

ISSN 0579-2991

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ



(H)	
Li 3 ЛИТИЙ	Be 4 БЕРИЛЛИЙ
Na 11 НАТРИЙ	Mg 12 МАГНИЙ
K 19 КАЛИЙ	Ca 20 КАЛЬЦИЙ
Cu 29 МЕДЬ	Zn 30 ЦИНК
Rb 37 РУБИДИЙ	Sr 38 СТРОНЦИЙ
Ag 47 СЕРЕБРО	Cd 48 КАДМИЙ
Cs 55 ЦЕЗИЙ	Ba 6 БАРИЙ
Au 79 ЗОЛОТО	Hg 80 РТУТЬ
Fr 87 ФРАНЦИЙ	Ra 88 РАДИЙ

ТОМ 48

ВЫП. 4

ИЗВЕСТИЯ
ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ
ЗАВЕДЕНИЙ

ХИМИЯ
И
ХИМИЧЕСКАЯ
ТЕХНОЛОГИЯ

Иваново 2005

B.V. СЕМЕНОВ, С.И. ВАРЛАМОВА, Е.С. КЛИМОВ

ФЕРРИТИЗАЦИЯ КАК МЕТОД ХИМИЧЕСКОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ ГАЛЬВАНОШЛАМОВ

(Ульяновский государственный университет)

Изложены результаты исследования процесса химической стабилизации (ферритизации) гидроксидных шламов гальванических производств. Разработанная технология обезвреживания гальваношлама заключается в смешении суспензии шлама с раствором соли железа (II), подщелачивании смеси до pH 9-10, нагреве до 60-70 °C, барботаже и последующем обезвоживании получаемых ферритных осадков.

В производственном цикле большинства 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, электроагрегатационным и другими методами образуются токсичные твердые отходы – гальванические шламы (ГШ), представляющие собой смесь труднорастворимых гидроксидов, карбонатов, редко сульфидов тяжелых металлов, соединений кальция и железа.

Проблема утилизации или обезвреживания гальванических шламов является одной из наиболее актуальных экологических проблем промышленных предприятий. ГШ содержат гидроксиды тяжелых металлов и, вследствие их заметной растворимости в слабокислых средах и токсичности ионов тяжелых металлов (ИТМ), относятся к III классу опасности. Для складирования указанных отходов необходимы специальные полигоны, которых катастрофически не хватает [1].

Переработка ГШ с извлечением из них ценных компонентов экономически неэффективна, а их утилизация в качестве добавок в различные материалы (бетон, керамзит, дорожное полотно, керамика) не соответствует требованиям экологической безопасности [2,3].

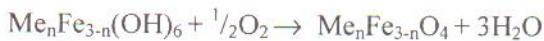
Одним из новых направлений в решении проблемы ликвидации шламов является их химическая стабилизация (ферритизация) [4,5].

Сущность метода заключается в образовании на поверхности частиц гидроксидов металлов прочного адгезированного слоя смешанных оксидов

ИТМ и железа – ферритов общей формулы $\text{MeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. Процесс ферритизации ГШ протекает в щелочной среде ($\text{pH } 9-11$), содержащей ионы $\text{Fe}(\text{II})$, при температуре выше 50°C . При подщелачивании суспензии шлама, содержащей ионы Fe^{2+} , протекает следующая реакция:



При последующем окислении смеси кислородом воздуха образуются ферриты тяжелых металлов:



Ферриты практически нерастворимы в воде и слабокислых средах [6].

Подобные продукты можно подвергать компактному захоронению в открытый грунт (выработанные карьеры, полигоны ТБО). При этом остается возможность дальнейшего использования ценных компонентов гальваношламов.

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

Состав шламов гальванических производств двух предприятий представлен в таблице.

