нитратный ион более желателен, чем аммонийный. При малых концентрациях аммонийного азота в обрабатываемых сточных водах реакция не эффективна. Использование данных методов для обезвреживания сточных вод от гальванического производства нецелесообразно, т.к. требует специальных мер по организации хранения и эксплуатации хлора и озона.

При малых концентрациях аммонийного азота в обрабатываемых сточных водах реакция с озоном не эффективна. В аналитической химии известен метод качественного обнаружения магния в виде магнийаммонийфосфата [67]:

**Mg+2 + HPO4 — 2 + NH4OH → MgNH4PO4 + H2O.**

В [68] рекомендуется применять данный способ для очистки сточных вод от ионов аммония, в [69] показана возможность практического использования его в промышленности. Однако авторами [68,69] не определены оптимальные условия процесса осаждения аммиака в виде магнийаммонийфосфата. Известен биологический метод очистки сточных вод, имеющий ряд преимуществ, однако использование его для очистки сточных вод от гальванопроизводств и производств печатных плат не имеет практического использования, т.к. требует значительных площадей и не работоспособен при наличии тяжелых металлов. Как показано в [63], для удаления из сточных вод соединений азота наиболее эффективными являются комбинированные методы очистки, совмещающие в себе преимущества физико-химических и биологических методов очистки стоков. Предложена комбинированная технология удаления аммонийного азота из сточных вод, заключающаяся в предварительном полном кислородонасыщении стоков под избыточным давлением, последующей обработке сточных вод хлорсодержащими реагентами и окончательной биологической очистке с активацией кислородонасыщенного возвратного ила постоянным электрическим током. При вводе хлорсодержащих реагентов в сточную воду после ее предвари — тельной компрессии с полным кислородонасыщением возможно протекание нескольких реакций, в том числе:

**[Смотрите также:   Дипломная работа по теме "Модифицированные минеральные сорбенты для очистки сточных вод"](https://sprosi.xyz/works/diplomnaya-rabota-na-temu-modificzirovannye-mineralnye-sorbenty-dlya-ochistki-stochnyh-vod-imwp/%22%20%5Ct%20%22_blank)**

