

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Пензенский государственный университет» (ПГУ)

Ю. П. Перелыгин, О. В. Зорькина,
И. В. Рашевская, С. Н. Николаева

Реагентная очистка сточных вод и утилизация отработанных растворов и осадков гальванических производств

Учебное пособие

Пенза
Издательство ПГУ
2013

УДК 541.8

П27

Р е ц е н з е н т ы:

доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой «Водоснабжение, водоотведение и гидротехника»
Пензенского государственного архитектурно-строительного университета

Б. М. Гришин;

доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой «Техносферная безопасность»
Пензенского государственного университета

Н. Н. Вершинин

Перелыгин, Ю. П.

П27

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

ISBN 978-5-94170-595-5

Приведены теоретические основы реагентного метода очистки сточных вод и образующегося осадка гальванического производства, а также практические рекомендации по их реализации на производстве.

Пособие подготовлено на кафедре «Химия» ПГУ и предназначено для студентов, обучающихся по направлению 280700 «Техносферная безопасность» (бакалавр) по профилю «Инженерная защита окружающей среды» и по направлению 240300 «Химическая технология неорганических веществ и материалов» (бакалавр) по профилю «Технология электрохимических производств», а также может быть полезно для инженеров-практиков, занимающихся очисткой сточных вод машиностроительных и приборостроительных заводов.

УДК 541.8

ISBN 978-5-94170-595-5

© Пензенский государственный
университет, 2013



СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
Глава 1. Сточные воды гальванических производств	7
Глава 2. Нормирование сброса загрязняющих веществ гальванических цехов машиностроительных предприятий	13
2.1. Установление нормативов сброса загрязняющих веществ в системы канализации населенных пунктов	13
2.2. Методика определения допустимых концентраций.....	17
2.3. Условия сброса предприятиями сточных вод в горколлектор хозяйственно-бытовой канализации	20
Глава 3. Теоретические основы реагентного метода очистки сточных вод.....	23
3.1. Реагентная очистка сточных вод, содержащих цианид-ионы.....	24
3.2. Очистка сточных вод от ионов шестивалентного хрома	28
3.3. Химические методы извлечения аммиака.....	32
3.4. Реагентные способы извлечения тяжелых металлов из сточных вод.....	34
Глава 4. Практика очистки сточных вод гальванических производств.....	43
Глава 5. Переработка осадков сточных вод гальванических производств.....	46
Заключение	72
Список литературы	73

Введение

В последние годы существенно обострились проблемы, связанные с загрязнением 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 решаются в двух направлениях. Одно из них – разработка и внедрение малоотходных и безотходных технологий и процессов, использующих нетоксичные вещества, другое – модернизация действующих предприятий, замена устаревших процессов очистки новыми, повышение качества очистки газообразных выбросов, сточных вод, внедрение замкнутых производственных циклов. Гальваническое производство является одним из самых опасных производств. Так, согласно шкале стрессов-факторов по воздействию на человеческий организм ионы тяжелых металлов выходят на первое место (135 баллов), значительно опережая разливы нефти (72 балла), химические удобрения (63 балла), радиоактивные отходы (40 баллов) и шум (15 баллов) [1].

Подтверждением большой экологической опасности гальванического производства являются директивы Европейской комиссии Seveso II, касающиеся электролитов, содержащих хром (+6), и запрета ЕС на использование свинца при производстве электрического или электронного оборудования [2].

Согласно ГОСТ 12.1.007–76 большинство тяжелых металлов и ионов, содержащихся в стоках гальванических производств, относятся к высокоопасным (кадмий, кобальт, литий, мышьяк, нитриты (по NO_2), свинец, силикаты (по Si), сурьма и цианиды) или умеренно опасным веществам (алюминий, железо (суммарно), марганец, медь (суммарно), никель (суммарно), нитраты (по NO_3), озон, серебро, фосфаты (PO_4), хром (Cr^{6+}) и цинк).

По степени воздействия на экосистемы тяжелые металлы могут быть расположены в следующий ряд:



Анализ токсикологических характеристик металлов показывает, что даже такое «малотоксичное» вещество, как железо, при его концентрации в воде > 2 мг/л может привести к гибели рыб.

Источниками загрязнения воды являются промывные воды и отработанные электролиты и растворы. Так, в среднем с одного предприятия залповые выбросы по объему составляют 0,2–0,3 % от общего количества сточных вод, а по общему содержанию сбрасываемых стоков – 40–70 %. Залповый сброс нарушает работу очистных сооружений и приводит к безвозвратным потерям ценных металлов. Современный уровень технологии очистки сточных вод позволяет получить воду практически любой степени чистоты. Поэтому можно считать, что загрязнение водоемов происходит по причине не технического, а экономического характера. Чем меньше свежей воды использует предприятие на 1 тонну продукта, тем экологически совершеннее его система водоснабжения. При этом большое значение имеет кратность (повторность) использования в производстве. Кратность (k) использования воды можно рассчитать по формуле

$$k = V_i / V_0 ,$$

где V_i – общий объем воды; V_0 – объем свежей воды.

В современных оборотных системах циркулирует примерно 215 км³ воды, что составляет две трети всего объема воды, используемого промышленностью. За счет этого на одну треть сокращается сброс загрязнений в водоемы, а количество вредных веществ, выбрасываемых стационарными источниками, уменьшается на 13 %. Из сточных вод легче всего удаляются органические вещества, труднее всего – соли тяжелых металлов.

Причинами сброса концентрированных растворов в гальвано-производстве являются: накопление в электролитах посторонних органических и неорганических примесей; нарушение соотношения основных компонентов гальванических ванн; накопление в электролитах продуктов разложения некоторых веществ раствора; механические примеси; выработка основных веществ и т.п.

Это выводит проблему утилизации отработанных электролитов (или их регенерации), промывных и сточных вод гальванических производств на одно из первых мест.

Анализ отечественной и зарубежной литературы и опыта работ передовых предприятий показал, что в настоящее время существует несколько направлений утилизации отходов: переработка отходов в местах их образования; передача отходов для использования в качестве сырья на другие предприятия и захоронение на полигонах.

В последние несколько лет в литературных источниках стали появляться предложения по взаимной нейтрализации отходов разных

предприятий. На взгляд авторов, данное направление является весьма актуальным и перспективным, так как это не только уменьшает нагрузку на биосферу, но и значительно сокращает расходы на реактивы и оборудование. Очистка сточных вод является одной из самых актуальных проблем. В Западной Европе оборот только промывных вод гальванических производств составляет 97–98 % от общего числа стоков. В нашей стране уровень очистки сточных вод и, в частности, регенерации из них цветных металлов, составляет не более 10 %.

Регенерация восстанавливает работоспособность раствора благодаря выделению мешающих примесей. При непрерывной регенерации, когда рабочий раствор циркулирует в системе «основная ванна – регенерирующая установка», срок службы раствора увеличивается и значительно сокращается потребность в материалах.

Основными причинами неудовлетворительного состояния переработки и утилизации отходов гальванических цехов является отсутствие приемлемых технологических процессов и оборудования.

Утилизация отработанных растворов и электролитов гальванического производства обычно осуществляется путем перевода ионов тяжелых металлов в малорастворимые соединения: сульфиды, гидроксиды, и т.п., которые затем отфильтровываются и сушатся. Утилизация шламов, образующихся при очистке сточных вод, может производиться путем отверждения с помощью цемента, асфальта, стекла и пластмасс, а также при переработке в краски, огнеупорные материалы и искусственные наполнители.

В пособии приведены теоретические основы реагентного метода очистки сточных вод, отработанных электролитов и образующегося осадка гальванического производства, а также практические рекомендации по их реализации на производстве.

Пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлению 280700 «Техносферная безопасность» (бакалавр) по профилю «Инженерная защита окружающей среды» и по направлению 240300 «Химическая технология неорганических веществ и материалов» (бакалавр) по профилю «Технология электрохимических производств», а также может быть полезно для инженеров-практиков, занимающихся очисткой сточных вод машиностроительных и приборостроительных заводов.

Первая глава написана Ю. П. Перелыгиным, вторая глава – С. Н. Николаевой, третья глава – О. В. Зорькиной и Ю. П. Перелыгиным, четвертая глава – Ю. П. Перелыгиным, пятая глава – И. В. Рашевской и Ю. П. Перелыгиным.

Глава 1. Сточные воды гальванических производств

При нанесении гальванических покрытий используется около 400 наименований материалов [3], которые так или иначе попадают в сточную воду, поскольку вода в гальваническом производстве является необходимым компонентом практически всех операций, связанных с нанесением покрытий: подготовки поверхности, приготовления и корректировки электролитов, профилактики оборудования, мойки готовых изделий и производственных площадей. Количество потребляемой воды зависит от мощности производства, вида наносимых покрытий, применяемого оборудования и эффективности ее использования [1, 2]. Основное количество воды приходится на промывные операции, так как операции обработки поверхности и нанесения покрытий разделяются операциями промывки. В зависимости от вида наносимого покрытия и многих других факторов расход воды на 1 м² покрываемой поверхности может достигать 2,5 м³. Таким образом, гальваническое производство неразрывно связано со значительным сбросом отработанных промывных вод.

Все гальванические цеха условно можно разделить на три группы [1–3]:

1 – цеха мелких серий на основе линий из стационарных ванн ручного обслуживания;

2 – цеха на основе наиболее ресурсосберегающих автоматизированных линий;

3 – цеха, имеющие в своем составе автоматизированные и механизированные линии и стационарные ванны.

Первая группа цехов характеризуется ненормированным и повышенным удельным расходом воды, минимальной концентрацией загрязнений в сточных водах. Вторая группа цехов характеризуется минимальным удельным расходом воды и максимальной концентрацией загрязнений в сточных водах. Третья группа цехов занимает промежуточное положение.

Физико-химические показатели исходной воды. Для приготовления электролитов, растворов и промывки используется вода различного качества. Так, приготовление некоторых электролитов производится на дистиллированной или ионизированной воде [1, 3], тогда как в других случаях используется вода питьевого качества [4]. В не-

которых случаях, в частности для расконсервации деталей, может быть использована техническая вода [1].

С 1991 г. взамен ГОСТ 9.305–84 «Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий» введен в действие ГОСТ 9.314–90 «Вода для гальванического производства и схемы промывок», выполнение которого, как написано во введении, «обеспечивает сокращение расхода воды, реагентов при обезвреживании гальваносточков и снижение нагрузки на очистные сооружения».

Данный ГОСТ устанавливает требования к технической воде, используемой для промывки и приготовления электролитов и растворов. В табл. 1 приведены некоторые требования для данной воды и для сравнения требования к воде питьевого качества согласно СанПиН 2.1.4.559–96.

Сравнивая приведенные значения и принимая во внимание, что вода первой категории качества могла использоваться только до 1 января 1993 г., видно, что вода 2 и, особенно, 3 категории качества по некоторым показателям значительно превосходит питьевую воду, которая, согласно ГОСТ 9.305–84, ранее использовалась для промывки деталей. Таким образом, для выполнения ГОСТ 9.314–90 необходимо иметь при гальванических цехах участки водоподготовки, оснащенные ионообменными установками или выпарными аппаратами, что требует не только значительных капитальных вложений, но и эксплуатационных расходов.

Таблица 1

Наименование показателя	ГОСТ 9.314–90 Нормы для категории			СанПиН 2.1.4.1074–01 Питьевая вода
	1	2	3	
рН	6–9	6,5–8,5	5,4–6,6	6–9
Общая минерализация, мг/л	1000	400	5	1000
Жесткость общая, ммоль/л	7	6	0,35	7
Сульфаты (SO_4^{2-}), мг/л	500	50	0,5	500
Хлориды (СГ), мг/л	350	35	0,02	350
Железо (общее), мг/л	15	5	0,4	0,3
Медь, мг/л	1	0,3	0,02	1
Никель, мг/л	5	1	–	0,1
Цинк, мг/л	5	1,5	0,2	5

Как известно, детали с защитными покрытиями эксплуатируются не в идеальных условиях, а в самых различных атмосферных условиях, содержащих всевозможные химические вещества.

Таким образом, использование для операций промывок воды такого высокого качества вызывает большие сомнения. Применение промывной воды такого высокого качества в промышленности отодвигает на еще более дальнее время внедрения замкнутых схем водоснабжения гальванических цехов.

Для приготовления растворов и электролитов целесообразно использовать дистиллированную воду (ГОСТ 6709–72. Вода дистиллированная. Технические условия). Это рекомендовано в [1], а не воду третьей категории качества (ГОСТ 9.314–90).

На основании изложенного следует, что применение ГОСТ 9.314–90 с экономической и технической точки зрения не обосновано.

Физико-химические показатели сточной воды. Сточные воды гальванического производства условно можно разделить на следующие три группы [1]:

- цианистые сточные воды (образуются при промывке деталей после нанесения покрытий из растворов, содержащих цианиды калия или натрия);
- хромосодержащие сточные воды (образуются при промывке деталей после нанесения хрома и после пассивирования деталей в растворах, содержащих бихроматы калия или натрия);
- кислото-щелочные сточные воды (образуются при промывке деталей после травления, обезжиривания, нанесения покрытий из кислотных и щелочных растворов). Данные стоки содержат ионы тяжелых металлов (медь, цинк, никель, железо и др.).

Значительное увеличение предприятий, занимающихся изготовлением печатных плат, а также специфичность сточных вод (содержат аммиак) данной категории производств делает необходимым выделение этих стоков в отдельную категорию.

Ранее делались попытки сточные воды гальванического производства делить на две группы, а именно: хромово-кислые и цианисто-щелочные. Однако это приводило к значительному разбавлению хромосодержащих и цианистых стоков, и, как следствие, к увеличению расхода химикатов на их обезвреживание.

Таким образом, на очистных сооружениях подлежат обезвреживанию шестивалентные соединения хрома, цианиды (CN^-), аммиак, ионы тяжелых и цветных металлов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+}).

По концентрации растворенных веществ сточные воды гальванических цехов и участков делятся на две группы [1]:

- малоконцентрированные (100 – 200 мг/л);
- высококонцентрированные (до 250 г/л).

Последние представляют собой отработанные растворы и электролиты.

Основным компонентом сточных вод гальванических производств являются промывные воды, которые в больших количествах используются в производстве. Проведение промывки обусловлено следующими двумя причинами [1–3, 5]:

- остаточные концентрации веществ, переносимые деталями из одной технологической ванны в другую, не должны ухудшать работоспособность последующей ванны;
- необходимостью доведения концентрации веществ на поверхности детали до такой остаточной концентрации, при которой они (химикаты) не окажут отрицательного влияния на эксплуатационные свойства покрытия.

Основным критерием качества промывки детали служит концентрация вещества в промывной воде в последней ступени промывки, и следовательно, как полагают разработчики ГОСТ 9.314–90 и других нормативных документов, на поверхности детали [1, 2, 5, 6].

Критерий промывки (показатель степени промывки) показывает, во сколько раз следует понизить концентрацию основного компонента электролита (\tilde{N}_i^T , г/л), выносимого поверхностью деталей, до предельно допустимого значения (\tilde{N}_i , г/л) после завершения операции промывки [1, 2]:

$$K_o = \frac{C_o^T}{\tilde{N}_i}.$$

Основным является тот компонент, для которого критерий промывки является наибольшим. Концентрации основного компонента электролита (\tilde{N}_i^T , г/л) предельно допустимые значения (\tilde{N}_i , г/л) приведены [1–3, 5].

Так, ГОСТ 9.314–90 устанавливает, что концентрация основных ингредиентов в воде после операций промывки должны находиться в пределах от 2 (для ионов меди) до 800 мг/л (для гидроксида натрия), а на выходе из гальванического цеха от 10 (для олова) до 1000 мг/л (для сульфат-ионов и соединения хрома (VI)). На практике в сточной воде концентрация того или иного металла, как правило, превосходит установленные в ГОСТ 9.314–90 нормы.

Следует отметить, что ГОСТ 9.314–90, ограничивая схемы промывок (применение их строго обязательно), препятствует внедрению новых более прогрессивных схем, обеспечивающих уменьшение потребления воды для данных нужд.

Ограничивая верхний предел концентраций вредных веществ в сточной воде, поступающих на очистные сооружения, разработчики ГОСТа, закладывая тем самым увеличение расхода химикатов на очистных сооружениях (так как известно, что для обезвреживания низкоконцентрированных растворов требуется большой избыток реагента) и затрудняют применение установок по регенерации, которые более эффективно работают с концентрированными стоками.

Таким образом, если применение требований относительно концентраций основных ингредиентов в воде после операций промывки имеет под собой теоретическое обоснование, то требования относительно концентраций вредных веществ в сточной воде, поступающих на очистные сооружения, абсолютно противоречат здравому смыслу.

Объем, количественный и качественный состав стоков зависят от объема раствора, выносимого деталью из основной технологической ванны (это зависит от степени сложности профиля деталей), времени выдержки детали над основной технологической ванной и временем промывки, применяемой схемой промывки, а также от составов и концентрации веществ технологических растворов. В табл. 2 приведен удельный объем раствора (v , л/м²), который выносится из технологической ванны при времени стекания раствора с детали не менее (t , с) [1].

Таблица 2

Обработка на подвесках		Обработка в колоколах и барабанах		Обработка в корзинах и сетках	
v , л/м ²	t , с	v , л/м ²	t , с	v , л/м ²	t , с
0,2	6	0,5	15	0,4	15

Существуют следующие методы промывки:

- погружной метод (промывка в ваннах не менее 20 с, заполненных водой с непрерывной подачей воды);
- струйный метод промывки (промывка под струей воды);
- комбинированный метод (первоначально деталь промывается в ванне с водой, а при выходе из ванны струей воды).

Схемы промывки могут быть различными – одноступенчатая промывка (требует максимального объема воды), двухступенчатая

прямоточная промывка, двухступенчатая противоточная промывка и т.п. [1–3]. При прямоточной схеме промывки деталь и вода перемещаются в одном направлении, тогда как при противоточной промывке деталь и вода перемещаются в противоположных направлениях. Изменение схем промывки может снизить потребление воды в 500 и более раз.

Значительное снижение объема промывной воды достигается при установке ванны улавливания сразу после технологической ванны. Ванна улавливания является непроточной, смена воды в которой осуществляется после достижения в ней концентрации регламентируемых веществ до определенного предела [1–3]. Использование такой ванны позволяет существенно сократить вынос компонентов электролитов со сточными водами. Концентрация примесей в ней значительно выше, чем в ваннах промывки, но ниже, чем в основной ванне. Ванна улавливания представляет собой буферный объем для предварительного разбавления пленки электролита. Концентрация электролита в ванне улавливания возрастает со временем и, в пределе, может оказаться равной концентрации в технологической рабочей ванне.

В последнее время достаточно интенсивно разрабатываются методы промывки деталей, основанные на различных модификациях схем промывки [2] и с использованием струйного метода [7]. Каждый из этих методов имеет свои достоинства и недостатки. Применение схем промывок, рекомендованных С. С. Виноградовым [2], наиболее целесообразно на автоматических линиях, тогда как использование струйного метода (А. Н. Алексеев [7]) возможно и в мелкосерийном или штучном производстве. В последнем случае требуется применение достаточно большого количества насосов.

Глава 2. Нормирование сброса загрязняющих веществ гальванических цехов машиностроительных предприятий

Важнейшей перспективной задачей следует считать переход на замкнутые системы водного хозяйства предприятий различных отраслей промышленности, исключающих сброс или значительно сокращающих его непосредственно в водные объекты или опосредованно через системы канализации населенных пунктов.

Сброс сточных вод от гальванических цехов может производиться:

- непосредственно в водные объекты (реки, озера или моря);
- на городские очистные сооружения.

В первом случае, который встречается очень редко, т.е. при выпуске очищенных сточных вод в водоем необходимо учитывать категорию водного объекта и ПДК (предельно допустимая концентрация) вредных загрязнений. Условия спуска сточных вод непосредственно в водные объекты регламентированы «Правилами охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами» [1], которыми установлены нормативы качества воды для водоемов по видам водопользования и «Методикой разработки нормативов допустимых сбросов веществ и микроорганизмов в водные объекты для водопользователей» [2].

При определении необходимой степени очистки сточных вод учитывается ассимилирующая способность водоемов и их фоновая загрязненность.