В ходе лабораторных исследований установлено, что существенное влияние на образование ферритных пленок на поверхности гидроксидов тяжелых металлов оказывает порядок смешения реагентов и их концентрация, время выдержки ГШ до нагревания и окисления железа (II). Кроме этого выявлено, что мольное соотношение $\text{Fe}(\text{II}) : \text{Me}(n)$ при ферритизации составляет 0,1-0,2 без увеличения выщелачиваемости ИТМ.

Таблица

№ п/п	Наимено- вание отхода	Содержание тяжелого металла (мг/кг сухого веса отхода)					
		медь	цинк	ни- кель	хром	сви- нец	кад- мий
1	Гальванический шлам, находящийся на хранении	3680	10280	470	42700	350	-
2	Шлам гидроокисей тяжелых металлов со станции нейтрализации сточных вод	42500,0	135,0	5500,0	3500,0	2760,0	687,5

Образование ферритных осадков (черного цвета, обладающих магнитными свойствами) происходит в течение 25-30 мин 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 районе повышенных концентраций ионов Fe²⁺ (а также катионов тяжелых металлов) значительно расширяется.

Для решения задачи захоронения ГШ на полигоне твердых бытовых отходов была разработана технология их химической стабилизации (ферритизации). Принципиальная технологическая схема ферритизации представлена на рисунке.

Суспензия ГШ с влажностью ≈95% из илонуплотнителя станции нейтрализации поступает в реактор ферритизации 1. Необходимый уровень заполнения контролируется по уровнемерному стеклу 2. Далее из емкостей 4 и 5 с помощью дозаторов 6 и 7 соответственно в реактор вводится расчетное количество растворов сульфата железа (II) и едкого натра. После введения реагентов в суспензию подается «острый» пар для подогрева смеси до 70-80°С (контроль температуры осуществляется по термометру 3) и затем сжатый воздух для полного окисления Fe (II). По окончании процесса суспензия с помощью илового насоса 8 подается на фильтр 9, где производится обезвоживание, промывка и подсушка шлама с помощью устройств 10 и 11 соответственно.

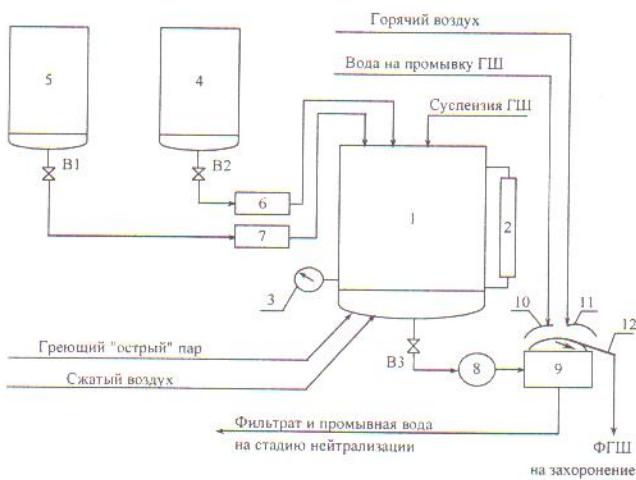


Рис. Технологическая схема процесса химической стабилизации гальванических шламов. 1 - реактор ферритизации; 2 - уровнемерное стекло; 3 - термометр; 4 - емкость с раствором едкого натра; 5 - емкость с раствором сульфата железа (II); 6, 7 - дозаторы; 8 - насос; 9 - фильтр; 10 - устройство для промывки ГШ; 11 - устройство для подсушки ГШ; 12 - нож для сушки шлама; B1...B3 - вентили.

Подсущенный ГШ снимается с полотна фильтра ножом 12, собирается в тару и один раз в месяц после проверки его экологической безопасности вывозится на полигон ТБО.

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

Установлено, что длительная обработка ФГШ водой (до 60 дней) не приводит к возрастанию концентрации ИТМ в вытяжке. Расчет класса опасности ферритных шламов (в том числе и биотестирование) показал, что ФГШ относятся к малотоксичным отходам IV-У класса опасности. Полученные данные позволяют рекомендовать подобные ФГШ к захоронению в открытый грунт, особенно, если при этом принимать противофильтрационные меры – уплотнение шлама, прокладка водонепроницаемыми слоями.