**4NH4OH + 7HClO = N2 + N2O + 7HCl + 10H2O**

**NH3 + 7HClO = N2 + N2O + 7HCl + 6H2O**

Максимальное снижение концентраций аммонийного азота (на 37-59 % от исходных значений) происходит при давлениях предварительной компрессии ризб = (3…4) ·105 Па и дозах хлора Дхл = 10 мг/л. При этом время стабильного снижения концентраций ионов NH4+ в стоке после ввода хлора составляет до 10 мин. Увеличение интенсивности электрообработки возвратного активного ила в электрогидродинамических устройствах (ЭГДУ) до значений U = 36 В, q=1,8·10-3 А·ч/м3 при одновременном возрастании его кислородонасыщения до 6,8-7 мг/л позволяет улучшить эффект удаления аммонийных ионов из сточных вод с 76 до 89-90 %. Предварительное снижение аммонийных ионов в исходных стоках физико-химическими методами в 1,7-1,8 раза увеличивает глубину биологической очистки по ионам NH4+ до 93-94 %, что соответствует остаточной концентрации ионов аммония в воде не более 1 мг/л. Комбинированная технология удаления аммонийного азота из сточных вод испытана и внедрена на КОС г. Заречный Пензенской области, производительностью 35 тыс. м 3 /сут. В результате промышленного внедрения предложенной технологии концентрация загрязняющих веществ на выходе с очистных сооружений уменьшилась по показателям: NH4+ — в 7,6 раза, NO2 — в 1,74 раза, ХПК — в 2 раза. Иловый индекс уменьшился в 1,17 раза, прирост активного ила сократился в 1,14 раза [63]. Физико-химические методы удаления из сточных вод соединений азота (хлорирование, озонирование, ультрафиолетовое облучение, отдувка аммиака воздухом с подщелачиванием воды, ионный обмен и др.) весьма эффективны, однако требуют применения дорогостоящих реагентов и оборудования, сложны в эксплуатации и поэтому они не нашли широкого применения в практике. Таким образом, из всех рассмотренных методов очистки сточных вод от азота аммонийного наиболее перспективным является химический метод удаления из сточных вод в виде магнийаммонийфосфата (MgNH4PO4). Данный способ является перспективным и по причине использования в качестве удобрения магнийаммонийфосфата, который выпускается в виде моно или гексагидрата MgNH4PO4. Первый обладает лучшими физико — механическими свойствами, содержит больше питательных элементов (25,9 % MgO, 9 % N, до 45,7 % усвояемого P2O5). Применяется на супесчаных и песчаных дерновоподзолистых почвах и красноземах, нуждающихся в магнии. Ценный компонент для приготовления сухих туков [63]. Использование данного метода является целесообразным, т.к. при нанесении гальванических покрытий используются растворы обезжиривания, содержащие фосфат-ионы [70,71], т.е. отпадает необходимость специального приобретения солей фосфорной кислоты. Анализ научно-технической литературы показал, что к настоящему времени недостаточно полно изучены закономерности процесса кристаллизации магнийаммонийфосфата (МАФ) и влияние на этот процесс различных факторов. В связи с тем, что сточные воды являются многокомпонентными системами, было изучено [65] влияние различных примесных компонентов на процесс очистки сточных вод от ионов аммония, так как некоторые из них могут снизить эффективность процесса. При осаждении магнийаммонийфосфата такими ионами являются ионы калия и кальция. Авторами [65] установлено, что степень очистки сточных вод в присутствии ионов калия заметно снижается (с 95 до 89 %), что объясняется замещением ионов аммония на ионы калия и образованием, кроме магнийаммонийфосфата, магнийкалийфосфата MgKPO4·6H2O. Наибольшее влияние на процесс очистки оказывают ионы кальция. При соотношении ионов Са2+/Мg2+ более 0,25 происходит значительное снижение степени очистки, т.к. значительная 42 часть фосфат-ионов расходуется на образование фосфата кальция, имеющего более низкое произведение растворимости, чем магнийаммонийфосфат. На основании проведённых исследований авторами [65] была разработана технология очистки сточных вод от ионов аммония путём осаждения магнийаммонийфосфата с помощью гидрофосфата натрия и хлорида магния. Основными преимуществами данного способа являются: рекуперация аммонийного азота, возможность очистки больших потоков сточных вод при высокой степени очистки, простота технологии.

Перед гальваническим производством, и в частности перед производством печатных плат, которое является одним из экологически опасных производств, стоит сложнейшая проблема: разработать методы эффективной очистки сточных вод и утилизировать отработанные электролиты. Вопрос очистки сточных вод и отработанных электролитов пока остается не до конца решенным, несмотря на разработку новых менее токсичных электролитов, новых устройств для регенерации растворов и новых способов и схем промывки деталей.

. Существующие методы механической, химической (хлорирование, озонирование), физико-химической (сорбционные, ультрафиолетовое облучение, отдувка аммиака воздухом, ионный обмен), биологической очистки, обезвреживания сточных вод гальванического производства печатных плат и отработанных электролитов сводятся к удалению ионов тяжелых металлов из промывных вод путем перевода их в токсичные, труднорастворимые гидроксиды или другие малорастворимые соединения.

. Все методы достаточно эффективны, однако не получили широкого применения из-за своих недостатков:

капитальные затраты, связанные с установкой дополнительного оборудования;

периодическая замена отработанных электродов;

внесение в отработанный раствор новых загрязняющих веществ (хлора, диалкилдитиокарбомата);

использование морской воды и мощных источников электроэнергии;

невозможность извлечения ценных компонентов из отработанных растворов травления печатных плат, которые используются в другом производстве как товарный продукт и др.

. Помимо ионов тяжелых металлов, в природные воды попадают соединения азота и фосфора, которые вызывают антропогенное эвтрофирование водоёмов и, как следствие, возникают дополнительные трудности при очистке воды для хозяйственно-питьевых нужд.