Как правило, сброс сточных вод от гальванических цехов может производиться на городские очистные сооружения. Данный случай рассматривается ниже.

2.1. Установление нормативов сброса загрязняющих веществ в системы канализации населенных пунктов [3–12]

Сточные воды предприятий, содержащие радиоактивные, токсичные или бактериальные загрязнения, перед выпуском в городскую водоотводящую сеть должны быть обеззаражены. Выпуск концентрированных растворов непосредственно в сеть запрещается.

Незагрязненные стоки принимаются в городскую сеть в тех случаях, когда необходимо разбавление сильноконцентрированных вод.

В других случаях нежелателен сброс в городскую канализационную сеть условно чистых сточных вод, так как они после предварительной очистки могут отводиться в водоем, что позволит избежать перегрузки на очистных сооружениях.

Производственные сточные воды в зависимости от их количества и места образования, вида загрязняющих веществ и их концентраций могут отводиться с территории одним общим или несколькими самостоятельными потоками.

Загрязненные технологические стоки, если в них преобладает загрязнитель какого-либо определенного вида, объединяются в один поток.

Условно чистые (не требующие специальной очистки) воды от вспомогательных операций объединяются в отдельный поток или транспортируются вместе с атмосферными водами. Число потоков производственных сточных вод, возможные методы их предварительной обработки и окончательное решение по очистке определяют число локальных очистных установок на территории промышленного предприятия для последующей совместной очистки всех загрязненных вод за пределами промышленного предприятия на городских канализационных очистных сооружениях (ОСК).

В связи с тем, что в сточных водах предприятий могут содержаться специфические загрязнения, их спуск в городскую канализацию ограничен комплексом требований, установленных «Правилами пользования системами коммунального водоснабжения и канализации в Российской Федерации», утвержденными Постановлением Правительства Российской Федерации от 12.02.99 № 167.

Сточные воды, допускаемые к приему в системы канализации населенных пунктов, в том числе стоки гальваноотделений, должны по объему и качеству соответствовать установленным нормативам водоотведения.

Выпускаемые в водоотводящую сеть города производственные сточные воды не должны:

- нарушать работу сетей и сооружений;
- содержать вещества, способные засорять водоотводящие сети;
- превышать расходы и концентрации вредных веществ, устанавливаемые для конкретных предприятий в документах, согласованных с организацией, ответственной за эксплуатацию городских очистных сооружений и канализационных сетей;
- содержать горючие примеси и растворенные газообразные вещества, способные образовывать взрывоопасные смеси в канализационных сетях и на очистных сооружениях;

- иметь химическое потребление кислорода (ХПК), превышающее биологическое поглощение кислорода (БПК_{полн}) более чем в 1,5 раза;
- содержать опасные радиоактивные и бактериальные загрязнения;
- иметь температуру более 40 °С;
- активная реакция среды (рН) в сточных водах промышленных предприятий не должна быть меньше 6,5 и больше 9;
- общее солесодержание не должно превышать 10 г/л (10 000 мг/л).

Объединение сточных вод, способных вступать в химические реакции с выделением ядовитых или взрывоопасных газов и образовывать эмульсии, а также имеющих большое количество нерастворенных веществ, не допускается. Запрещаются залповые сбросы сильноконцентрированных стоков. Залповым сбросом считается превышение нормативов сброса в 100 и более раз.

В соответствии с пунктом 61 «Правил пользования системами коммунального водоснабжения и канализации в Российской Федерации» нормативы водоотведения (сброса) по составу сточных вод устанавливаются абоненту органами местного самоуправления или уполномоченной ими организацией водопроводно-канализационного хозяйства с учетом следующих условий:

- соблюдение норм предельно допустимых сбросов (НДС) сточных вод и загрязняющих веществ в водные объекты, утвержденных для организаций водопроводно-канализационного хозяйства природоохранными органами;
- обеспечение проектных параметров очистки сточных вод на очистных сооружениях коммунальной канализации;
- техническая и технологическая возможность очистных сооружений коммунальной канализации очищать сточные воды от конкретных загрязняющих веществ;
- защита сетей и сооружений системы коммунальной канализации.

Нормирование качества сточных вод, отводимых предприятиями в системы канализации населенных пунктов, базируется на следующих основополагающих принципах:

- необходимости соблюдения на выпуске(ах) систем канализации населенных пунктов величин допустимых концентраций загрязняющих веществ и общих свойств сточных вод, установленных специально уполномоченным государственным органом управления использованием и охраной водного фонда;

– учета фактических параметров очистки сточных вод на канализационных очистных сооружениях;

– учета требований к защите сетей и сооружений системы канализации исходя из требований к регламенту их эксплуатации (предотвращение заиливания, зажиривания, закупорки труб, агрессивного влияния на материал труб, колодцев, оборудования, а также обеспечения технологического режима очистки);

– учета фактического качества бытового стока абонентов, в собственности или оперативном управлении которых находится жилищный фонд (в дальнейшем – абоненты жилищного фонда);

– определения единых нормативных требований к качеству сточных вод, отводимых абонентами в систему канализации, дифференцированно:

– для абонентов, в собственности или оперативном управлении которых находится жилищный фонд;

– для прочих абонентов (предприятий).

Нормативы водоотведения по качеству сточных вод абонентов разрабатываются для каждого населенного пункта в соответствии с утвержденными местными условиями.

Условия содержат:

– нормативные показатели общих свойств сточных вод, принимаемых в системы канализации населенного пункта;

– общий перечень и нормативы допустимых концентраций загрязняющих веществ в сточных водах, принимаемых от абонентов в системы канализации населенного пункта;

– перечень веществ, запрещенных к сбросу в системы канализации населенного пункта;

– порядок оформления (утверждения) разрешения на сброс загрязняющих веществ.

Нормативные показатели (НП) общих свойств сточных вод, принимаемых в системы канализации населенных пунктов, устанавливаются едиными для сточных вод всех категорий абонентов исходя из требований к защите сетей и сооружений систем канализации, а именно:

– температура сточных вод ≤ 40 °С;

– $6,5 < \text{pH} < 8,5$;

– кратность разбавления, при которой исчезает окраска в столбике 10 см $\leq 1 : 11$;

– ХПК : БПК₅ $\leq 2,5$;

– ХПК : БПК_{полн} $\leq 1,5$.

Перечень и нормативы допустимых концентраций загрязняющих веществ в сточных водах, принимаемых от абонентов в системы канализации населенных пунктов, устанавливаются исходя:

- из перечня веществ, удаляемых в процессе биологической очистки, с указанием их лимитирующего признака вредности (ЛПВ), допустимой концентрации для биологической очистки, достигаемой эффективности удаления и ПДК в воде водных объектов;
- перечня загрязняющих веществ, не удаляемых в процессе биологической очистки на очистных сооружениях города;
- перечня веществ, запрещенных к сбросу в систему канализации;
- усредненной характеристики качества бытового стока.
- оценки местных условий водоотведения по соблюдению НДС на выпусках систем канализации населенных пунктов в водные объекты.

2.2. Методика определения допустимых концентраций

Допустимая концентрация (ДК) – предельное количество загрязняющих веществ в единице объема сточных вод, разрешенное организацией водопроводно-канализационного хозяйства в составе разрешения на сброс загрязняющих веществ.

В первом приближении за ДК загрязняющего вещества для сточных вод абонентов жилищного фонда ($ДК_{жил}$) принимается фактическая усредненная концентрация загрязняющего вещества в составе бытового стока

$$ДК_{жил} = C_{жил}, \quad (1)$$

где $C_{жил}$ – усредненная фактическая концентрация загрязняющего вещества в бытовых сточных водах, мг/л, устанавливается на основании усредненных данных измерений качественного состава и свойств сточных вод (при отсутствии данных измерений качества состава бытового стока усредненные данные по концентрации загрязняющих веществ в сточных водах абонентов жилищного фонда могут быть приняты по приложению 6 «Методических рекомендаций по расчету количества и качества принимаемых сточных вод и загрязняющих веществ системы канализации населенных пунктов» [3].

Основной расчетной формулой для определения нормативов допустимых концентраций загрязняющих веществ в сточных водах предприятий ($ДК_{пр}$) является:

$$\hat{A}_{i\delta} = \tilde{N}_{i\hat{n}} = \frac{Q}{Q_{i\delta}} \cdot (\tilde{N}_{\hat{a}\hat{n}} - \tilde{N}_{\hat{e}\hat{e}}) + \tilde{N}_{\hat{e}\hat{e}}, \quad (2)$$

где $\hat{A}_{i\delta} = \min(C_{\hat{a}\hat{n}}; \tilde{N}_{\hat{a}\hat{n}\delta})$; $C_{\text{псв}}$ – расчетная величина допустимой концентрации загрязняющего вещества в сточных водах, отводимых прочими абонентами в систему канализации, мг/л; Q – годовой расход сточных вод, поступающих на очистные сооружения, тыс. м³/год; $Q_{\text{пр}}$ – годовой расход сточных вод прочих абонентов (в том числе расход поверхностных и дренажных сточных вод, тыс. м³/год, при общесплавной системе); $C_{\text{гсв}}$ – допустимая концентрация загрязняющих веществ в сточных водах населенного пункта, поступающих на очистные сооружения, мг/л; $C_{\text{сеть}}$ – допустимая концентрация загрязняющего вещества в сточных водах, установленная исходя из условий предупреждения заиливания и агрессивного воздействия на сети коммунальной канализации, мг/л (принимается по данным пункта 4.5 [3] по следующим показателям: температура, общая минерализация, взвешенные вещества, сульфиды и др.).

Предельные значения иных загрязняющих веществ, оказывающих или могущих оказывать заиливающее, агрессивное воздействие на канализационную сеть (сульфаты, хлориды, жиры и др.) устанавливаются с учетом местной специфики на основании данных справочной литературы и научных исследований.

Расчет норматива $DK_{\text{пр}}$ производится в два этапа. Первым этапом расчета является определение величины $C_{\text{гсв}}$.

Величина $C_{\text{гсв}}$, мг/л, назначается по наименьшему для конкретного загрязнения значению из сравниваемых $C_{\text{гсвр}}$ и $C_{\text{бос}}$

или

$$\tilde{N}_{\hat{a}\hat{n}\delta} = \min(C_{\hat{a}\hat{n}\delta}; \tilde{N}_{\hat{a}\hat{i}\hat{n}}), \quad (3)$$

где $C_{\text{бос}}$ – теоретически возможная концентрация загрязняющего вещества в составе сточных вод населенного пункта, не оказывающая отрицательного влияния на технологический режим работы сооружений биологической очистки, мг/л, принимается по приложению 3 и 4 [2]; $C_{\text{гсвр}}$ – расчетная допустимая концентрация загрязняющего вещества в сточных водах, поступающих на очистные сооружения канализации исходя из условий обеспечения нормативного качества сточных вод на сбросе в водный объект, мг/л, т.е. показателей, утвержденных в составе НДС для площадки очистных сооружений канализации города (ОСК):

$$\tilde{N}_{\hat{a}\hat{n}\delta} = \frac{\tilde{N}_{\hat{n}\delta} \cdot 100}{100 - \hat{Y}}, \quad (4)$$

где $C_{ст}$ – нормативная величина концентрации загрязняющего вещества (в пределах НДС для ОСК на выпуске в водоем), мг/л; \mathcal{E} – эффективность очистки (задержания) загрязняющего вещества, удаляемого на очистных сооружениях населенного пункта, %, по сведениям площадки ОСК города.

Для тех загрязняющих веществ, по которым НДС в водный объект не установлен и отсутствуют нормативы ПДК в воде водоемов (например жиры), но которые требуют нормирования с целью обеспечения нормальной эксплуатации сооружений и присутствуют в сточных водах абонентов, за величину $C_{гсв}$ принимается $C_{бос}$. При отсутствии данных по $C_{бос}$ поступление таких веществ в систему канализации запрещено.

Если для площадки ОСК не установлены НДС и (или) у Водоканала отсутствует «Разрешение на сброс», то $C_{ст} = \text{ПДК}$ загрязняющего вещества для установленной категории водного объекта.

В случае присутствия в сточных водах абонентов загрязняющих веществ, не удаляемых на сооружениях биологической очистки, их допустимая концентрация $ДК_{пр}$ должна быть на уровне их ПДК в воде водного объекта соответствующего вида пользования. При отсутствии данных по ПДК поступление таких загрязнений в системы канализации населенных пунктов запрещено.

На втором этапе расчета вычисляют $ДК_{пр}$ по каждому ингредиенту по формуле (2) [3].

В тех случаях, когда при расчетах нормативов $ДК_{пр}$ по формуле (2) [3] получаются значения $C_{гсв} < C_{жил}$, нормативы допустимых концентраций загрязняющих веществ в сточных водах прочих абонентов на сбросе в систему канализации устанавливаются на уровне принятых в расчетах значений допустимых концентраций в сточных водах населенного пункта, поступающих на очистные сооружения, т.е.

$$\hat{E}_{i\delta} = \tilde{N}_{\text{ан}}. \quad (5)$$

Если при этом $ДК_{пр}$ получается меньше фактической максимальной концентрации в питьевой воде ($C_{пит\ в}$), то $ДК_{пр}$ принимается равной $C_{пит\ в}$.

Соответственно, поскольку значения $C_{жил} > C_{гсв}$, одновременно по этому же показателю нормируют качество бытового стока абонентов жилищного фонда на том же уровне, что и $ДК_{пр}$, а именно:

$$\hat{E}_{\text{æèë}} = \hat{E}_{i\delta} = \tilde{N}_{\text{ан}}. \quad (6)$$

В случаях, если организацией ВКХ при составлении госстатотчетности по форме 2 ТП-водхоз учитывается поправка на фоновое загрязнение объекта и если при расчете нормативов сброса $ДК_{пр}$ получается меньше фактической максимальной концентрации в питьевой воде ($С_{пит\ в}$) в точках согласно рабочей программе производственного контроля качества питьевой воды (согласованной органами Госсанэпиднадзора), то $ДК_{пр}$ принимается равной $С_{пит\ в}$.

Полученные расчетным путем значения нормативов ДК должны быть проанализированы организацией ВКХ с точки зрения оценки соблюдения организацией ВКХ установленных НДС (ПДК) на выпусках в водные объекты. В случае выявления резерва между фактическим сбросом и утвержденным НДС на выпуске в водный объект, организация ВКХ имеет право установить абонентам увеличенный норматив ДК исходя из реальных условий водоотведения и обеспечения защиты сетей и сооружений канализации от отрицательного влияния на режим их работы.

2.3. Условия сброса предприятиями сточных вод в горколлектор хозяйственно-бытовой канализации

Организациям ВКХ предоставляется право устанавливать предприятиям, выполняющим водоохраные мероприятия по сокращению сбросов загрязняющих веществ, временные условия приема (ВУП) загрязняющих веществ исходя из технической и технологической возможности систем канализации, а также лимитов временно согласованных сбросов (ВСС) для выпусков систем канализации населенного пункта в водные объекты.

Порядок установления абонентам ВУП загрязняющих веществ определяется организацией ВКХ.

Расчет платы за превышение установленных норм ДК производится в порядке, установленном Правительством Российской Федерации.

Бытовые сточные воды, образующиеся на промышленных предприятиях, как правило, отводятся отдельно. Совместное отведение бытовых и производственных стоков целесообразно в случае, если производственные стоки загрязнены органическими веществами, поддающимися биологической деструкции, и если концентрация токсических примесей в общем стоке, поступающем на биологическую очистку, не превышает ПДК.

Перечень веществ и материалов, запрещенных к сбросу в системы канализации населенных пунктов, приведены в [3].

Лимитированию водоотведения подлежат объемы сточных вод предприятия после использования воды из всех источников водоснабжения (питьевого, артезианского, горячего, технического водоснабжения, пара от теплоснабжающей организации и др.).

Лимиты водоотведения устанавливаются исходя из условий рационального использования воды из всех источников водоснабжения. При этом предприятие должно обеспечивать отсутствие сброса в системы канализации сточных вод, пригодных к использованию повторно (в оборотных технологических циклах, в том числе с устройством очистных сооружений).

Контроль за соблюдением предприятиями установленных лимитов водоотведения и нормативов по качеству сточных вод производится организацией ВКХ.

В табл. 3 приведены нормативы водоотведения по составу сточных вод, сбрасываемых в сети городской канализации г. Пензы (Постановление Главы администрации города от 11 сентября 2007 г. № 1120), а также для сравнения ПДК веществ в воде питьевого качества.

Таблица 3

Наименование загрязняющего вещества	ПДК загрязняющих веществ		СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода
	принимаемых на 1 очередь ОСК, мг/л	принимаемых на 2 очередь ОСК, мг/л	
1	2	3	4
Взвешенные вещества	250	200	
Сухой остаток	1000	1000	1000
БПК _{полн}	250	200	
ХПК	375	300	
Азот аммония	12,5	10	2
Азот нитритов	0,158	0,606	3,0
Азот нитратов	40,16	115,82	
Фосфаты (по Р)	0,29	0,29	
Хлориды	90,74	77,95	350
Сульфаты	159,6	281,47	500
Нефтепродукты	0,17	0,17	0,1
АПАВ	0,23	0,22	
Роданиды	0,013	0,038	0,1
Кобальт	0,014	0,018	0,1
Ацетон	0,032	0,32	
Формальдегид	0,4	0,82	
Калий	152,66	401,80	

Окончание табл. 3

1	2	3	4
Натрий	638,72	2066,16	200
Кальций	654,87	891,98	
Железо общее	0,3	0,3	0,3
Марганец	0,01	0,01	0,1
Медь	0,003	0,003	1,0
Кадмий	0,00004	0,00004	0,001
Никель	0,004	0,031	0,1
Свинец	0,0025	0,0026	0,03
Цинк	0,025	0,026	5,0
Хром (Cr+3)	0,03	0,09	0,5

Как видно из данной таблицы, установленные администрацией г. Пензы предельно допустимые концентрации вредных веществ в сточной воде промышленных предприятий (хлориды, сульфаты, марганец, медь и др.) в несколько раз, а иногда и в десятки раз меньше их предельно-допустимой концентрации в питьевой воде, что, по мнению авторов, является абсолютно некорректно. Аналогичная картина наблюдается и в других городах России. Научного объяснения данному факту нет, есть только экономическое. Такие жесткие нормативы позволяют администрации водопроводно-канализационного хозяйства (ВКХ) налагать на предприятия денежные штрафы, размер которых ежемесячно может достигать более одного миллиона рублей.

В качестве некоторого объяснения данных действий администрации ВКХ, следует отметить, что сбрасываемая в водоем сточная вода чище, чем та вода, которая была взята из водоема, но она не такая чистая, как должна быть по нормативам для данной категории стоков. За этот факт на ВКХ налагают штраф в установленном законом порядке.

Глава 3. Теоретические основы реагентного метода очистки сточных вод

Объем стоков, их качественный состав, а также необходимая степень их очистки определяют технологии процессов их очистки, состав очистного оборудования, эффективность его работы и, следовательно, экологическое воздействие гальванического производства на окружающую среду.

Для практической реализации любого метода необходимо исследовать процесс обработки реальных промывных вод промышленных предприятий. Необходимо отметить, что в настоящее время не сформулирована четкая концепция обезвреживания жидких отходов гальванических производств (растворы, сточные воды), нет сравнительной технико-экономической оценки современных методов, типовых технологических схем, базового оборудования. Поэтому важной задачей является разработка различных технологических схем обработки промывных вод с учетом конкретного их состава и требований к степени очистки и качеству воды. Для более быстрого и эффективного использования данных технологий необходимо также разработать новые конструкции аппаратов.

Сточные воды после обезвреживания хроматов, а также кислотно-щелочные стоки должны быть очищены от ионов тяжелых металлов (никеля, цинка, хрома, меди и др.). Традиционно воду от соединений тяжелых металлов очищают путем перевода их в нерастворимые в воде соединения, которые затем удаляют отстаиванием, флотацией, фильтрацией и другими способами разделения твердой и жидкой фаз. Перевод в твердую фазу в основном осуществляют введением щелочи с образованием гидроксидов, гидрокарбонатов, карбонатов, а также сульфид-ионов.

