



УДК 628.543:541.183

А.М. КАСИМОВ, д.т.н., профессор, заведующий лабораторией, **А.В. ПОВАЛЯЕВА**, аспирант
Украинский научно-исследовательский институт экологических проблем (УкрНИИЭП), г. Харьков

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ С ПОЛУЧЕНИЕМ ТОВАРНОЙ ПРОДУКЦИИ

Рассмотрена проблема образования, накопления и переработки жидких отходов гальванических производств, содержащих ионы тяжелых металлов. Представлены существующие методы очистки сточных вод. Предложена и описана технологическая схема утилизации гальваношламов с получением товарной продукции.

гальванические шламы, сточные воды, очистка, тяжелые металлы

Шламы и сточные воды гальванических производств являются одними из наиболее токсичных промышленных отходов (ПО). В то же время они содержат ряд соединений дефицитных и дорогостоящих металлов (Cu, Zn, Ni, Co, Cr и др.) в виде техногенного сырья.

Анализ ситуации, сложившейся к 2008 г., показывает, что на большинстве машиностроительных предприятий Украины не полностью учтены возможности сокращения объема образующихся шламов и сточных вод; схемы утилизации шламов и промывки изделий не удовлетворяют современным эколого-экономическим требованиям.

© А.М. Касимов, А.В. Поваляева

АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД И НАКОПЛЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ШЛАМОВ

Сточные воды гальванических производств содержат различные ионы тяжелых металлов (ТМ). Попадание таких стоков в городскую канализационную сеть не только нарушает работу очистных сооружений, но и приводит к накоплению загрязненного активного ила, дальнейшая утилизация которого затруднена или невозможна.

Практически на всех машиностроительных предприятиях г. Харькова имеются заводские очистные сооружения, работающие по принципу реагентной очистки. На таких очистных станциях гальванические стоки смешивают, а затем нейтрализуют различными реагентами, выводящими ТМ в осадок, состоящий из гидроксидов этих металлов. Осадок накапливается в виде шлама, который в настоящее время не утилизируется. Кроме того, часть ТМ проходит через заводские станции нейтрализации, не прореагировав из-за нестабильности концентрации загрязнителей, и попадает в городскую канализационную сеть. Заводские очистные сооружения в настоящее время не могут решить проблему очистки гальванических стоков.

Первичная очистка данных сточных вод на заводах должна включать смешивание различных промывных вод по видам и концентрациям ТМ, их реагентную нейтрализацию и отделение шламов гидроксидов. Проведенные исследования гальваношламов машиностроительных предприятий Сумской и Харьковской областей показали их исключительное разнообразие по составу и количеству химических элементов, обнаруженных спектральным анализом проб.

Чаще всего в сточных водах и гальваношламах встречаются хром, никель, цинк, медь, кадмий (до 10 г/кг и более). Это свидетельствует о том, что используются электролиты с невысоким коэффициентом полезного действия, тогда как отработанные электролиты, содержащие ТМ, можно регенерировать и вновь использовать.

При существующих технологиях выпуска продукции на предприятиях машино- и приборостроительного комплексов образуются гальванические шламы, которые накапливаются на их территориях и представляют серьезную экологическую угрозу. На 14 предприятиях (г. Киев), имеющих участки химического покрытия, скопилось более 500 т гальванических шламов, что составляет около 30 % общегородского объема накопления (1700 т – на 80 предприятиях), причем это накопление имеет тенденцию к росту (рис. 1).

Уменьшение объема образования гальванических шламов в 1999 г. произошло вследствие закрытия одного из 10 предприятий и вывоза шлама за пределы рай-

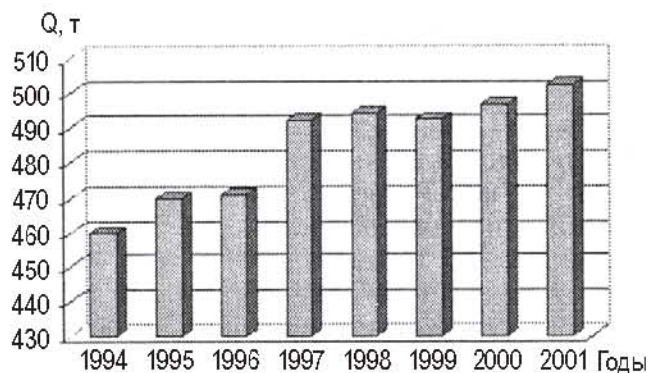


Рисунок 1 – Диаграмма накопления гальванических шламов на предприятиях Соломенского района г. Киева

она. В других больших городах Украины ситуация аналогична. Удельный выход сточных вод для крупных предприятий, осуществляющих в год более 300 тыс. м² гальванопокрований, составляет 1,9 м³ загрязненной воды на 1 м² гальванопокрования; для мелких – 6,5.

