ЭКИП
ЭКОЛОГИЯ И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ РОССИИ
Сорбенты для очистки воды
Утилизация отходов гальванических производств
Компьютерный мониторинг окружающей среды
январь
2005

ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ШЛАМОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ МЕТОДОМ ФЕРРИТИЗАЦИИ

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

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

В производственном цикле машиностроительных, приборостроительных и других предприятий широко применяются различные гальванические процессы, которые характеризуются особой спецификой. Это, с одной стороны, значительное потребление чистой воды, с другой — образование большого объема жидких отходов (сточных вод, отработанных электролитов и различных концентратов). При их переработке реагентным, электрокоагуляционным и другими способами образуются токсичные твердые отходы — гальванические шламы (ГШ), представляющие собой смесь труднорастворимых гидроксидов, карбонатов, редко сульфидов тяжелых металлов, соединений кальция и железа.

В соответствии с СанПиН 3183-84 размещение ГШ на полигонах твердых бытовых отходов недопустимо. Для их захоронения необходимы специальные полигоны, исключающие вынос ионов тяжелых металлов (ИТМ) в окружающую среду. Поскольку в России ежегодно образуется около 80 млн м^3 ГШ, а специальных полигонов не хватает, возможность размещения данных отходов на территории предприятий практически исчерпана. Острота проблемы обусловлена также отсутствием рентабельных способов переработки ГШ и экологически безопасных методов их утилизации.

Одним из новых направлений в решении проблемы является химическая стабилизация (ферритизация) шламов. Сущность данного метода заключается в образовании на поверхности частиц гидроксидов металлов прочно адгезированного слоя смешанных оксидов ИТМ и железа — ферритов ($MeO \cdot Fe_2O_3$). Процесс ферритизации ГШ протекает в щелочной среде (pH = 9 ÷ 11), содержащей ионы Fe^{2+}, при температуре выше 50 °С. При подщелачивании суспензии шлама протекает следующая реакция:

$$_{(3-n)}Fe^{2+} + {}_{n}Me^{2+} + 6OH^- \rightarrow Me_nFe_{3-n}(OH)_6.$$

При последующем окислении смеси кислородом воздуха образуются ферриты тяжелых металлов

$$Me_nFe_{3-n}(OH)_6 + 0{,}5O_2 \rightarrow Me_nFe_{3-n}O_4 + 3H_2O.$$

Ферриты имеют кристаллическую решетку шпинельного типа и практически нерастворимы в воде и слабокислых средах. Подобные продукты можно подвергать компактному захоронению в открытый грунт (выработанные карьеры, полигоны ТБО), но они содержат ценные компоненты, которые можно использовать в дальнейшем.

В имеющихся к настоящему времени немногочисленных публикациях по ферритизации ГШ практически отсутствуют параметры процесса, позволяющие реализовать его на практике, состав же шлама даже одного предприятия непостоянен. Цель настоящей работы — исследование и оптимизация основных параметров процесса ферритизации реальных шламов предприятий.

Для исследования были взяты ГШ из отстойников станции нейтрализации гальваностоков одного из предприятий г. Ульяновска, содержащие следующие токсичные компоненты (абсолютно сухой шлам), мг/кг: 3680 меди; 470 никеля; 350 свинца; 10280 цинка; 42700 хрома.

Схема лабораторной установки, на которой проводились исследования, представлена на рис. 1.

Диаметр реакционного сосуда 50 — 155, высота 12 — 400 мм. В качестве газораспределительного устройства ис-

пользовали пористый керамический фильтр с порами диаметром 0,08 — 0,16 мм.

Для ферритизации суспензию ГШ с заранее определенными характеристиками помещали в реакционный сосуд *1* и нагревали на электроплитке *8* до температуры 40 — 45 °С при перемешивании в турбулентном режиме для поддержания частиц осадка во взвешенном состоянии и равномерного распределения реагентов по всему объему. Затем в суспензию последовательно вводили необходимое количество растворов сульфата двухвалентного железа и едкого натра (растворы готовили из реактивов технических марок на питьевой воде по ГОСТ 2874-82) и продолжали нагрев при перемешивании до заданной температуры. После этого в реакционную смесь *3* при открытом вентиле *9* через газораспределительное устройство *7* подавали сжатый воздух от компрессора с заданным расходом и проводили барботаж в течение определенного времени. Затем смесь обезвоживали на бумажном фильтре и промывали водой (ГОСТ 26423-85). Фильтрат и промывную воду анализировали на содержание ИТМ.

Основные параметры процесса ферритизации (температура, pH, скорость воздуха в свободном сечении реакционного сосуда, время барботажа) контролировали с помощью лабораторного иономера, термометра, газосчетчика, тахометра, ареометров и секундомера.

