

**МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-
ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
International Scientific-Practical Conference**



**INDUSTRY•TECHNOLOGY•ENVIRONMENT
(ITE' 2001)**

**(ПРОТЭК' 2001)
ПРОИЗВОДСТВО•ТЕХНОЛОГИЯ•ЭКОЛОГИЯ**

**СБОРНИК ТРУДОВ
КОНФЕРЕНЦИИ**

CONFERENCE PROCEEDINGS

19 – 21 сентября 2001 г. / 19 – 21 September 2001

TOM 2



Научный бюллетень МГТУ «СТАНКИН»

ПРОТЭК' 2001

Scientific Bulletin MSTU "STANKIN"

ITE '2001

Москва 2001

**ХИМИЧЕСКАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ ГИДРОКСИДНЫХ
ШЛАМОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ**

Николаев В.М., Дорофеев И.А., Семенов В.В.

Ульяновский государственный технический университет

Введение

Среди многих экологических проблем, несомненно, важное место занимает проблема обезвреживания и утилизации гальванических шламов (ГШ), образующихся при очистке сточных вод гальванопроизводств от ионов тяжелых металлов (ИТМ). В соответствии с действующими нормативными документами [1, 2] недопустимо размещение ГШ на свалках твердых бытовых отходов (ТБО); для их захоронения необходимы специальные полигоны. Последних в России и странах СНГ катастрофически мало, поэтому предприятия вынуждены складировать шламы на своей территории или на временных шламохранилищах. Поскольку в СНГ ежегодно образуется около 80 млн. м³ гальваношламов [3], такая возможность у подавляющего большинства предприятий полностью исчерпана. Острота данной проблемы в Ульяновской области связана с ежегодным образованием около 11 тыс. т ГШ и отсутствием регионального полигона промышленных отходов.

Известные в настоящее время способы извлечения из гидроксидных шламов гальванических производств ценных компонентов экономически неэффективны. Поэтому основные направления в решении проблемы ГШ были связаны с использованием их в качестве добавок в производстве различных материалов: бетона, керамзита, асфальта, пигментов, катализаторов и т.д. [3 - 5]. Однако ни один из перечисленных способов не получил заметного промышленного использования в связи с недостаточной экологической безопасностью получаемых продуктов и безвозвратной потерей ценных металлов.

По этим причинам в последнее время появились предложения о новом направлении в решении проблемы ГШ. Они заключаются в их химической стабилизации, в результате которой образуются безвредные или малотоксичные соединения. Их можно складировать на свалках ТБО в отдельных местах или иных специально необорудованных площадках без угрозы загрязнения окружающей среды. Такими соединениями могут быть силикаты, сульфиды, ферриты [3, 7].

Высокотемпературные способы образования труднорастворимых соединений тяжелых металлов дороги из-за больших затрат энергии, требующейся на достижение температур спекания выше 1000°C. Поэтому наиболее интересными представляются низкотемпературные методы образования труднорастворимых соединений в водных растворах.

Силикаты тяжелых металлов могут быть образованы обработкой гидроксидов раствором жидкого стекла. Существенным недостатком такого способа является необходимость точной дозировки реагентов, так как в избытке силиката натрия происходит пептизация гидроксидов тяжёлых металлов. В связи с этим, более надежным представляется смешение ГШ с жидким стеклом и цементом [3], но такой способ сильно увеличивает объём отходов.

Сульфиды тяжелых металлов имеют произведения растворимости значительно меньше, чем гидроксиды, однако малая устойчивость в слабокислой среде ($\text{pH} < 5$) сводит на нет их преимущество перед гидроксидами (особенно для сульфидов кадмия, никеля, свинца), а выделение летучего сероводорода делает такой способ малоперспективным.

В последние годы появились сведения о возможности стабилизации гидроксидных шламов гальванических производств методом низкотемпературной ферритизации.

Сущность данного метода заключается в образовании на поверхности частиц гидроксидов металлов пленки смешанных оксидов ИТМ и железа — ферритов с общей формулой $\text{MeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ [7 - 10]. Процесс ферритизации ГШ протекает в щелочной среде при температуре 70 – 80°C и состоит из двух стадий:

- при добавлении раствора соли Fe(II) образуются смешанные гидроксиды:



- при последующем окислении воздухом образуются ферриты:



Описанный метод низкотемпературной ферритизации ГШ может быть использован для обезвреживания как «свежеобразующихся», так и «старых» шламов, хранящихся на территории предприятий.

Согласно литературным данным [9, 10], на образование ферритного покрытия влияют целый ряд факторов: время выдержки ГШ на предприятиях, количество и режим подачи реагентов, температура суспензии, pH раствора, удельный расход воздуха и пр.

Основные результаты

Исследования проводились на ГШ АО «Автодетальсервис» г. Ульяновска, который имеет следующий состав (в % масс в пересчете на обезвоженный осадок): медь 0.5 – 1.0; никель 1.5 – 2.4; цинк 2.0 – 2.8; хром (III) 12.0 – 18.0; свинец 1.5 – 2.0.

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 может быть снижено для ГШ до 0.1 – 0.2 без увеличения выщелачиваемости ИТМ водой.

Исследование выщелачиваемости ИТМ из ФГШ показали, что в кислой среде ($\text{pH} < 4.5$) их растворимость примерно на порядок ниже растворимости того же, но необработанного ГШ и равна растворимости специально приготовленных из водных растворов ферритов индивидуальных металлов, высушенных при 105°C в течении трёх часов.

Полученные данные свидетельствуют об образовании на поверхности частиц гидроксидов тяжелых металлов ферритной пленки, заметно снижающей их растворимость в водной и слабокислой среде. В таблице 1 приведены результаты выщелачиваемости двух образцов шлама АО «Автодетальсервис»: исходного и после ферритизации.