Приведенная технология внедрена на предприятии «Утес», г.Ульяновск. Производительность установки обезвреживания ГШ составляет 1,5 м³ шлама в час.

В заключении следует отметить, что 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 ГШ

можно подвергать переработке с получением ценных продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. Под ред. В.Н. Кудрявцева. М.: Глобус. 1998. 302 с.
2. Запольский А.К., Образцов В.В. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства. Киев: Техника. 1989. 198 с.
3. Пальгунов П.П., Сумароков М.В. Утилизация промышленных отходов. М.: Стройиздат. 1990. 348 с.
4. Klimov E.S., Semjonov V.V. New Approaches in Coordination and Organometallig Chemistry. Look from 21-th Century. Nizny Novgorod. 2002. P.19.
5. Климов Е.С., Семенов В.В. Экологическая химия. 2003. Т. 12. Вып. 3. С.200-207.
6. Климов Е.С., Семенов В.В. Перспективные материалы. 2003. №5. С. 66-69.

Кафедра природопользования

УДК 66.013.8:504

C.I. ВАРЛАМОВА

РАСЧЕТ ВРЕМЕНИ РАБОТЫ СОРБЦИОННОГО ЭКРАНА ПРИ ЗАХОРОНЕНИИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ШЛАМОВ

(Ульяновский государственный университет)

Проведен расчет времени работы глинистого сорбционного экрана в основании карты захоронения шламов гальванического производства. Оценена эффективность искусственного основания карты как геохимического барьера на пути распространения тяжелых металлов.

Под суперэтоксикантами понимаются вещества, которые распространяются в окружающей среде далеко за пределы своего первоначального местонахождения и уже на уровне микропримесей оказывают негативное воздействие на живые организмы. К суперэтоксикантам относятся и соединения, включающие в той или иной форме тяжелые металлы [1].

Тяжелые металлы, в отличие от органических соединений, способны лишь перераспределяться между природными средами. Чаще всего в исследованиях воздействия металлов на природную среду определяют их валовое содержание и по нему судят об опасности воздействия, что не является корректным. Необходимо дифференцировать формы металлов в зависимости от химического состава и физико-химических свойств: окисленные, восстановленные, метилированные, хелатированные, комплексные и другие.

В водных средах тяжелые металлы присутствуют в трех формах: взвешенной, коллоидной и растворенной. Растворимая форма представлена в виде свободных ионов и комплексных соединений с неорганическими (галогениды, сульфаты, фосфаты, карбонаты) и органическими лигандами (комpleксы гуминовых и фульвокислот). На со-

держание элементов в воде большое влияние оказывают процессы гидролиза. В частности, для свинца наиболее характерна гидроксоформа. Концентрация свинца в воде до 10 мкг/л, поскольку ионы свинца легко реагируют с примесями в воде с образованием нерастворимых соединений, которые переносятся во взвешенной форме (до 98%).

Коллоидные формы образуются вследствие адсорбции растворенных веществ на коллоидных частицах глинистых минералов и гумусовых веществах.

Огромное количество накопившихся и постоянно образующихся шламов тяжелых металлов гальванического производства требуют либо их утилизации, либо захоронения в специальных картах [2]. Осадки могут быть захоронены в металлических контейнерах или полипропиленовых мешках. Влажность осадков не более 55%, то есть вода в осадке находится в химически и физически связанным виде и не может фильтроваться в основании карты захоронения.

Карты для захоронения обезвоженных гальвашламов предусматривают противофильтрационную оболочку, толщина которой не менее 100 см. Сверху должен быть противофильтрационный козырек с уклоном 1:12 и толщиной 100 см.