

Российская академия наук
Уральское отделение
Институт металлургии

**В.Ф. Балакирев, В.И. Аксенов,
И.И. Ничкова, В.В. Крымский**

ОБРАБОТКА АГРЕССИВНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ

Москва
2019

УДК 628.33
ББК 38.761.2
О-23

Авторы:

Балакирев В.Ф., Аксенов В.И., Ничкова И.И., Крымский В.В.

Ответственный редактор: академик РАН Н.А.Ватолин

Рецензенты:

Ившина Ирина Борисовна, доктор биологических наук, академик РАН, Институт экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН, г. Пермь;

Смирнов Борис Николаевич, кандидат технических наук, главный инженер АО «Уралгипрометз» (Уральский государственный институт проектирования металлургических заводов), г. Екатеринбург.

О-23 **Балакирев В.Ф.** Обработка агрессивных промышленных стоков / В.Ф. Балакирев, В.И. Аксенов, И.И. Ничкова, В.В. Крымский – Москва: РАН, 2019. – 115 с.: ил.

ISBN 978-5-907036-47-5

Рассмотрен ряд проблем водного хозяйства, традиционно существующих на предприятиях горно-металлургического комплекса, химического и металлообрабатывающих профилей, занимающихся комплексной переработкой полиметаллического сырья и обработкой различной продукции.

Предлагается дифференцированный подход к очистке особо агрессивных сточных вод – локально-автономный принцип удаления вредных веществ прежде всего из наиболее опасных участков технологических линий, откуда поступают эти стоки.

Локальный принцип позволяет снизить экологическую нагрузку на стоки всего предприятия, а также сделать экономически целесообразным (доступным) строительство соответствующих локальных (местных) очистных сооружений, достаточно недорогостоящих по сравнению со строительством замкнутых безотходных систем водопользования с одновременной очисткой всех стоков предприятия.

Также анализируются некоторые методы обработки осадков, получаемых при очистке стоков, и возможные направления их утилизации, что представляет собой достаточно сложную и труднорешаемую проблему.

Рассмотрены возможности дезактивации жидких радиоактивных отходов.

Рекомендуется профессорско-преподавательскому составу, аспирантам и студентам вузов соответствующих специальностей, а также промышленным организациям.

Использованные в книге фотографии уральской природы предоставлены членом Союза художников Российской Федерации Холостых В.И.

ISBN 978-5-907036-47-5

© Балакирев В.Ф., Аксенов В.И.,
Ничкова И.И. Крымский В.В., 2019

Ministry of Science and Higher Education of the Russian
Federation
Russian Academy of Sciences
Ural Branch
Institute of Metallurgy

**V.F. Balakirev, V.I. Aksenov,
I.I. Nichkova, V.V. Krymskiy**

TREATMENT OF AGGRESSIVE INDUSTRIAL WASTES

Moscow
2019

UDC 628.33
LBC 38.761.2
O-23

Authors:

Balakirev V.F., Aksenov V.I., Nichkova I.I., Krymskiy V.V.

Managing editor: academician of RAS N.A. Vatolin

Reviewers:

Ivshina Irina Borisovna, doctor of biology, academician of RAS, Institute of ecology and genetics of microorganisms Ural branch of RAS, Perm;

Smirnov Boris Nikolayevich, candidate of technical Sciences, chief engineer of JSC «Ural state Institute of design of metallurgical plants», Ekaterinburg.

O-23 **Balakirev V.F.** Treatment of aggressive industrial wastes / V.F. Balakirev, V.I. Aksenov, I.I. Nichkova, V.V. Krymskiy – Moscow: RAS, 2019. – 113 p.: ill.

ISBN 978-5-907036-47-5

A range of water management problems, which traditionally exists in enterprises of mining and smelting with chemical and metal-working profiles occupied with complex processing of polymetallic raw materials and various productions, is considered.

A differentiated approach to clean particularly aggressive wastewaters is suggested: a local stand-alone principle to clean up toxic substances first of all from the most dangerous sections of processing lines, wherefrom these wastes come.

The local principle allows decreasing an ecological load on the wastes of the whole enterprise cleaning as well as making a construction of local treatment facilities economically more expedient along with cleaning of all enterprise wastes. These facilities are reasonably inexpensive in comparison with a construction of isolated zero-waste water consumption systems.

A number of techniques to process precipitations derived at waste treatment and possible ways to utilize these precipitations, which is quite a problem, are analyzed. Methods to deactivate nuclear wastes are considered.

The monograph may be useful for scientists, engineers of research, design and starting-up and adjustment manufacturing organizations of industrial water supply and water consumption.

The study is recommended to professional and teaching staff as well as to students and postgraduate students of the corresponded fields and other organizations of industry.

ISBN 978-5-907036-47-5

© Balakirev V.F., Aksenov V.I.,
Nichkova I.I., Krymskiy V.V., 2019

СОДЕРЖАНИЕ

Перечень сокращений, условных обозначений и терминов	9
Предисловие.....	10
Введение.....	12

Глава 1 ОБРАЗОВАНИЕ, ОБРАБОТКА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТРАВИЛЬНЫХ СТОКОВ

	14
--	-----------

1.1 Регенерация солянокислых отработанных травильных растворов	15
1.2 Регенерация сернокислых отработанных травильных растворов	20
1.3 Обработка промывных вод травильных отделений.....	23

Глава 2 ОБРАЗОВАНИЕ, ОБРАБОТКА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ СТОКОВ.....