. Как говорилось выше, большинство предлагаемых технологических процессов по очистке, регенерации или утилизации отработанных растворов травления печатных плат или сточных вод содержащих ионы меди, имеют ряд недостатков, а содержащих ионы аммония, практически отсутствуют, поэтому необходимо разрабатывать такие технологические процессы обезвреживания промывных вод и отработанных электролитов, которые соответствовали бы следующим условиям: обезвреживание одних сточных вод должно производиться другими сточными водами; образующиеся при этом осадки должны быть экологически малотоксичными или представлять собой соединения, которые могут быть использованы в качестве вторичного сырья для переработки на других предприятиях или представлять собой конечный товарный продукт.

. На данном этапе наиболее эффективными и перспективными являются технологические процессы, основанные на электрохимическом осаждении меди в чистом виде или химическом выделении меди в виде его гидроксида, и технологический процесс извлечение ионов аммония в виде малорастворимой двойной соли магнийаммонийфосфата.

1. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство/ С.С. Виноградов; под ред. проф.В.Н. Кудрявцева. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Глобус, 2002. — 352 с.

. Тимонин А.С. Инженерно-экологический справочник/ А.С. Тимонин. — Калуга.: издательство Н. Бочкаревой, 2013. — Том 2. — 917 с.

. Колесников В.А. Экология и ресурсосбережение в электрохимических производствах. Механические и физико-химические методы очистки промывных и сточных вод: Учеб. пособие/ В.А. Колесников, В.И. Ильин. — М.: РХТУ им.Д.И. Менделеева¸ 2004. — 220 с.

. Родионов А.И. Защита биосферы от промышленных выбросов. Основы проектирования технологических процессов/ А.И. Родионов, Ю.П. Кузнецов, Г.С. Соловьев. — М.: Химия, КолосС, 2005. — 392 с.

. Колесников В.А. Экология и ресурсосбережение в электрохимических производствах. Электрофлотационная технология очистки сточных вод: Учеб. пособие/ В.А. Колесников, В.И. Ильин. — М.: ИЦ РХТУ им. Д.И. Менделеева¸ 2003. — 104 с.

. Савранская Т.М. Правила приема производственных сточных вод в московскую городскую канализацию/ Т.М. Савранская, Ю.Ф. Эль, Л.Н. Алексеева. — М.: Мосводоканал, 1992. — 19 с.

. Назаров М.В. Очистка природных и сточных вод с применением электрохимических методов — Уфа, 2008. — 184 с.

. Яковлев С.В. Очистка производственных сточных вод/ С.В. Яковлев. — М.: Строиздат, 1985. — 337 с.

. Колесников В.А. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий/ В.А. Колесников, В.И. Ильин,

Ю.И. Капустин [и др.]; под ред.В.А. Колесникова. — М.: Химия, 2007. — 304 с.

. Королева Г.В. Заметки о гальванике. Как выбрать электролит меднения. — URL http://blog. tep-nn.ru/? p=1050

. Пестриков С.В., Красногорская Н.Н., Сапожникова Е.Н., Исаева О.Ю. Снижение экологической опасности металлсодержащих сточных вод. — Уфа: Уфимский государственный авиационный технический университет, — 2006. — 252 с.

. Святохина В.П., Исаева О.Ю., Пестриков С.В., Красногорская Н.Н. Оценка эффективности удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод в форме гидроксидов // Журнал прикладной химии. — 2003. — Т.76. — № 2. — С.330-332.

. Проскуряков В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности. — Л.: Химия, 1977. — 464 с.

. Рашевская И.В. Разработка комплексной технологии обработки и утилизации осадков сточных вод гальванических производств:. Автореф. дисс. к. т. н. Пенза, Пензенский государственный университет архитектуры и строительства,. — 2006г. — 20 с.

. Евдокимова Н.А., Макаров В.М. Утилизация медьсодержащих отработанных травильных растворов // Экология и промышленность России. — 2005. — № 1. — С.28-29.

. Блутштейн С. Процесс травления печатных плат и регенерация травящего раствора фирмы ELO-CHEM // Компоненты и технология. — 2002. — № 2. — С.32-33.

