

ТЕХНОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

*Белорусский национальный технический университет
Минск, Беларусь*

Для защиты изделий из чёрных металлов от коррозии в различных климатических зонах и в атмосфере, загрязненной промышленными газами, для защиты от непосредственного влияния пресной воды и от коррозионного воздействия керосина, бензина и других нефтяных продуктов и масел широко применяются цинковые покрытия.

Медные покрытия чаще всего применяют для экономии никеля как подслоя при никелировании и хромировании. Вследствие промежуточного покрытия стали и чугуна медью достигается лучшее сцепление между основным металлом и металлом покрытия и уменьшается вредное влияние водорода. Медные покрытия широко применяются также для местной защиты при цементации и в гальванопластике. Медные покрытия хорошо полируются, что имеет значение при декоративно-защитных покрытиях. Хорошо оснащенные гальванические цехи имеются почти на всех машиностроительных и металлообрабатывающих заводах России.

Сточные воды, отходящие из гальванического цеха, содержат хлориды, сульфаты, цианиды, медь, цинк, железо. Для очистки их от данных химических соединений применяют следующие методы: химические, электрохимические, ионообменные и т.д.

Химические методы очистки сточных вод гальванических отделений основаны на применении химических реакций, в результате которых загрязнения, содержащиеся в сточных водах, превращаются в соединения, безопасные для потребителя, или легко выделяются в виде осадков.

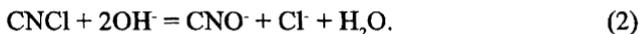
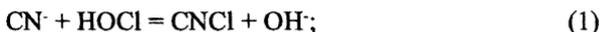
Среди известных методов химической нейтрализации сточных вод, содержащих цианистые соединения, техническое применение нашли лишь немногие.

Самый старый метод основан на выделении ионов CN^- в виде труднорастворимой комплексной соли, образующейся в основной среде в присутствии ионов Fe^{2+} .

В зависимости от условий в которых протекают эти реакции, возникает осадок берлинской лазури $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ или турнбулевой сини $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$. Качественное удаление ионов из сточных вод с помощью это-

то метода возможно лишь в случае очень точной выдержки всех установленных условий реакции и в особенности pH, реакционной среды.

Применяемый метод удаления цианистых соединений из сточных вод базируется на их окислении хлором (либо гипохлоритом) в основной среде. Наиболее часто здесь применяют гипохлорит натрия, хлорную известь и газообразный хлор. Соединения эти в основной среде гидролизуются с получением ионов ClO^- , которые с цианидами реагируют в соответствии с реакцией:

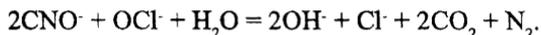


Реакция окисления цианидов до цианатов протекает в 2 стадии, сначала образуется хлорциан, который затем гидролизуеться до хлорцианатов.

Т.к. хлорциан является сильно отравляющим газом, то в реакционной среде необходимо иметь такие условия, чтобы скорость реакции (2) была бы больше скорости реакции (1). Такие условия наблюдаются в том случае, когда концентрация цианидов в сточных водах меньше 1 г/л, t сточных вод < 50 градусов и $\text{pH} > 8,5$. Из исследований скорости гидролиза хлорциана следует, что она значительно зависит от реакции среды:

pH реакц. среды	8	9	10	11	12
Прод. гидрол. CNCl, ч	20	12	4	1	0,25

Установлено, что расход гипохлорида при окислении цианидов до цианатов также зависит от pH реакционной среды. При pH равном 8,5, его расходуется на 35-80% больше, чем это следует из расчетов, а при $\text{pH} = 11$ — на 10% больше. Это связано с расходом гипохлорита на дальнейшее окисление части цианидов до двуокиси углерода и азота:



На кинетику этой реакции заметное влияние оказывает концентрация окислителя (гипохлорит) и pH реакционной среды. При $\text{pH} > 10$ скорость ее так мала, что после 24 ч только незначительная часть цианатов подвергается дальнейшему окислению. В этих условиях значительное ускорение реакции достигается только при многократном повышении содержания гипохлорита, что на практике невозможно, т.к. высокая концентрация активного хлора в сточных водах недопустима и требует мер по его удалению.