	25
--	-----------

2.1 Промывка изделий.....	26
2.2 Отработанные концентрированные технологические растворы	27
2.3 Реагентный метод.....	35
2.4 Биотехнологические методы.....	38
2.5 Электрохимические методы.....	42
2.5.1 Метод электрокоагуляции.....	43
2.5.2 Метод электрофлотации.....	44
2.5.3 Метод электролиза	50
2.5.4 Метод гальванокоагуляции.....	51
2.6 Мембранные методы.....	52
2.6.1 Метод обратного осмоса.....	52
2.6.2 Метод электродиализа	53
2.7 Сорбционные методы очистки производственных сточных вод и границы их применения.....	55
2.8 Комбинированные методы	64

Глава 3 ОБРАБОТКА СТОКОВ ПРОИЗВОДСТВА ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ.....

	67
--	-----------

Глава 4 ОБРАБОТКА СТОКОВ ГОРНО-ОБОГАТИТЕЛЬНЫХ КОМБИНАТОВ

	77
--	-----------

4.1 Шахтные воды	78
4.2 Подотвальные сточные воды.....	80
4.3 Анализ основных технологических решений в области очистки сточных вод горно-обогатительных комбинатов.....	83
4.4 Существующие методы удаления сульфатов из сточных вод ГОК.....	86
4.5 Технология очистки сточных вод, применяемая на Учалинском горно-обогатительном комбинате.....	88

Глава 5 ОБРАБОТКА ОСАДКОВ.....

	90
--	-----------

Глава 6 ОБРАБОТКА ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ.....

	97
--	-----------

6.1 Экспериментальное оборудование.....	97
---	----

6.1.1 Наносекундные электромагнитные импульсы.....	97
6.1.2 Генераторы импульсов.....	98
6.1.3 Излучатели импульсов	100
6.1.4 Отбор проб и измерительное оборудование.....	102
6.2 Облучение растворов с радионуклидом ^{90}Sr	103
Заключение.....	108
Список литературы	109
Сведения об авторах	113

CONTENT

Preface	9
Introduction.....	10
Введение.....	12

Chapter 1 FORMATION, TREATMENT AND USAGE OF ETCHING

WASTES	14
1.1 Regeneration of waste muriatic acid etching solutions	15
1.2 Regeneration of waste sulfuric acid etching solutions	20
1.3 Rinsing water treatment of etching sections.....	23

Chapter 2 FORMATION, TREATMENT AND USAGE OF GALVANIC

WASTES.....	25
2.1 Rinsing of items.....	26
2.2 Waste concentrated technological solutions	27
2.3 Reagent method.....	35
2.4 Biological methods.....	38
2.5 Electrochemical methods.....	42
2.5.1 Electrocoagulation.....	43
2.5.2 Electroflotatio	44
2.5.3 Electrolysis	50
2.5.4 Galvanocoagulation.....	51
2.6 Membranous methods.....	52
2.6.1 Reverse osmosis.....	52
2.6.2 Electrodialysis	53
2.7 Sorption methods.....	55
2.8 Combined methods	64

Chapter 3 WASTE TREATMENT OF CIRCUIT BOARD MANUFACTURE.....67

Chapter 4 WASTE TREATMENT OF ORE MINING AND PROCESSING

ENTERPRISE.....	77
4.1 Mine waters	78
4.2 Underspoil waters.....	80
4.3 Technological solutions analysis in the field of waste water treatment of ore mining and processing enterprises.....	83
4.4 Existing methods to remove sulfates from waste waters of ore mining and processing enterprises.....	86
4.5 The technology of waste water treatment utilized at the Uchalinsky enterprise.....	88

Chapter 5 PRECIPITATION TREATMENT.....90

Chapter 6 RADIOACTIVE MEDIA TREATMENT.....97

6.1 Experimental equipment.....	97
---------------------------------	----

6.1.1 Nanosecond electromagnetic impulses.....	97
6.1.2 Impulse generators.....	98
6.1.3 Impulse oscillators	100
6.1.4 Sampling and measuring equipment.....	102
6.2 Irradiation of solutions with a radionuclide ^{90}Sr	103
Conclusion.....	108
References	109

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ, УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И ТЕРМИНОВ

БЭМ	– безреагентный электрохимический модуль
ВМ	– высокомолекулярные вещества
ВМФ	– высокомолекулярная фракция
ГЛ	– гидролизный лигнин
ГОК	– горно-обогачительные комбинаты
ЖРО	– жидкие радиоактивные отходы
ИТМ	– ионы тяжелых металлов
КО	– кубовый остаток
ЛН	– лаурат натрия
ЛС	– лигносульфонаты
НЭМИ	– наносекундные электромагнитные импульсы
ММК	– Магнитогорский металлургический комбинат
МГД	– модуль глубокой доочистки
МЭО	– модуль электродиализного обессоливания
НЛС	– натрий лаурилсульфат
НМФ	– низкомолекулярная фракция
ОКР	– отработанный концентрированный раствор
ОКТР	– отработанный концентрированный технологический раствор
ОТР	– отработанный травильный раствор
ОХА	– оксихлорид алюминия
ПАА	– полиакриламид
ПАВ	– поверхностно-активные вещества
ПВ	– промывные воды
ПВО	– промышленные водные отходы
ПДК	– предельно-допустимая концентрация
ПП	– печатные платы
ПЭМ	– погруженный электрохимический модуль
РХВ	– рыбохозяйственный водоем
СВБ	– сульфатвосстанавливающие бактерии
ТМ	– тяжелые металлы
ТРУ	– травильно-регенерационная установка
ТЭЦ	– тепловая электростанция
УСВР	– углеродная смесь высокой реакционной способности
ЦМ	– цветные металлы
ЭР	– электрический разряд
ЭФК	– электрофлотокоагуляция

ПРЕДИСЛОВИЕ

В промышленной практике образуется огромное количество разнообразных стоков, объем которых составляет для России несколько кубических километров в год. Все они подлежат необходимой обработке, цель которой – удаление загрязняющих веществ из стоков и рациональное использование полученных очищенных стоков и осадков. Проблема эта актуальна (и всегда будет актуальной) для всех промышленно развитых стран.