Таблица 1.

Образец шлама	Концентрация в водной вытяжке, мг/л ¹			
	Медь	Никель	Цинк	Хром
Исходный ГШ	0.14	0.06	1.86	0.1
ГШ после ферритизации	<0.03	<0.06	<0.06	<0.1

Установлено, что длительная обработка ФГШ водой (до 40 дней) не приводит к возрастанию концентрации ИТМ в вытяжке.

Для решения задачи захоронения ГШ АО «Автодетальсервис» на полигоне ТБО Ульяновской области была разработана технология стабилизации сформированных и частично обезвоженных (после илоуплотнителя) шламов [11]. С 1998 года на данном предприятии работает промышленная установка ферритизации ГШ влажностью ≈98%, производительностью 1.0 – 1.5 м³/час. Технология реализована на площадях станции нейтрализации гальванических стоков с использованием штатного оборудования.

Суспензия ГШ из реактора нейтрализации сточных вод гальванического производства поступает в илоуплотнитель, где отстаивается в течении 10 – 12 часов. Осветленная вода с помощью погружного насоса сбрасывается в коллектор промышленных стоков, а сгущенный ГШ иловым насосом откачивается в реактор ферритизации — цилиндрическую емкость с мешалкой, снабженную системой подачи воздуха и «острого» пара. Далее в реактор последовательно вводится расчетное количество сульфата железа (II) и едкого натра при постоянном перемешивании. После введения реагентов в суспензию подается «острый» пар для подогрева смеси до 70 – 80°C и затем сжатый воздух для полного окисления Fe(II). По окончании процесса суспензия ФГШ поступает на вакуум-фильтр, где производится

¹ — анализ атомно-абсорбционный, проведен ГорСЭН.

обезвоживание и подсушка шлама. Один раз в месяц после проверки его безопасности шлам вывозится на отведенную площадку на полигоне ТБО Ульяновской области.

За три года работы установки на АО «Автодетальсервис» были выявлены следующие особенности промышленного процесса ферритизации ГШ:

- для получения качественных ферритных пленок на поверхности частиц ГШ необходимо строгое соблюдение технологического регламента;
- вместо сульфата железа (II) возможно использование отхода, образующегося при регенерации травильных растворов, а в качестве щелочного реагента — щелочные сточные воды и отработанные электролиты;
- улучшенные водоотдающие свойства ФГШ по сравнению с необработанным ГШ позволяют получать осадки с влажностью 50 – 60%;
- «старые» ГШ, хранящиеся на территории предприятия, также возможно обезвреживать по указанной технологии, но необходима их репульпация и активация поверхности слабокислыми растворами.

Ежегодные проверки экологической безопасности ФГШ АО «Автодетальсервис» в лабораториях Комитета по охране окружающей среды и ГорСЭН показали эффективность обезвреживания ГШ методом ферритизации. На основании данных анализов водных и кислотных вытяжек из ФГШ, накопленных в течение двух лет в вышеуказанных организациях, были проведены расчеты класса опасности шлама по действующей методике [2], которые показали, что ферритизированный ГШ по своим свойствам соответствует отходам IV класса опасности.

Литература

1. Временный классификатор токсичных промышленных отходов и методические рекомендации по определению класса токсичности отходов. - М.: Изд. Минздрава СССР, 1987, 38 с.
2. Порядок накопления, транспортировки, обезвреживания и захоронения токсичных промышленных отходов. Санитарные правила. - М.: Изд. Минздрава СССР, 1985, 37 с.
3. Бескин А.Л., Просветова А.В., Атратас А.Н. Современные способы рационального использования металлоотходов производства (утилизация шламовых отходов гальванических производств). Обзор. - М.: Специнфоцентр НПО ВНИИ, 1989, 61 с.
4. Пальгунов П.П., Сумароков М.В. Утилизация промышленных отходов. - М.: Стройиздат, 1990, 352 с.

5. Терещенко А.Д., Афонский С.С. Отходы гальванического производства — источник сырья для получения катализаторов / Вторичные ресурсы — резерв экономии и улучшения окружающей среды. Кратк. тез. докл. Всесоюзного н.-техн. совещания.- Сумы, 1987, 94 с.
6. Cambel K.M., El-Korchi F., Griss B.D.F. Stabilization of cadmium and lead hydroxide in portland cement paste using a synthetic sea water leachant. Environ. Progr., 1987, v. 6, N. 2, p. 99 - 101.
7. Запольский А.К., Образцов В.В. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства. Киев: Техника, 1989, 199 с.
8. Tu Pingguan, Abe H. Tamaura Y. Исследование влияния ферритового покрытия на нейтрализацию осажденных шламов. Chin J. Environ Sci - 1992 - 13, №1, p. 37 - 41 (Кит.). РЖХ №6, 1993.
9. Nasaki K., Nobiaki N., Terubuka H. Исследование растворимости тяжелых металлов, входящих в состав ферритов. J. Jap. soc. Water Enwir, 1992, v. 15, №5, p. 313 -320. Цит. По РЖХ 7.85.240, 1994.
10. Дыханов Н.Н., Зацепина Л.Н., Курган Е.В. К вопросу о химической стабилизации осадков, образующихся в процессах очистки сточных вод гальванических производств от ионов тяжелых металлов / Экологические проблемы в гальваническом производстве. Материалы семинара.-М.: Об-во «Знание» РСФСР, 1992, с. 135 - 137.
11. Николаев В.М., Дорофеев И.А., Джураева О.Л. Способ стабилизации суспензий гальванических шламов путем ферритизации. Патент РФ №2116978 от 10.08.98.