Предотвращение сброса металлосодержащих стоков гальванических производств в городскую канализационную сеть обеспечит достижение следующих положительных результатов:

- возможность перерабатывать активный ил очистных сооружений, не содержащий токсичных соединений ТМ, в высокоэффективные минеральные удобрения;
- получение дорогостоящей и дефицитной импортзаменяющей продукции в виде комплексных лигатур и ферросплавов для нужд металлургии;
- защита от техногенного загрязнения окружающей природной среды и здоровья населения, так как существующие методы биологической очистки коммунальных городских стоков не позволяют извлекать из них ионы ТМ (Cu^{+1} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2} , Ni^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Cr^{+4-6}), сорбируемых активным илом.

Основными методами очистки сточных вод гальванических производств являются реагентный и электрохимический, основанные на первичном разделении и очистке трех характерных стоков (хром-, цианосодержащих и кислотно-щелочных) с последующим объединением их в единый сток. Именно поэтому в состав стоков и гальванических шламов входят металлы 3-х и более видов, причем содержание каждого компонента в большинстве случаев очень мало, что делает их извлечение экономически неоправданным. Кроме того, они содержат ионы ТМ, утилизация которых затруднена вследствие их токсичности [1–3].

На отечественных машиностроительных предприятиях применяют в основном кислые, цианистые, щелочные и цинккислые электролиты, часто с добавлением различных ПАВ. В г. Харькове основное количе-



ство металлсодержащих стоков поступает из цехов таких крупных промышленных предприятий, как ХГАПП, «ФЭД», «Южкабель», ХЭМЗ, «Турбоатом», «Монолит», «Электротяжмаш», ХТЗ, ПО «Завод им. Малышева», завод им. Шевченко, «Хартрон», ГПЗ-8 и др. Количество металлов (в пересчете), поступающих в канализационную сеть г. Харькова с промывными водами гальванических производств, ориентировочно составляет, т/год: Cu – 60–70, Zn – 90–100, Ni – 70–80.

Традиционные методы определения эффективности очистки сточных вод гальванических производств имеют один общий принципиальный недостаток – они неоперативны. Анализ сточных вод является продолжительным и трудоемким процессом, поэтому превышение ПДК по ТМ может быть зафиксировано с опозданием.

Гальванические шламы поступают на станции нейтрализации, а затем в шламонакопители (ШН), не используются и накапливаются на территории предприятий, ко-