В предыдущей монографии Аксенова В.И., Балакирева В.Ф., Филиппенков А.А. «Проблемы водного хозяйства металлургических, машиностроительных и металлообрабатывающих предприятий». Екатеринбург: УрО РАН, 2002, 267 с. ISBN 5-7691-1240-9, авторами была сделана попытка заинтересовать промышленников в создании замкнутых бессточных систем водопользования предприятиями, промышленными и бытовыми узлами путем использования разнообразных технологий по комплексным схемам очистки всех сточных вод каждого предприятия.

Как правило, в настоящее время жидкие отходы (стоки) с различных участков предприятия, непригодные для использования, сливаются в один и тот же сточный канал – коллектор, по которому и удаляются в этом случае сложные по своему химическому составу промышленные водные отходы из этого предприятия.

Куда удаляются? В окружающую среду: реки, озера, овраги, низинные участки местности, создавая ядовитые болота, отравляя воздушный и водный бассейны, подземные динамично мигрирующие воды, земельную территорию.

В результате наносится огромный экологический ущерб окружающей неживой и живой природе и самому человеку.

Комплексная переработка этих объединенных сточных промышленных вод вследствие сложности их химического состава по примесям является достаточно трудоемкой и затратной.

Вот почему промышленники всех стран предпочитают платить штрафы, подчас немалые, но не заниматься организацией всеохватывающей системы очистки промышленных стоков своих предприятий.

В настоящее время такая картина имеет место у нас в России, с огромными экологическими и экономическими издержками.

Предложенные в выше указанной монографии обобщенные схемы одно-временной комплексной очистки всех сточных вод из единого сточного канала-коллектора предприятия, а не из отдельных технологических участков, не нашли широкого применения. Это наблюдается во всем мире.

Дело в том, что фактически требуется построить второе, параллельное с основным производством предприятие – очистной химический завод (очистную станцию) стоимостью от трети до половины стоимости основного производства.

Поэтому по-прежнему жидкие стоки предприятий, непригодные для использования и опасные для органического мира в силу своей агрессивности, преступно-варварски выбрасываются в окружающую среду.

Мы считаем, что актуальность и практическая значимость глобальных всеохватывающих обобщенных систематизированных схем очистки жид-

ких стоков промышленных предприятий планеты стремительно растет из-за катастрофической нехватки чистой (питьевой) воды и загрязнения суши.

Вот почему общезаводские схемы очистки сточных промышленных вод, рассмотренные в вышеуказанной монографии, отвечают назревшим современным экологическим требованиям.

Однако высокая стоимость реализации общезаводских схем очистки стоков при том что современная химическая наука способна предложить широкий спектр недорогих технологических решений для этих целей, заставляет пока воздерживаться от практического использования замкнутых бессточных систем водопользования.

Этому способствует и стремительный рост народонаселения планеты, при котором вопросы экологии отодвигаются на второй план из-за необходимости в первую очередь решать проблему народовывживания.

В этой ситуации на первый план выдвигаются дифференцированный подход к очистке сточных вод промышленных предприятий. А именно – осуществлять локально-автономный принцип очистки стоков в первую очередь с наиболее опасных участков (цехов) технологической линии предприятия, откуда поступают наиболее агрессивные жидкие среды.

Это резко упростит технологическую схему очистки сточных вод участка и сделает экономически доступной ее осуществление.

Конечно, это частичное решение общей экологической задачи предприятия, но оно позволит избавить его от наиболее опасных жидких отходов при вполне приемлемым для предприятия экономическим расходам.

С другой стороны, это существенно снизит экологическую нагрузку на оставшуюся часть загрязнения сточной промышленной воды и снизит экономические затраты на ее ликвидацию.

Именно рассмотрению этого локально-автономного направления очистки стоков в общей проблеме очистки сточных промышленных вод и посвящена настоящая монография.

Монография несомненно будет полезна для специалистов водного хозяйства, а также для научных работников, аспирантов и студентов.

Академик РАН Н.А. Ватолин

ВВЕДЕНИЕ

Агрессивные промышленные стоки хоть и не самые значительные по расходу (объему), зато экологически самые опасные для окружающей среды (особенно, воды), поскольку содержат свободную кислоту или щелочи, соединения тяжелых металлов и иногда - опасные сложные органические вещества.

В настоящей монографии предлагается тактика (методика) локально-автономного направления очистки агрессивных промышленных стоков в общей проблеме очистки сточных промышленных вод.

Иными словами, промышленным предприятиям предлагается сначала удалять из стоков наиболее опасные, агрессивные компоненты по месту их производства (технологические участки заводов и цехов) и только потом направлять очищенную от них промышленную воду технологического участка в общий слив всех цехов предприятия для окончательной ее нейтрализации. Это будет и экономически целесообразно, поскольку избавляет предприятие от необходимости одновременной дорогостоящей переработки всех сложных по химическому составу стоков и одновременной оплаты соответствующих расходов.