. Калинин А.В., Алимова Р.Э. Применение комплексообразователей из класса диалкилдитиокарбаматов для очистки сточных вод с низким содержанием примесей. — URL: minproc.ru›thes/2001/volume1/137thes. doc

. Андреев С.Ю., Гришин Б.М., Демидочкин В.В., Ширшин И.В. Новая технология очистки сточных вод машиностроительного предприятия // Водоочистка. — 2011. — № 5. — С.54-58.

. Пестриков С.В., Красногорская Н.Н., Сапожникова Е.Н., Исаева О.Ю. Снижение экологической опасности металлсодержащих сточных вод. — Уфа: Уфимский государственный авиационный технический университет, — 2006. — 252 с.

. Красногорская Н.Н., Сапожникова Е.Н., Набигаева А.Т., Головина А.В., Легуше Э.Ф., Пестриков С.В. Физико-химическое сопоставление реагентных методов очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов // Успехи современного естествознания. — 2004. — № 2. — С.114-115.

. http://www.rts-engineering.ru

. Губин А.Ф., Гусев В.Ю., Колесников В.А., Ильин В.И. Производство меди из вторичного сырья // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тезисы докладов. Волгоград,. — 2011 — Т.3. — С.338.

. Qian Yang, Kocherginsky N. M. Copper recovery and spent ammoniacal etchant regeneration based on hollow fiber supported liquid membrane technology: From bench-scale to pilot-scale tests // Journal of Membrane Science, 2006, V.286, № 1 — 2, р.301-309.

. Qian Yang, N. M. Kocherginsky Copper removal from ammoniacal wastewater through a hollow fiber supported liquid membrane system: Modeling and experimental verification // Journal of Membrane Science, 2007, V.297, №1-2, р.121129.

. Kocherginsky N. M., Qian Yang, Lalitha Seelam Recent advances in supported liquid membrane technology // Separation and Purification Technology, 2007, V.53, №2, р.171-177.

. Karolina Wieszczycka, Maja Kaczerewska, Marta Krupa, Anna Parus, Andrzej Olszanowski Solvent extraction of copper (II) from ammonium chloride and hydrochloric acid solutions with hydrophobic pyridineketoximes // Separation and Purification Technology, 2012,V.95, р.157-164.

. Weng Fu, Qiyuan Chen, Huiping Hu, Chunlin Niu, Qinqin Zhu Solvent extraction of copper from ammoniacal chloride solutions by sterically hindered β-diketone extractants // Separation and Purification Technology, 2011, V.80, № 1, р.52-58.

. M. Lurdes F. Gameiro, M. Rosinda C. Ismael, M. Teresa A. Reis, Jorge M. R. Carvalho Recovery of copper from ammoniacal medium using liquid membranes with LIX 54 // Separation and Purification Technology, 2008, V.63, № 2, р.287296.

. Nedeljko B.milosavljević, Mirjana Đ. Ristić, Aleksandra A. Perić-Grujić, Jovanka M. Filipović, Svetlana B. Štrbac, Zlatko Lj. Rakočević, Melina T. Kalagasidis Krušić. Removal of Cu2+ ions using hydrogels of chitosan, itaconic and methacrylic acid: FTIR, SEM/EDX, AFM, kinetic and equilibrium study // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011, V.388, №1-3, р.59-69.

. J. — c. Lee, T. Zhu, M. K. Jha, S. — k. Kim, K. — k. Yoo, J. Jeong Solvent extraction of Cu (I) from waste etch chloride solution using tri-butyl phosphate (TBP) diluted in 1octanol // Separation and Purification Technology, 2008, V.62, №3, р.596-601.

33. Фриден Э. Биохимия меди Молекулы и клетки: пер. с англ., В.4. — М.:, Мир,. 1969. — 240 с.

. Фотохимическое фрезерование тонколистовых металлов и сплавов. Обзор отечественного и зарубежного опыта. НИАТ. — 1980. — 149 с.

. Р 213-01-02 Рекуперация меди и регенерация медьсодержащих растворов травления химического и электрохимического меднения. Производственные рекомендации. Технический комитет по стандартизации ТК 213. — М.: 1992. — 150 с.

