ISSN 1816-0395

ЭКИП

ЭКОЛОГИЯ И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ РОССИИ

Тема номера
Экологические технологии МИСиС

Оптимальные методы переработки ТБО

Очистка донных отложений

сентябрь
2005

ОЧИСТКА ГАЛЬВАНОСТОКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА

В.В. Семенов, С.И. Варламова, Е.С. Климов

Ульяновский государственный технический университет, НПП "Экопрогресс", г. Ульяновск, Ульяновский государственный университет

В настоящее время наиболее эффективными способами очистки гальваностоков являются сорбционно-ионообменные. Однако широкого промышленного применения они не нашли из-за высокой стоимости сорбентов и необходимости их регенерации. В то же время исследования последних лет показывают, что дорогие синтетические сорбенты могут быть заменены более дешевыми природными материалами или отходами производства, например осадками сточных вод (СВ).

Осадки, образующиеся при ферритной очистке СВ гальванических производств, обладают значительной адсорбционной способностью по отношению к катионам тяжелых металлов и органическим веществам [1], однако их получение экономически невыгодно, поскольку расход энергии на нагрев большого объема гальваностоков до температуры 70 — 80 °С высок. Более целесообразно получать ферритные осадки из концентрированных суспензий гальванических шламов. Ферритизированные гальваношламы (ФГШ) имеют дефекты кристаллической решетки, что значительно усиливает их адсорбционные свойства и позволяет использовать для глубокой очистки СВ.

Авторы статьи на основании ранее проведенных исследований [2] разработали технологию обезвреживания гальваношламов, заключающуюся в смешении суспензии шлама с раствором соли железа(II), подщелачивании смеси до pH = 9 ÷ 10, нагреве до 60 — 70 °С, барботаже и последующем обезвоживании получаемых ферритных осадков.

Ферритные осадки, которые использовали при исследовании процесса очистки СВ от катионов металлов, были получены в лабораторных условиях из реальных шламов авиационного предприятия. В абсолютно сухом шламе было определено ва-

вое содержание металлов, г/кг: 19600 меди; 4920 никеля; 424 свинца; 468 цинка; 5000 хрома; 1280 кадмия; 4 кобальта.

В качестве модельных гальваностоков применяли растворы солей хрома(III), цинка, кадмия, никеля и меди различных концентраций. Растворы готовили из реактивов марок "хч" и "чда" на дистиллированной воде. Реальные СВ и известковое молоко для реагентной очистки были взяты со станции нейтрализации гальваностоков авиационного предприятия.

Сорбционную очистку СВ применением ФГШ проводили следующим образом.

Ферритные осадки высушивали при 105 °С до постоянной массы, размалывали и с помощью сит отбирали фракцию с частицами размером 0,1 — 0,25 мм. В колбу с гальваностоками вносили требуемое количество ФГШ, закрывали ее плотной крышкой и встряхивали. Затем ФГШ отфильтровывали, фильтрат анализировали на содержание ионов металлов.

Очистку СВ известковым молоком проводили по общепринятой технологии. При реагентной очистке стоков с применением ФГШ в емкость с очищаемым раствором при перемешивании добавляли суспензию ферритизированного шлама влажностью ~95 % (соотношение масс ионов тяжелых металлов (ИТМ) и твердой фазы ФГШ 1:10). Затем весь подщелачивали известковым молоком до pH = 7 ÷ 8. После завершения процесса очистки отфильтровывали образующийся осадок и анализировали фильтрат на содержание ИТМ.

Анализ воды на содержание ИТМ проводили атомно-сорбционным методом с использованием атомно-абсорбционного спектрофотометра С-115-М1, значение pH контролировали с помощью иономера И-130.

