
Экологическая химия

Том 12, выпуск 3, 2003 г.



ХИМИЧЕСКАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ШЛАМОВ И ВОЗМОЖНОСТЬ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

¹Е.С. Климов и ²В.В. Семенов

¹Ульяновский государственный университет, 432700 Ульяновск

²Ульяновский государственный технический университет, 432063 Ульяновск

(Принята к опубликованию 23 апреля 2003 г.)

В статье изложены результаты исследования процесса химической стабилизации (ферритизации) гидроксидных шламов гальванических производств. Показана возможность использования ферритных шламов в процессах сорбционной очистки сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов. Разработанная на основании проведенных исследований технология обезвреживания (ферритизации) гальваношлама заключается в смешивании суспензии шлама с раствором соли двухвалентного железа, подщелачивании, нагревании до 60–70 °С, окислении смеси кислородом воздуха и обезвоживании получаемых ферритных осадков.

Ключевые слова: гальванический шлам, химическая стабилизация (ферритизация), класс опасности, сорбционная очистка сточных вод, экологическая безопасность ферритизированных гальваношламов.

Введение

В производственном цикле большинства машиностроительных, приборостроительных и других предприятий широко применяются различные гальванические процессы, которые характеризуются особой спецификой [1]. Это, с одной стороны, значительное потребление чистой воды, и, с другой — образование большого объема жидких отходов (сточных вод, отработанных электролитов и различных концентратов). При их переработке реагентным, электрокоагуляционным и другими методами образуются токсичные твердые отходы — гальванические шламы, представляющие собой смесь труднорастворимых гидроксидов, карбонатов, редко — сульфидов тяжелых металлов, соединений кальция и железа [2]. В соответствии с Санитарными правилами [3] размещение гальванических шламов на полигонах твердых бытовых отходов недопустимо; необходимы специальные полигоны, исключающие вынос ионов тяжелых металлов в окружающую среду. Поскольку в России ежегодно образуется около 80 млн. м³ гальванических шламов, а специальных полигонов не хватает, у подавляющего большинства предприятий полностью исчерпана возможность размещения данных отходов на собственной территории [4].

Наиболее целесообразным способом обезвреживания гальванических шламов представляется комплексное извлечение из них ценных компонентов. Однако все разработанные технологии требуют применения многостадийных процессов с использованием большого числа разнообразных, в том числе токсичных реагентов (химические методы), либо большого расхода энергии (электрохимические методы). Кроме того, реализация таких процессов требует серьезных капитальных вложений [2,5].

Имеются сведения об использовании гальванических шламов в качестве добавок при производстве различных материалов — бетона, керамзита, асфальта, пигментов, катализаторов и других [4–9]. Однако ни один из перечисленных способов не получил заметного промышленного использования в связи с недостаточной экологической безопасностью образующихся продуктов и безвозвратной потерей ценных металлов.

Одно из новых направлений в решении проблемы ликвидации шламов заключается в их химической стабилизации, которая позволяет получать безвредные или малотоксичные соединения. Их можно размещать в отдельных местах на городских свалках или на иных специально необорудованных площадках без угрозы загрязнения окружающей среды ионами тяжелых

металлов выше допустимых норм. Конечными продуктами стабилизации гальванических шламов могут быть силикаты, сульфиды и ферриты [2,8,10–12].

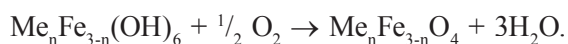
Силикаты тяжелых металлов могут быть образованы при обработке гидроксидных осадков раствором жидкого стекла. Существенным недостатком такого способа является необходимость точной дозировки реагента. В избытке силиката натрия происходит пептизация гидроксидов, а при недостатке не образуются силикаты тяжелых металлов. В связи с этим более надежным представляется смешение гальванических шламов с жидким стеклом и цементом [7], но такой способ сильно увеличивает объем отходов.