Создается возможность общую схему очистки сточных вод предприятия осуществить поэтапно, отдельно по вредным компонентам, без экономической напряженности, которая может сделать невозможным построение этой схемы.

Тактика поэтапной очистки промышленных стоков от особо опасных агрессивных компонентов особенно эффективна применительно к предприятиям комплексной переработки природного полиметаллического сырья. Это прежде всего предприятия металлургического, химического, горно-перерабатывающего и металлообрабатывающего профилей, потребляющих значительную долю баланса питьевой и технической воды, после которых их водные стоки экологически неприменимы и представляют серьезную опасность для окружающей природной сферы.

Предприятия цветной металлургии, извлекающие химические элементы всей Периодической системы из природного сырья самого разнообразного состава, образуют разнообразные агрессивные, ядовитые, радиоактивные и другие вредные отходы весьма сложного химического состава.

Выборочное извлечение отдельных вредных компонентов из этих сточных вод по локальному месту их образования позволяет использовать более простые технологии по сравнению с дорогостоящими технологиями одновременной переработки общего водного стока предприятия по очень сложным химическим технологиям из-за сложности химического состава стока.

Все это относится и к предприятиям горного, химического и металлообрабатывающих профилей.

Вышесказанные соображения проиллюстрированы в настоящей монографии на примерах рассмотрения дифференцированных технологий обработки по локально-автономному принципу четырех типов агрессивных производственных стоков: травильных, гальванических, производства печатных плат, стоков горно-обогатительных комбинатов и обработки осадков, которые более чем на 90% закрывают эту категорию стоков.

Особенность представляемой книги заключается в том, что впервые эти стоки поместили «под одну крышу». Действительно, стадии обработки этих

стоков в основном совпадают: удаление агрессивности (обычно, кислоты) нейтрализацией, связывание ионов тяжелых металлов (ИТМ) в малорастворимые соединения, выделение из стока полученных взвесей (очистка), кондиционирование очищенной воды и ее повторное использование (оборот), кондиционирование полученных осадков и подготовка их к утилизации (утилизация). Однако состав этих стоков чрезвычайно разнообразен, и постоянно появляются новые составы, поэтому каждый раз для образующихся стоков приходится дорабатывать свою технологию обработки.

Даже частичное снижение опасности промышленных стоков методами поэтапного селективного (выборочного) удаления особо вредных компонентов является насущной экологической и экономической задачей сегодняшнего дня. Переработка отходов должна осуществляться на месте и в момент их возникновения.

Малоотходные и безотходные технологии – главное направление инженерно-экологического развития общества, устойчивое развитие которого определяется таким прогрессом человечества, который обеспечивал бы необходимый баланс между решением социально-экономических проблем и сохранением окружающей среды во благо нынешнего и будущего поколений людей.



Глава 1 ОБРАЗОВАНИЕ, ОБРАБОТКА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТРАВИЛЬНЫХ СТОКОВ

В практике разделение растворов на чистую воду и соли-загрязнители – задача обессоливающих установок, которые с успехом используются во многих странах. Солевых растворов много, и делить их (условно, конечно) можно по расходу. На одно из первых мест, видимо, следует поставить стоки травильных отделений, которые образуются на большинстве металло-производящих и металлопотребляющих предприятий.

В процессе травления образуются сточные воды, содержащие обычно кислоту и продукты реакции. К сточным водам относятся отработанный травильный раствор; вода, использованная для промывки поверхности металла; вода из скрубберов после очистки воздуха, отсасываемого из ванн; кислотосодержащие воды после промывки оборудования и др. Сброс кислотосодержащих и железосодержащих вод без соответствующей очистки в городскую канализацию или в открытые водоемы невозможен.

В практике существует еще достаточно большое количество разнообразных стоков, по составу аналогичных травильным: от переработки ильменита при получении TiO_2 от производства печатных плат, в гальваническом производстве, некоторые виды кислых шахтных вод и др. Все эти стоки можно объединить. Вероятно, это самая значительная категория агрессивных стоков, переработка которых составляла и будет составлять серьезную эколого-экономическую проблему. Данной проблеме всегда уделяли повы-

шенное внимание, однако только сейчас мы сформулировали идею создания универсальных травильно-регенерационных комплексов, исключающих поступление в окружающую среду каких-либо отходов, т.е. создание замкнутых локальных схем.

Вероятно, иногда следует отдельно рассматривать переработку отработанных концентрированных растворов (ОТР) и слабоконцентрированных промывочных, вентиляционных и других стоков – промывных вод (ПВ). На это есть две основные причины: (1) методы переработки ОТР и ПВ не всегда совпадают; (2) локальные установки переработки ОТР часто «принадлежат» основным цехам (например, купоросные установки чаще всего входят в состав прокатного цеха). Конечно, это не касается той удачной технологии, когда ОТР и ПВ перерабатываются вместе (например, при термической регенерации солянокислых железосодержащих стоков).

Подробно мы рассмотрим две категории травильных стоков – солянокислые и сернокислые, поскольку в практике, особенно отечественной, они являются главными видами стоков травления [1].

1.1 Регенерация солянокислых отработанных травильных растворов

Для регенерации солянокислых ОТР разработаны и внедрены различные технологические способы. Один из них – кристаллизация хлористого железа.