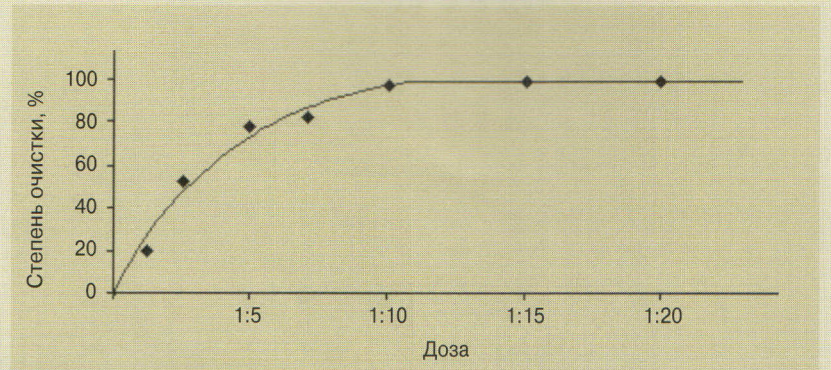

Рис. 1. Зависимость степени очистки СВ от дозы сорбента

Согласно литературным данным, на эффективность процесса очистки СВ влияет ряд факторов: соотношение масс катионов металлов, содержащихся в СВ, и ФГШ (доза сорбента $D = \Sigma Me^{n+} : ФГШ$), время обработки стоков, значение pH, устанавливающееся после введения сорбента в СВ. В ходе проведенных исследований были определены и оптимизированы основные параметры процесса очистки.

Степень очистки СВ можно рассчитать по формуле

$$\alpha = (C_{исх} - C_{кон})/C_{исх} \cdot 100\ \%,$$

где $C_{исх}$ — исходное суммарное содержание ИТМ в СВ; $C_{кон}$ — конечное суммарное содержание ИТМ в очищенной воде.

Зависимость степени очистки СВ от дозы сорбента показана на рис. 1.

Минимальная доза, необходимая для очистки СВ от катионов металлов до требуемых нормативов, составляет 1:10. Незначительное улучшение качества воды наблюдается при дозе 1:15. Дальнейшее увеличение дозы практически не влияет на степень очистки стоков.

Также было установлено, что при увеличении времени обработки СВ степень очистки растет до определенного момента, затем рост прекращается. Оптимальное время обработки 60 — 80 мин.

ФГШ, получаемые в процессе ферритизации гальваношлама, имеют щелочной резерв, поэтому при их введении в очищаемые СВ наблюдается изменение исходного значения pH. При изучении влияния данного показателя на эффективность очистки установлено, что при pH = 8 ÷ 9 значительно снижается концентрация цинка, кадмия и хрома в очищенной воде, при pH = 7 ÷ 7,5 — меди и никеля. При очистке смешан-

Результаты реагентной (известковым молоком) и сорбционной очистки гальваностоков авиационного предприятия

Извлекаемый металл	$C_{исх}$, мг/л	Реагентная известковым молоком		Сорбционная с ФГШ	
		$C_{кон}$, мг/л	α, %	$C_{кон}$, мг/л	α, %
Никель	28,15	0,70/0,61	97,5/97,8	0,33	98,8
Медь	32,63	1,51/0,93	95,4/97,1	0,58	98,2
Хром	76,12	2,04/0,94	97,3/98,8	0,75	99,0
Цинк	30,45	1,72/0,85	94,3/97,2	0,43	98,6
Кадмий	75,00	1,63/1,50	97,8/98,0	0,60	99,2

Примечания: 1. Для реагентной очистки исходное значение pH равно 3,29, конечное 7,75. **2.** Для сорбционной очистки D = 1:10, время процесса – 75мин, pH = 8,12 после добавления ФГШ. **3.** В числителе приведены данные реагентной очистки без ФГШ, в знаменателе – с ФГШ.