На результаты очистки сточных вод существенное влияние оказывают происхождения стоков, исходная концентрация загрязнителей, рН, наличие комплексообразователей, ионная сила раствора, природа щелочного реагента, а также особенности технологии коагуляции, флуктуации и разделения осадков и жидкой фазы.

Как указывалось ранее в главе 1 сточные воды гальванического производства условно делятся на следующие группы:

- цианистые сточные воды (образуются при промывке деталей после нанесения покрытий из растворов, содержащих цианиды калия или натрия);

- хромосодержащие сточные воды (образуются при промывке деталей после нанесения хрома и после пассивирования деталей в растворах, содержащих бихроматы калия или натрия);
- кислото-щелочные сточные воды (образуются при промывке деталей после травления, обезжиривания, нанесения покрытий из кислотных и щелочных растворов). Данные стоки содержат ионы тяжелых металлов (медь, цинк, никель, железо и др.);
- сточные воды, содержащие аммиак.

В такой последовательности они и будут рассмотрены ниже.

3.1. Реагентная очистка сточных вод, содержащих цианид-ионы

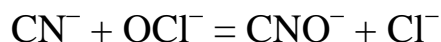
Цианистые соли используются при нанесении покрытий из цинка, кадмия и меди, а также при термической обработке стальных изделий [2, 34]. В сточных водах некоторых гальванических цехов концентрация цианидов находится от 2–30 мг/л (при наличии ванн улавливания) до 150–300 мг/л (без ванн улавливания).

Для обезвреживания цианосодержащих сточных вод используется реагентный метод, основанный на химическом превращении высокотоксичных цианидов в нетоксичные соединения.

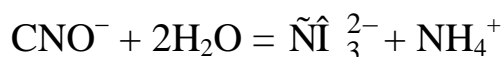
Цианиды окисляют различными окислителями: соединениями, содержащими активный хлор (хлорная известь, гипохлорит кальция, гипохлорит натрия, жидкий хлор), озоном, перманганатом калия, перекисью водорода [1–4].

Рассмотрим реакции, по которым осуществляются данные процессы:

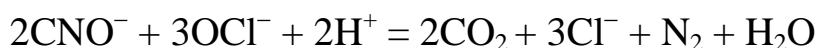
а) При обработке цианосодержащих стоков гипохлоритом протекают следующие реакции:



Поскольку данная реакция протекает только в щелочной среде при рН = 10,5–12,5, то цианат-ионы подвергаются гидролизу:

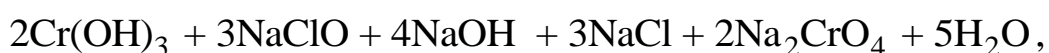


б) При избытке гипохлорит-иона протекает реакция:



Для устранения побочных реакций образования токсичного хлорциана выделяющуюся соляную кислоту необходимо нейтрализовать постоянным добавлением щелочи.

Продолжительность окисления цианидов вышеперечисленными реагентами зависит от концентрации реагента и составляет 5–25 мин при механическом перемешивании, а при гидравлическом перемешивании время обработки сточных вод сокращается до 3–5 мин. Необходимо отметить, что скорость окисления цианидов в значительной степени зависит от температуры. При низких температурах, особенно в зимний период времени, скорость окисления снижается в несколько раз. Для повышения скорости реакции не следует повышать концентрацию гипохлорита натрия, так как при этом повышается остаточная концентрация «активного хлора». При смешении обезвреженных, хромосодержащих и цианистых сточных вод с высокой концентрацией «активного хлора» происходит реакция



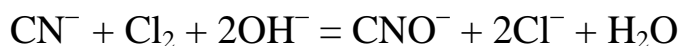
которая приводит к обратному окислению хрома (III) до хрома (VI). В зимний период времени необходимо увеличивать продолжительность нахождения стоков в реакторе.

Технологическая схема очистки может быть периодического или непрерывного действия. При очистке по схеме периодического действия сточная вода поступает в усреднитель, откуда подается в реактор с непрерывным перемешиванием, который оборудован приборами автоматического регулирования подачи реагентов до требуемой pH среды и остаточной концентрации цианид-ионов. Величину pH раствор корректируют путем добавления гидроксида натрия или известкового молока.

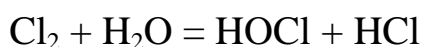
После обезвреживания данные сточные воды смешиваются с кислото-щелочными стоками и направляются на дальнейшее обезвреживание.

Жидкий хлор применяется в виде хлорной воды, получаемой с помощью хлораторов (ЛОНИИ–100). Использование хлорной воды в качестве реагента допускается, если на предприятии ее получают для других целей.

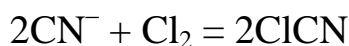
При окислении жидким хлором протекает следующая реакция:



При работе с жидким хлором следует иметь в виду, что при растворении его в воде происходит подкисление воды



и образование хлорциана по реакции

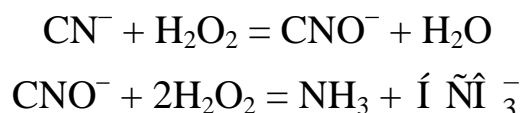


В этом случае требуется постоянное добавление щелочи.

Полным окислением цианидов считается наличие в обработанной воде остаточной концентрации активного хлора (понятие) 2–3 мг/л. Под «активным хлором» понимается недиссоциированная форма HClO .

Таким образом, окисления хлором и хлорсодержащими компонентами требует достаточно большого количества щелочи, что делает процесс дорогим и усиливает загрязнение сточных вод дополнительными компонентами.

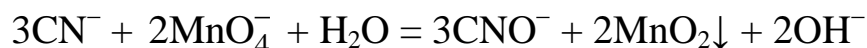
Цианиды окисляются *перекисью водорода* по реакции



Продолжительность процесса составляет 30 мин при $\text{pH} = 10\text{--}11$. Комплексные цианиды окисляются перекисью легче и быстрее, чем простые. Перекисью водорода целесообразнее окислять концентрированные стоки, где концентрация $[\text{CN}^-] > 1$ г/л. Обработка стоков раствором перекиси водорода осуществляется на установках периодического действия. Преимуществами применения метода являются:

- обезвреживание цианидов до ПДК;
- самопроизвольное разложение остаточного количества H_2O_2 в сточной воде;
- стабильность солесодержания обрабатываемого стока;
- протекание реакции без образования промежуточных соединений.

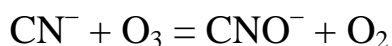
Окисление цианидов раствором *перманганата калия* протекает по реакции



Процесс проводят при $\text{pH} > 7$, используя оборудование периодического действия. Целесообразнее вести процесс при наличии отходов перманганата калия на производстве, использовании установок малой производительности, в аварийных ситуациях. Основными преимуществами данного метода являются высокая очистка вод любой концентрации цианидов, возможность повторного использования очищенной воды, незначительное количество осадка. Недостатком – высокая стоимость перманганата калия и необходимость удаления из воды токсичного MnO_2 .

Обезвреживание больших объемов сточных вод с концентрацией $[\text{CN}^-] < 100$ мг/л можно проводить методом окисления *озоном*. В сла-

бощелочной среде озон быстро реагирует с цианидами, образуя цианаты, которые окисляются до карбонатов и N_2 , по реакции



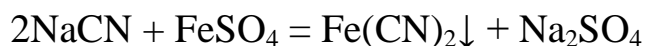
При разрушении цианидных комплексов образуются гидроксиды тяжелых металлов, которые необходимо постоянно удалять.

Для улучшения процесса очистки и повышения степени окисления необходимы катализаторы (соли меди, железа, ванадия), это сокращает время и количество требуемого озона. Катализаторы ускоряют процесс, повышая эффективность в 1,5–2 раза.

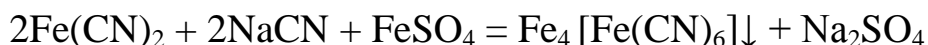
Основными преимуществами метода является высокая степень очистки, отсутствие промежуточных токсических соединений, возможность повторного использования очищенной воды, окисление значительного количества органических соединений, присутствующих в стоках. Недостатки – высокая энергоемкость процесса получения озона и громоздкость оборудования.

Железосульфатный метод обезвреживания цианистых стоков основан на переводе токсичных ионов в малотоксичные ионы $[Fe(CN)_6]^{4-}$ в слабощелочной среде.

При $pH = 7$ и без подогрева образуется значительное количество токсичного осадка простого цианида железа:



При дополнительном введении в обрабатываемый сток $FeSO_4$ цианид железа взаимодействует с непрореагировавшими цианидами с образованием нетоксичной берлинской лазури:



Расход $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ составляет 5,36 мг на каждый 1 мг цианида. Для того, чтобы реакция шла в нужном направлении, увеличивают количество вводимого $FeSO_4$ в 4 и более раз, при этом остаточная концентрация CN^- составляет 2 мг/л.

Количество образующегося осадка при обработке стоков железным купоросом составляет 20–25 % от первоначального объема стока. Осадок может обладать токсичными свойствами из-за наличия в нем захваченной части сточной воды с остаточными цианидами. Этот метод мало распространен и используется в случаях обработки отработанных электролитов и растворов. Эффект очистки не достигает ПДК и находится в пределах от 0,5 до 20 мг/л. Время очистки 2 часа.

3.2. Очистка сточных вод от ионов шестивалентного хрома

Соединения Cr (VI) применяются при нанесении хромовых покрытий, при химической обработке (травление, пассивирование), при электрохимической обработке (анодирование), при электрополировке стальных изделий. В сточных водах концентрация хрома (VI) может достигать 30, а иногда 100 мг/л.

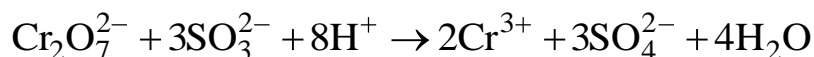
Обработка данной категории сточных вод осуществляется в две стадии:

- восстановление Cr (VI) до Cr (III), которые менее токсичны [1, 4];
- осаждение Cr (III) в виде гидроксида.

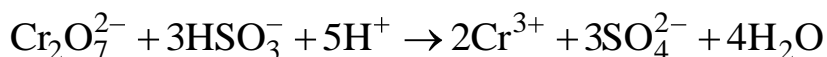
В качестве реагентов-восстановителей наибольшее применение получили натриевые соли сернистой кислоты – сульфит (Na_2SO_3), гидросульфит (NaHSO_3), пиросульфит (пиросернистокислый натрий, метабисульфит натрия) ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), а также тиосульфат натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) [2–4].

Восстановление Cr (VI) до Cr (III) происходит в кислой среде по реакциям:

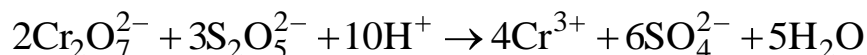
- восстановление сульфитом натрия



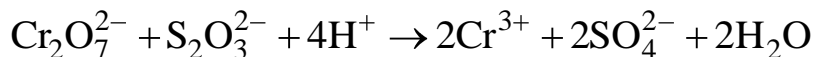
- восстановление бисульфитом натрия



- восстановление пиросульфатом натрия



- восстановление тиосульфатом натрия



Наибольшая скорость восстановления Cr (VI) до Cr (III) солями сернистой кислоты наблюдается в кислой среде при $\text{pH} = 2-2,8$.

К недостаткам этих способов относятся:

- легкая окисляемость восстановителя в процессе хранения, что затрудняет его правильную дозировку и приводит к повышенному его расходу;

- восстановление ведется в кислых средах, что требует дополнительный расход кислоты на подкисление.

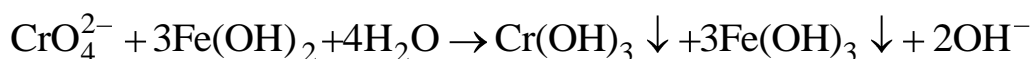
Восстановление Cr (VI) с помощью SO₂ или H₂S может найти практическое применение только на предприятиях, имеющих сероводородсодержащие стоки или дымовые и топочные газы. Восстановление Cr (VI) сернистым газом производится при pH = 1,5–3; время восстановления 10–15 мин [4]. Преимуществом применения сульфидов при удалении хрома является одностадийность процесса, так как сульфиды являются и восстановителем Cr (VI) и осадителем Cr (III). Осадок имеет малую растворимость, максимальное осаждение происходит при pH = 11 [3].

Недостатками такого метода являются:

- большой расход реагентов;
- засоление сточных вод;
- необходимость их подкисления и связанный с этим расход кислоты;
- повышенный расход известкового молока или гидроксида натрия при последующем осаждении.

Кроме этого в качестве реагентов-восстановителей могут быть использованы также отходы металлического железа (стальная стружка, скрап и т.д.) или ионы двухвалентного железа, которые вводят в воду в виде солей (или генерируют электрохимически). В первом случае подкисленные до pH = 2–2,5 хромосодержащие стоки фильтруют через находящийся в реакторе слой железной стружки [2]. В усовершенствованном варианте воду, содержащую соединения Cr (VI), фильтруют через колонку, заполненную смесью металлических Al и Fe стружек. Предпочтительно использовать смесь алюминиевой стружки и порошка железа при соотношении от 0,5:1 до 3:1. Обработываемые сточные воды необходимо нагревать до 40–80 °С. Образование гальванических пар Fe–Al снижает пассивацию поверхности алюминия хроматами.

Восстановление Cr (VI) солями Fe (II) протекает с достаточно высокой скоростью не только в кислой, но и в нейтральной и щелочной средах, что позволяет отказаться от использования кислоты для подкисления:



Однако при восстановлении Cr (VI) железом и его соединениями резко возрастает количество образующегося шлама за счет осаждения гидроксида железа [2]. Сократить объем шламов гидроксида железа позволяет перевод Fe(OH)₂ в феррит или магнетит. Например, хромосодержащие стоки рекомендуется обрабатывать FeSO₄ и NaOH при

перемешивании с кислородом или воздухом. Перед обработкой раствор нагревают до 70 °С [4].

В случае применения FeSO_4 в качестве реагента-восстановителя предварительное подкисление сточных вод не требуется, а для полного восстановления Cr (VI) до Cr (III) необходим лишь незначительный избыток реагента (около 5 % от стехиометрического количества) независимо от исходной концентрации Cr (VI) в сточных водах и величины рН.

Недостатком использования сульфата железа, а также железосодержащей суспензии, в качестве реагентов-восстановителей по сравнению с солями сернистой кислоты, является более чем 4-кратное увеличение объема образующихся при последующей нейтрализации твердых осадков, поскольку на одну массовую часть осадка гидроокиси хрома дополнительно образуется 3,12 массовых частей осадка гидроксида Fe (III).

В [5] проводится сравнительный анализ методов восстановления Cr (VI): металлическими стружками Al и Fe и опилками древесины хвойных пород. При использовании древесных опилок в течение суток весь Cr (VI) восстанавливается до Cr (III). Более целесообразно использовать для выполнения поставленной задачи опилки древесины, так как они не загрязняют сточные воды ионами железа.

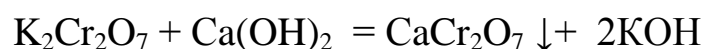
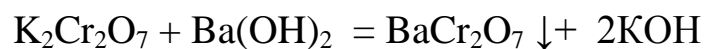
Предложено использовать для восстановления и осаждения хрома и другие реагенты, такие как пероксид водорода, гидразин, соли бария [2].

Использование H_2O_2 , спиртов, альдегидов, глюкозы в настоящее время не вышло за пределы лабораторных и полупромышленных испытаний, что связано с дефицитностью, высокой стоимостью реагентов и необходимостью очистки стоков от избытка реагентов. Однако они могут оказаться перспективными при обработке ограниченных объемов концентрированных хромосодержащих сточных вод [4]. Установка с использованием гидразина действовала на Воронежском заводе строительных алюминиевых конструкций [2].

С технологической точки зрения целесообразнее осажать Cr (VI) в одну стадию и отдельно, что целесообразно с экономической точки зрения, от сопутствующих ионов металлов.

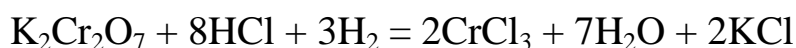
Для повышения степени очистки сточных вод от Cr (VI) при переменной исходной концентрации хрома, обеспечение возможности автоматизации процесса в [6] предлагается сначала обрабатывать раствором гидроксида кальция до достижения значения рН 10,0–11,5, а затем гидроксидом бария до значений рН 11,5–12,4. В зависимости

от соотношения концентрации $\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{Cr}(\text{VI})$ или $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Cr}(\text{VI})$ степень очистки от ионов $\text{Cr}(\text{VI})$ составляет 95–96,2 %. Время выдержки осадка 30 мин.



В [7] предлагается метод восстановления $\text{Cr}(\text{VI})$ до $\text{Cr}(\text{III})$ и осаждение последнего в виде гидроксида. Восстановителем является раствор серы в гидроксидах NaOH , NH_4OH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или в их смесях. Серощелочные растворы имеют высокий потенциал восстановления и позволяют проводить реакцию как при $\text{pH} < 3$, так и при $\text{pH} = 6\text{--}8$. При этом отпадает необходимость в подкислении сточных вод перед восстановлением, а также нет необходимости введения известкового молока для осаждения. Способ осуществляется в той же аппаратуре, которая применяется при очистке сульфитом натрия, при той же температуре и перемешивании. Время реакции составляет 30–60 мин. После отделения осадка в сточной воде $\text{Cr}(\text{VI})$ не обнаруживается.

Возможно восстановление шестивалентного хрома газообразным водородом в присутствии катализатора и соляной кислоты [8]. С целью повышения чистоты продукта в качестве восстановителя используют водород, в качестве катализатора – платиновую чернь. Соляную кислоту берут в количестве 100–400 г/л. Восстановление происходит в нормальных условиях. После восстановления платиновую чернь отделяют фильтрованием или центрифугированием и используют повторно. Реакция протекает согласно уравнению:



При 20 °С время восстановления 50 мин. Полученный CrCl_3 соответствует квалификации «ч.д.а.» по ГОСТ 4473–69. Явными недостатками способа является необходимость его упаривания для получения кристаллогидрата $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и избыток соляной кислоты, остающийся после реакции.

В [9] $\text{Cr}(\text{VI})$ удаляют из сточных вод добавлением нитрата свинца (II). Образовавшийся при $\text{pH} = 5,5\text{--}6,5$ и температуре 20–40 °С осадок хромата свинца отфильтровывают. Этот способ позволяет очистить от шестивалентного хрома концентрированные растворы, но не обеспечивает возможность возврата в производство металла или его соединений.

Возможно восстановление $\text{Cr}(\text{VI})$ активированным углем в присутствии серной кислоты при нормальной температуре в течение 30–90 мин [10]. Активированный уголь отделяют и используют много-

кратно, но высокий расход серной кислоты (на 56,4 г/л $K_2Cr_2O_7$ требуется 130 г/л H_2SO_4) требует дополнительной нейтрализации сточных вод.

Все чаще предлагаются способы восстановления Cr (VI) отходами других производств, содержащих сильные восстановители. Тем самым решается важнейшая задача взаимной нейтрализации сточных вод.

Предлагается способ восстановления Cr (VI) из промывных и сточных вод и отработанных растворов гальванического производства жидкими отходами производства антибиотиков, содержащими бутилацетат (до 2,6 г/л), так называемый нативный раствор [11]. При использовании отработанных растворов электролитов хромирования или растворов пассивации для восстановления шестивалентного хрома соотношение электролит: нативных растворов должно быть не меньше, чем 1:9. Температура смеси поддерживается в диапазоне 30–40 °С, время взаимодействия не менее 10 мин. При этих условиях остаточная концентрация Cr (VI) достигает значений 0,05 мг/л, т.е. меньше ПДК, а концентрация бутилацетата снижается в 6–7 раз по сравнению с исходной.

В [12] отработанные растворы, содержащие соединения шестивалентного хрома, восстанавливаются отходами гальванического производства отработанными растворами травления черных металлов и отходов металлообработки, а образовавшиеся ионы трехвалентных хрома и железа осаждают фосфатами при рН 6,0–8,0 и стехиометрическом соотношении анионов фосфата и катионов трехвалентных хрома и железа. Образующийся при осаждении осадок отделяют от раствора и используют в качестве пигментной пасты. В качестве фосфатсодержащего соединения могут быть использованы отработанные растворы ванн обезжиривания или фосфатирования.