Сульфиды тяжелых металлов имеют меньшие произведения растворимости, чем гидроксиды, однако малая устойчивость в кислой среде сводит на нет их преимущество перед гидроксидами, а выделение сероводорода делает такой способ малоперспективным [2].

В последние годы появились сведения о возможности химической стабилизации гальванических шламов методом низкотемпературной ферритизации [2,10,13–15]. Сущность данного метода заключается в образовании на поверхности частиц гидроксидов металлов прочно адгезированного слоя смешанных оксидов тяжелых металлов и железа — **ферритов** ($\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). Процесс ферритизации гальванических шламов протекает при температуре выше 50 °С в щелочной суспензии (рН = 9–11), содержащей ионы Fe^{2+} . Уравнение реакции имеет следующий вид:



При последующем окислении смеси кислородом воздуха образуются ферриты тяжелых металлов



Данные соединения имеют кристаллическую решетку шпинельного типа и практически не растворимы в воде и слабокислых средах. Подобные продукты можно подвергать компактному захоронению в открытом грунте (горные выработки, карьеры и овраги). При этом остается возможность дальнейшего использования ценных компонентов гальваношламов.

В работах [2,10,14,15] практически отсутствуют конкретные показатели процесса ферритизации гальванических шламов, позволяющие реализовать его на практике. Способ их стабилизации без барботажа воздуха

[13] требует интенсивного перемешивания реакционной смеси для равномерного распределения кислорода воздуха по всему объему, значительных затрат энергии на нагрев шлама до 80 °С и постоянного контроля за скоростью нагрева. Кроме того, авторами указанных работ не изучены возможные направления использования получаемых ферритных гальваношламов (ФГШ).

Целью настоящей работы являлось исследование и оптимизация основных параметров процесса ферритизации гальванических шламов с использованием барботажа воздуха, определение экологической безопасности получаемых ФГШ и выявление возможности их применения в процессах очистки сточных вод от катионов металлов.

Материалы и методы исследования

Гальванические шламы, использованные при выполнении исследования, были взяты из отстойников станции нейтрализации гальваностоков одного из предприятий г. Ульяновска. Валовое содержание меди в абсолютно сухом шламе составляло 3680, никеля — 470, свинца — 350, цинка — 10280 и хрома — 42700 мг·кг⁻¹.

Схема лабораторной установки, на которой проводили исследование процесса ферритизации гальванических шламов, представлена на рис. 1.

Процесс ферритизации гальванических шламов осуществляли следующим образом: суспензию шлама в требуемом объеме загружали в установку, после чего начинали ее перемешивание с помощью мешалки пропеллерного типа, снабженной регулятором скорости вращения, и нагревание острым паром из парогенератора. Затем последовательно подавали необходимое количество растворов сульфата двухвалентного железа и едкого натра. При достижении температуры 70–80 °С перемешивание и подачу пара прекращали. Если по окончании процесса величина рН смеси была меньше 8,5, вводили дополнительное количество раствора NaOH до значения рН 8,5–9,0. Затем в смесь подавали воздух и производили барботаж при интенсивном перемешивании. После завершения ферритизации смесь обезвоживали на фильтре. Контроль основных параметров процесса ферритизации гальванических шламов (рН, температура и другие) проводили с помощью лабораторного иономера, термометра, ротаметра, тахометра, ареометров и секундомера.

Критерием оценки эффективности данного процесса служила степень обезвреживания гальванических шламов. Данный показатель определяли по содержанию подвижных форм токсичных компонентов в водной вытяжке. Подготовку вытяжек осуществляли в соответствии с ГОСТом [16].

Количественное определение содержания ионов тяжелых металлов в водных вытяжках, необходимое для отработки режимов процесса, проводили фотометрическим методом [17] с помощью фотоколориметра ФЭК-56М.