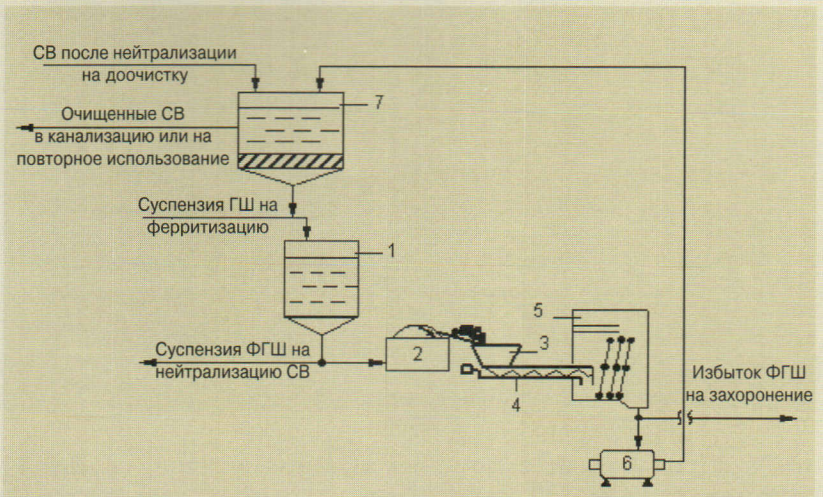

Рис. 2. Технологическая схема очистки гальваностоков от катионов металлов с применением ФГШ

ных СВ наиболее полное удаление всех металлов наблюдается при pH = 7,5 ÷ 8,5, которое при необходимости достигается добавлением щелочных или кислотных реагентов ($Ca(OH)_2$, H_2SO_4).

Исследования, проведенные на модельных СВ, позволили определить оптимальные условия процесса очистки стоков от ИТМ. Полученные результаты были использованы при очистке гальваностоков авиационного предприятия (см. таблицу).

Применение ФГШ для реагентной и сорбционной очистки гальваностоков от ИТМ позволяет значительно повысить эффективность процесса. При нейтрализации СВ известковым молоком среднее значение степени очистки по всем металлам составляет 96,5 %, при добавлении суспензии ФГШ — уже 97,8 %, при сорбционной очистке — 98,8 %.

Уменьшение остаточного содержания ИТМ при реагентной очистке с применением ФГШ можно объяснить тем, что ферритные осадки являются утяжеляющей добавкой, позволяющей интенсифицировать процессы осветления стоков и уплотнения осадка [3]. ФГШ способствуют коагуляции мелкодисперсных и коллоидных частиц гидроксидов металлов и тем самым уменьшают концентрации ИТМ в очищенной воде. Установлено, что по сравнению с обычным режимом нейтрализации скорость осветления СВ увеличивается в 3 — 3,5 раза, а объем образующего осадка уменьшается в 1,5 — 2 раза.

Результаты проведенных исследований позволили предложить следующую технологическую схему очистки гальваностоков от катионов металлов с применением ФГШ (рис. 2).

В реакторе ферритизации *1* после обезвреживания гальваношлама образуется суспензия ФГШ, которая разделяется на два потока. Часть суспензии подается в реактор нейтрализации гальваностоков в целях сокращения расхода $Ca(OH)_2$, интенсификации процессов осветления СВ и уплотнения осадка, часть обезвоживается на фильтре *2* и поступает в приемную емкость *3*. Из этой емкости ФГШ с помощью шнека *4* направляется на сушку в сушилку *5*, а из нее — в шаровую мельницу *6* для измельчения. Сорбционная доочистка стоков проводится в реакторе *7*, куда поступают жидкая фаза из илоуплотнителя и необходимое количество измельченного ФГШ.

После завершения очистки и отстаивания вода сливается в канализацию (или поступает на повторное использование), а загрязненный ФГШ смешивается с исходным шламом и направляется в реактор ферритизации *1* на обезвреживание. Так как в предлагаемом технологическом процессе происходит увеличение количества сорбента, его избыток можно реализовать в виде товарного продукта другим предприятиям или вывезти на захоронение, как отход V класса опасности.

К основным достоинствам предлагаемой технологии можно отнести следующие:

- возможность получения дешевого сорбента на предприятии;
- отсутствие необходимости в дополнительных площадях и реагентах для регенерации сорбента;
- возможность повторного использования очищенной воды;
- реализация технологии без кардинального изменения существующей схемы реагентной очистки СВ известковым молоком.

Литература

1. **Обработка** и утилизация осадков производственных сточных вод / С.В. Яковлев, Л.С. Волков, Ю.В. Воронов, В.Л. Волков. М.: Химия, 1999.

2. **Семенов В.В., Варламова С.И., Климов Е.С.** Обезвреживание шламов гальванических производств методом ферритизации // Экология и промышленность России. 2005. Январь.

3. **Запольский А.К., Образцов В.В.** Комплексная переработка сточных вод гальванического производства. Киев: Техника, 1989. ■