Критерием оценки эффективности процесса ферритизации служила степень обезвреживания ГШ. Ее определяли по содержанию подвижных форм токсичных компонентов шлама в водной вытяжке атомно-абсорбционным методом с использованием атомно-абсорбционного спектрофотометра С-115-М1.

Согласно литературным данным, на образование ферритов тяжелых металлов на поверхности гидроксидов влияет ряд факторов: время хранения ГШ на предприятии, количество и режим подачи реагентов, температура и pH суспензии, скорость перемешивания реакционной смеси, удельный расход воздуха. В ходе исследований были определены и оптимизированы основные параметры процесса.

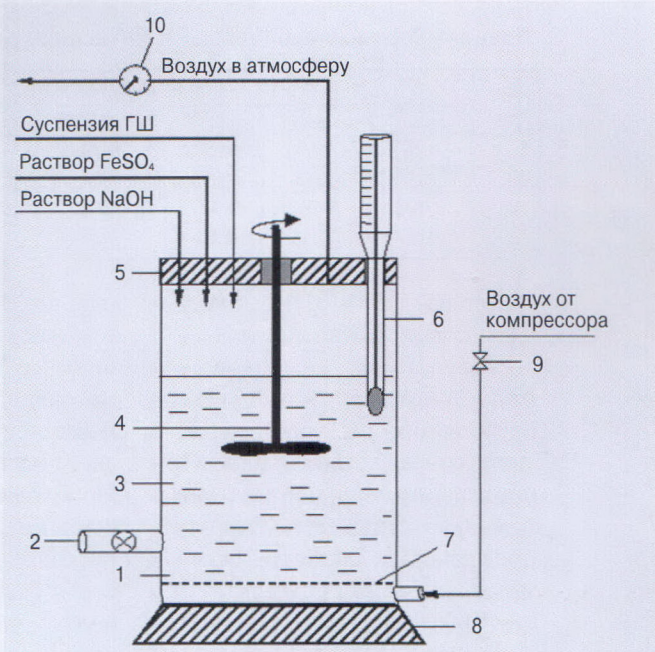

Рис. 1. Схема лабораторной установки ферритизации ГШ:
1 — реакционный сосуд; *2* — пробоотборник; *3* — реакционная смесь; *4* — мешалка с регулируемой частотой вращения; *5* — герметичная крышка реакционного сосуда; *6* — термометр; *7* — газораспределительное устройство; *8* — электрическая плитка; *9* — вентиль; *10* — газовый счетчик

Для определения расхода сульфата железа был введен критерий ферритизации $k_ф$, равный отношению массы ионов Fe^{2+}, необходимых для образования ферритов, к массе ионов тяжелых металлов, содержащихся в шламе (m_{Fe}/m_{Me}). Однако, как показали исследования, для определения $k_ф$ нецелесообразно использовать показатель m_{Me}, поскольку последний зависит от качественного и количественного состава гальваностоков, условий проведения процесса их очистки и точности химических анализов. Даже в гальванических шламах одного предприятия, взятых для исследований в разные дни, значения m_{Me} были различными. В связи с этим был выбран другой показатель — масса твердой фазы осадка ($m_{тв.ф}$), который можно быстро и достоверно определять в лабораторных условиях:

$$k_ф = m_{Fe} / m_{тв.ф}.$$

Значения $k_ф$ определяли при неизменных температуре и pH. Необходимо было найти такой диапазон значений $k_ф$, при котором экологически безопасные продукты образуются с минимальным расходом реагента. Была проведена серия экспериментов ($k_ф = 0{,}01 \div 0{,}2$), в каждом из которых по стандартной методике (Приказ МПР РФ №511 от 15.06.01г.) рассчитывали показатель степени опасности (*K*) получаемых ферритизированных галь-

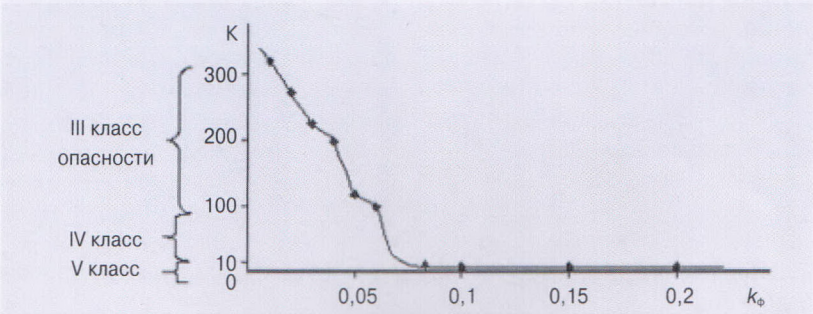

Рис. 2. Зависимость *K* от $k_ф$

Зависимость выщелачивания ИТМ из ФГШ от pH

pH	Концентрация в водной вытяжке, мг/л					Магнитные свойства ФГШ
	меди	никеля	цинка	хрома(III)	свинца	
8	1,12	1,81	2,63	2,18	1,24	Не магнитный
9	0,1	0,42	0,068	0,61	0,08	Магнитный
10	0,023	0,03	0,037	0,072	0,026	"
11	0,03	0,015	1,32	1,05	0,02	"

ваношламов (ФГШ) и определяли класс их опасности.