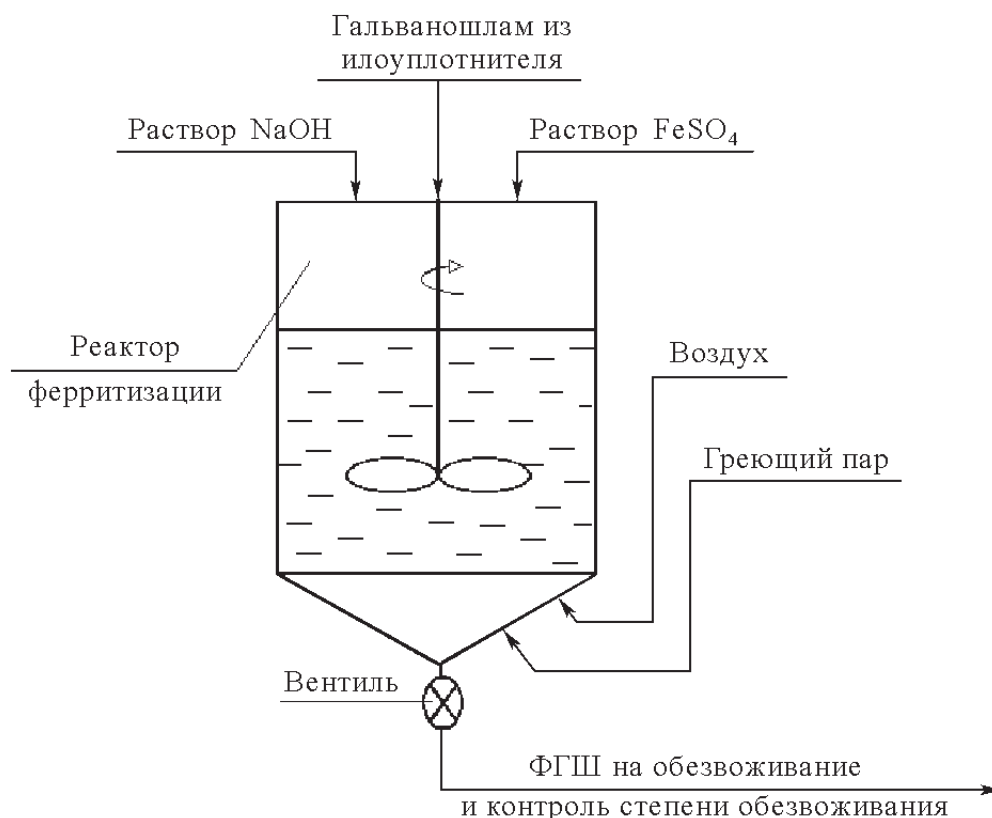


Рис. 1. Схема лабораторной установки ферритизации гальваношлама.

Экспериментальное исследование сорбционных свойств ферритных осадков выполняли с использованием получаемых ФГШ. Осадки высушивали при 105 °С до постоянной массы, измельчали и с помощью сит отбирали фракцию с размером частиц 0.1–0.25 мм. В колбы с очищаемыми растворами — модельными сточными водами гальванического производства вносили ФГШ, после чего колбы закрывали и встряхивали в течение 60–90 мин. Затем твердую фазу отделяли и в фильтрате определяли содержание ионов тяжелых металлов.

В качестве модельных растворов, имитирующих сточные воды гальванических цехов, применяли растворы солей Fe(II), Fe(III), Cr(III), Zn, Ni и Cu. Растворы готовили из реактивов марок «ХЧ» и «ЧДА» на дистиллированной воде.

Исследование процесса ферритизации гальванических шламов

Согласно литературным данным [10,13,15], на образование ферритов тяжелых металлов на поверхности гидроксидов влияет ряд следующих факторов: время хранения гальванических шламов на предприятиях, количество и режим подачи реагентов, температура и рН суспензии, скорость перемешивания реакционной смеси и удельный расход воздуха. В ходе проведенных исследований были определены и оптимизиро-

ваны основные параметры процесса.