. Кучеренко В.Т. Разработка принципов замкнутой технологии Травление регенерация и их реализация в производстве печатных плат: Автореф. дисс. д. т. н. — М., 1983. — С.39.

. Бондаренко А.В., Бубликов Е.И., Семенченко С.А. Экология и регенерация травильных растворов // Гальванотехника и обработка поверхности. — 1993. — Т.2. — № 6. — С.50-52.

. Кругликов С.С. Регенерация травильных растворов и рекуперация меди в производстве печатных плат // Гальванотехника и обработка поверхности. — 1993. — Т.2. — № 4. — С.69-72.39

. Рогов В.М., Анопольский В.Н., Швороб В.А., Яковишин А.Л. Электрохимическая очистка сточных вод Na-катионовых фильтров // Регенерация химических растворов элюантов и металлов в гальваническом производстве:. Тезисы докладов к зональному семинару. — Пенза: ПДНТП, 1988. — С.18-19.

. Хоботова Э.Б., Зареченский В.М. Регенерация промывных аммиачных медьсодержащих растворов. // Гальванотехника и обработка поверхности. — 1997. — Т.5. — № 3. — С.43-49.

. Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. — Ленинград: Химия, Ленинградское отделение, — 1983. — 295 с.

. Багровская Н.А., Алексеева О.В., Лилин С.А. Сравнительный анализ эффективности очистки сточных вод от ионов меди различными сорбентами // I Международная научная конференция Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии: Тезисы докладов. — Плес, 2008. — С.175.

. Хоботова Э.Б., Зареченский В.М. Регенерация промывных аммиачных медьсодержащих растворов. // Гальванотехника и обработка поверхности. — 1997. — Т.5. — № 3. — С.43-49.

. Пестриков С.В., Зельдова А.И. Утилизация отработанных медноаммиачных растворов травления печатных плат. — Уфа: ГУП РБ «Уфимский полиграфкомбинат», 2009. — 100 с.

45. Абалдуева Е.В., Дедова В.В., Смоленская Л.М. Использование модифицированного поликапроамидного волокна в качестве сорбента для концентрирования ионов меди (II). — URL http://www.rfcontact.ru/text/1132/2

46. Qi-wen LIANG, Hui-ping HU, Weng FU, Ting YE, Qi-yuan CHEN Recovery of copper from simulated ammoniacal spent etchant using sterically hindered betadiketone // Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011,V.21, № 8, р.1840-1846.

47. Васильев А.Н., Маркова Н.А., Галинский А.А., Зайченко В.Н. Очистка сточных вод гальванических производств от ионов меди // Химия и технология воды. — 1996. — Т.18. — № 6. — С.649-651.

. Хоботова Э.Б., Ларин В.И., Добриян М.А., Голик С.В., Даценко В.В. Решение экологических проблем технологического процесса травления меди // Научные результаты Донецкого национального технического университета «Химия и химическая технология». — 2006. — № 108 (8) — C.129-132.

. Пашаян Ал.А., Щетинская О.С., Пашаян А.А., Роева Н.Н. Новые решения и эколого-экономические подходы при утилизации растворов медного травления // Экология и промышленность России. — 2007. — № 10. — С.36-38.

. Корякова З.В., Казимирчук С.В., Никерова Л.К. Технологический процесс комплексной утилизации медьсодержащих растворов травления от производства печатных плат // Журнал депонированных рукописей. — 2000. — № 5. — С.47

. Иванова В.И., Мишина О.В., Трофимова Л.А., Тагильцев О.Г. Утилизация отработанных травильных растворов плат печатного монтажа // Гальванотехника и обработка поверхности. — 1993. — Т.2. — № 4. — С.88-89.

. Ситтиг М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов: Справочник / Пер. с англ. к. х. н. С.А. Маслова; Под ред. Акад. М.Н. Эмануэля. — М.: Металлургия, 1985. — 408 с.33

. Балавадзе Э.М., Цейтлин И.М., Бобрешова О.В., Кулинцов П.И., Худоян П.А., Улбабянц В.А. Экологически чистая технология травления печатных плат // Гальванотехника и обработка поверхности. — 1993. — Т.2. — № 1. — С.43-47.