Результаты исследований (рис. 2) показали, что для обезвреживания ГШ оптимальные значения $k_ф = 0,06 \div 0,08$. При проведении дальнейших опытов было определено, что ГШ практически любого состава могут быть обезврежены при $k_ф = 0,06 \div 0,12$.

Влияние pH на образование ферритных осадков. В связи с амфотерными свойствами некоторых металлов, содержащихся в шламах (Zn, Cr), был выбран интервал значений pH от 8 до 11 (см. таблицу). ПДК маталлов в питьевой воде следующие, мг/л: 1,0 меди; 0,1 никеля; 1,0 цинка; 0,5 хрома(III); 0,03 свинца;

В ходе исследований выявлено, что для формирования экологически безопасных ФГШ pH = 9 ÷ 10, при увеличении концентрации ИТМ в исходных шламах требуется увеличение pH до 11.

Влияние температуры на образование ферритных осадков. Эксперименты проводили при $k_ф = 0,08 \div 0,09$ и pH = 9 ÷ 10 (рис. 3).

Образование ферритных осадков черного цвета, обладающих магнитными свойствами, происходит в течение 25 — 30 мин при температуре не менее 60 °С. При более низкой температуре образуются смешанные гидроксиды тяжелых металлов. Осадок имеет темно-коричневую окраску и не обладает магнитными свойствами. Необходимо отметить, что повышение температуры нивелирует влияние pH: при 80 °С область ферритообразования при повышенной концентрации ионов Fe^{2+}, а также катионов тяжелых металлов значительно расширяется.

Основные параметры процесса ферритизации ГШ (влажность 95 — 97 %) приведены ниже.

Время 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	70 — 80
Расход сжатого воздуха, м³/м³	2 — 2,5
Расход реагентов, кг/м³:	
NaOH	5 — 7
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	10 — 15
Концентрация раствора, %:	
NaOH	20 — 25
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	10 — 15

Исследования выщелачиваемости ионов тяжелых металлов из ФГШ показали, что их растворимость меньше в 30 — 50 раз в водных и в сотни раз в кислых вытяжках по сравнению с исходными шламами. Содержание ионов хрома, никеля, меди, цинка и свинца в водных вытяжках не превышало их ПДК в воде хозяйственно-питьевого использования.

Установлено, что длительная обработка ФГШ водой (до 40 дней) не приводит к увеличению концентрации ИТМ в вытяжке. Расчет класса опасности полученных в лабораторных условиях ФГШ показал, что они относятся к малотоксичным отходам (IV класс опасности). Полученные данные позволяют рекомендовать их к захоронению в открытый грунт, при этом желательно принимать противофильтрационные меры (уплотнять шлам, прокладывать водонепроницаемые слои).

Для обезвреживания ГШ одного из предприятий г. Ульяновска на базе станции нейтрализации гальваностоков разработана и внедрена технология, заключающаяся 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 ФГШ. Производительность установки обезвреживания ГШ 1,5 м³/ч.

В заключение следует отметить, что процесс ферритизации целесообразно применять только для обезвреживания сложных по составу смешанных шламов с суммарным содержанием цветных металлов не более 10 %, поскольку однокомпонентные и высококонцентрированные ГШ можно подвергать переработке с получением ценных продуктов. ■

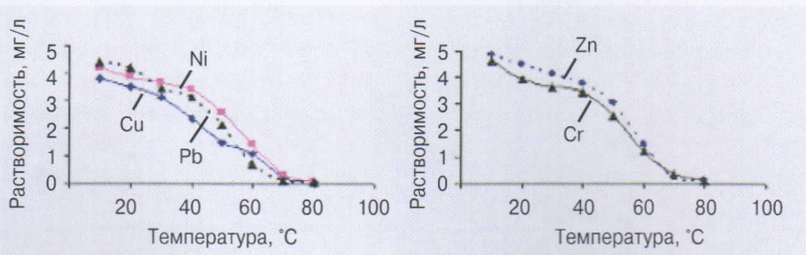

Рис. 3. Зависимость растворимости токсичных компонентов ФГШ от температуры