Для определения расхода сульфата железа был введен показатель — критерий ферритизации (k_{ϕ}), равный отношению масс ионов двухвалентного железа, необходимого для образования ферритов, и ионов тяжелых металлов, содержащихся в шламе (m_{Fe} / m_{Me}). Однако, как показали исследования, для определения k_{ϕ} целесообразно использовать показатель m_{Me} , поскольку последний зависит от целого ряда факторов (качественного и количественного состава гальваносток, условий проведения процесса их очистки и точности химических анализов). Даже в гальванических шламах одного предприятия, взятых для исследований в разные дни, величина m_{Me} значительно изменялась. В связи с этим был выбран другой показатель — масса твердой фазы осадка ($m_{тв.ф}$), который можно быстро и достоверно определить в лабораторных условиях. Исходя из этого, критерий ферритизации мы определяли по следующей формуле:

$$k_{\phi} = m_{Fe} / m_{тв.ф}$$

Оценку оптимального значения критерия ферритизации проводили при неизменных других параметрах процесса (температура и рН). Целью исследований было определение

Таблица 1

Классы опасности отходов относительно интервала показателей их степени опасности и критерии отнесения опасных отходов к классу опасности [18]

№ класса	Название класса	Интервал величин K	Критерии отнесения опасных отходов к классу опасности
I	Чрезвычайно опасные	$10^6 \geq K > 10^4$	Экосистема необратимо нарушена; период восстановления отсутствует
II	Высокоопасные	$10^4 \geq K > 10^3$	Экосистема сильно нарушена; период восстановления — не менее 30 лет после полного устранения источника вредного воздействия
III	Умеренно опасные	$10^3 \geq K > 10^2$	Экосистема нарушена; период восстановления — не менее 10 лет после снижения вредного воздействия от существующего источника
IV	Малоопасные	$10^2 \geq K > 10$	Экосистема нарушена; период самовосстановления — не менее трех лет
V	Практически неопасные	$K \leq 10$	Экосистема практически не нарушена

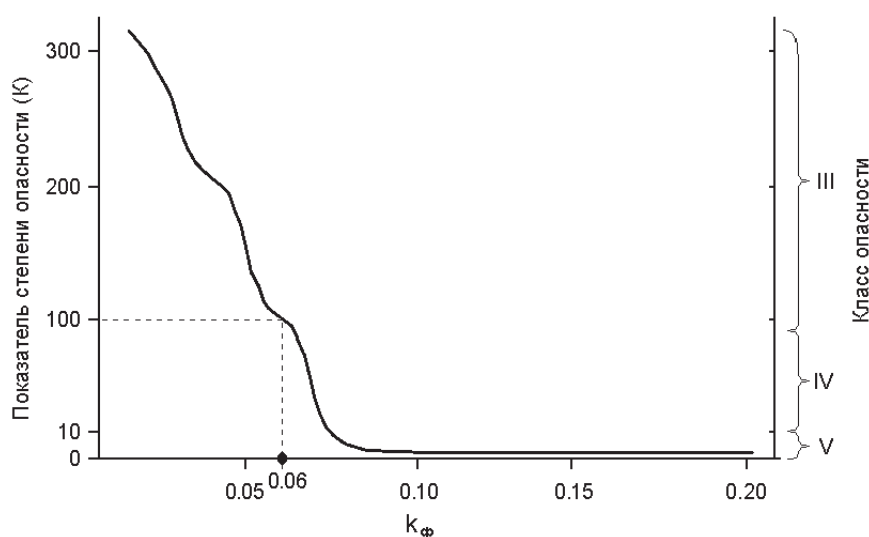


Рис. 2. Зависимость показателя степени опасности ферритного шлама (K) от критерия ферритизации (k_{ϕ}).