Таблица 1 – Методы, применяемые для очистки и обезвреживания жидких отходов

Метод	Область применения	Преимущества	Недостатки
Циансодержащие жидкие отходы			
Обработка гипохлоритом Na, хлорной известью, жидким хлором	Для стоков с разной концентрацией цианидов	Очистка до ПДК. Простота использования	Нет возврата воды, высокое со-лесодержание, требуются реагентное хозяйство и значительные площади
Обработка солями железа	Для отработанных электролитов и циансодержащих шламов.	Отсутствие дефицитных реагентов. Простота использования	Очистка не до ПДК, большой объем осадка, сложность обезвреживания и поддержания pH
Обработка перманганатом калия	Для малых объемов отработанных электролитов	Очистка до ПДК. Возврат очищенной воды. Малый объем осадка	Высокая стоимость реагента. Требуется полное удаление токсичного MnO ₂ из воды
Обезвреживание перекисью водорода	Для небольших объемов стоков с концентрацией цианидов до 100 мг/дм ³	Очистка до ПДК, отсутствие посторонних токсикантов. Простота схемы. Высокая окислительная способность реагента	Сложность хранения реагента. Требуется катализатор (медный купорос)
Обезвреживание озонном	Для больших объемов стоков с концентрацией цианидов до 100 мг/дм ³	Очистка до ПДК. Высокая активность O ₃ . Удаление органики. Возврат очищенной воды	Громоздкость оборудования. Необходимость введения катализатора (ионов Me). Требуется перемешивание раствора
Выпаривание, вымораживание	Для стоков с высоким содержанием цианидов	Полное окисление цианидов	Громоздкость оборудования
Электролитическое окисление	Для стоков с высоким и средним содержанием цианидов	Простота процесса без дефицитных реагентов	Требуются дополнительное оборудование и очистка до ПДК
Кислотное разложение, каталитический обжиг	Для стоков с высоким и средним содержанием цианидов	Возможна нейтрализация цианидов термического производства	Громоздкость схемы. Необходимость использования щелочи и герметизации установки
Ионообменная очистка	Для стоков с низким содержанием цианидов	Высокая степень очистки и возврат воды в оборот	Высокая стоимость ионообменных смол. Требуется герметизация установки
Электрокоагуляция	Для стоков с расходом до 100 м ³ /час и содержанием цианидов до 150 мг/дм ³	Очистка до ПДК. Возврат воды в оборот без реагентов. Малые габариты установки	Двойная обработка стоков в электрокоагуляторе. Невозможность их очистки без разбавления. Пассивация анодов
Хромсодержащие жидкие отходы			
Обработка сульфитом, пиро- и гидросульфитом Na	Для разных объемов стоков с различной концентрацией	Очистка до ПДК. Простота эксплуатации	Высокий расход реагентов. Загрязнение очищаемой воды. Потери Cr. Нет возврата воды
Обезвреживание железным купоросом	Для незначительных объемов стоков с разной концентрацией	Очистка до ПДК. Быстрое восстановление Cr(VI) до Cr(III)	Расход реагента, большой объем осадка, сложность схемы. Окисление Fe (II) до Fe (III) при хранении

Таблица 1 – Продолжение

Метод	Область применения	Преимущества	Недостатки
Обезвреживание диоксидом водорода	Для высококонцентрированных стоков	Очистка до ПДК. Простота дозировки H_2O_2 . Возврат воды в оборот	Сложность хранения пероксида водорода. Высокая стоимость H_2O_2
Метод Ланси	Для снижения концентрации Cr	Простота метода	Невозможна регенерация Cr (VI)
Электрохимический метод	Для стоков с содержанием Cr(VI) до 1000 мг/дм^3	Возможность очистки до $1 \text{ мг/дм}^3 \text{ Cr(VI)}$. Выход по току $\sim 100 \%$	Требуются сложное оборудование и энергозатраты. Возможна пассивация электродов
Биохимический метод	Для смеси Cr-содержащих и бытовых стоков с концентрацией Cr (VI) до 200 мг/дм^3	Очистка до ПДК. Экономия энергии. Установка не требует химзащиты. Простота эксплуатации	Требуется точное поддержание температуры, концентрации Cr и биомассы. Нет регенерации Cr. Дефицитность реагентов
Кислотно-щелочные и другие жидкие отходы			
Реагентный метод	Для стоков разных объемов с различной концентрацией загрязнений	Очистка до ПДК. Возможны очистка отдельных стоков, смеси, автоматизация и стабильность процесса	Нет возврата воды. Высокое содержание солей. Большие площади под ШН. Невозможность извлечения осажденных Me. Сложность эксплуатации
Электрокоагуляция	Для Cr-стоков с расходом до $100 \text{ м}^3/\text{час}$ и содержанием Cr до 200 мг/дм^3	Очистка до ПДК. Возврат воды без расхода реагентов. Малые габариты установки	Высокий расход Me на растворимые аноды. Пассивация анодов. Невозможность очистки стоков без разбавления
Электродиализ	Рекомендуется для локальной очистки стоков отдельных гальванических процессов	Очистка до ПДК. Возврат воды, регенерация ионов. Малые габариты, простота управления	Значительный расход электроэнергии. Необходимость очистки от механических и органических загрязнений перед электродиализером
Обратный осмос и ультрафильтрация	Рекомендуется для очистки локальных стоков от отдельных видов покрытий	Очистка до ПДК. Возврат воды. Регенерация ионов. Малый расход энергии. Простота эксплуатации	Наличие концентрационной поляризации. Нестойкость мембран в агрессивных средах. Выход их из строя после концентрирования
Ионный обмен	Для стоков с расходом до $500 \text{ м}^3/\text{час}$, содержанием Cr до 400 мг/дм^3 с раздельным и совместным сбросом в отвал	Очистка до ПДК. Возврат очищенной воды. Возможность очистки смешанных стоков и селективного выделения веществ	Необходимы очистка воды перед ионообменными колоннами и герметичность схемы. Образование элюатов и их дополнительное обезвреживание. Дефицитность смол

торые платят налоги за хранение токсичных отходов, однако в настоящее время разработаны технологии извлечения почти всех ТМ гидрометаллургическими методами с помощью химических реагентов. Использование полученных соединений также известно и внедрено в производственную практику ряда предприятий.