При снижении pH до 7,5-8,5 при небольшом избытке гипохлорита (10%) реакция окисления цианидов заканчивается в течение 10-15 минут.

Теоретический расход окислителя, выраженный массой активного хлора, идущего на окисление 1 г ионов CN^- , образуемых при диссоциации про-

стых цианидов до цианатов, достигает 2,84 г, а при окислении до CO_2 и N_2 — 6,2 г. Т.к. в цианистых сточных водах содержатся также комплексные цианиды различных металлов, то для окисления 1г CN применяют следующее количество хлора:

цианатов — до 3,3 г Cl; CO_2 и N_2 — до 8,5 г Cl.

Несмотря на то, что цианаты в 1000 раз менее токсичны по сравнению с цианидами, все же они требуют дальнейшей нейтрализации, которая может протекать вышеприведенным способом до CO_2 и N_2 , либо путем их гидролиза до солей аммония по реакции



При $\text{pH} < 3$ реакция гидролиза протекает за 2 минуты.

Гипохлоритный метод окисления цианидов до цианатов применяют при очистке обычных сточных вод гальванических отделений, в которых концентрация цианидов (в пересчете на ионы CN) не превышает 100–200 мг/л. Сточные воды с более высокой концентрацией цианидов (отработанные электролиты) требуют соответствующего разбавления, или др. методов очистки из-за опасности выделения очень ядовитого цианида хлора.

На практике нейтрализацию цианистых сточных вод проводят периодическим или непрерывным методом. Однако существует тенденция к установке, даже в небольших гальванических отделениях, автоматических проточных устройств. Независимо от способа накопления сточных вод в устройствах повсеместно применяемый способ их очистки основан на окислении цианидов до цианатов при $\text{pH}=10-11$ и дальнейшем их окислении до CO_2 и N_2 при $\text{pH} = 7,5-8,5$, либо гидролизе до солей аммония при $\text{pH} < 3$.

Процесс очистки цианистых сточных вод не заканчивается их нейтрализацией содержащихся в них цианистых соединений, т.к. в них еще остаются для удаления соединения тяжелых металлов (цинка, меди, кадмия и др.). Когда сточные воды окисляют методом полного окисления цианидов, то в следующей стадии процесса (окисление цианатов до CO_2 и N_2) создаются благоприятные условия для полного выделения гидроокиси металлов в виде взвеси. При проведении же процесса гидролиза цианатов до солей аммония в кислой среде необходима добавочная нейтрализация кислот, содержащихся в сточных водах для создания условий, благоприятствующих образованию и выделению взвеси гидроокиси металлов.

Т.к. в полнопрофильных гальванических отделениях образуются также и остальные 2 группы сточных вод (хромовых и кислых с основными), то индивидуальное выделение и удаление взвеси тяжелых металлов из цианистых сточ-

ных вод не применяют (после нейтрализации цианистых соединений). Таковую операцию проводят на смешанных сточных водах. Наиболее часто применяют обработку цианистых сточных вод методом гидролиза, чем их окисление до CO_2 и N_2 . Такой метод более простой и дешевле в эксплуатации.

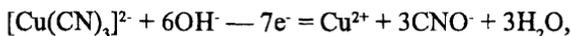
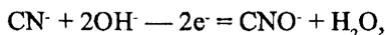
Конец реакции окисления цианидов до цианатов можно установить определением содержания цианидов аналитическим способом. Практически было установлено, что выдержка в течение 15 мин избытка активного хлора (5–15 мг/л) в сточных водах при pH равном 10,5–11 определяет окончание реакции окисления цианидов.