Рассматриваемый способ заключается в выделении кристаллов хлористого железа путем концентрирования раствора испарением под низким давлением, либо термическим разложением раствора, или добавлением органического растворителя, а также насыщением хлористым водородом для понижения растворимости хлористого железа. Отделение хлористого железа из раствора позволяет вернуть на травление только свободную соляную кислоту, оставшуюся в отработанном травильном растворе. Для повышения степени регенерации кислоты и улучшения технико-экономических показателей способ был усовершенствован путем применения дополнительного обжига кристаллов хлористого железа при 400-500° С в присутствии паров воды и воздуха. При этих параметрах происходит разложение хлористого железа. Получающийся оксид железа удаляется, а хлористый водород после растворения в воде превращается в соляную кислоту, возвращаемую в процесс травления.

Процесс регенерации с выделением хлористого железа включает следующие операции: очистку отработанного травильного раствора от механических примесей с помощью фильтров, насыщение раствора газообразным хлористым водородом в абсорбере, охлаждение раствора в холодильнике-кристаллизаторе, отделение кристаллов из раствора в центрифуге, обжиг и разложение кристаллов с выделением хлористого водорода и оксида железа. Хлористый водород используется для насыщения раствора перед выделением хлористого железа и получения требуемой концентрации кислоты, возвращаемой из центрифуги на травление.

Этот способ обеспечивает весьма высокий процент возврата кислоты, не дает бесполезных отходов, однако сложен для практического применения, так как требует значительного количества оборудования и большого штата обслуживающих рабочих.

Фирмой «Ruthner» предложено отделение хлористого железа выпариванием отработанного травильного раствора почти до точки кристаллизации. Данный способ более прост и требует меньше оборудования, чем отделение кристаллов хлористого железа. Однако применение косвенного подогрева в теплообменнике связано с относительно небольшим коэффициентом полезного действия, небольшой скоростью процесса и большим расходом тепла, а главное, в этом случае в паровую фазу поступает значительное количество хлористого водорода. В целом же идея концентрирования ОТР весьма плодотворна и должна использоваться, однако пока широкого распространения в производственной практике не нашла.

Значительные усилия были затрачены на электрохимическую переработку солянокислых ОТР. В разных странах разработано и опробовано несколько способов электролитического осаждения железа из отработанного травильного раствора. Так, в Германии осаждение железа проводится на металлическую ленту, которая охватывает два вертикально установленных барабана. Обе ветви ленты помещены в ряд последовательно расположенных небольших ванн с уплотнением в местах прохода ленты через стенки ванны. В процессе медленного движения через ванны на ленте, являющейся катодом, осаждается электролитически чистое железо, которое затем промывается, нейтрализуется и сушится. Затем оно отделяется в виде полосы толщиной 0,05-0,3 мм и сворачивается в рулон. После отжига эти полосы обладают достаточно хорошими механическими свойствами. После отделения железа в травильный раствор добавляют кислоту и его вновь используют для травления. Этот процесс пока не получил распространения из-за громоздкости установки при большой производительности и высокой стоимости передела. Так, расход электроэнергии составляет около 6500 кВт/час на 1 т получаемой полосы.

В нашей стране в различных организациях были проведены исследовательские и опытно-промышленные работы по электрохимической регенерации ОТР.

Одним из возможных методов регенерации отработанных травильных растворов является электролиз с применением ионообменных мембран, при этом схемы проведения процесса могут быть различными.

Были опробованы некоторые схемы электролиза для регенерации отработанных растворов после травления сталей в соляной кислоте, характеризующихся малым содержанием HCl (1-4%) и высоким содержанием FeCl_2 (18-27%) (рис.1).

Схема 1, наиболее распространенная, предполагает решение задачи регенерации путем концентрирования из отработанных травильных растворов чистой HCl, практически не содержащей железа (рисунок 1).

Разработан способ регенерации солянокислотных растворов, заключающийся в добавлении к отработанному раствору концентрированной серной кислоты. При реакции хлористого железа с концентрированной серной кислотой образуется сернокислое железо и газообразный хлористый водород. Процесс протекает при температуре 114-200°C при максимальной концен-

трации серной кислоты 40-50%. Маточный раствор, оставшийся после выделения сернокислого железа, и раствор полученного хлористого водорода в воде могут быть возвращены на травление. Необходимость использования серной кислоты и наличие труднореализуемых отходов сернокислого железа в настоящее время делает этот процесс неперспективным.

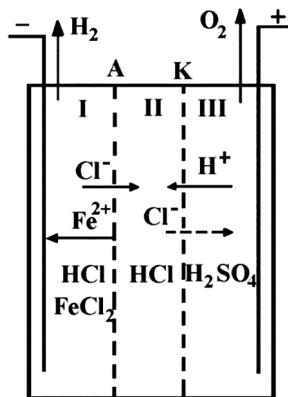
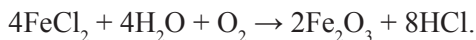


Рисунок 1 — Процесс электро-ионитной регенерации отработанных солянокислых железосодержащих травильных растворов: I, II, III — камеры электролитической ячейки; К — катионитовая мембрана, А — анионитовая мембрана; сплошные стрелки — основной перенос противоионов через мембраны; штриховая стрелка — электроперенос ионов вследствие недостаточной селективности мембраны

Термический способ регенерации ОТР — безусловно, основной, широко применяемый в различных вариантах в значительном количестве стран. Он основан на распылении, испарении и последующем термическом разложении раствора в реакторе под действием горячих газообразных продуктов, образующихся при сгорании горючего газа или жидкого топлива. При температуре $\sim 107^\circ\text{C}$ из травильного раствора испаряется вода и образуются кристаллы хлористого железа в соединении с молекулами воды в виде $\text{FeCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При температуре в реакторе 265°C и выше от молекулы хлористого железа отщепляется и испаряется кристаллизационная вода. Чем выше температура, тем быстрее протекает реакция расщепления. Одновременно при этих температурах и достаточном количестве водяного пара и кислорода идет реакция термического разложения хлористого железа:



Выделяющийся оксид Fe_2O_3 находится в виде мелкой пыли (аэрозолей), осаждение которой связано с трудностями. Поэтому для ведения процесса регенерации с минимальным выделением хлора, пылевидных оксидов и т. д. требуется тщательное регулирование подачи воздуха и воды, а также введение необходимого количества тепла для нагрева реактора, испарения раствора и ведения реакции, протекающей с поглощением тепла.