В современных условиях продолжает возрастать потребность в разработке комплекса эффективных мероприятий по минимизации объемов и обезвреживанию стоков и шламов гальванического производства, предусматривающих:

- методы сокращения объемов сброса разбавленных смешанных металлсодержащих сточных вод;
- вспомогательные операции по повышению концентраций ценных и/или токсичных компонентов в сточ-

ных водах и их разделению для обеспечения условий предварительной и конечной обработки;

- замену наиболее экологически опасных технологических процессов;
- локальную очистку стоков и/или извлечение из них ценных компонентов;
- использование ряда гальванических шламов в качестве сырья для производства комплексных лигатур и ферросплавов.

Для комплексного решения проблемы гальванических отходов в сложившихся условиях необходимо оптимально разделить функции их переработки между заводами, где должны быть сосредоточены наиболее простые и надежные методы первичной обработки, и общегородским центром, который должен принимать от



первичных источников гальваностоки и шламы и заниматься их дальнейшим доведением до товарного вида. Речь идет, фактически, об организации небольшого гидрометаллургического центра.

Переработка лишь собственных малотоннажных отходов тяжелым грузом ложится на себестоимость основной продукции отдельного предприятия, не позволяя квалифицированно обслуживать современные технологические процессы. В таком центре производство по разложению на составные части гальванических шламов уже не будет малотоннажным. Следовательно, уровень его рентабельности значительно повысится.

В табл. 1 приведены существующие методы очистки металлосодержащих сточных вод. Для очистки травильных растворов и гальваностоков с одновременной регенера-

цией растворенных ценных продуктов (серная кислота, Cu, Zn, Cd, Ni, Fe, Cr и др.) перспективны методы, основанные на явлениях обратного осмоса, ультрафильтрации, ионном обмене [1–3]. Из всей совокупности ПО утилизация жидких отходов и сбросов сопряжена с наибольшими материальными и энергетическими затратами. На рис. 2 представлена схема – систематизация существующих методов очистки сточных вод гальванических производств.

ПРЕДЛАГАЕМЫЕ СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ШЛАМОВ

На сегодняшний день в УкрНИИЭП накоплен большой опыт разработки эффективных технологий очистки сточных вод и гальваношламов, а также выделения