диапазона значений k_{ϕ} , в котором образуются экологически безопасные продукты, при минимальном расходе реагента. Для достижения указанной цели была проведена серия экспериментов (в интервале k_{ϕ} от 0.01 до 0.2), в каждом из которых в соответствии с методикой [18] рассчитывали класс опасности получаемых ферритных шламов. Отнесение отходов к тому или иному классу опасности осуществляли согласно табл. 1 на основании показателя (K), характеризующего степень опасности отхода при его воздействии на окружающую среду.

Величину K рассчитывали как сумму показателей степени опасности отдельных компонентов отхода (K_i), которые определяли как соотношение концентраций ионов тяжелых металлов в шламе (C_i , мг·кг⁻¹) с коэффициентом их степени опасности для окружающей среды (W_i , мг·кг⁻¹). Для определения W_i для каждого металла в соответствии с методикой [18] устанавливали степень его опасности для различных природных сред.

Результаты проведенных исследований (рис. 2) показывают, что интервал оптимальных значений k_{ϕ} для обезвреживания шламов

Таблица 2

Зависимость выщелачивания ионов тяжелых металлов из ферритизированных шламов от pH суспензии

Значение pH	Концентрация металла в водной вытяжке, мг·л ⁻¹					Магнитные свойства ФГШ
	Cu	Ni	Zn	Cr(III)	Pb	
8	1.12	1.81	2.63	2.18	1.24	Немагнитный
9	0.1	0.42	0.068	0.61	0.08	Магнитный
10	0.023	0.03	0.037	0.072	0.026	Магнитный
11	0.03	0.015	1.32	1.05	0.02	Магнитный
ПДК в питьевой воде, мг·л ⁻¹ [9]						
	1	0.1	1	0.5	0.03	

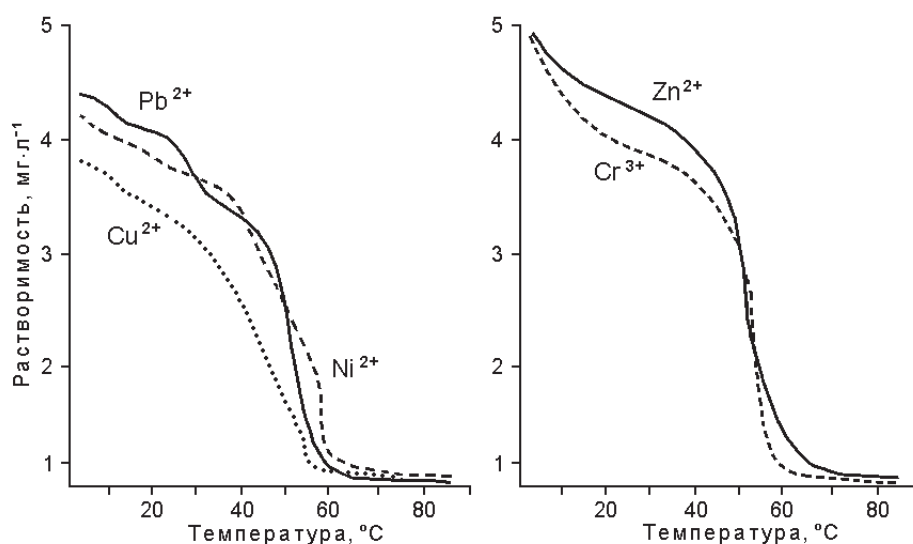


Рис. 3. Зависимость растворимости токсичных компонентов ФГШ от температуры.

составляет 0.06–0.08. Как было установлено в ходе дальнейших исследований, гальванические шламы практически любого состава могут быть обезврежены при соблюдении интервала значений k_{ϕ} от 0.06 до 0.12.