Полученные фосфаты хрома и железа ($CrPO_4 + FePO_4$) могут быть использованы в качестве целевых продуктов – защитных антикоррозионных пигментных паст.

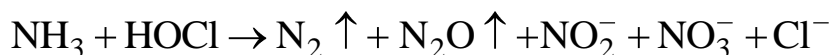
3.3. Химические методы извлечения аммиака

Аммиак и его соли применяются при нанесении цинковых и кадмиевых покрытий, а также при химическом травлении печатных плат. В сточных водах концентрация аммонийного азота может достигать 100 мг/л и более.

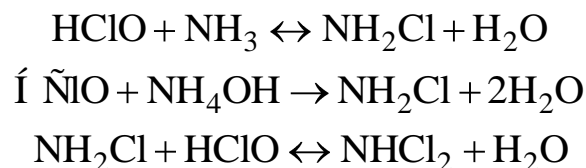
К методам химического удаления азота относятся хлорирование и озонирование [13, 14]. Сущность процесса хлорирования заключается в том, что при добавлении *хлора* в сточную жидкость происходит

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, которое должно быть в пределах 5–8, а также проводить перемешивание жидкости с хлором во избежание образования местных зон с пониженными значениями рН, в результате реакции образования соляной кислоты при хлорировании.

В нижеприведенном уравнении дана несбалансированная химическая реакция для иллюстрации возможных продуктов, образующихся при окислении аммиака: это газообразный азот, закись азота, нитриты и нитраты.



При несоблюдении этих условий могут образовываться токсичные соединения: хлорид азота (III) или оксид азота (IV) и другие. Например, при обработке сточной воды хлорноватистой кислотой происходят реакции с аммиаком, аммонийными или органическими солями:



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 [13, 14].

На практике также известен метод удаления аммиака с использованием *озона* [14, 15]. Применение озонирования целесообразно лишь в случаях перехода аммонийного азота в нитратную форму. Скорость протекания реакции окисления $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ повышается с увеличением величины рН > 8 и с ростом парциального давления озона.

Использование данных методов для обезвреживания сточных вод от гальванического производства нецелесообразно, так как 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 [16].

В аналитической химии известен метод качественного обнаружения магния в виде магнийаммонийфосфата [17]:



В [18] рекомендуется применять данный способ для очистки сточных вод от ионов аммония, в [19] показана возможность практического использования его в промышленности.

В [20] исследован процесс очистки сточных вод от ионов аммония методом осаждения в виде магнийаммонийфосфата. Изучены закономерности процесса химического осаждения. Экспериментально исследовано влияние различных факторов на эффективность очистки сточных вод. Максимальная степень очистки вод с помощью гидрофосфата натрия и хлорида магния достигается в интервале рН 8,5–10 и при небольшом избытке осадительных реагентов (5 %). Сточные воды, содержащие высокие концентрации ионов аммония, подвергаются более полной очистке. Осадок магнийаммонийфосфата является крупнодисперсным и легко отделяется на стадии отстаивания и фильтрации. Проведение процесса при повышенной температуре приводит к низкой степени очистки сточных вод и образованию мелкодисперсной суспензии магнийаммонийфосфата. Содержание в сточных водах небольшого количества ионов кальция незначительно снижает эффективность очистки.

Данный способ очистки сточных вод является перспективным по причине возможного использования получаемого осадка магнийаммонийфосфата в качестве удобрения второй группы, поскольку содержание металлов в конечном продукте не превышает требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений [39].

3.4. Реагентные способы извлечения тяжелых металлов из сточных вод

Ионы металлов применяются при нанесении металлических и неметаллических покрытий, а также при травлении, обезжиривании и других операций. В сточных водах концентрация ионов металлов может достигать 200 мг/л.

Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов осуществляется путем перевода ионов тяжелых металлов в малорастворимые соединения (гидроксиды, карбонаты или сульфиды) при нейтрализации сточных вод с помощью различных щелочных реагентов (гидроксидов кальция, натрия, магния, оксидов кальция, карбонатов натрия, кальция, магния, сульфидов) [2–4].

Произведение растворимости характеризует растворимость труднорастворимого металла при данной температуре. Из двух одноподобных

солей, например, CaSO_4 с ПР = $2,5 \cdot 10^{-5}$ и BaSO_4 с ПР = $1,1 \cdot 10^{-10}$, большей растворимостью обладает та соль, у которой ПР больше.

Концентрация каждого иона в насыщенном растворе электролита может быть изменена, но при этом изменяется и концентрация другого иона так, что произведение концентраций сохраняет прежнюю величину. Поэтому, если в насыщенный раствор электролита ввести некоторое количество одного из ионов, входящих в состав электролита, то концентрация другого иона должна уменьшиться и часть растворенного электролита выпадет в осадок, т.е. растворимость электролита понижается от введения в раствор одноименных ионов.

В общем виде растворимость L труднорастворимого электролита A_nB_m определяется соотношением

$$L_{A_nB_m} = \sqrt[n+m]{\frac{\dot{I} \dot{D}}{n^n m^m}}.$$

Осадок образуется только в том случае, если произведение концентраций ионов в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам, больше величины произведения растворимости [17].

Осаждение гидроксидов металлов и остаточные концентрации после осаждения представлены в табл. 4 [26].

Таблица 4

Формула	Значение pH начала осаждения при $C_{\text{исх}} 0,01 \text{ M}$	Величина pH полного осаждения $C_{\text{ост}} < 10^{-5} \text{ M}$	Величина pH начала растворения	$C_{\text{ост}}$ иона (практич.) при pH 8,5–9, мг/л
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	7,5	9,7	13,5	0,3–1,0
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	2,3	4,1	14,0	0,3–0,5
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	6,4	8,0	10,5	0,1–0,05
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	4,9	6,8	12,0	0,1–0,05
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	7,7	9,5–10,0	–	0,25–0,75
$\text{Al}(\text{OH})_3$	4,0	5,2	7,8	0,1–0,5
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	8,2	9,7–10,5	–	2,5
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	5,5	8,0–10,0	–	0,1–0,15
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	8,8	10,4	14,0	1,8–2,0

На основании материального баланса в [27] получено уравнение, которое позволяет определять относительную долю гидроксида метал-

ла $\alpha = 100 \%$ и иона металла $(100 - \alpha)$ в растворе в зависимости от рН раствора:

$$\alpha = \left(1 - \frac{\text{ПР} [\text{H}^+]^z}{C_1 (K_w)^z} \right) 100 \%,$$

где z – валентность металла; ПР – произведение растворимости гидроксида; $[\text{H}^+]$ – концентрация ионов водорода; C_1 – исходная концентрация иона металла в растворе; K_w – ионное произведение воды.

Рассчитанные по полученному уравнению значения рН начала осаждения гидроксидов металлов хорошо согласуются с данными, приведенными в литературных источниках. Предлагается за рН начала осаждения гидроксидов металлов (данные приведены в табл. 4) принимать то значение рН, при котором в осадок перешла определенная доля исходного количества ионов металла, например 10 %.

В [22] проведена оценка эффективности удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод в форме гидроксидов. Поскольку при $\text{pH} > 8-10$ происходит образование растворимых гидроксокомплексов некоторых металлов, то необходимо строго поддерживать оптимальные значения рН (табл. 4). В противном случае это снижает эффективность очистки сточных вод.

На основании материального баланса одним из авторов данного пособия [36] получены уравнения для определения значения рН, при котором наступает полное растворение осадка гидроксидов металлов $(M(\text{OH})_x)$ в результате образования гидроксокомплексного соединения $[M(\text{OH})_y^{(-y+x)}]$

$$\delta \text{I} = \frac{1}{y-x} \lg c_1 - \frac{1}{y-x} \lg \left(\frac{\text{ПР}(K_a)^{y-x}}{K} \right)$$

и рассчитать относительную долю металла β , находящегося в растворе в виде гидроксокомплекса

$$\lg \beta = \lg \left(\frac{\text{ПР}(K_a)^{y-x}}{K} \right) - \lg c_1 + (y-x)\delta \text{I} ,$$

где x – валентность металла; ПР – произведение растворимости гидроксида; K_a – ионное произведение воды; K – константа нестойкости гидроксокомплекса; c_1 – исходная концентрация иона металла в растворе; y – координационное число комплексообразователя.

Рассчитанные по полученному уравнению значения рН полного растворения гидроксидов металлов хорошо согласуются с данными, приведенными в [26] (табл. 5).

Таблица 5

Гидрохсокомплекс	$[Zn(OH)_4^{-2}]$	$[Cr(OH)_4^-]$	$[Al(OH)_4^-]$	$[Sn(OH)_3^-]$
рН (данные по [27])	12 -13	15	10,8	13,5
рН-расчет	12,88	14,3	10,78	12,87

В. С. Пестриков и соавторы [33] расчетным способом определили рН, при котором наблюдается наиболее полное осаждение гидроксидов. Остаточная концентрация металла в растворе при данных значениях рН приведена в табл. 6.

Таблица 6

M^{+z}	Zn^{+2}	Cu^{+2}	Fe^{+2}	Ni^{+2}	Cd^{+2}	Fe^{+3}	Cr^{+3}
рН оптим	10	10	11	10	11,5	8	9
$[M^{+z}], \text{мг/л}$	0,118	$2,03 \cdot 10^{-5}$	$6,15 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$	0,025	$0,18 \cdot 10^{-4}$	0,083

Из этих данных следует, что за исключением ионов цинка, кадмия и хрома (III) возможно очистить сточные воды до норм, приведенных в табл. 3. Однако на практике установлено, что даже несмотря на то, что при совместном осаждении двух или нескольких металлов в виде гидроксидов при одной и той же величине рН удается повысить эффективность их осаждения, чем при индивидуальном их осаждении, но достигнуть установленные нормативы не представляется возможным.

В [33] предлагается удалять ионы меди из медноаммиачного раствора травления печатных плат путем доведения рН до значения 9–10 раствором сильной щелочи, отгонки аммиака и осаждения гидроксида меди. Растворимость ионов меди $[Cu^{+2}]$ в зависимости от рН раствора описывается уравнением следующего вида:

$$[Cu^{+2}] = 1,88 \cdot 10^{-8} + 7,24 \cdot 10^{(pH-19)} + 5,76 \cdot 10^{(2pH-32)}$$

Необходимо отметить, что внедрение данного метода на действующих очистных сооружениях требует значительных капитальных затрат.

В [36] получено уравнение, которое позволяет рассчитать общую концентрацию меди (моль/л) в растворе над осадком в присутствии аммиака:

$$c = \frac{\dot{I} \dot{D}[H^+]^2}{K_{\hat{a}}^2} + \frac{\dot{I} \dot{D}[H^+]^2 (K_1 c_{\hat{a}})^4}{K_{\hat{a}}^2 K ([H^+] + K_1)^4} \text{ или (мг/л)}$$

$$c = \frac{63,55 \cdot 10^3 \cdot [H^+]^2}{K_a^2} + \frac{63,55 \cdot 10^3 \cdot [H^+]^2 (K_1 c_{\hat{a}})^4}{K_a^2 K ([H^+] + K_1)^4}$$

В табл. 7 приведены значения общей концентрации меди в растворе над осадком от рН раствора при общей концентрации аммиака 0,1 и 1,0 моль/л, вычисленные по последнему уравнению. Как видно из таблицы с повышением рН остаточная концентрация меди в растворе первоначально снижается, затем возрастает и в дальнейшем снова снижается, т.е. имеется два значения рН, при которых остаточная концентрация меди имеет минимальное значение. С повышением концентрации аммиака в растворе при равном значении рН остаточная концентрация меди возрастает.

Приведенные в таблице оптимальные значения рН в кислой области практически полностью совпадают с экспериментальными величинами (рН = 6–7) [31], а в кислой и щелочной области рН совпадает с величинами, полученными с использованием известных констант нестойкости комплексных соединений ионов меди с аммиаком [37]. Так при содержании аммиака в растворе 0,1 моль/л минимальная концентрация ионов меди имеет место при рН = 7,2 и 12, а при концентрации аммиака 1,0 моль/л – 6,2 и 13 соответственно, что свидетельствует о допустимости принятых упрощений при выводе последнего уравнения и о возможности его использования для расчетов.

Таблица 7

Концентрация аммиака, моль/л	Расчетная остаточная концентрация меди (мг/л) при рН раствора								
	5,5	6	6,5	7	8	11	12	13	14
0,1	–	36	3,7	0,64	20	0,26	0,03	0	0
1,0	359	66	313	3050	–	–	283	2,83	0,03

Поскольку, как показывает эксперимент, при рН более 8 и менее 11 происходит полное растворение осадка меди, то, следовательно, применять полученное уравнение не представляется возможным.

Таким образом, отделение ионов меди в виде гидроксидов из раствора, содержащего аммиак, можно проводить в слабокислом [36] или сильнощелочном растворе [37]. При концентрации аммиака более 1 моль/л осаждение гидроксида меди более полное происходит в сильнощелочном растворе. Однако при таких значениях рН происходит интенсивное выделение аммиака в воздух не только рабочей зоны, но и в атмосферу.

Несколько другой подход к очистке сточных вод, содержащих аммиак и ионы тяжелых металлов, предлагается в [30]. Установлено, что извлечение цинка и кадмия из отработанных растворов, содержащих аммиак, можно осуществлять путем перевода их практически в нерастворимые фосфаты цинка или кадмия [31] с использованием раствора фосфата натрия в качестве осадителя. Наиболее полно осаждение цинка и кадмия происходит после 24 ч выдержки раствора с осадком и при отношении (моль) $[Zn^{2+}]/[Na_3PO_4] = 1/1,3$ или $[Cd^{2+}]/[Na_3PO_4] = 1/1$. Полнота извлечения цинка составила 99,99 %, а кадмия – 99,96 %. Остаточная концентрация ионов цинка составила 0,31 мг/л, а кадмия – 0,73 мг/л. Общую схему утилизации электролитов цинкования и кадмирования можно представить следующим образом (рис. 1).

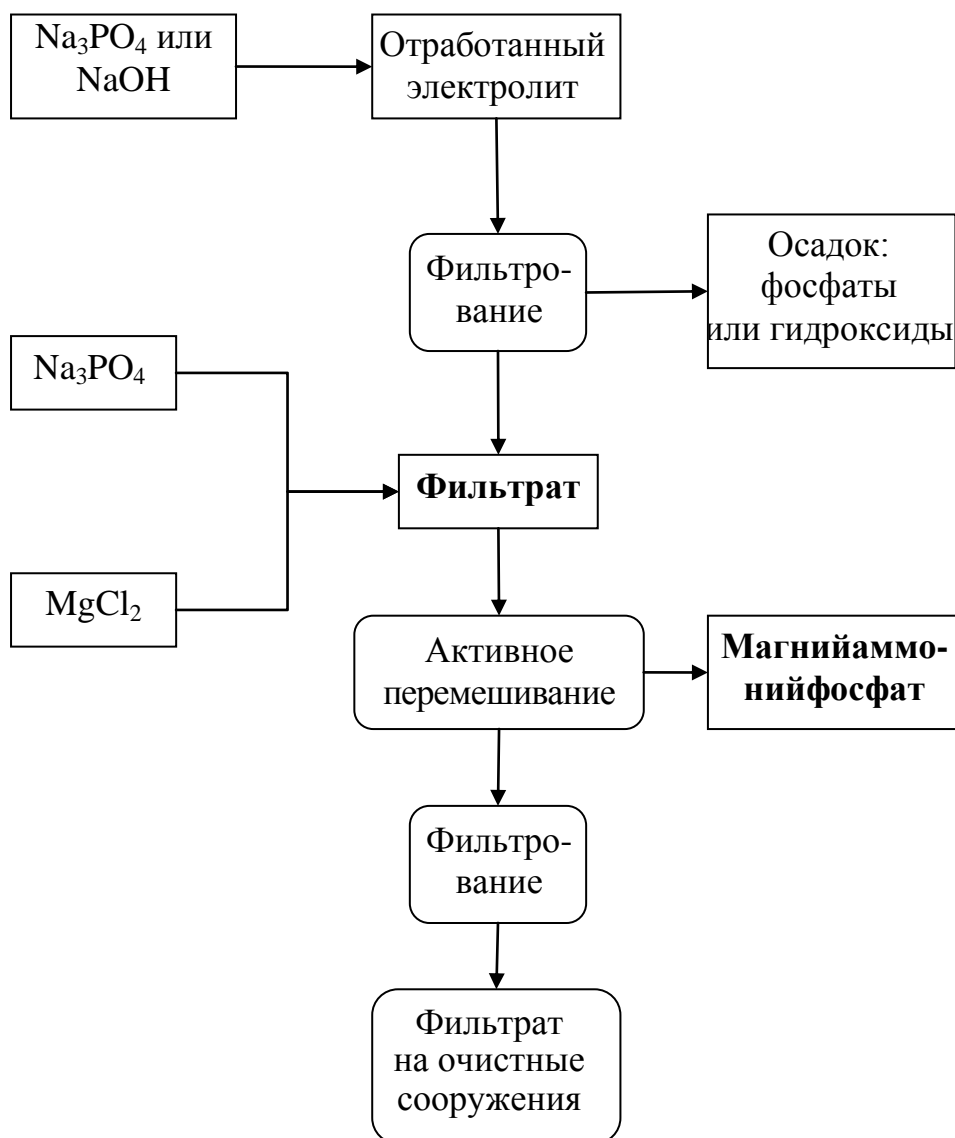


Рис. 1. Технологическая схема обезвреживания отработанных растворов, содержащих ионы аммония, меди, цинка или кадмия

Предлагаемый способ обладает рядом достоинств и является перспективным, так как предотвращается сброс высококонцентрированного раствора на очистные сооружения и тем самым снижает содержание указанных выше ионов в осадке, обеспечивается возможность осуществлять совместную утилизацию отработанных электролитов цинкования и кадмирования и растворов обезжиривания, содержащих фосфат-ионы.

Утилизацию медноаммиачного раствора осуществляют путем добавления гидроксида натрия и отделения ионов меди в виде малорастворимого гидроксида меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [30]. Как показали исследования, наиболее полное извлечение ионов меди происходит при рН, равном 6,4 (остаточная концентрация ионов меди равна 0,02 г/л). Дальнейшее понижение или повышение рН раствора приводит к увеличению остаточной концентрации ионов меди в растворе.

Изменение времени хранения раствора над выпавшим осадком гидроксида меди от одного часа до суток практически не оказывает влияние на остаточную концентрацию ионов меди в растворе, однако рН раствора увеличивается на 0,2–0,3 единицы. Эффективность очистки при оптимальном значении рН составляет 94 %.

Таким образом, наиболее полное удаление ионов меди (степень извлечения равна 0,95–0,97) из данного раствора происходит при $\text{pH} = 5,5\text{--}6,5$.

Некоторые ионы тяжелых металлов (Zn, Cu и др.) осаждаются из кислых сточных вод известковым молоком или карбонатсодержащими отходами в виде карбонатов (MCO_3) или основных карбонатов ($\text{M}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$), которые менее растворимы в воде, чем соответствующие гидроксиды [24, 29]. В качестве оптимальной очистки вод рекомендована фракция карбонатсодержащих отходов с размером частиц 0,25–0,50 мм. Карбонатсодержащий отход представляет собой шлам, образующийся в процессе водоподготовки тепловых электростанций, т.е. является отходом производства. Таким образом, в данном случае для обезвреживания одного вредного вещества используется другое.

Использование отходов одного из производств для утилизации отходов другого – идея, которая в последнее время все больше занимает умы химиков-практиков.

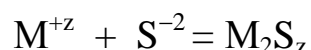
Один из таких способов представлен в [23]. Задачей изобретения является создание безотходной технологии по одновременной утилизации отходов гальванических и нефтехимических производств, увеличение скорости обработки сточных вод без привлечения дополни-

тельных реагентов. Для достижения указанного результата используют отход производства присадки к моторным маслам, полученный при поглощении сероводорода гидроксидом натрия. Реагент добавляют до установления значения окислительно-восстановительного потенциала осаждения. Образующийся осадок отделяют фильтрованием после отстаивания в течение 15–20 мин, а фильтрат используют в затворяющей жидкости для производства бетона.