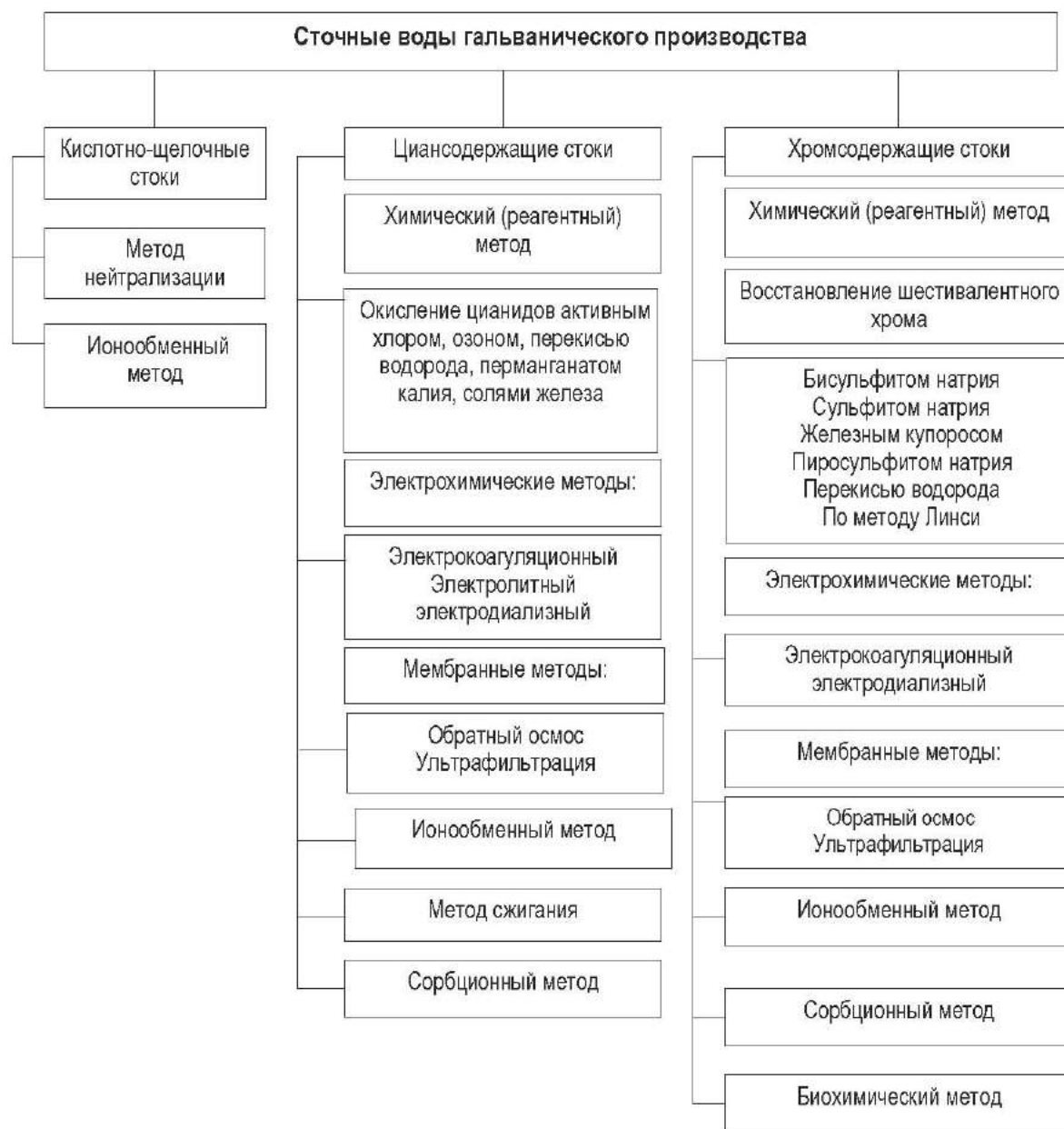


Рисунок 2 – Существующие методы очистки сточных вод гальванических производств

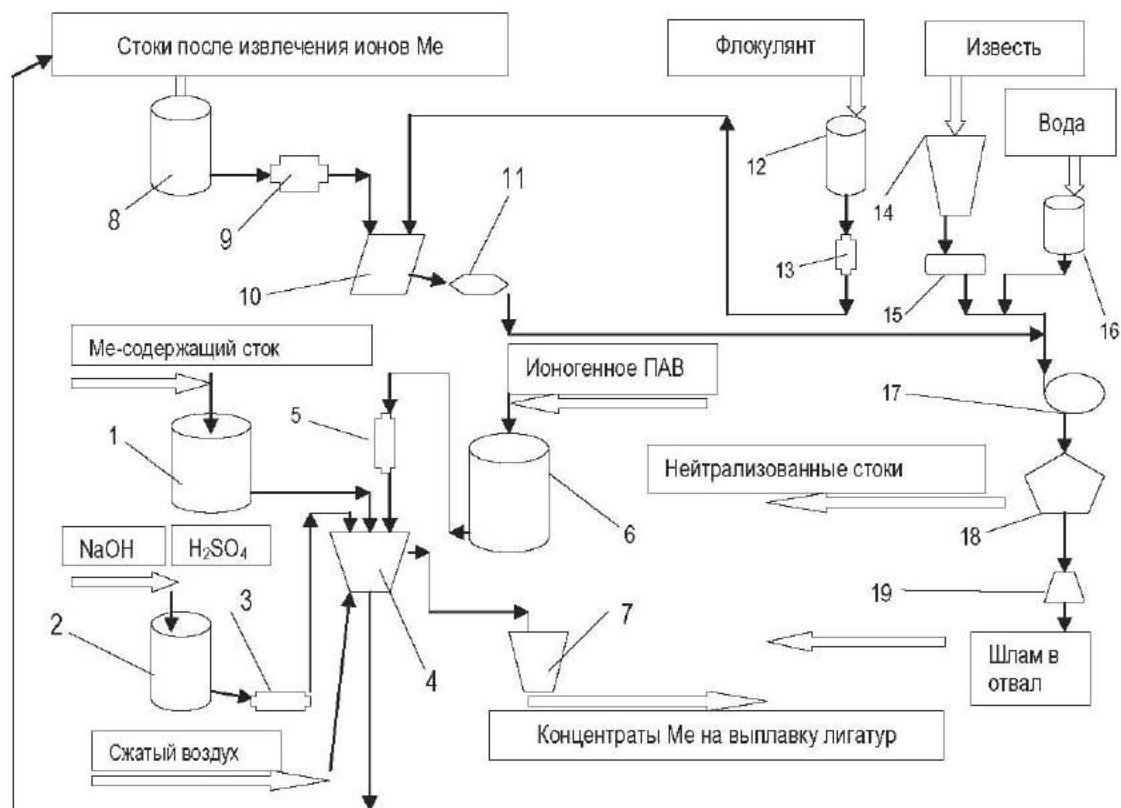


Рисунок 3 – Аппаратурно-технологическая схема установки по извлечению соединений ТМ из промывных вод и технологических растворов гальванических производств:

1 – сборник исходного раствора; 2 – сборники реагентов для корректировки pH исходного раствора; 3, 5, 9, 13 – насос-дозатор; 4 – реактор с мешалкой и барботажом сжатого воздуха; 6 – сборник ионогенных ПАВ; 7 – бункер концентратов ТМ; 8 – сборник деметаллизированных стоков; 10 – сгуститель-отстойник; 11 – шламовый насос; 12 – сборник флокулянта; 14 – бункер извести; 15 – весовой дозатор извести; 16 – емкость технической воды; 17 – реактор-смеситель; 18 – барабанный фильтр; 19 – бункер отвального шлама

из них ценных компонентов. Внедрение таких технологий на заводах г. Харькова тормозится из-за комплекса нерешенных организационно-экономических проблем. С целью утилизации ценных компонентов из гальванических шламов машиностроительных и др. предприятий УкрНИИЭП разработаны способы переработки гальванических шламов с получением комплексных лигатур и ферросплавов (рис. 3, 4) [3]. Шлам, содержащий гидроксиды Ni, Cu, Zn, Fe и соединения Cr (III–VI), сушат при температуре 110–140°C совместно с коксовой мелочью фракции до 1 мм (ее количество определяется содержанием Cu и Ni с учетом концентрации Zn и Fe). После сушки и удаления основного количества содержащейся серы шламы подвергают восстановительному обжигу с использованием углеродистого восстановителя.