Вышеописанный метод (реагентный) в настоящее время получил наибольшее распространение в отечественной практике обезвреживания сточных вод гальванических цехов. Основное его достоинство — крайне низкая чувствительность к исходному содержанию загрязнений, а основной недостаток — высокое остаточное солесодержание очищенной воды. Последнее вызывает необходимость в доочистке.

Среди методов очистки сточных вод гальванических цехов, имеющих промышленное значение, кроме уже упомянутых химических методов, внимания заслуживают ионные и электрохимические методы. Каждый из этих методов имеет свои недостатки и преимущества, тем не менее они являются несомненно более современными по сравнению с классическим химическим методом. Основное преимущество — нейтрализация концентрированных сточных вод, получение ценных электролитов и чистой воды, пригодной для повторного использования. С помощью таких методов возможно создание в гальваническом цехе замкнутой системы циркуляции технологической воды и почти полное устранение необходимого слива сточных вод в канализационную систему.

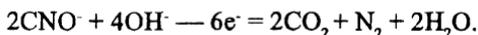
Применение электрохимических процессов целесообразно для окисления цианидов, очистки растворов хром. кислоты, повышение концентрации и преобразование электролитов, деминерализации растворов.

В процессе электролиза сточных вод, содержащих цианистые соединения, на аноде происходит окисление ионов CN^- , а также комплексных ионов, например, $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ и др. по реакции:

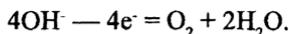


$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} + 8\text{OH}^- \rightarrow 8\text{e}^- + \text{Zn}^{2+} + 4\text{CNO}^- + 4\text{H}_2\text{O}$, а на катоде наступит разрядка и выделение катионов металла.

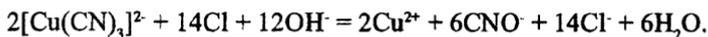
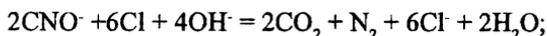
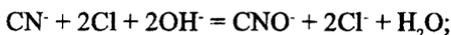
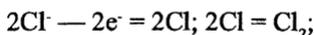
Образующиеся в приведенных реакциях ионы цианата по мере повышения их концентрации окисляются на аноде до CO_2 и N_2 по реакции:



Так как реакционная среда основная, то на аноде протекает следующая реакция:



Если в реакционной среде находятся еще и ионы хлорида, которые ускоряют и облегчают процесс анодного окисления цианидов, то на аноде и вблизи него протекают добавочные реакции:



Введение хлоридных ионов в реакционную среду приводит к значительному ускорению окисления цианидов с одновременным повышением выхода по току процесса больше чем на 100 % (в среднем с 35 до 80 %) при одновременном снижении расхода электроэнергии на 30 %.

Это приписывают повышению проводимости электролита и активному участию в реакции окисления цианидов атомарного хлора, образующего в процессе разложения хлоридного иона на аноде.

Установлено также, что лучшие результаты получаются при электрохимическом окислении очень концентрированных растворов цианидов, а не их разбавленных растворов. Процесс электрохимического окисления цианидов протекает при следующих условиях: $\text{pH} > 11$; концентрация хлоридов не должна превышать концентрацию цианидов больше чем в 5 раз; принимают на 1 г CN^- — 10 г NaCl ; аноды должны быть сделаны из графита, а катоды из кислотоупорной стали, анодная плотность тока должна быть 0,001 А/см² (ток постоянный); сточные воды должны перемешиваться сжатым воздухом. В этих условиях достигается выход по току 80 %, а расход электроэнергии на окисление 1 г CN^- — от 0,007 до 0,01 кВт в час.

Сравнительный анализ стоимости очистки цианистых сточных вод химическим и электрохимическим методом отдает предпочтение электрохими-

ческому методу, т.к. он прост в применении, а также не требует строительства сложных устройств, типичных для химического метода.