Предлагаемый способ может быть применен для обработки высококонцентрированных сточных вод и разбавленных; при осаждении всей суммы ионов металлов получают смесь сульфидов, но его можно применить и для отдельного осаждения сульфидов каждого металла, которые являются ценным металлургическим сырьем, направляемым для дальнейшей переработки.

В [29] разработана следующая схема очистки сточных вод, содержащих цинк и железо в виде $Zn(H_2PO_4)_2$ и $Fe(H_2PO_4)_2$: вначале сточные воды обрабатываются растворами гидроксида натрия и хлорида кальция с целью образования малорастворимых соединений $Zn(CaPO_4)_2$ и $Fe(CaPO_4)_2$, затем, на втором этапе, раствором карбоната натрия. Предлагаемый способ обеспечивает конечную концентрацию цинка в сточной воде 0,005–0,012 мг/л.

Более глубокая очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов возможна путем их осаждения в виде сульфидов [14], произведение растворимости которых меньше произведения растворимости гидроксидов [26, 31]:



Необходимо отметить, что в данном случае необходимо очень точно вводить дозу сульфида натрия, так как его избыток отрицательно влияет на коррозионную стойкость стальных труб и создает неприятный запах (запах тухлых яиц) на рабочем месте.

Осаждение образующихся в процессе реагентной обработки нерастворимых соединений осуществляется в отстойниках с продолжительностью отстаивания не менее 2 ч.

Для ускорения осветления нейтрализованных сточных вод рекомендуется добавлять к ним синтетический флокулянт (0,1 %-й раствор полиакриламида) из расчета 2–5 г на 1 м³ сточных вод в зависимости от содержания ионов металла (чем меньше суммарная концентрация ионов металла, тем больше доза флокулянта). Добавление полиакриламида следует проводить перед поступлением сточных вод в отстойник (после их выхода из камеры реакции).

Влажность осадка после отстойника 98–99,5 %. Для снижения влажности осадка рекомендуется дополнительное отстаивание в шламоуплотнителе в течение 3–5 сут. Влажность осадка после этого составляет 95–97 %. Осадок после шламоуплотнителя подается на узел обезвоживания (вакуум-фильтрация, центрифугирование, фильтр-прессование). Влажность осадка после вакуум-фильтра составляет 80–85 %, после фильтр-пресса – 65–70 %, после центрифугирования – 72–79 %.

Глава 4. Практика очистки сточных вод гальванических производств

Следует четко уяснить, что загрязнение окружающей среды начинается на стадии конструирования, т.е. за пультом конструктора, и продолжается на этапе разработки технологии изготовления детали.

Выбор типа металлического или неметаллического неорганического покрытия определяется условиями эксплуатации изделий. Категории и условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды определяются ГОСТ 15150–69. Правильный выбор условия эксплуатации позволяет уже на стадии проектирования обоснованно заложить тип покрытия и тем самым избежать загрязнения окружающей среды. Замена кадмиевого покрытия на цинковое обеспечивает не только снижение финансовых затрат, связанных с меньшей стоимостью цинка, но и предотвращает попадания кадмия в сточные воды и атмосферный воздух. Япония уже давно отказалась от покрытия деталей кадмием и даже не ввозит кадмированные детали в страну. Процесс кадмирования японские фирмы проводят в третьих странах.

Более плотный рисунок печатной платы способствует меньшему травлению медной фольги и тем самым снижению попадания меди в сточную воду.

В настоящее время ГОСТ 9.303–84 «Общие требования к выбору» также стал регламентировать необходимость учета экологической опасности металла покрытия и технологического процесса его нанесения.

С. С. Виноградовым [4] для обоснования выбора технологического процесса электроосаждения металлов введен экологический критерий выбора раствора и электролита, использование которого позволяет на стадии разработки технологии учитывать вопрос охраны окружающей среды.

От технолога зависит правильный (с экологической точки зрения) выбор типа электролита. Так, ГОСТ 9.305 предусматривает 13 типов электролитов цинкования (от цианистых до кислых), 9 типов электролитов хромирования и т.д. При выборе типа электролита, очевидно, надо руководствоваться следующими факторами: производительность, способность электролита обеспечивать равномерные покрытия, не дефицитность материалов и экологичность электролита или раствора. Замена цианистых или аммиакатных электролитов цинкования на цин-

катный раствор обеспечивает практически полную ликвидацию возможности попадания цинка в сточные воды и позволяет избежать загрязнения сточной воды и воздуха цианидами и аммиаком. Использование разбавленных электролитов хромирования или растворов на основе трехвалентного хрома снижает загрязнение стоков и атмосферного воздуха. Обезжиривание сильнозамазанных деталей в органических растворителях снижает содержание нефтепродуктов в воде предприятия.

Ряд известных электролитов и технологических процессов из-за повышенной токсичности и отсутствия разработок по регенерации и очистке стоков не могут быть рекомендованы к производственному применению. Следовательно, выбор состава электролитов и растворов должен быть ограничен возможностью имеющихся технических средств для их регенерации и обезвреживания.

По-видимому, наиболее перспективны с экологической точки зрения кислые или щелочные электролиты с добавками поверхностно-активных веществ или комплексообразователей, которые хорошо и быстро разлагаются. Обезвреживание сточных вод, образующихся при обработке деталей в данных растворах, заключается только в доведении рН до значения 8–10. К этому типу электролитов можно отнести цинккислотные электролиты цинкования, электролиты на основе трехвалентного хрома и растворы никелирования.

В настоящее время нанесение гальванических покрытий осуществляется в основном в барабанах и на подвесках. С точки зрения охраны окружающей среды, более надежным является способ обработки на подвесках, так как по данным, приведенным в табл. 2, вынос раствора при обработке в барабанах в 2–2,5 раза и более (в зависимости от группы сложности) превосходит данный показатель для обработки на подвесках. Нанесение покрытия и последующая обработка в барабанах зачастую приводят к плохой промывке и попаданию, например, хрома в кислото-щелочные стоки.

Разработать реагентную технологию очистки сточных вод с целью получения такого качества воды, которое позволит вернуть ее в производство, в настоящее время не представляется возможным. Такие технологии возможны только при использовании комбинированных, т.е. не только реагентных методов очистки, но других физико-химических методов [1]. Необходимо отметить, что разработка замкнутой системы водоснабжения цеха гальванопокрытий, по крайней мере, на этапе современного развития промышленности, не имеет необходимого экономического обоснования.

Переработка отработанных концентрированных растворов должна производиться в гальванических цехах путем экономической заинтересованности работников производств. На одном из предприятий г. Пензы были разработаны технологические процессы обезвреживания отработанных электролитов и растворов, обеспечивающих практически полное извлечение ионов тяжелых металлов с целью последующего их направления на заводы по их переработке. Исполнители данной работы получали денежное вознаграждение за 1 кг отходов. Внедрение данного мероприятия не требует значительных затрат, однако эффективность его значительна.

При проектировании новых, и реконструкции действующих предприятий необходимо ориентироваться на ресурсосберегающие технологии очистки сточных вод [2]. Однако в [3] предлагаются отработанные высококонцентрированные растворы, содержащие цветные металлы, обрабатывать известковым «молоком», и образовавшийся осадок вывозить на полигон захоронения, что не отвечает современным требованиям охраны природы.

Вместе с тем предприятия могут повысить эффективность работы своих очистных сооружений, в частности, за счет модернизации отстойника, установив тонкослойные блоки в соответствии с [2], сбора высококонцентрированных растворов, их обезвреживания в виде гидроксидов с последующим направлением на переработку на предприятия цветной металлургии.

При обезвреживании или утилизации одних отработанных растворов используется восстановитель, других – окислитель. После смешивания данных растворов оставшийся окислитель может перевести металл, например хром из трехвалентного состояния в соединения хрома с валентностью, равной шести:



При обезвреживании или утилизации отработанных растворов необходимо обращать внимание на температуру, при которой происходит процесс. В зимний период скорость химической реакции, используемой при обезвреживании или утилизации отработанных растворов, значительно меньше, что приводит к необходимости увеличения времени реакции или повышению концентрации реагента.

Глава 5. Переработка осадков сточных вод гальванических производств

Проблеме утилизации ценных компонентов из гальваношламов и осадков сточных вод (ОСВ) промпредприятий в России стали уделять внимание лишь недавно. Количество накопленных гальваношламов (ГШ) и таких осадков только на территории России составляет миллионы тонн. Содержание ионов металлов в сухом гальваническом шламе зависит от различных факторов, но, как правило, в основном от мощности цеха и наличия той или иной технологии нанесения покрытия. В табл. 8 приведены данные о содержании некоторых металлов в осадке одного из предприятий г. Пензы [1], и по данным [2].

Таблица 8

Источник	Химический элемент, %						
	Ca	Cr _{общ}	Pb	Fe _{общ}	Cu	Zn	Ni
г. Пенза	14–18	0,05–0,5	0,05–0,02	7,5–10,2	2–3	0,3–0,65	0,2–0,5
Данные [2]	9,5	0,7	0,1	16,5	3,4	3,5	5,1

Захоронение отходов гальванопроизводств осуществляется на полигонах, которые разрабатываются в соответствии с СНиП 2.01.28–85 «Полигоны по обезвреживанию токсичных промышленных отходов. Основные положения по проектированию» и «Пособие по проектированию полигонов по обезвреживанию и захоронению токсичных промышленных отходов». Допускается временное хранение отходов на территории промышленного предприятия, однако при этом необходимо соблюдать ряд условий:

- содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать 30 % ПДК для рабочей зоны;
- содержание вредных веществ в подземных водах не должно превышать ПДК, установленных для поверхностных вод;
- площадки должны иметь покрытие.

Все вышеописанные направления по утилизации отходов гальванических производств не решают в полной мере две основные проблемы: максимальный возврат ценных цветных металлов в производство в форме, доступной для их повторного использования, и сокращение объемов вредных для окружающей среды стоков.

Гальванический шлам образуется при переработке жидких отходов: промывных и сточных вод, отработанных технологических растворов и электролитов, концентратов, при использовании таких методов очистки как ионообмен, электродиализ, обратноосмотический, ультрафильтрационный, сорбционный, экстракционный, метод выпаривания и диафрагменный электролиз.

К образованию твердого шлама приводят реагентный, электрокоагуляционный, гальванокоагуляционный, электрофлотационный методы и метод прямого электролиза.

Реагентная очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов (ИТМ) широко применяется и заключается в переводе ИТМ в малорастворимые соединения: гидроксиды, карбонаты, изредка сульфиды тяжелых цветных металлов, соединения кальция, магния и железистые соединения.

Содержание всех элементов в шламе реагентной очистки колеблется от сотых долей процента до нескольких десятков, в зависимости от применяемых в производстве растворов и химикатов на очистных сооружениях.

Отнесение какого-либо отхода гальванического производства к классу опасности для окружающей природной среды осуществляется расчетным методом в соответствии с «Критериями отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды», утвержденными Приказом № 511 Министерства природных ресурсов от 15 июня 2001 г. [3].

Отнесение отходов к классу опасности для окружающей природной среды расчетным методом осуществляется на основании показателя (K_{Σ}), характеризующего степень опасности отхода при его воздействии на окружающую среду, рассчитанного по сумме показателей степени опасности компонентов отхода (K_i). K_i рассчитывается по формуле

$$K_i = C_i / W_i,$$

где C_i – концентрация i -го компонента в отходе (мг/кг отхода); W_i – коэффициент степени опасности i -го компонента отхода для окружающей природной среды, мг/кг – условный показатель, численно равный количеству компонента отхода, ниже которого он не вызывает негативного воздействия на окружающую природную среду [3].

При анализе примерного состава гальваношламов, полученных при использовании разных способов очистки сточных вод различных производств, установлено, что такие отходы относятся чаще к III клас-

су опасности (умеренно опасные), но могут относиться и ко II, в зависимости от содержания тяжелых металлов (ТМ).

До середины 80-х гг. прошлого столетия, выделенные из сточных вод осадки, содержащие соединения тяжелых металлов, размещались предприятиями на городских свалках или на своих территориях во временных, часто не оборудованных соответствующим образом хранилищах, откуда компоненты отходов могли легко проникать в почву и близлежащие водоемы, а оттуда – в организмы животных и растений.

Поступление ТМ из отвалов, хранилищ гальваношламов в окружающую среду может происходить за счет выветривания отвалов (если хранилище открытое), выщелачивания элементов талыми водами и под воздействием атмосферных осадков. Кислотные дожди, рН в которых может быть снижена до 4–5 [4, 5] способствуют разрушению известковых материалов, кирпича, бетона, даже металлических конструкций. Соединения ТМ, практически нерастворимые в нейтральной среде, в кислой среде переходят в растворимые подвижные формы и попадают за пределы полигона через неконтролируемые повреждения. В основании полигона может накапливаться вода-фильтрат. А интенсивность выноса в подотвальные воды содержащихся в отходах веществ увеличивается с повышением их содержания в отходах, с увеличением произведения растворимости компонентов, с повышением степени измельченности отходов, температуры и кислотности фильтрата [5, 6]. Таким образом, многие металлы относятся к числу легко проникающих в окружающую среду.

Отмечается, что загрязнение почвы более опасно, чем загрязнение атмосферы и водных ресурсов, так как удаление токсичных веществ из почвы и растений чрезвычайно затруднено. Большинство водных организмов более чувствительно к действию токсичных веществ, чем теплокровные организмы, но аккумуляция вредных соединений тканями рыб и других водных организмов создает угрозу отравления и людей. При поступлении в организм многие химические вещества оказывают еще и канцерогенное, мутагенное и тератогенное действие. Канцерогенное действие, например, оказывают мышьяк, селен, цинк, палладий, хром, бериллий, свинец, ртуть, кобальт, никель, серебро, платина. Тератогенным и мутагенным действием обладают кадмий, свинец, мышьяк, кобальт, алюминий, литий, цинк [5–9]. Причем, результаты воздействия соединений ТМ могут проявиться не сразу, а через какое-то время, даже десятки лет.

В связи с высокой экологической опасностью, Санитарными правилами, изданными Министерством здравоохранения СССР в 1985 г. (СНиП 2.01.28–85), гидроксидные осадки сточных вод гальванических производств разрешается подвергать долговременному складированию («захоронению») лишь на специальных полигонах, исключающих вынос металлов в окружающую среду. Но даже такое складирование – только временная мера, не решающая проблему «что делать с отходами» полностью. Строительство таких полигонов требует значительных капиталовложений, отторжения полезных площадей, а с другой стороны, такой способ захоронения не исключает проникновения тяжелых металлов в окружающую среду, например, из-за техногенных катастроф.

Переработка однородного шлама (моношлама) всегда обходится проще и дешевле, чем шлама, содержащего несколько металлов. Решение, как поступить со шламом – перерабатывать или отправить на хранение, часто зависит от доступности технологии по обработке шлама на том или ином предприятии и от предполагаемых затрат. Для отдельно взятых предприятий строительство производств по утилизации ГШ чаще всего экономически невыгодно, за исключением случаев переработки моношламов с высоким содержанием извлекаемого компонента. Поэтому представляется целесообразным организация региональных или городских центров по утилизации осадков сточных вод промпредприятий и гальваношламов.

Шламы после реагентной очистки, флотации и гальвано- и электрокоагуляционной обработки сточных вод обычно содержат 95–99 % воды. Для сокращения затрат на перевозку шлама к местам переработки или захоронения и снижения риска загрязнения почвы и грунтовых вод шлам предварительно обрабатывают: уплотняют, обезвоживают, сушат [10, 11]. Термообработка ГШ требует значительных капитальных и текущих затрат и экономически невыгодна на небольших предприятиях.

Все способы защиты окружающей среды от твердых промышленных отходов можно разделить на 3 группы:

I – захоронение или долговременное складирование;

II – способы утилизации в разных отраслях промышленности, не связанные с извлечением полезных компонентов, а переводящие компоненты осадков в относительно экологически безопасную форму;

III – связанные с регенерацией ценных компонентов из ОСВ и ГШ.

К I группе относится:

– стабилизация ГШ в виде ферритов ТМ и захоронение их в выработанные карьеры по добыче полезных ископаемых;

- картовое захоронение ГШ [17];
- захоронение на золоотвалах ТЭС путем послойного смешения осадка с золой на территории золоотвала [5, 6].

К II группе относится использование ОСВ и ГШ:

- в качестве активных минеральных и пластифицирующих добавок к цементам и бетонам, при производстве керамзитового гравия и кирпичей [5, 6, 12];
- в качестве активирующей добавки для минерального наполнителя при производстве асфальтовых покрытий [5, 6];
- в производстве стеклокерамических композиционных материалов, гипса, облицовочных и декоративных материалов [5, 6, 13];
- в производстве пигментов;
- в производстве шлифовально-полировальных паст [14];
- в качестве легирующих добавок в производстве сталей;
- в производстве минеральных удобрений и кормовых добавок и пр. [15].

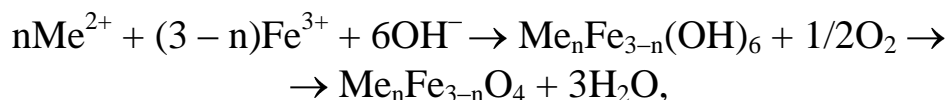
К III группе относятся:

- пирометаллургические методы;
- гидрометаллургические методы, которые в свою очередь можно разделить по способам извлечения металлов из растворов их солей на *экстракционные, сорбционные, электрохимические и др.* [5, 6].

Захоронение ОСВ и ГШ. Захоронение токсичных промышленных отходов, содержащих вещества 3-го класса опасности должно сопровождаться мерами, предупреждающими миграцию их в окружающую среду. Складирование проводят в котлованах, наивысший уровень отходов в которых должен быть ниже планировочной отметки прилегающей территории не менее 2 м. Котлованы изолируются уплотненным слоем грунта, толщиной также не менее 2 м, и покрываются слоем водонепроницаемого материала [4–6, 34, 35].

Превращение смеси гидроксидов ТМ в **смесь ферритов** тех же металлов [4–6, 16] – один из способов химической стабилизации ГШ, образующихся, главным образом в процессе реагентной очистки. Методы электрокоагуляции, гальванокоагуляции и ферритизации уже включают в себя аналогичные процессы. При электро- или гальванокоагуляции происходит обработка стоков электрогенерированным коагулянтом – суспензией оксигидратов железа II и III, получающейся при электролитическом растворении железа. В методе ферритизации очищаемый раствор обрабатывается железосодержащей суспензией, при-

готовленной смешением железного купороса, едкого натра и азотно-кислого натрия в определенных пропорциях и выдержанной при барботировании воздухом от 20 мин до 1 ч. Осуществляют также и предварительный синтез активированных ферритов, предусматривающий обработку нитритами гидроокисей двух- и трехвалентного железа, взятых в определенном соотношении. Образование ферритов может идти по схеме:



где Me – Ni, Fe, Zn, Cr, Cu и другие металлы.

Способность металлов к ферритообразованию усиливается в ряду $\text{Cd} < \text{Zn} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{Cu}$.

Полученные ферриты эффективно сорбируют ионы ТМ, и имеют очень высокую емкость по ТМ. При низких концентрациях железа (до 1 г/л) в широком диапазоне рН образуются соединения с выраженными магнитными свойствами. Степень очистки с образованием магнитных продуктов повышается при обработке растворов, содержащих одновременно ионы нескольких металлов по сравнению с обработкой индивидуальных растворов, а также при повышении рН. Наибольшую активность в ферритной очистке проявляет медь, которая при $\text{pH} \geq 9$ эффективно удаляется в виде кристаллического продукта с высокой магнитной восприимчивостью. Есть данные об использовании отработанных соляно-кислых растворов травления стали в качестве реагента для очистки растворов методом ферритизации. Соляно-кислые растворы предварительно корректируются добавлением стальных стружек в определенном соотношении к содержанию Fe (III) [4–6].

Ферриты тяжелых цветных металлов (никеля, меди, цинка и др.) в отличие от их же гидроксидов практически нерастворимы не только в воде, но и в разбавленных водных растворах сильных минеральных кислот и щелочей, что обусловлено особым строением их кристаллической решетки (типа шпинели). Исходя из химической инертности ферритовых осадков их можно долговременно складировать, например, в выработанные карьеры по добыче полезных ископаемых [4–6, 17].