В результате этих термических процессов образуются следующие продукты: сульфат кальция, возгоны оксидов цинка и кадмия и коллективный концентрат, содержащий Cu, Ni, Cr, Fe. Полученный концентрат подвергают электрошлаковому переплаву с получением комплексных лигатур и шлаков (в зависимости от режимов электрошлакового переплава). Плавка проводится в элек-

тропечи под флюсом для отделения лигатуры от шлака. Отходящие газы очищают в рукавных фильтрах.

Лигатуру разливают в изложницы. Каждая партия анализируется на содержание легирующих и лимитируемых элементов. Шлак подлежит накоплению и является полупродуктом для извлечения других компонентов.

Стоимость оборудования с газоочистками, аспирацией, водо-газо-электроснабжением не превышает 1 млн долл. США. Аппаратурная схема комплектуется серийным оборудованием, проста и надежна в эксплуатации.

ВЫВОДЫ

Разработанные схемы позволяют утилизировать соединения тяжелых цветных и редких металлов из гальваношламов с получением дорогостоящей и дефицитной продукции для нужд черной и цветной металлургии.

Использование данных технологий позволяет решить важную социально-экологическую проблему на предприятиях машиностроительного комплекса – возможность переработки высокотоксичных отходов и обеспечение создания новых рабочих мест.