Этот способ регенерации получил в настоящее время наибольшее распространение в связи с относительной простотой процесса, высокой степенью регенерации соляной кислоты, составляющей 96-98%. Извлечение железа из травильных растворов достигает 92-93%, остальное количество возвращается в травильные ванны. Необходимость сброса кислотосодержащих вод связана только с утечками в неплотностях насосов и трубопроводов и с промывкой оборудования. Поступающий в атмосферу газ или оксид

железа содержат лишь незначительное количество хлора, не превышающее санитарных норм.

Разработано три основных конструкции установок регенерации по описанной технологии. Наиболее интересными, видимо, являются установки регенерации с большим реактором системы Ruthner – Nordac – Aman, конструкция которых предложена английской фирмой Nordac – Aman в 1958 г. и усовершенствована фирмой Ruthner в 1964 г., работающие по схеме, показанной на рис.2.

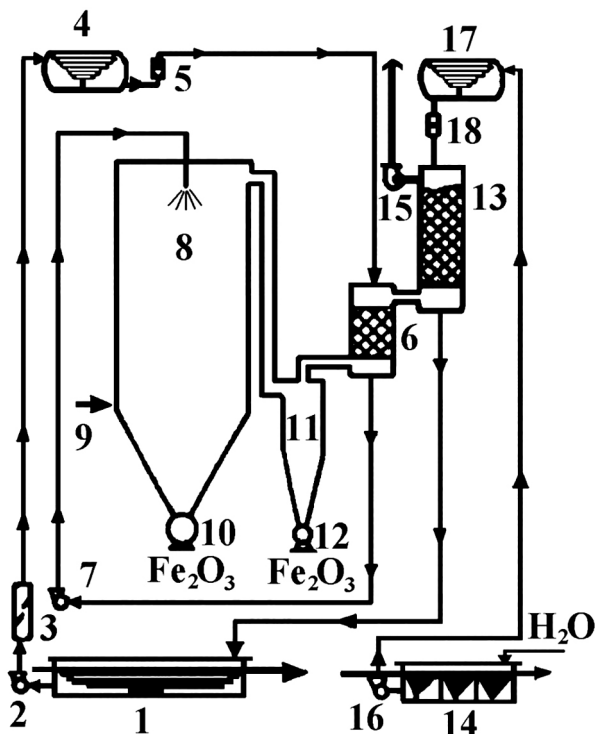


Рисунок 2 – Установка регенерации солянокислых растворов с большим реактором конструкции фирмы Ruthner - Nordac – Aman (пояснения в тексте)

Отработанный травильный раствор из ванны 1 подается насосом 2 в фильтр 3 для очистки от механических примесей и затем в верхний бак-хранилище 4. Из бака раствор в количестве, регулируемом расходомером-вентилем 5, перетекает в теплообменник 6. Отсюда подогретый раствор подается насосом высокого давления 7 в верхнюю часть реактора 8 и разбрызгивается под давлением 6-10 кг/см² через сопла в реактор. Сопла изготовлены из титана, их число зависит от производительности установки. Из сопел раствор выходит в мелкораспыленном виде. Одновременно в реактор в тангенциальном направлении поступают из горелок 9 газ или распыленный мазут, сгорающие в реакторе с избытком воздуха (соотношение газ – воздух 1:11). Распыленный раствор испаряется в горячем газе (продукты горения),

нагретом до 1000°C . Пары воды и хлористого водорода смешиваются с продуктами сгорания, а частички хлористого железа в присутствии кислорода воздуха и паров воды превращаются в оксид железа.

Температура в реакторе поддерживается $\sim 480^{\circ}\text{C}$. Реакция идет относительно медленно, поэтому для обеспечения необходимой производительности требуется устанавливать реакторы больших размеров или несколько реакторов. Поскольку температура в реакторе ниже границы области существования вюстита (576°C), реактор может быть изготовлен из нелегированной и не защищенной покрытием стали, устойчивой против действия газообразного хлористого водорода и кислорода даже в присутствии водяного пара в интервале $107\text{--}576^{\circ}\text{C}$. Только в местах установки горелок и сопел для впрыскивания раствора применяют керамическое покрытие.

Почти 90% оксидов железа, образующихся при реакции, оседает в нижней конической части реактора и удаляется через затвор 10. Остальные 10% оксидов в виде мелкой пыли удаляются из реактора с газами и попадают в сухой пылеотделитель-циклон 11, где оседают на дно и удаляются через затвор 12. Порошок оксидов занимает большой объем и имеет насыпную массу в горячем виде $0,2\text{--}0,4 \cdot 10^6$ мг/дм³. В дальнейшем этот порошок с помощью шнекового или пневматического транспортера подается в горловины, под которые устанавливаются бумажные или пластмассовые пакеты для транспортировки. Если необходимо получить оксид в виде окатышей, то порошок смешивают с 12–18% воды во вращающемся барабане с бегунами, расположенном рядом с затворами реактора, и выдавливают через отверстие в барабане в виде шариков диаметром 5–20 мм в ящик или другую тару. Насыпная масса окатышей $1,5\text{--}1,8 \cdot 10^6$ мг/дм³.