Влияние значения pH на образование ферритных осадков. На основании литературных данных [2,11], а также в связи с амфотерными свойствами некоторых металлов, содержащихся в шламах (Zn и Cr), исследования были проведены в интервале значений pH от 8 до 11. Табл. 2 отображает влияние pH на формирование экологически безопасных ферритных гальваношламов. Полученные результаты позволили установить, что минимальная растворимость шламов достигается при значениях pH от 9 до 10. Следовательно, этот интервал является оптимальным для формирования экологически безопасных ФГШ. Кроме того, установлено, что при уве-

личении содержания ионов тяжелых металлов в исходных шламах требуется незначительное увеличение pH (до 10.5–11).

Влияние температуры на образование ферритных осадков. На рис. 3 представлены результаты экспериментального определения влияния температуры на образование ферритных шламов в интервалах величин k_{ϕ} от 0.08 до 0.09 и pH от 9 до 10. Образование ферритных осадков черного цвета, обладающих магнитными свойствами, происходит в течение 25–30 минут при температуре не менее 60 °С. При более низких температурах образуются смешанные гидроксиды тяжелых металлов. Осадок имеет темно-коричневую окраску и не обладает магнитными свойствами. Необходимо также отметить, что повышение температуры нивелирует влияние pH. В результате при температуре 80 °С область ферритообразования в

Таблица 3

Условия проведения процесса ферритизации гальваношламов (влажность 95–97%)

Наименование параметра	Значение параметра
Время процесса от загрузки суспензии ГШ до слива ФГШ на фильтрацию, мин	25–30
Температура смеси, °С	60–70
pH	9–10
Расход греющего пара, Мкал·м ⁻³ шлама	70–80
Расход сжатого воздуха, м ³ ·м ⁻³ шлама	2–2.5
Норма расхода NaOH, кг·м ⁻³ шлама	5–7
Норма расхода FeSO ₄ ·7H ₂ O, кг·м ⁻³ шлама	10–15
Концентрация раствора NaOH, %	20–25
Концентрация раствора FeSO ₄ , %	10–15

районе повышенных концентраций ионов Fe²⁺ (а также катионов тяжелых металлов) значительно расширяется.

Итоги исследования процесса ферритизации шлама. На основании проведенных исследований были выявлены основные параметры процесса ферритизации гальванических шламов, приведенные в табл. 3.

Изучение выщелачиваемости ионов тяжелых металлов из ферритизированных шламов показало, что их растворимость в 30–50 раз меньше в водных и в сотни раз в кислых вытяжках по сравнению с исходными шламами. При этом концентрации ионов хрома, никеля, меди, цинка и свинца в водных вытяжках не превышали значений ПДК этих металлов в воде хозяйственно-питьевого назначения [19].

Установлено, что длительная обработка ферритизированных шламов водой (до 40 дней) не приводит к возрастанию содержания ионов тяжелых металлов в вытяжке. Расчет класса опасности полученных в лабораторных условиях ферритных шламов показал, что ФГШ относятся к малотоксичным отходам (IV класс опасности) [18].

Полученные результаты позволяют рекомендовать подобные ферритизированные гальванические шламы к захоронению в открытом грунте, особенно, если при этом принимать противофильтрационные меры (уплотнение шлама и прокладка водонепроницаемых слоев).

Изложенная выше технология ферритизации гальванических шламов была внедрена на одном из предприятий г. Ульяновска. После проверки степени обезвреживания ферритизированные шламы вывозятся на полигон твердых бытовых отходов для захоронения.

Исследование сорбционных свойств ферритных шламов

По данным ряда исследований [1,11,20], осадки, образующиеся при ферритной очистке сточных вод гальванических производств, обладают значительной адсорбционной способностью по отношению к катионам тяжелых металлов и органическим веществам, причем у ферромагнитных соединений, имеющих дефекты в кристаллических решетках, обнаружена повышенная емкость поглощения. Именно такая структура осадков и образуется в реальных условиях при ферритной обработке промышленных сточных вод. Также установлено [11], что магнетит можно использовать как утяжеляющую добавку, позволяющую интенсифицировать процессы осветления сточных вод и уплотнения осадка. Это объясняется тем, что плотность магнетита в 1.5 раза больше, чем гидроксида железа.