Кроме того, для электрохимических способов характерны существенное сокращение расхода химикатов и меньшая потребность в производственных площадях. В результате низкого солесодержания очищенного стока снижаются и последующие затраты на доочистку стока с целью повторного использования воды.

Гетерогенный ионный обмен или ионообменная сорбция — это процесс обмена между ионами, находящимися в растворе, и ионами, присутствующими на поверхности твердой фазы — ионита. Очистка сточных вод методом ионного обмена позволяет извлекать и утилизировать ценные примеси (для нашего случая это медь и цинк), очищать воду до ПДК с последующим ее использованием в технологических процессах или в системах оборотного водоснабжения.

Главный недостаток технологии ионного обмена состоит в том, что для выделения из воды элементов или солей необходимы регенерирующие кислоты или щелочи, которые впоследствии в виде солей поступают в окружающую среду, вызывая вторичное загрязнение последней.

Термическое обезвреживание сточных вод гальванических цехов включает 2 стадии: предварительное концентрирование и огневое обезвреживание концентрата (шлама).

Целью 1 стадии является возврат части воды в производство. Применяемые в основном процессы упаривания и сушки лимитируются необходимостью учета возможности образования отложений на поверхности теплообмена, коррозии оборудования и загрязнения атмосферы вредными газообразными выбросами.

Огневое обезвреживание концентрата осуществляется в высокотемпературных печах, топках котлоагрегатов. Так, циано содержащие стоки и шламы сжигают в трубчатых, вращающихся и циклонных печах, в кипящем слое, либо в печах с загрузкой катализатора. При этом цианиды полностью окисляются, а связанные с ним металлы, выделяются в виде окислов или чистых металлов. Каталитическое окисление снижает рабочую температуру процесса и, следовательно, расход топлива.

Мембранная же технология основана на применении мембран, которые способны задерживать практически все многовалентные катионы, задерживая 50–70 % примесей. Поэтому их применение для очистки промывных сточных вод и регенерации электролитов представляется наиболее перспективным.

Выбор того или иного метода очистки зависит от концентрации загрязняющих веществ, степени их вредности, а также других факторов и определяется конкретными условиями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волоцков Ф.П. Очистка и использование сточных вод гальванических производств. М.: Химия, 1993. — 216 с.
2. Бучило Э. Очистка сточных вод травильных и гальванических отделений. — М.: Энергия, 1997. — 390 с.
3. Костюк В.Н. Очистка сточных вод машиностроительных предприятий. — Л.: Химия, 2000. — 367 с.
4. Алферова Л.А. Замкнутые системы водного хозяйства промышленных предприятий, комплексов и районов. — М.: Стройиздат, 1994. — 250 с.
5. Яковлев С.В. Очистка производственных сточных вод. — М.: Стройиздат, 1999. — 142 с.

УДК 621.7

I. Gedzevicius, A. V. Valiulis

RESEARCH OF ARC SPRAYING PROCESS VARIABLES

*Vilnius Gediminas technical university
Vilnius, Lithuania*

Thermal spraying processes form a continuous coating by melting the consumable material into droplets and impinging these droplets on the substrate. The mechanism of bonding to surface in thermal sprayings is the same as platings, both mechanical interlocking and atomic interaction, with the shear strength around 7 MPa. The thickness of the coatings may range from 25 μm to 3 mm. In practice, the thermal sprayings are capable of competing with platings and paintings for atmospheric corrosion resistance in water tanks, TV towers, bridges, and other large steel structures.

In arc spraying process electric arc uses wires of opposite polarity to create an electric arc when they come together. This electric arc melts the two wires at their tips and because the two wires are continuously feed they continuously melt. At the point where the two wires meet and are melted the raw material turns into molten droplets. These droplets are then blown towards the substrate by compressed air or an inert gas. Using innovative air flow designs the velocity of the processing gases can reach the speed of sound (Mach 1) and therefore the density of the electric-arc coatings are considered to be superior compared to flame spray coatings. The