Очищенные от оксида железа газы из пылеотделителя 11 проходят через теплообменник 6, в котором отдают часть тепла травильному раствору, подлежащему регенерации, и вместе с водяным паром, образующимся при частичном испарении травильного раствора, подаются в нижнюю часть конденсационной колонны 13.

В конденсационной колонне с заполнителем газы поднимаются снизу вверх, а навстречу газам сверху, смачивая заполнитель, стекает вода из промывных ванн 14 травильного агрегата. При этом происходит интенсивное перемешивание и теплообмен. Водяной пар, содержащийся в отходящих газах, конденсируется. Газообразный хлористый водород растворяется в воде и конденсате, а образовавшаяся при этом соляная кислота стекает вниз и возвращается в травильную ванну. Максимальная концентрация кислоты, которая может быть получена при регенерации, составляет $\sim 2 \cdot 10^5$ мг/дм³. Углекислый газ, азот, кислород, а также часть водяных паров и другие продукты сгорания, не конденсируются в колонне 13, а выбрасываются в атмосферу с помощью вентилятора 15, который создает пониженное давление во всей установке. При нормальной работе травильного агрегата в выбрасываемых вентилятором газах практически не содержится хлористого водорода, а количество пыли не превышает нескольких миллиграммов на 1 м³ газов.

На действующих усовершенствованных установках регенерации рассмотренной конструкции выделения пыли практически нет. Однако при недогрузке и перегрузке установки возможно присутствие в выбрасываемых

газах следов хлористого водорода. Для улавливания его у вентилятора устанавливают водяной скруббер. Вода после промывки газов используется в циркуляционной системе установки. Промывные воды из ванн травильного агрегата подаются в конденсационную колонну 13 с помощью насоса 16 через бак-хранилище 17 и дозирующий вентиль 18.

Особо следует отметить, что на Магнитогорском металлургическом комбинате (ММК) успешно функционирует солянокислая травильно-регенерационная установка (ТРУ). Используется технология регенерации соляной кислоты в псевдоожиженном слое. Проанализировано влияние фракционного состава оксида железа на стабильность установки для получения регенерированной кислоты [2]. Конечно, определенный опыт использования ТРУ в отечественной практике имелся (Волгоградский и Харциский метизные заводы и др.). Но подключение ММК к этой проблеме – решающий шаг во всемирном применении солянокислого травления.

Кроме установок «Рутнера» в практике используется еще два вида установок регенерации ОТР: установки с высокотурбулентным реактором фирмы «Отто» (Германия) и установки с реактором кипящего слоя фирмы «Лурги» (Германия). В настоящее время в практике используется множество различных модификаций основных установок как зарубежного, так и отечественного производства, что совершенно естественно в связи с повсеместным переходом на солянокислотное травление.

Особо отметим, что кроме всех перечисленных преимуществ термического способа мы выделяем полное использование в цикле регенерации всех промывных вод травильного производства.

1.2 Регенерация сернокислых отработанных травильных растворов

При сернокислотом травлении, пока еще широко применяемом в практике, образуются высококонцентрированные ОТР и два вида слабо концентрированных промывных вод (ПВ): обычные ПВ, где концентрации Fe^{2+} и H_2SO_4 не превышает, как правило, 1000 мг/дм^3 ; промежуточные ПВ (при использовании ванн-ловушек, каскадной промывки и др.), где эти концентрации могут достигать величины $10\text{--}15 \cdot 10^3 \text{ мг/дм}^3$.

Первоначально всегда решается проблема обработки ОТР, поскольку в них содержится основное количество загрязнителей (остатки кислот, вторичные соли, ингибиторы, взвешенные вещества и др.) и их объем значительно меньше объема ПВ. Обработка ПВ обычно производится на специальных, так называемых нейтрализационных установках.

Наиболее простой способ «избавления» от ОТР – это их эвакуация на другие промышленные предприятия как добавку к исходному сырью, элемент реагентной обработки других стоков (например, обезвреживание хромосодержащих стоков с помощью железосодержащих ОТР) и др.

Безусловно, основными методами в настоящее время являются регенерационные. Травитель выделяется и используется «повторно», вторичные соли, оксиды и др., а также освобождаемая кондиционированная вода воз-

вращается в оборот. В травильно-регенерационном цикле не должно быть каких-либо загрязнителей, поступающих в окружающую среду. Именно этот принцип лежит в основе всех замкнутых циклов.

Все ОТР содержат в своем составе H_2SO_4 , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и другие примеси в зависимости от вида обрабатываемого металла. Концентрация загрязнителей значительно меняется в зависимости от того, периодический или непрерывный процесс травления. При периодическом выработка кислоты происходит до 3-5%, за счет чего содержание Fe^{2+} достигает $13 \cdot 10^4$ и более мг/дм^3 . При непрерывном травлении содержание остаточной кислоты лежит в пределах 9-11%, а содержание Fe^{2+} - до 10^5 мг/дм^3 . Расход ОТР при периодическом травлении колеблется в достаточно широких пределах, от 0,1 до 30 $\text{м}^3/\text{сут.}$, и сброс раствора может иметь самую различную периодичность. Наоборот, в современных аппаратах сброс раствора постоянный и лежит в пределах 1, 5-7, 5 $\text{м}^3/\text{ч.}$ Конечно, настроить переработку ОТР в данном случае много проще и экономичнее.