Авторами настоящей статьи исследована возможность использования ферритных шламов, получаемых в процессе ферритизации гальванических шламов, для очистки гальваносточков от катионов тяжелых металлов (табл. 4). Полученные результаты показывают, что сорбционная очистка сточных вод с использованием ферритного шлама наиболее эффективна при суммарном содержании ионов металлов от 10 до 50 мг·л⁻¹. Следовательно, ФГШ наиболее целесообразно использовать для доочистки гальванических стоков после их реагентной очистки известковым молоком.

В ходе проведенных исследований выявлено, что условия доочистки оказывают значительное влияние на эффективность процесса. Так при значениях pH в интервале 8.0–9.0 значительно снижается концентрация цинка и хрома в очи-

Таблица 4

Сорбционная очистка сточных вод от катионов металлов с использованием ФГШ

Исходное суммарное содержание ионов тяжелых металлов, мг·л ⁻¹	Концентрация ионов в очищенной воде, мг·л ⁻¹				
	Fe ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Cr ³⁺
200	2.2	1.02	3.59	2.6	2.16
150	1.08	0.86	3.13	1.85	1.73
100	0.83	0.32	1.21	1.18	1.04
50	0.12	0.08	0.07	0.51	0.2
10	0.06	0.04	0.01	0.16	0.078

щенной воде, а при pH = 7.0–7.5 наблюдается наиболее полное удаление меди, никеля и железа. Установлено также, что оптимальное время обработки составляет 60–90 мин и необходимая доза ФГШ — 3–5 г·л⁻¹.

Заключение

Химическая стабилизация (ферритизация) гидроксидных шламов гальванических производств позволяет получать малотоксичные продукты (IV класс опасности), для захоронения которых не требуются специализированные полигоны.

Образование экологически безопасных ферритных гальваношламов происходит в течение 25–30 мин при температуре 60–70 °С, значениях pH от 9 до 10 и отношении массы ионов двухвалентного железа к твердой фазе шлама, лежащем в интервале 0.06–0.08.

Получаемые ферритные шламы можно использовать в процессах сорбционной доочистки гальванических сточных вод от катионов металлов. После насыщения ФГШ ионами тяжелых металлов их следует смешивать с исходными необезвреженными шламами и подвергать химической стабилизации по описанной технологии.

Процесс ферритизации целесообразно применять только для обезвреживания сложных по составу смешанных шламов с суммарным содержанием цветных металлов не более 5–10%, поскольку однокомпонентные и высококонцентрированные гальванические шламы можно подвергать переработке с получением ценных продуктов.