Ферритовые осадки могут быть использованы для производства магнитных материалов и в технологии магнитной дефектоскопии, так как они обладают ферромагнитными свойствами [4–6]. Перспективна возможность изготовления на основе таких осадков углеродно-минеральных гидрофобизированных сорбентов для очистки водных поверхностей от разливов нефтепродуктов [4–6].

Технология **картового захоронения** обезвоженных гальванических осадков с применением искусственного глинистого экрана предполагает складирование отходов сроком на 70–90 лет до того, как будут разработаны эффективные, экономически выгодные технологии переработки ГШ [4–6]. Основное требование при строительстве карты захоронения – ограничение по коэффициенту фильтрации грунта или гидроизоляции 10^{-7} см/с при толщине слоя гидроизоляции не менее 100 см для исключения загрязнения окружающей среды. По проекту НПП «Экопрогресс» (г. Калуга) совместно с АООТ «Гипрокоммунстрой» в с. Царево Пушкинского района Московской области построен и уже эксплуатируется соответствующий полигон.

Следует отметить, что подземное захоронение трудноочищаемых стоков или осадков сточных вод – это вынужденная и ограничено применяемая мера обезвреживания для тех отходов, для которых пока не разработаны методы очистки и утилизации.

Утилизация ОСВ и ГШ в производстве строительных материалов и в других отраслях промышленности. Приведенные ниже способы утилизации ОСВ и ГШ могут найти стабильное применение только при соблюдении следующих **условий**:

- 1) наличие соответствующих промпредприятий в городе или регионе, которые бы стабильно потребляли указанные отходы и содержащую их продукцию;
- 2) высокая технико-экономическая эффективность производства;
- 3) постоянство химического состава сырья; (что возможно только в случае поступления с одного предприятия);
- 4) экологическая безопасность продукции в процессе эксплуатации при сохранении строительно-технических свойств.

Четвертый критерий является главным при решении вопросов о возможности утилизации гальванических осадков при производстве строительных материалов. Из-за возможности выщелачивания ТМ (особенно Cd, Cr) из бетона, асфальта и даже из керамики под действием факторов окружающей среды, способы утилизации путем совместного отверждения с цементом, глиной и другими вяжущими материалами не всегда пригодны и имеют ограничения по характеристикам эксплуатации полученных изделий [4–6, 13]. С использованием системы методов гигиенической оценки полученной строительной продукции с добавлением отходов гальванопроизводств с помощью биотестов было выявлено превышение гигиенических нормативов по содержанию ТМ в атмосферном воздухе и загрязнение почв в результате

последующей седиментации загрязнений [4–6, 14, 18, 20]. Санитарно-токсикологические исследования, проведенные НИИ гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана показали, что не рекомендуется использовать асфальтобетонные смеси, изготовленные с добавками гальванических шламов при устройстве покрытий дорог и площадок на территориях детских, лечебных и спортивных учреждений. Содержание гальваношлама в любых асфальтобетонных смесях не должно превышать 1,6 %. Кроме того, в течение 5–8 лет дорожное полотно крошится и цветные металлы поступают в прилегающую к дорожному полотну почву. Поэтому необходима целенаправленная подготовка отходов для использования в данном направлении, которая бы обеспечивала экологическую безопасность материала. Установлено, что *только предварительная термическая обработка шламов и осадков позволяет снизить их токсичность* [4–6, 19].

При обезвоживании и сушке ГШ (до 20–30 % влажности) с последующей термообработкой (200–1500 °С) оксигидраты и карбонаты металлов теряют химически связанную воду, превращаются в оксиды, которые более устойчивы и менее токсичны, чем гидроксиды.

Полученные порошки оксидов применяют в составе композиций для нанесения **коррозионно-стойких защитных покрытий**, имеющих высокую жаро-, атмосферо-кислотоустойчивость и хороший декоративный вид.

Переработка гальваношламов с применением термообработки – известный способ их утилизации для получения **красящих пигментов** (например, цинковые белила, изготовленные из утилизированного оксида цинка). Технологии позволяют получать пигменты разных цветов (оттенки зеленого и от бежевых до красно-коричневых и черного) и с заранее заданными свойствами. ГШ вводят в состав шихты перед термообработкой в количестве 30–50 %. Полученную глазурь наносят на облицовочные плитки. Будучи равномерно распределенными в стекловидных глазурных покрытиях, пигменты безвредны и пригодны для контактов с пищевыми средами [4–6, 16]. Стойкие пигментные добавки (фосфаты меди, никеля и хрома) к водоэмульсионным красителям, отделочным материалам получают также и фосфатированием осадка гидроксидов.

Высокой надежностью обезвреживания ГШ обладает перевод ТМ в состав силикатов при изготовления термостойких изолирующих деталей [4–6, 21] и **при производстве стеклоизделий** (стеклоблоков, сортового стекла, светотехнического стекла).

Способы переработки ГШ с высоким содержанием гидроксидов металлов в соответствующие оксиды используют и при производстве **лакокрасочной продукции** [2, 4–6].

На протяжении трех последних десятилетий методы утилизации ОСВ и ГШ путем включения в состав самых разнообразных стройматериалов были опробованы в разных регионах страны, получены разрешения органов Госсанэпиднадзора на использование изделий, в состав которых входят гальваноотходы. Однако несмотря на высокую технико-экономическую эффективность, объем перерабатываемых отходов недостаточно высок для того, чтобы утилизировать всю массу накопившихся шламов. Это связано с рядом технологических трудностей:

1) непостоянство фазового и химического состава сырья даже на одном предприятии;

2) невозможность использования ГШ, содержащих частицы песка для производства лаков, красок, пигментов (используемая для подщелачивания сточных вод строительная известь может содержать до 5 % песка), так как в материалах при их производстве не допускаются частицы размером более 40–60 мкм, в то время как частицы песка имеют диаметр до 1500 мкм [2, 4–6];

3) невозможность утилизации кальцийсодержащих ГШ в процессах, связанных с высокотемпературной обработкой, так как при этом образуется оксид кальция, который с водой вновь образует вымываемый гидроксид, и прочность строительного изделия снижается;

4) при обжиге ГШ в атмосферу выделяются токсичные газообразные и твердые продукты.

Одним из направлений утилизации гальванических шламов является их **использование в металлургическом производстве для легирования сталей**. Например, технология, внедренная на одном из предприятий республики Чувашия, заключается в предварительной сушке гальванических отходов до влажности 4–10 % и добавлении их в количестве 60 кг/т вместе с коксом и известняком в плавильную печь. При этом медь, хром, никель практически полностью, а железо, марганец и ванадий частично переходят в сталь, легируя ее; цинк, алюминий, кремний, фосфор переходят в шлак в виде силикатов, шпинели, фосфатов, играя активную роль как разжижителя шлака. Преимуществами технологии являются простота и возможность использования существующих производственных аппаратов, в частности, плавильных печей; недостатками – *невозможность извлечения ценных компонентов отходов* и необходимость проведения постоянного про-

изводственного контроля качественного состава гальваноотходов, шихты и полученного металла.

Другое направление – **получение ферросплавов** (например ферроникеля, феррохрома) путем высокотемпературной металлургической переработки сухого порошкообразного гальваношлама, который смешивается с необходимым количеством твердого углеродсодержащего восстановителя (угольная пыль). Подбором режима ведения процесса и добавок получают сплав заданного состава, в том числе близкий к коррозионно-стойким и жаропрочным сталям. Остающийся оксидный шлак можно использовать как добавку в стройматериалы, щебень, пеноматериалы, минеральное волокно [4–6].

Еще одним из способов утилизации и жидких, и твердых отходов гальванического производства является их **переработка в микроудобрения, консерванты кормов и кормовые добавки** [2, 4–6, 22]. Известно, что для нормального развития растений необходимы микроэлементы – ионы таких цветных металлов, как медь, цинк, кобальт и ряд других. Нижегородским государственным университетом разработана и внедрена технология получения нескольких веществ под общим названием МиБАС – минеральные биологически активные соединения [2, 4–6, 22]. Достоинством данной технологии является возможность комплексного решения проблемы утилизации отходов не только гальванического производства, но и лигносульфонатов, которые являются отходами целлюлозного производства. Для производства микроудобрений требуются сточные воды, содержащие один металл: медь, цинк, кобальт или др. Однако практически на всех предприятиях, имеющих гальванопроизводство, сточные воды от разных гальванических линий смешиваются, образуя полиметаллические сточные воды. Внедрение указанной технологии повлечет за собой полное изменение системы водоотведения на каждом предприятии, имеющем гальваническое производство, что связано со значительными экономическими издержками. Для многих регионов применение описанной технологии ограничено и составом гальванических отходов, и отсутствием наполнителя – лигносульфоната, который пришлось бы ввозить из мест производства.

Из прочих способов утилизации следует упомянуть:

– **получение катализаторов** с добавкой в формовочную пасту из распушенной природной глины предварительно активированного при 120–550 °С и измельченного до размера частиц 0,5–5 мкм ГШ в процессе селективного восстановления оксидов азота аммиаком [4–6, 23];

– применения ГШ для **приготовления электролитов окрашивания** анодированного алюминия и формирования коррозионно-

и светостойкого гладкого цветного покрытия (качественные цветные покрытия можно получить и из растворов, содержащих только гальваношламы [4–6]).

Из отходов гальванических производств также можно получить **ряд товарных продуктов**: концентраты цветных металлов и раскисляющие добавки для металлургических производств, дешевые антисептики для сельского хозяйства, огнезащитные пропитки, тонирующие растворы для древесины [2, 4–6].

Технологии этой многочисленной группы способов утилизации ОСВ и ГШ нельзя отнести к ресурсосберегающим, так как ценные компоненты отходов – тяжелые цветные металлы – не возвращаются в технологический цикл, теряются. Кроме того, такие технологии не решают вопрос утилизации отработанных концентрированных электролитов.

Экономический аспект проблемы регенерации ценных компонентов из гальванических шламов. Во многих странах мира, в том числе и в России, уже давно приобрели актуальность разработки методов выделения металлов (алюминия, меди, цинка, никеля, кобальта, олова, хрома, железа и др.) из осадков как бытовых сточных вод, так и из сточных вод промпредприятий. Экономический аспект регенерации ценных компонентов из вторичного сырья, в том числе из гальваношламов не менее важен, чем экологический, так как сточные воды и осадки сточных вод тоже *являются продуктом* (хоть и побочным), который имеет определенную коммерческую ценность [2, 4–6].

Проблема эффективной переработки вторичного сырья с извлечением и возвращением ценных компонентов в технологический цикл приобрела остроту в связи еще и с тем, что к началу XXI в. стало ясно, что запасы минерального сырья, добываемого из недр земли, четко ограничены. Природные руды – это исчерпаемые и невозобновляемые ресурсы. По существующим прогнозам, при современном уровне потребления их в промышленности, запасов некоторых ископаемых хватит на несколько сот лет (алюминий, железо), а цинка, меди, свинца, хрома – всего лишь на несколько десятков лет и уже к середине XXI в. может возникнуть существенная нехватка некоторых металлов. В перспективе вторичное сырье должно стать основным источником получения некоторых цветных металлов (например, меди), а за счет переработки рудного сырья будет покрываться лишь дефицит баланса между потреблением и производством этих металлов.

В ряде случаев содержание металлов в шламах предприятий машиностроения и радиоэлектронной промышленности сравнимо с со-

держанием металлов в рудах. При добыче цветных металлов из горных пород, где содержание меди, никеля, цинка, хрома редко превышает 3–5 % и в отвал уходит до 97 % пустой породы, а содержание ценных компонентов в гальваношламах колеблется в интервале 0,1–10 % для меди, цинка, хрома, 0,1–1,0 % для свинца и олова, 0,01–1 % для кадмия и никеля, и до 30–60 % – железа, в зависимости от метода обработки [13]. Степень полезного использования тяжелых металлов (Cr, Cu, Zn, Ni, Sn, Cd) в гальванических производствах составляет около 30–60 % [13]. Так как ежегодно в мире складывается огромное количество шлама гальванических производств, потери цветных металлов со шламом исчисляются сотнями тысяч тонн. То есть **ГШ можно считать искусственными полиметаллическими рудами**. В отличие от природных руд, ГШ обладают высокой влажностью – 65–95 % и совместным присутствием многих металлов: меди, никеля, цинка, хрома, железа и др.

При анализе современных технологий переработки полезных ископаемых и переработки вторичного сырья установлено, что при выделении металлов из отходов их степень извлечения часто выше, чем при переработке природного рудного сырья, процессы включают меньшее число стадий, ниже и энерго- и трудозатраты.

Сейчас себестоимость переработки шламов, в зависимости от состава, может превышать плату за его депонирование. Стоимость полученных из ГШ цветных металлов (например, предварительно переведенных в их соли, извлеченных электрохимическим путем в виде влажного порошка или тонкой фольги и выплавленных в печи в среде инертного газа или в вакууме для получения листового металла) в 8–10 раз выше, чем полученных из природных руд металлургическим путем. Но, как предполагается, через 30–40 лет стоимость руды увеличится в 4–6 раз, а технологии по извлечению цветных металлов из гальванических осадков позволят в 4–5 раз уменьшить такие расходы. Кроме того, стоимость первичного сырья постоянно растет за счет выработки легкодоступных месторождений и переноса добычи полезных ископаемых в труднодоступные географические зоны. То есть цветные металлы, извлеченные из ГШ, будут конкурентоспособны по цене с цветными металлами, извлеченными из руды.

Регенерация металлов из гальваношламов. Разработаны и успешно применяются ресурсосберегающие технологии переработки так называемых моношламов [21, 24–27], с высоким содержанием одного ТМ. Способов же полной безотходной утилизации шламов, содержащих *смесь соединений металлов*, например, никеля, хрома, цинка, меди, же-

леза и др., а также сульфаты и карбонаты кальция, на сегодняшний день *не существует*. Проблема разделения и получения отдельных металлов с высокой степенью чистоты из отходов гальванических производств трудноразрешима, так как:

– даже простое разделение шлама на компоненты значительно повышает себестоимость извлекаемого металла, и решение о целесообразности этого процесса принимается исходя из экономических соображений;

– отсутствуют централизованные коллекторы ГШ, а гальванические производства чаще всего обособлены и рассредоточены;

– гальванические отходы разных лет хранения даже из одного хранилища весьма разнообразны по фазовому и химическому составу.

При разработке способов извлечения металлов из ГШ учитывают, что возможность выделения того или иного металла и форма, в которой он может быть получен, определяется:

- 1) количеством перерабатываемого металла в ГШ;
- 2) химическими и физическими свойствами ГШ;
- 3) селективностью выделения;
- 4) экологичностью процесса;
- 5) соотношением стоимости переработки и рыночной стоимостью получаемого продукта;
- б) наличием регионального потребителя металла или вещества, в форме которого он выделяется.

Пиromеталлургические процессы включают восстановление безводных соединений металлов при высоких температурах с помощью металлов, более активных, чем получаемый (металлотермии), либо углерода в виде кокса (карботермии). Например, при карботермическом восстановлении никеля высушенный шлам, в который входят гидроксиды и основные соли никеля, кальция, железа, меди, хрома, алюминия, цинка и др., вводился в состав шихты вместе с флюсующими компонентами и восстановителем [27]. Процесс проводится при температуре 1500–1550 °С с получением слитков с содержанием никеля 90–92 %.

Существуют способы отдельного получения металлов из гальванических осадков путем восстановительной плавки с последующей ректификацией [4–6] или путем организации плавки с избирательным извлечением цветных металлов [4–6].

Основным недостатком подобных технологий является высокая энергоемкость и большое количество отходов.

Гидрометаллургические методы. Поскольку гальваношламы можно рассматривать как техногенные рудные образования, то к процессам извлечения металлов из них применяют те же методы, которые используются в гидрометаллургии для получения цветных металлов.

Получение металлов (восстановление из водных растворов их солей) осуществляется при обычных температурах, причем в качестве восстановителей могут быть использованы сравнительно активные металлы или электроды катода при электролизе.

Преимущества гидрометаллургических методов [4–6, 28]:

- избирательность извлечения металлов из бедных и труднообогатимых руд с минимальными затратами реагентов в простой аппаратуре при низких температурах;
- обеспечение комплексной переработки сырья с высоким извлечением всех ценных составляющих;
- гораздо меньшее загрязнение атмосферы по сравнению с пирометаллургическими процессами, лучшие условия труда (меньше пыление, ниже температура в производственных помещениях);
- высокая экономическая эффективность в связи с широким внедрением сорбционных и экстракционных методов извлечения, концентрирования и разделения металлов, автоклавного окислительного выщелачивания сульфидного сырья и др.

Гидрометаллургия включает три основные стадии: 1) перевод металлов в раствор; 2) переработку растворов; 3) выделение из очищенных растворов металлов или их нерастворимых соединений.

Перевод компонентов шламов в раствор

Перед растворением влажные шламы предварительно подсушивают и измельчают.

Для перевода компонентов шламов в раствор проводят **выщелачивание** водным раствором щелочи, кислоты, аммиака или другими реагентами [1, 4–6, 29, 30]. При выборе растворителя учитывают ряд требований, основными из которых являются его дешевизна и доступность, эффективность воздействия на обрабатываемое сырье и возможность регенерации.

При использовании азотной и соляной кислот в раствор переходят все катионы металлов, в том числе и кальций (его содержание высоко при реагентном способе очистки стоков), а при обработке серной кислотой образуется нерастворимый сульфат кальция, который можно отделить фильтрованием. Азотная кислота применяется очень ограниченно, так как ее растворы разрушающе действуют на конструкцион-

ные материалы и оборудование, кроме того усложняется последующее электрохимическое извлечение металлов из растворов. Серная кислота – наиболее распространенный растворитель [1, 4–6, 29, 31], так как обладает достаточно высокой растворяющей способностью, дешева и легко регенерируется из растворов. Из растворов серной кислоты легче селективно извлекать ТМ электрохимическим способом, что позволяет получить чистый металл.

Растворы аммиака используют с добавками карбоната, сульфата или хлорида аммония. Но они обладают низкой селективностью по отношению ко многим компонентам шламов и их чаще используют для перевода в раствор лишь небольших групп металлов, которые образуют с ионом аммония растворимые комплексные соединения (Cu, Ni, Zn) [4–6, 29, 31]. Кроме того, аммиак – высокотоксичное и летучее вещество, использование его растворов для выщелачивания требует повышенных условий безопасности проведения процесса.

Выщелачивание чаще всего проводят в емкостных реакторах с механическим, пневматическим или комбинированным перемешиванием или, организуя внешние или внутренние контуры циркуляции суспензии. Интенсифицируют процессы растворения и путем возбуждения в жидкой фазе колебаний различной частоты и амплитуды с помощью пневматических, акустических пульсаторов и виброрешалок. Растворение под избыточным давлением в автоклавах позволяет поднять температуру процесса, получать более концентрированные растворы и снизить потери растворителя за счет подавления его кипения. Более интенсивны процессы в псевдоожиженном слое твердого материала, при котором выщелачивающий раствор служит оживающим агентом.

Переработка растворов выщелачивания. Выделение металлов из растворов

Для выделения металлов из растворов применяют восстановление (например, водородом) при обычном или повышенном давлении, цементацию с использованием более активных металлов, электролитическое восстановление, жидкостную экстракцию и ионообменную сорбцию, мембранные методы, ионную флотацию, осаждение, соосаждение, дробную кристаллизацию и др. Ионообменная сорбция служит, как правило, для концентрирования растворов с низким содержанием извлекаемого вещества. Экстрагенты применяют при переработке любых по концентрации растворов, так как емкость экстрагентов значительно выше емкости сорбентов. Более высокой емкостью обла-

дают импрегнированные сорбенты – пористые вещества, содержащие органические растворители, а также твердые экстрагенты (твэксы) – органические растворители в полимерной матрице. Такие сорбенты могут применяться для переработки концентрированных растворов, содержащих твердые вещества.