. Воробьёва О.И., Колесников В.А., Вараксин С.О. Извлечение ионов меди из аммиакатных и тетратных растворов методом электрофлотации // Гальванотехника и обработка поверхности. — 2011. — Т. 19. — № 2. — С.58-64.

55. Pressly T. Ammonia-nitrogen remover by Breakpoint chlorination. Environ. Science and Technol. — 1972. Vol.16. № 7, р.145-154.

. Smith J. M., Masse A. N., Feige W. A. Nitrogen removal from municipal waste water by columnar denitrification. Environment Science and Technology, 1972, 6 № 3, р.351-362.

. Zink B., Schneider N. Denitrification als notwendige Forderung bei schwach belasteten Belebungsanlugen. Wasserwirt schaft. 1979. Bd 69. № 11, р.451-461.

. Лобанов С.А. Технология выделения и утилизации аммонийного азота из сточных вод химических предприятий. Дис. кандидата технических наук, Пермь, — 2007. — 111 c.

. Лобанов С.А., Пойлов В.З., Софронова А.В. Очистка сточных вод от ионов аммония методом окисления. // Журнал прикладной химии. — 2006. — Т.79. — №.10. — С.1638-1641.

. Проскуряков В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности. — Л.: Химия, 1977. — 464 с.16

. Гюнтер Л.И., Гребеневич Е.В., Стерина Р.М. Современные методы удаления соединений азота из городских сточных вод. ГОСИНТИ. № 25-77, — 1977. — 26 с.

. Сборник тезисов докладов научно-практической конференции Инновационные технологии в промышленности Уральского региона. Екатеринбург.5-7 ноября 2008 г

. Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. — Ленинград: Химия, Ленинградское отделение, — 1983. — 295 с.

. Идрисов М.А. Интенсификация процессов удаления аммонийного азота на городских канализационных очистных сооружениях. — Пенза, — 2003. — 143 с.

. Бельчинская Л.И., Лы Тхи Иен, Хохлов В.Ю. Эффективность очистки сточных вод от ионов аммония щелочно-активированным алюмосиликатным сорбентом // Экология и промышленность России. — 2012. — №8. — С.17-19.

. Лобанов С.А. Технология выделения и утилизации аммонийного азота из сточных вод химических предприятий. Дис. кандидата технических наук, Пермь, — 2007. — 111 c.

. Яковлев С.В., Воропаев Ю.В. Водоотведение и очистка сточных вод. — М.: Изд-во АСВ. 2002. — 704 с.

. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Качественный анализ. Изд. М.: Химия, 1965г. Т.1. — 472 с

. Дыханов Н.Н., Курган Е.В. Создание бессточной и безопасной технологии в гальванопроизводстве // Экономические, технические и организационные основы охраны вод. Сб. науч. тр. — Харьков: ВНИИВО, 1986. — С.174 — 178.

. Перелыгин Ю.П. Очистка отработанных травильных растворов и сточной воды от ионов тяжелых металлов и аммония // Обмен производственно техническим опытом. — 1990 — вып.7, с. — 34.

. Виноградов С.С., Кудрявцев В.Н. Обоснованность и необоснованность применения разных перечней ПДК для стоков гальванического производства // Гальванотехника и обработка поверхности. — 2002, — Т. Х, — № 2. — С.45; 71. Виноградов С.С., Кудрявцев В.Н. О практической возможности очистки промышленных стоков до норм ПДК // Гальванотехника и обработка поверхности — 2003. — Т. ХI, № 2. — С.57.

|  |
| --- |
| [Вернуться в библиотеку по экономике и праву: учебники, дипломы, диссертации](http://учебники.информ2000.рф/index.shtml)[Рерайт текстов и уникализация 90 %](http://учебники.информ2000.рф/rerait-diplom.shtml)[Написание по заказу контрольных, дипломов, диссертаций. . .](http://учебники.информ2000.рф/napisat-diplom.shtml) |