Литература

1. Очистка производственных сточных вод и утилизация осадков машиностроительной промышленности (1988) М.: Изд-во МДНТП им. Дзержинского, 166 с.
2. Виноградов С.С. (1998) *Экологически безопасное гальваническое производство*. М.: Глобус, 302 с.
3. *Порядок накопления, транспортировки, обезвреживания и захоронения токсичных промышленных отходов. Санитарные правила* (1985) М.: Изд-во Минздрава СССР, 37 с.
4. Бескин А.Л., Просветова А.В. и Атрас А.Н. (1989) *Современные способы рационального использования металлоотходов производства (утилизация шламовых отходов гальванических производств)*. Обзор. М.: Специфоцентр НПО ВНИИ, 61 с.
5. Пальгунов П.П. и Сумароков М.В. (1990) *Утилизация промышленных отходов*. М.: Стройиздат, 352 с.
6. Амиров Я.С., Гимаев Р.Н. и Рахмангулов Х.Б. (1986) *Использование вторичных ресурсов в строительстве и охраны окружающей среды*. Уфа: Башк. кн. изд-во, 192 с.
7. *Использование осадков сточных вод в производстве строительных материалов* (1989) Обзорная информация, серия II, вып. 2. М.: ВНИИЭСМ, 45 с.
8. Amsonett N. (1987) Verwertbare Galvanoschlamme. *Umwelt*. **10**, 423–428.
9. Cambel K.M., El-Korchi F. and Griss B.D.F. (1987) Stabilisation of cadmium and lead hydroxide in portland cement paste using a synthetic sea water leachant. *Environ. Progr.* **6**, 99–101.
10. Дыханов Н.Н., Зацепина Л.Н. и Курган Е.В. (1992) К вопросу о химической стабилизации осадков, образующихся в процессах очистки сточных вод гальванических производств от ионов тяжелых металлов. В кн.: *Экологические проблемы в гальваническом производстве*. М.: Знание, с. 135–137.
11. Яковлев С.В., Волков Л.С., Воронов Ю.В. и Волков В.Л. (1999) *Обработка и утилизация осадков производственных сточных вод*. М.: Химия, 448 с.
12. Rolf O.W. (1986) Neuedenification der Deponierfähigkeit von Klarschlammen. *Abwassertechnik*. **37**, No. 1, 12–15.
13. Николаев В.М., Дорофеев И.А. и Джураева О.Л. (1998) *Способ стабилизации суспензий гальванических шламов путем ферритизации*. Патент РФ № 2116978.
14. Hayashi S. (1975) Heavy metal treatment by ferritization. *Chemical Economy and Engineering Review*. **7**, No. 5, 32–43.

15. Mandaokar S.S., Dharmadhikari D.M. and Dara S.S. (1994) Retrieval of heavy metal ions from solution via ferritisation. *Environ. Poll.* **83**, 277–282.
16. Почвы. Определение подвижных соединений меди и кобальта по методу Крупского и Александровой в модификации ЦИНАО (1994) ГОСТ Р 50683-94. М.: Изд-во стандартов, 17 с.
17. Лурье Ю.Ю. и Рыбникова А.И. (1974) *Химический анализ производственных сточных вод*. М.: Химия, 336 с.
18. *Критерии отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды*. (2001) Приказ МПР РФ № 511 (от 15.06.2001) М.: Изд-во Министерства природных ресурсов РФ, 14 с.
19. *Контроль химических и биологических параметров окружающей среды* (1998). Под ред. Л.К. Исаева. СПб.: Эколого-аналитический информационный центр «Союз», 896 с.
20. Запольский А.К. и Образцов В.В. (1989) *Комплексная переработка сточных вод гальванического производства*. Киев: Техника, 199 с.



ЭКСПО-ВОЛГА®
О Р Г А Н И З А Т О Р В Ы С Т А В О К С 1 9 8 6 Г О Д А

САМАРА-2003



ВЫСТАВКА

28 -31 октября

5-я юбилейная межрегиональная многоотраслевая с международным участием

ГОРОД. ЭКОЛОГИЯ

- ГРАДОСТРОИТЕЛЬСТВО
- ЖИЛИЩНО-КОММУНАЛЬНОЕ ХОЗЯЙСТВО
- ИНФРАСТРУКТУРА ИНЖЕНЕРНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЖКХ
- САНИТАРНАЯ ОЧИСТКА ГОРОДА ОТ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ
- ДОРОГИ И МОСТЫ
- БЛАГОУСТРОЙСТВО И ЛЕСО-ПАРКОВОЕ ХОЗЯЙСТВО
- ЭКОЛОГИЯ БОЛЬШОГО ГОРОДА

Выставочный центр "ЭКСПО-ВОЛГА"
443110 г. Самара, ул. Мичурина, 23а
тел./факс: +7(8462) 70-34-06, 79-04-91
E-mail: town@expo-volga.ru

28.10.03-30.10.03



МЕЖДУНАРОДНЫЙ ФОРУМ
"ЭКОЛОГИЯ СОВРЕМЕННОГО
ГОРОДА"

СООРГАНИЗАТОР:



ПРИ ПОДДЕРЖКЕ:



www.expo-volga.ru