Чаще всего используются **следующие схемы переработки шламов:**

I – после обработки шлама серной кислотой, фильтрации от нерастворимого осадка и органических добавок, используется **жидкостная экстракция** из раствора железа с последующей его реэкстракцией и осаждением соли железа или его гидроокиси, электролиз оставшегося раствора с нерастворимыми анодами и с выделением на катоде металлов;

II – после обработки 25 %-м раствором аммиака и фильтрации от нерастворимого осадка, содержащего соединения Fe, Al, Ca, Mg, Si, применяют **электролиз** с выделением металлической меди, жидкостную экстракцию никеля и цинка с последующим электролитическим выделением их в металлическом виде;

III – после обработки шлама соляной кислотой и фильтрации от нерастворимого осадка используют жидкостную экстракцию железа метилизобутилкетонем, фильтрацию оставшегося раствора через анионообменную смолу и вымывание сорбированных комплексов ТМ путем ступенчатого снижения концентрации соляной кислоты. Извлечение цветных металлов (медь, никель, цинк, хром) составляет 85–95 %.

Примером использования экстракционных технологий по схеме I является один из первых процессов по выделению металлов из металлосодержащих отходов с помощью жидкостной экстракции, разработанный и запатентованный фирмой «МХ Процессор Райнхард энд К^о АБ» (Швеция) в 1976 г. Шлам обрабатывают 40 %-м раствором серной кислоты (рН 0,5) при температуре 20–25 °С в течение 20 ч и интенсивном перемешивании. После фильтрации раствор сульфатов металлов контактирует с органическим растворителем, экстрагирующим железо с цинком. Если отходы содержат и другие металлы, включают стадию дополнительной экстракции другими реагентами либо до, либо после экстракции цинка с железом. Например, медь извлекают до цинка и железа. Далее из органического раствора разбавленной серной кислотой извлекают цинк, затем – концентрированной – железа. Оба компонента могут быть выделены кристаллизацией. Катионы меди из органической фазы извлекают 30 %-м раствором

серной кислоты, после чего проводят электролиз с получением металлической меди. Органические реагенты возвращают на стадию экстракции.

В основе технологии, предложенной Государственным институтом цветных металлов (Москва) [29], также лежат экстракционные процессы, но для удаления органических примесей, содержащихся в шламе, которые затрудняют процесс экстракционного выделения металлов, проводится прокаливание при температуре 450–600° С в течение трех часов. Выщелачивание ведут раствором серной кислоты (рН 0,3–0,7) при температуре 70–75° С и перемешивании в течение одного часа. Медь извлекают экстракцией 20 %-м раствором алкилбензофеноксимом (АБФ) в керосине. Степень извлечения до 95 %. Железо, алюминий, хром осаждают в виде нерастворимых фосфатов, которые отделяются от оставшегося раствора фильтрованием. Остаточная концентрация этих металлов 50–20 мг/л. Никель, цинк, кадмий извлекаются 20 %-м раствором ди-2-этилгексилфосфорной кислоты в керосине с добавкой модификатора – изооктилового спирта в две стадии: на первой – при рН 2,8–3,0 извлекаются цинк, кадмий, остатки железа, меди, алюминия, на второй – при рН 4,5–5,6 – никель. Реэкстракция металлов из органической фазы во всех случаях проводится раствором серной кислоты. Медь выделяют из сульфатного раствора электрохимически, цинк, кадмий, никель – в виде карбонатов.

К достоинствам экстракционных технологий относятся: высокая степень извлечения и чистота получаемых металлов, однородность применяемого оборудования (в основном реакторы с мешалками, экстракторы, отстойники), использование единого выщелачивающего агента, например серной кислоты. К недостаткам – большое разнообразие реагентов, используемых для извлечения ИТМ из растворов и физико-химических методов, что усложняет и удорожает процессы.

Примером группового извлечения из ГШ катионов меди, цинка и никеля с помощью аммиачного выщелачивания является технология, разработанная учеными Нижегородского государственного технического университета [2]. ГШ в виде пульпы подаются в реактор, где смешиваются с раствором 0,5 М NH_4Cl и 3М NH_4OH . В раствор переходят Cu , Zn , Ni , а Ca , Mg , Fe , Cr – в осадке. Осадок прокаливают при 800–1200 °С для перевода хрома в устойчивый оксид Cr_2O_3 , после чего используют как добавку к стройматериалам и дорожным покрытиям. Растворимые аммиачные комплексы металлов отделяются от осадка фильтрованием. После обработки фильтрата при 80 °С паром, аммиачные комплексы распадаются до аммиака и оксидов металлов. Аммиак

возвращают на стадию выщелачивания, а осадок оксидов и гидроксидов меди, никеля и цинка сушат при 250 °С и отправляют на предприятия цветной металлургии.

Электрохимические методы – электролиз и цементация имеют преимущество по сравнению с другими методами выделения металлов из раствора, так как позволяют получить чистый металл в виде фольги, кусков, порошка. Металл можно вернуть в технологический цикл, используя катод после электролиза в качестве анода, растворимого в ванне нанесения покрытия, переплавку металла или растворение в кислотах с получением чистых солей.

Электролиз растворов выщелачивания

При **электролизе** происходит разряд ионов металлов на катоде и образование металлического осадка.

Для электрохимического извлечения никеля, меди, цинка, кадмия, хрома и др. из растворов выщелачивания используют ряд технологий, которые применяются для выделения металлов из концентрированных сточных вод. При этом используют как стандартное оборудование, так и оригинальное. Примером является малоотходная технология переработки медьсодержащих ГШ с получением товарных продуктов [1, 24–26], где извлечение меди из сернокислых растворов выщелачивания проводят при перемешивании в диафрагменном электролизере с полупогружными дисковыми электродами, вращающимися на горизонтальном валу. Остаточная концентрация меди в растворе составляет 30–100 мг/л. Медь выделяется на катоде в виде плотных высококачественных осадков, содержащих 96,4–98 % меди, остальное – примеси железа, кадмия, цинка и других металлов, содержащихся в ГШ. Товарными продуктами являются катодная медь (до 175 кг из 1 т шлама) и синтетический оксид железа.

Целесообразность применения электролиза зависит от многих факторов. При высокой концентрации ионов металлов для их осаждения требуется большой расход энергии. А при небольшом содержании целевого металла, эффективность выделения электролизом уменьшается. Значительное количество электроэнергии расходуется на выделение водорода. Для обеспечения приемлемого выхода по току металла из очень разбавленных растворов используют:

– перемешивание механическими мешалками, прокачкой раствора или барботированием чистого воздуха;

– применяют установки с развитой поверхностью электродов: с углеграфитовыми волокнистыми электродами (ЭУ-1М, ЭУ-8; завод

«Труд», г. Новосибирск), с объемно-пористыми электродами из металлизированного пенополиуретана или из многослойной перфорированной титановой фольги (РМГ, «Анкор», г. Минск);

– применяют концентрирование раствора.

Интенсифицировать процесс электролитического выделения меди и других цветных металлов можно применением в электролизерах инертной загрузки: псевдооживленного слоя неэлектропроводящих частиц (стеклянных шариков). «Кипящий слой» способствует улучшению условий диффузии и увеличивает скорость электрохимического процесса в 20–25 раз по сравнению с традиционным способом. Электролизеры типа «Chemelec» (ЗАО «Экобалт», г. Вильнюс), ДУУМ 3.249.030 (фирма «Титан», г. Хмельницкий) позволяют извлекать медь и другие цветные металлы из промывных и сточных вод гальванического производства на 99,5 %.

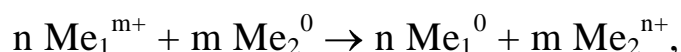
Электрохимическое извлечение ИТМ из **многокомпонентных** растворов выщелачивания затруднено из-за их сложного состава. Выход по току целевого металла сильно снижается при увеличении доли примесей других ТМ и повышении кислотности раствора. Поэтому перед электролизом необходима тщательная очистка растворов от примесей нецелевых компонентов и органических ПАВ.

Для решения проблемы используют электролиз на импульсном токе, что обеспечивает увеличение степени извлечения и уменьшение остаточной концентрации ионов металлов, а также извлекают ионы металлов ступенчатым электролизом при различных плотностях тока и рН [1, 2, 4–6, 32].

Дополнительные возможности утилизации дает относительная «чистота» флотошлама. Флотошлам, в отличие от шламов, образующихся после реагентной очистки стоков, почти не содержит кальциевого, магниевого и карбонатного балластов, что имеет большое значение при утилизации шлама [16]. В отличие от железистых шламов, образующихся после гальвано- и электрокоагуляционной очистки, флотошлам не загрязнен железом, за исключением некоторого количества, которое объясняется присутствием в гальваническом цехе операций травления черных металлов и содержанием железа в воде, применяемой для промывки. Флотошлам, получаемый после локальной электрофлотационной очистки, может быть возвращен в основную ванну нанесения покрытия или после растворения в кислоте из него может быть выделен металл в виде фольги или порошка прямым электролизом.

Направления утилизации индивидуальных гидроксидов металлов [4–6] могут включать получение раствора, содержащего железо или алюминий, используемых в качестве сырья для получения коагулянтов, или растворение гидроксидного осадка с получением раствора соли металла высокой концентрации и последующий электролиз раствора с использованием нерастворимых анодов.

Цементация (внутренний электролиз, контактный обмен) – процесс вытеснения металлов из растворов, основанный на электрохимической реакции между металлом-цементатором и ионом вытесняемого металла:



где n и m – заряды катионов.

Термодинамическая возможность протекания цементации определяется соотношением величин электродных потенциалов: вытесняющий металл должен обладать меньшим электродным потенциалом, чем вытесняемый.

Используют анод, состоящий из цементирующего металла (например, алюминиевая, цинковая или стальная пластина или стружка)

и катод, состоящий из инертного металла или другого материала, на котором происходит восстановление ионов цементируемого металла и его выделение в твердом виде (например медная пластина) [4–6].

Цементацию (медь на цинке, железе, алюминии, никель на цинке) широко используют в гидрометаллургии цветных и редких металлов для очистки растворов, содержащих основной металл, от примесей и для выделения основного металла из раствора, в частности, для практически полного выделения меди из очень разбавленных растворов

[4–6, 13, 21, 29]. Практикуется также получение металлических порошков этим методом для дальнейшего использования их в порошковой металлургии. Разработаны технологии селективного извлечения меди из кислых растворов обработки осадков городских сточных вод в виде порошка с помощью цементации на железной основе [4–6].

В качестве промышленного осадителя меди используют материалы на основе железа (лом, стружку, обрезь жести, губчатое железо) в связи с их достаточной активностью и невысокой стоимостью, а также никелевый порошок, цинковую пыль и гранулы [4–6].

В промышленности наибольшее распространение получили цементационные желоба, вращающиеся барабаны, чаны с механическим перемешиванием, электромагнитным встряхиванием и цементаторы с «кипящим» слоем [4–6].

В гальванопроизводстве и в процессах регенерации ТМ из осадков сточных вод для цементации применяют установки небольшой мощности в локальном исполнении. Например, цементаторы для выделения меди представляют собою вращающиеся перфорированные барабаны, заполненные железными шариками или стружками, которые, пересыпаясь, ударяются о грани и ребра фигурного барабана; при этом поверхность шариков или стружек постоянно обновляется, что интенсифицирует процесс. Степень извлечения ионов меди составляет 98–99 % [4–6].

Полученный после цементации раствор, содержащий железо (II), используется для восстановления шестивалентного хрома или как коагулянт при нейтрализации сточных вод [4–6]. Очистку полученного медного порошка от гидроксидов железа осуществляют промывкой сернокислотным раствором с растворением последних. Полученный раствор можно использовать в сельском хозяйстве в качестве антисептика. Медь утилизируется по ГОСТ 1639–78.

При цементации достигается практически полное выделение меди из раствора, содержащего значительные ее количества (до 30 г/л). Степень извлечения ионов меди (II) – 98–99 %.

К недостаткам метода цементации относится накопление большого количества железа или другого металла-цементатора.

Есть способы утилизации шламов гальванопроизводств с использованием цементации, электролиза и дробного осаждения гидроксидов металлов. Выщелачивание проводят в растворе серной кислоты при комнатной температуре и рН 1,5–2. Железо (III) и цветные металлы переходят в раствор, а твердую фазу (в основном сульфат кальция) отфильтровывают, промывают и используют для получения вяжущих материалов – гипса, алебастра. Оставшийся раствор обрабатывают содой до рН 3,2–3,5. Это приводит к выделению гидроксида железа (III), который отделяют и используют для получения пигмента – порошка Fe_2O_3 . Из фильтрата цементируют медь с использованием катодного осадка цинка и никеля, выделяемого на последующих стадиях процесса. Полученный медный порошок используют как компонент шихты для получения сплавов цветных металлов.

Оставшийся в фильтрате цинк (II) и никель (II) осаждают в виде основных карбонатов действием соды до pH 11. Осадок отфильтровывают и действием серной кислоты получают цинк-никелевый электролит. Для электролиза используют свинцовый анод и медный катод. Так как за счет выделения на аноде кислорода повышается кислотность электролита, в него вводят осадок карбонатов цинка и никеля. При этом происходит подпитка электролита ионами цинка (II) и никеля (II) и поддерживается pH на уровне 2,5–5,0.

В [1] предложена комплексная технология утилизации полиметаллических осадков сточных вод гальванического производства с низким содержанием цветных металлов. На первой стадии в результате выщелачивания ИТМ из шлама раствором серной кислоты концентрацией 95–100 г/л, в раствор переходят катионы меди, никеля, цинка, хрома и железа. А малорастворимый осадок CaSO_4 после фильтрования и многократной промывки может использоваться для изготовления гипсовых строительных изделий и при производстве строительных работ. Для извлечения ИТМ из растворов выщелачивания использовали электрохимический метод – цементацию и метод избирательного осаждения гидроксидов металлов, широко применяемый в гидрометаллургии.

Технологическая схема (рис. 2) включает осаждение меди из растворов выщелачивания цементацией (степень извлечения меди 97–98 %) в системе «алюминий – активированный уголь» при pH = 1,6–1,7 до выпадения в осадок гидроксида и основных солей Fe (III). Далее, используя ступенчатое изменение pH, из раствора выделяли гидроксиды металлов. При pH 3,3–3,5 осаждали и отделяли от раствора гидроксид железа (III). Чтобы уменьшить потери ИТМ в результате сорбции их накопившемся после цементации гидроксидом алюминия и повышения чистоты выделяемых гидроксидов ТМ, pH раствора далее доводили до значения 10,5–10,8, при котором алюминий присутствует в виде растворимых комплексов $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ и $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, а никель, железо (II), хром (III) и цинк в виде гидроксидов в осадке. На этой стадии цинк концентрируется в результате накопления нескольких порций осадка на фильтре. Далее, после разделения раствора и осадка фильтрованием, гидроксид цинка вновь растворяли в растворе щелочи при pH = 13,5. При этом некоторая часть ионов хрома (III) также переходит в раствор в виде $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ вместе с растворимыми цинксодержащими гидроксокомплексами, но большая часть ионов хрома (III) остается в осадке в виде гидроксида. Цинк из раствора из-

влекали цементацией на алюминии при $\text{pH} \approx 13\text{--}13,5$ в сборнике с отфильтрованным раствором, куда вставляется каркас с сетчатым фильтром из полимерного материала, на который с помощью штанг крепятся аноды и катоды.

Степень извлечения цинка составила 75–82 %. После окончания процесса цинковую губку промывают, каркас с фильтром и электродами вынимают, а раствор с гидроксокомплексами алюминия и цинка направляют на повторное использование. Цинк с содержанием основного вещества 98 % удовлетворяет ГОСТ 1639–93. После отделения раствора с цинксодержащими гидроксокомплексами от осадка $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ последующее разделение ИТМ осуществляется с помощью ступенчатого изменения рН при подкислении раствором серной кислоты.

Гидроксид железа (III) применяется как компонент поглотительной массы для очистки газов, катализатор в органическом синтезе. Прокаливанием его можно перевести в оксид железа (III). Fe_2O_3 используют для получения минеральных железоксидных пигментов, изготовления грунтовок, красок. Алюминий в виде гидроксокомплексов можно использовать как коагулянт в процессах очистки воды без дополнительных затрат электроэнергии.

Эти технологии также отличаются многостадийностью и сложностью, но в отличие от экстракционных, небольшое число используемых реагентов и однотипность несложного химического оборудования дают им преимущество при достижении практически того же результата – разделения многокомпонентных осадков сточных вод и селективного извлечения ИТМ из них.

В [4–6] предлагается выщелачивание меди, никеля и цинка производить раствором, содержащим аммиак и хлорид аммония, т.е. путем перевода их гидроксидов в аммиачные комплексные соединения с последующим разрушением комплексов под действием высокой температуры до оксидов металлов. Аммиак поглощается водой и направляется на повторное использование. Степень извлечения данных металлов из осадка, зависящая от концентрации аммиака, хлорида аммония, времени выщелачивания и соотношения жидкой и твердой фазы, равна примерно 40–90 %.

Оставшийся в осадке хром переводится при температуре 800–1200 °С в практически нерастворимый оксид хрома (III). По данным СЭС, этот отход, в котором содержится оксид хрома совместно с другими не извлеченными металлами, может быть использован в качестве добавок в строительные материалы.

Основными недостатками гидрометаллургических технологий являются: большое количество и разнообразие и громоздкость аппаратуры в связи с большим объемом растворов; необходимость обез-

вреживания больших объемов сточных вод; высокие капитальные затраты на строительство гидрометаллургических цехов. С другой стороны, гидрометаллургический способ получения меди оказывается наиболее экономичным для переработки сырья с низким содержанием меди [4–6], а цинк, полученный гидрометаллургическими методами (чистый электролитический) обладает значительно лучшей коррозионной стойкостью, чем металлургический, и сплавы, получаемые из этого цинка, гораздо лучше обрабатываются и обладают повышенными механическими свойствами.

Таким образом, наиболее эффективное извлечение цветных металлов из растворов выщелачивания достигается комбинацией химических и электрохимических методов.

Необходимо отметить, что осуществлять полное выделение тяжелых металлов из осадков сточных вод гальванического производства нецелесообразно не только из экономических соображений, но и тем, что осадки сточных вод при определенных концентрациях в них тяжелых металлов могут быть использованы в качестве удобрений [36].

Заключение

Таким образом, приведенные в данном пособии реагентные методы очистки сточных вод гальванического производства повышают эффективность работы очистных сооружений предприятий, а получаемые осадки гидроксидов металлов после утилизации высококонцентрированных растворов и осадков сточных вод гальванических производств могут быть направлены на переработку на предприятия цветмета.

Решение вопроса охраны окружающей среды при получении металлических и неметаллических покрытий должно производиться по следующим направлениям:

1) на стадии конструирования изделий, где закладывается тип покрытия;

2) на технологической стадии, на которой происходит выбор растворов и электролитов;

3) внедрение локальных систем очистки стоков и регенерации отработанных растворов;

4) совершенствование схем промывки деталей;

5) совершенствование методов очистки отработанных растворов и сточных вод с использованием отходов как гальванических, так и других производств;

6) образующиеся осадки обязательно 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;

7) региональные системы по переработке и обезвреживанию гальваноотходов.

В некоторой степени указанные вопросы решены в данном пособии, остальные требуют дальнейшего решения.

Список литературы

К введению

1. Гибкие автоматизированные гальванические линии : справочник / В. Л. Зубченко, В. И. Захаров, В. М. Рогов и др.; под общ. ред. В. Л. Зубченко. – М. : Машиностроение, 1989. – 672 с.

2. Мир гальваники. – 2007. – № 1.

К главе 1

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

2. Виноградов, С. С. Промывные операции в гальваническом производстве / С. С. Виноградов. – М. : Глобус, 2007. – 156 с.

3. ГОСТ 9.305–84. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий. – М. : Госстандарт, 1988. – 183 с.

4. СанПиН 2.1.4.1074–01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества.

5. ГОСТ 9.314–90. Единая система защиты от коррозии и старения. Вода для гальванического производства и схемы промывок. Общие требования. – М. : Госстандарт, 1988. – 14 с.

6. Груев, И. Д. Электрохимические покрытия изделий радиоэлектронной аппаратуры : справочник / И. Д. Груев, Н. И. Матвеев, Н. Г. Сергеева. – М. : Радио и связь, 1988. – 304 с.

7. Алексеев, А. Н. Повышение эффективности технологических операций и функционирования оборудования гальванохимической обработки в условиях автоматизированного гальванического производства / А. Н. Алексеев. – М. : Новые промышленные технологии, 1997. – 189 с.