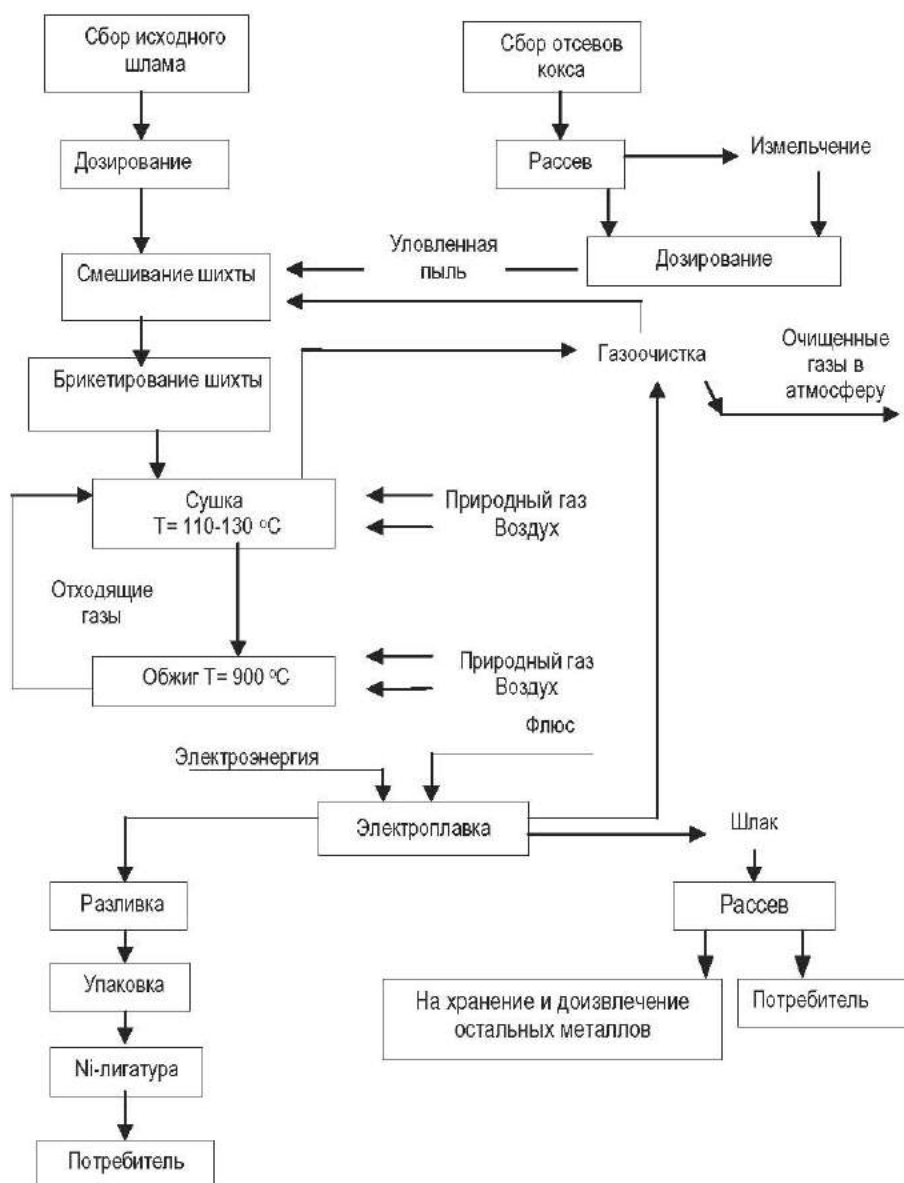


Рисунок 4 – Технологическая схема утилизации гальваношламов с получением комплексной Ni-лигатуры

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Перспектива получения цветных, редких и благородных металлов из техногенных отходов в Украине / [Галецкий Л.С., Макогон В.Ф., Польской Ф.Р. и др.]. – К. : Общество «Знание», 1998. – 36 с.

2. Снурников А.П. Комплексное использование сырья в цветной металлургии. – М. : Металлургия, 1977. – 169 с.
 3. Касимов А.М. Промышленные отходы. Технологии и оборудование. Проблемы и решения / Касимов А. М., Семенов В.Т., Романовский А. А. – Х. : ХНАГХ, 2007. – 409 с.

Поступила в редакцию 10.12.2008

Розглянуто проблему утворення, накоплення та переробки рідких відходів гальванічних виробництв, які містять іони важких металів. Надано існуючі методи очистки стічних вод. Запропоновано і описано технологічну схему утилізації гальваношламів з отриманням товарної продукції.

The problem of galvanic industries liquid wastes containing heavy metal ions, its storage and recycling has been investigated in the article. The existing methods of sewage purification are presented. The technological scheme of galvanic slimes utilization with the trading production is proposed.