К главе 2

1. Правила охраны поверхностных вод (утв. Госкомприроды СССР 21 февраля 1991 г.)

2. Методика разработки нормативов допустимых сбросов веществ и микроорганизмов в водные объекты для водопользователей, утверждена приказом МПР России от 17.12.2007 № 333.

3. МДК 3–01.2001. Методические рекомендации по расчету количества и качества принимаемых сточных вод и загрязняющих веществ в системы канализации населенных пунктов. – М. : Госстрой России, 2002. – 30 с.

4. СНиП 2.04.02–84. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения. – М. : Госстрой, 1996. – 123 с.

5. СНиП 2.04.03–85. Канализация. Наружные сети и сооружения. – М. : Госстрой, 1996. – 143 с.

6. Укрупненные нормы водопотребления и водоотведения для различных отраслей промышленности / СЭВ, ВНИИ ВОДГЕО. – М. : Стройиздат, 1978. – 590 с.

7. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды : справоч. материалы / под ред. Т. В. Гусевой. – М. : ФОРУМ ; ИНФРА-М, 2009. – 192 с.

8. Методика расчета предельно допустимых сбросов (ПДС) веществ в водные объекты со сточными водами. – Харьков, 1990. – 123 с.

9. Яковлев, С. В. Водоотведение и очистка сточных вод : учеб. для вузов / С. В. Яковлев, Ю. В. Воронов. – М. : АСВ, 2002. – 704 с.

10. Инженерная защита поверхностных вод от промышленных стоков : учеб. пособие / Д. А. Кривошеин, П. П. Кукин и др. – М. : Высш. шк., 2003. – 344 с.

11. Инженерная защита окружающей среды : учеб. пособие / под ред. О. Г. Воробьева. – СПб. : Лань, 2002. – 324 с.

12. Очистка производственных сточных вод : учеб. пособие для вузов / С. В. Яковлев, Я. А. Карелин, Ю. М. Ласков, Ю. В. Воронов. – М. : Стройиздат, 1985. – 335 с.

К главе 3

1. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды : справоч. материалы / под ред. Т. В. Гусевой. – М. : ФОРУМ ; ИНФРА-М, 2009. – 192 с.

2. Смирнов, Д. Н. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов / Д. Н. Смирнов, В. Е. Генкин. – М. : Metallurgia, 1980. – 224 с.

3. Гребенюк, В. Д. Состояние и перспективы развития методов очистки сточных вод гальванических производств / В. Д. Гребенюк,

Т. Т. Соболевская, А. Г. Махно // Химия и технология воды. – 1989. – Т. 11, № 5. – С. 407–421.

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

5. Юдина, Т. Ф. Удаление шестивалентного хрома из отработанного раствора травления пластмасс / Т. Ф. Юдина, Г. М. Строгая, Т. М. Широкова // Гальванотехника и обработка поверхностей. – 1996. – Т. 4, № 3. – С. 38–43.

6. А. с. 1323537, СССР, С 02F 1/62. Способ очистки сточных вод от шестивалентного хрома / В. А. Суворин, Л. А. Петрова, Л. С. Касьян, А. И. Бессмертная, В. П. Мостовой, В. М. Лось (СССР); опубл. 15.07.87, Бюл. № 26.

7. А. с. 812752 СССР, С 02F 1/62. Способы очистки сточных вод от хрома / А. П. Сериков, А. Д. Михнев, С. Е. Петров (СССР); опубл. 15.03.81, Бюл. № 10.

8. А. с. 582205 СССР, С 01G 37/04. Способ получения хлорида хрома / Я. А. Дорфман, Ю. М. Шиндлер, Е. И. Сыроватский (СССР); опубл. 30.11.77, Бюл. № 44.

9. А. с. 1137084 СССР, С 02F 1/62. Способ очистки сточных вод от шестивалентного хрома / В. П. Середа, Г. А. Кравченко, А. А. Солошенко, Л. К. Дерюгина, Н. А. Клепинина, Э. В. Вараксина, С. В. Смирнов, А. А. Ваулина, А. Н. Шмидт, Н. Я. Козионов (СССР); опубл. 30.01.85, Бюл. № 4.

10. А. с. 648522 СССР, С 01G 37/08. Способ получения сульфата хрома / Н. И. Плотников, А. Ю. Климов (СССР); опубл. 25.02.79, Бюл. № 7.

11. Перельгин, Ю. П. Химическое обезвреживание хромсодержащих растворов и промывных сточных вод гальванического производства с использованием отходов производства антибиотиков / Ю. П. Перельгин, О. Е. Безбородова, О. В. Зорькина // Гальванотехника и обработка поверхностей. – 2004. – Т. 12, № 4. – С. 42–45.

12. Пат. 2110486 Российская Федерация, С 02 F 1/62. Способ переработки отработанных растворов, содержащих соединения шестивалентного хрома / Н. Г. Рослякова, Б. П. Конорев, А. О. Росляков, Р. О. Росляков (РФ); опубл. 10.05.98, Бюл. № 18.

13. Идрисов, М. А. Интенсификация процессов удаления аммонийного азота на городских канализационных очистных сооружениях / М. А. Идрисов. – Пенза : Диссертация, 2003. – 143 с.

14. Проскуряков, В. А. Очистка сточных вод в химической промышленности / В. А. Проскуряков, Л. И. Шмидт. – Л. : Химия, 1977. – 464 с.
15. Яковлев, С. В. Водоотведение и очистка сточных вод / С. В. Яковлев, Ю. В. Воропаев. – М. : АСВ, 2002. – 704 с.
16. Гюнтер, Л. И. Современные методы удаления соединений азота из городских сточных вод / Л. И. Гюнтер, Е. В. Гребеневич, Р. М. Стерина // ГОСИНТИ. – 1977. – № 25. – 26 с.
17. Крешков, А. П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Качественный анализ / А. П. Крешков. – М. : Химия, 1965. – Т. 1. – 472 с.
18. Перелыгин, Ю. П. Очистка отработанных травильных растворов и сточной воды от ионов тяжелых металлов и аммония / Ю. П. Перелыгин // Обмен производственно-техническим опытом. – 1990. – № 7. – С. 34.
19. Перелыгин, Ю. П. Очистка сточных вод гальванических цехов от аммонийного азота / Ю. П. Перелыгин, Т. В. Зуева, О. В. Зорькина // Гальванотехника и обработка поверхностей. – 2006. – Т. 14, № 2. – С. 19–21.
20. Лобанов, С. А. Очистка сточных вод от ионов аммония методом осаждения / С. А. Лобанов, В. З. Пойлов // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79, № 9. – С. 1489–1493.
21. Пат. 882951 Российская Федерация, МКлЗ С 02 F 1/70. Способ очистки сточных вод от соединений хрома / Галахов В. С., Агасян Э. П., Комаров В. А., Ушков В. А., Блинов Б. Б. ; Московск. инженерно-строит. ин-т им. В. В. Куйбышева ; заявл. 18.02.80 ; опубл. 23.11.81. Бюл. № 43.
22. Оценка эффективности удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод в форме гидроксидов / В. П. Святохина, О. Ю. Исаева, С. В. Пестриков, Н. Н. Красногорская // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76, № 2. – С. 330–332.
23. А. с. 2033972 Российская Федерация, С 02 F 1/62. Способ очистки сточных вод гальванического производства от ионов тяжелых металлов / В. Ф. Борбат, В. А. Мухин, Л. Н. Авдеева, И. М. Новикова, Г. И. Шаркова (РФ) ; опубл. 30.04.95, Бюл. № 16.
24. Лупейко, Т. Г. Использование карбонатсодержащего техногенного отхода для очистки водных растворов от ионов цинка (II) / Т. Г. Лупейко, Е. М. Баян, М. О. Горбунова // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78, № 9. – С. 1482–1486.

25. Химия : Большой энциклопедический словарь // Большая Российская энциклопедия. – 2-е изд. – М., 1998. – 792 с.

26. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – 2-е изд. – М. : Химия, 1965. – 390 с.

27. Перелыгин, Ю. П. Расчет относительной доли иона металла, перешедшего в нерастворимый гидроксид, в зависимости от pH раствора / Ю. П. Перелыгин, И. В. Рашевская // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79, № 3. – С. 482–484.

28. Баян, Е. М. Взаимодействие карбонатсодержащего реагента с ионами тяжелых металлов в водных растворах / Е. М. Баян, Т. Г. Лупейко, М. О. Горбунова // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80, № 7. – С. 1063–1066.

29. Хрулева, Ж. В. Глубокая очистка сточных вод от цинка соосаждением / Ж. В. Хрулева, С. А. Куценко // Водоочистка. – 2009. – № 10. – С. 44–46.

30. Технология утилизации концентрированных растворов, содержащих ионы цинка, кадмия или меди и аммония / Ю. П. Перелыгин, А. А. Флягин, Т. В. Зуева, О. В. Зорькина // Водоочистка. – 2010. – № 6. – С. 62–65.

31. Кумок, В. Н. Производство растворимости / В. Н. Кумок, О. М. Кулешова, Л. А. Карабин. – Новосибирск : Наука, 1983. – 229 с.

32. Расчетный способ определения условий удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод / С. В. Пестриков, О. Ю. Исаева, Е. Н. Сапожникова, Э. Ф. Легуше, Н. Н. Красногорская // Успехи современного естествознания. – 2005. – № 1. – С. 27–28.

33. Щелочной метод утилизации отработанных медно-аммиачных растворов травления печатных плат / С. В. Пестриков, А. И. Зельдова, И. С. Хамидуллина, Н. Н. Красногорская // Безопасность жизнедеятельности. – 2007. – № 81. – С. 28–32.

34. Гуляев, А. П. Металловедение / А. П. Гуляев. – М. : Металлургия, 1977. – 650 с.

35. Перелыгин, Ю. П. Расчет относительной доли иона металла, перешедшего в гидроксокомплекс, в зависимости от pH раствора / Ю. П. Перелыгин // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84, № 6. – С. 1053–1054.

36. Перелыгин, Ю. П. Расчет оптимального значения pH осаждения ионов меди в виде гидроксидов при утилизации отработанных медно-аммиачных растворов травления печатных плат / Ю. П. Перелыгин, Т. В. Зуева // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2012. – № 2. – С. 30–32.

37. Пестриков, С. В. Утилизация отработанных медно-аммиачных растворов травления печатных плат / С. В. Пестриков, А. И. Зельдова. – Уфа : Уфимский полиграфкомбинат, 2009. – 100 с.

38. ГОСТ Р 17.4.3.07–2001. Охрана природы. Почвы. Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений. – М. : Госстандарт России, 2001. – 4 с.

К главе 4

1. Корчик, Н. М. Очистка сточных вод гальванического производства с возвратом воды на операции промывки / Н. М. Корчик, С. В. Беликова // Водоочистка. – 2010. – № 9. – С. 21–25.

2. Закон РФ от 10 января 2002 г. – № 7-ФЗ «Об охране окружающей среды».

3. Проектирование сооружений для очистки сточных вод. Справочное пособие к СНиП. – М. : Стройиздат, 1990. – С. 192.

4. Виноградов, С. С. Экологический критерий выбора растворов и электролитов, объема водопотребления и организации систем очистки сточных вод / С. С. Виноградов // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1997. – Т. 3, № 4. – С. 41–47.

К главе 5

1. Рашевская, И. В. Разработка комплексной технологии обработки и утилизации осадков сточных вод гальванических производств : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Рашевская И. В. – Пенза, 2006. – 20 с.

2. Утилизация шлама гальванических производств / В. И. Наумов, Ю. И. Наумов, А. П. Галкин, Т. В. Сазонтьева // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2009. – Т. 17, № 3. – С. 41–47.

3. Критерии отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды. Утвержденные Приказом № 511 Министерства природных ресурсов от 15 июня 2001 г.

4. Виноградов, С. С. Экологически безопасное гальваническое производство / С. С. Виноградов. – М. : Глобус, 1998. – Вып. 3. – 302 с.

5. Утилизация осадков сточных вод гальванических производств / Х. Н. Зайнуллин, В. В. Бабков, Д. М. Закиров, А. Н. Чулков, Е. М. Иксанова. – М. : Руда и металлы, 2003. – 272 с.

6. Вигдорович, В. И. Теоретические основы, техника и технология обезвреживания, переработки и утилизации отходов : учеб. пособие / В. И. Вигдорович, Н. В. Щель, И. В. Зарапина. – Тамбов : Изд-во ТГТУ, 2008. – 216 с.

7. Вредные вещества в промышленности : справочник : в 3 т. для химиков, инженеров, врачей / под ред. Н. В. Лазарева. – Л. : Химия, 1976.
8. Грушко, Я. М. Ядовитые металлы и их неорганические соединения в промышленных сточных водах / Я. М. Грушко. – М. : Наука, 1972. – 174 с.
9. Скальный, А. В. Химические элементы в физиологии и экологии человека / А. В. Скальный. – М. : Мир, 2004. – 216 с.
10. Гюнтер, Л. И. Состояние и перспективы обработки и утилизации осадков сточных вод / Л. И. Гюнтер // Водоснабжение и санитарная техника. – 2005. – № 12. – Ч. 2. – С. 3–8.
11. Электрохимические технологии и оборудование для решения экологических проблем гальванических производств / В. А. Колесников, В. И. Ильин, Г. А. Кокарев и др. // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2002. – Т. 3, № 3. – С. 66–71.
12. Проектирование сооружений для очистки сточных вод. Справочное пособие с СНиП. – М. : Стройиздат, 1990. – 192 с.
13. Вольдман, Г. М. Теория гидрометаллургических процессов / Г. М. Вольдман, А. Н. Зеликман. – М. : Metallurgia, 1993. – 400 с.
14. Гюнтер, Л. И. Состояние и перспективы обработки и утилизации осадков сточных вод / Л. И. Гюнтер // Водоснабжение и санитарная техника. – 2005. – № 12. – Ч. 2. – С. 3–8.
15. Крылов, Е. А. Очистка и утилизация ряда гальваносточков с получением и применением в сельском хозяйстве биологически активных соединений / Е. А. Крылов, Б. А. Ягодин // Отходы производства и потребления: проблемы, методы, решения : тез. докл. науч.-техн. конф. – Пенза, 1995. – С. 58–59.
16. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий / В. А. Колесников, В. И. Ильин, Ю. И. Капустин, С. О. Вараксин, П. Н. Киселенко, Г. А. Кокарев. – М. : Химия, 2007. – 304 с.
17. О картовом захоронении обезвоженных гальванических осадков / Н. С. Краснов, С. И. Варламова, О. Н. Романова, И. С. Варламова // Гальванотехника, обработка поверхности и экология в XXI веке : тез. докл. Всерос. науч.-практ. конф. – М. : ИЦ РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2003. – С. 72–73.
18. Тимофеева, С. С. Эколого-токсикологическая экспертиза осадков сточных вод гальванических производств / С. С. Тимофеева,

А. Э. Балаян, Л. Д. Зубарева // Технология и экология современных гальванопокрытий : тез. докл. науч.-техн. конф. – Иркутск, 1988. – С. 49–50.

19. Баранов, А. Н. Структурные термические превращения осадков станции нейтрализации гальванических цехов / А. Н. Баранов, Н. В. Леонов, И. Н. Карпова // Технология и экология современных гальванопокрытий : тез. докл. науч.-техн. конф. – Иркутск, 1988. – С. 49–50.

20. Русаков, Н. В. Разработка системы методов гигиенической оценки продукции, полученной с использованием отходов производства и потребления / Н. В. Русаков, И. А. Крятов // Почва, отходы производства и потребления: проблемы охраны и контроля : сб. материалов Междунар. науч.-практ. конф. – Пенза, 1999. – С. 17–24.

21. Ситтиг, М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов : справ. изд. / М. Ситтиг ; пер. с англ. под ред. Н. М. Эммануэля. – М. : Металлургия, 1985. – 408 с.

22. Симутенко, В. С. Проблемы и перспективы развития рынка вторичного сырья в РФ / В. С. Симутенко // Waste Tech – 99 : материалы Междунар. конф. и выставки по управлению отходами. – М., 1999. – С. 146.

23. Пат. 2070591 РФ, С 22В7/00. Способ утилизации и переработка гальваноосадков/ Шин С. С., Рыльников А. К., Чумарев В. М., Гуляева Р. И., Ржевский А. П. ; заявитель и патентообладатель малое предприятие «Экология» ; Институт металлургии Уральского отделения РАН ; опубл. 20.12.96. Бюл. № 47.

24. Смирнова, В. М. Разработка технологии энергосберегающей и экологически безопасной комплексной утилизации медьсодержащих гальваношламов : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Смирнова В. М. – Пенза, 2000. – 20 с.

25. Торунова, В. И. Извлечение и электрохимическая утилизация ионов металла промывных вод после серноокислого и кремнефторидного меднения : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Торунова В. И. – Н. Новгород, 2000. – 16 с.

26. Рекуперация меди и регенерация медьсодержащих растворов травления, химического и электрохимического меднения. Производственные рекомендации Р 213-01-02 / М. И. Щелкаускас, Р. Ю. Даубарас, Э. Б. Рамошкене, А. А. Гринкявичус и др. – М. : Технический комитет по стандартизации, 1992. – 144 с.

27. Восстановление никеля из гальванических шламов / В. И. Анисимов, А. И. Манаков, В. В. Гурынев и др. // Методы исследования,

паспортизации и переработки отходов : тез. докл. II Межгос. науч.-практ. конф. – Пенза, 1994. – Ч. II. – С. 24–25.

28. Меркушев, Ю. Н. Технологии извлечения меди, никеля, цинка из отработанных концентрированных растворов / Ю. Н. Меркушев, В. Г. Маклецов, В. Г. Петров // Гальванотехника, обработка поверхности и экология – 2002 : тез. докл. Всесоюз. науч.-практ. конф. – М. : ИЦ РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2002. – С. 74.

29. Разработка технологии и подбор оборудования для переработки шламов гальванических производств / В. Ф. Травкин и др. // Отчет НИР Минцвет. – 1992.

30. Пат. 2098498 РФ, С16С22 В7/00. Способ утилизации кеков очистки промывных вод гальваноцехов/ Федосеев И. В., Логинов А. Ю. заявитель и патентообладатель Калужский филиал МГТУ им. Баумана ; опубл. 10.12.97. Бюл. № 46.

31. Ванюков, А. В. Комплексная переработка медного и никелевого сырья / А. В. Ванюков, Н. И. Уткин. – Челябинск : Metallurgia, 1988. – 432 с.

32. Пат. 2034935 РФ, кл. С25 С 1/00. Импульсный способ электрохимического извлечения металлов и их соединений из отработанных электролитов и промышленных вод / Михалев В. А. ; опубл. 10.05.98. Бюл. № 18.

33. Порядок накопления, транспортировки, обезвреживания и захоронения токсичных промышленных отходов (санитарные правила). Утверждено главным государственным санитарным врачом СССР 29 декабря 1984 г. № 3183–84.

34. СНиП 2.01.28-85. Полигоны по обезвреживанию токсичных промышленных отходов. Основные положения по проектированию. Госстрой СССР. – М., 1985. – С. 21.

35. Пособие к СНиП 2.01.28–85. Пособие по проектированию полигонов по обезвреживанию и захоронению токсичных промышленных отходов. Госстрой СССР. – М., 1990. – С. 25.

36. ГОСТ Р 17.4.3.07–2001. Охрана природы. Почвы. Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений. – М. : Госстандарт России, 2001. – 4 с.

Учебное издание

**Перелыгин Юрий Петрович,
Зорькина Ольга Владимировна,
Рашевская Ирина Владимировна,
Николаева Светлана Николаевна**

Реагентная очистка сточных вод
и утилизация отработанных растворов
и осадков гальванических производств

Редактор *Ж. А. Лубенцова*
Компьютерная верстка *М. Б. Жучковой*

Подписано в печать 15.05.13.
Формат 60×84¹/₁₆. Усл. печ. л. 4,65.
Тираж 100. Заказ № .

Издательство ПГУ.
440026, Пенза, Красная, 40.

Тел./факс: (8412) 56-47-33; e-mail: iic@pnzgu.ru