Для ОТР, получаемых в небольших количествах (менее 1 $\text{м}^3/\text{сут.}$), часто применяется их равномерная добавка к ПВ с последующей обработкой смеси на нейтрализационных установках. В принципе, смешение ОТР и ПВ – совершенно недопустимая процедура (и более того, недопустимо смешение любых концентрированных стоков с мало концентрированными), поскольку малейшее нарушение процесса обработки смеси приводит к «проскоку» загрязнений в очищенную воду. Такой метод используют тогда, когда переработку малых количеств концентрата организовывать экономически нецелесообразно. Однако в этом случае ОТР нужно накапливать и вывозить на какие-либо большие (корпоративные) установки других предприятий для переработки.

Иногда прибегают к нейтрализации ОТР известковым тестом или молотой известью, когда невозможны другие методы обработки. Существуют два метода «дешевой» нейтрализации травильных стоков. Один заключается в смешении кислых и щелочных производственных стоков в специальном пруду. Такой метод был реализован в Запорожье, где кислые стоки металлургического предприятия смешивались со щелочными стоками титаномagneзиевого комбината. Следует отметить, что получаемая в результате этого вода была весьма низкого качества.

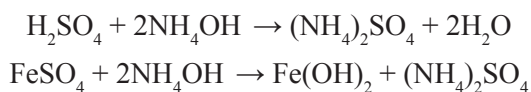
Более сложный путь, из-за необходимости согласовывать свои действия с природоохранными службами, – размещение ОТР (иногда вместе с ПВ) путем закачки в глубокие отработанные горизонты. Так, этот метод достаточно широко использовался в США [3,4], где травильные стоки помещали (закачивали) в отработанные солевые шахты на глубину около 1,5 км. Примерно тот же метод используют в Польше и ряде других стран. Правда, в последние годы были опубликованы сообщения о вредном воздействии этих стоков на различные виды водных ресурсов [5]. В целом такой способ с точки зрения длительной перспективы не прогнозируем, и хорошо, что наши санитарно-гигиенические службы не разрешают его использовать.

Некоторые островные страны (Англия, Япония и др.) эвакуировали травильные стоки (и не только) в Мировой океан, равномерно сбрасывая их с движущегося судна. Едва ли такой способ «избавления» от сильно загрязненных стоков можно оправдать.

Значительное распространение получил способ нейтрализации ОТР. Подробнее мы рассмотрим его ниже, здесь же уточним, что после нейтрализации полученные продукты в обязательном порядке должны утилизироваться.

Другой метод нейтрализации кислых стоков осуществлялся за счет их смешения с отходами (шлаки, пыли строительных материалов, отходы ацетиленового производства и др.), содержащими значительные количества оксидов щелочноземельных (реже щелочных) металлов. Так, электропечные и феррохромовые шлаки содержат в своем составе около 50% CaO. Иногда ОТР равномерно диспергируются на поверхность шламовых полей с помощью спецавтотранспорта (типа поливочных машин), иногда перемешиваются в установках типа бетономешалок со щелочными отходами.

В практике применялся так называемый аммиачный метод нейтрализации травильных стоков (обычно смеси ОТР и ПВ). Реакция нейтрализации проходила следующим образом:



Далее в полученной суспензии гидроксид закисного железа кислородом воздуха окисляли до гидроксида окисного железа, который выделяли путем отстаивания с дальнейшим обезвоживанием. Обезвоженный осадок высушивали и прокаливали с получением оксида железа. Раствор серноокислого аммония упаривали и использовали в качестве удобрения. К сожалению, широкого промышленного применения в нашей практике этот метод не нашел.

Разработан электрохимический метод переработки ОТР с получением электролитически чистого железа и раствора серной кислоты, но его технико-экономические показатели оказались неудовлетворительными и в промышленности он не используется. Известен также способ регенерации двойным электролизом травильных серноокислых растворов с образованием ртутной амальгамы, однако он не нашел распространения из-за низкой экономической эффективности.

Основным методом переработки ОТР в настоящее время является выделение из них кристаллических сульфатов железа на так называемых купоросных установках. Существует два метода кристаллизации: а) с получением моногидрата (одноводного) железного купороса, что используется в некоторых странах (Англия, Германия); б) с получением семиводного купороса (гептагидрата), что применяется в нашей практике уже более 60 лет.

Особое место занимает очистка травильных стоков от обработки поверхности легированных сталей. Кроме смеси кислот, в ОТР накапливаются ионы тяжелых и цветных металлов (ИТМ/ЦМ). Это чрезвычайно затрудняет утилизационную обработку ОТР, поэтому в практике до настоящего времени используют весьма простую схему: стоки усредняют, нейтрализуют известью (известковым молоком чаще всего) и эвакуируют в накопитель. О вреде такой «обработки» вряд ли стоит говорить. Правда, разработаны технологии ступенчатой очистки подобных стоков, заключающиеся в последовательном извлечении ИТМ в виде гидроксидов при разных pH. При pH

около 4 при подщелачивании аммиаком выпадают гидроксиды Fe^{3+} (полуторные). Их отфильтровывают, а в стоке добавлением щелочи поднимают рН с последовательным выделением $\text{Cr}(\text{OH})_3$, затем $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и т.д.

Иногда ИТМ лучше выделять в виде основных солей, карбонатов или сульфидов. Именно так происходит при использовании биохимического метода обработки сложных травильных стоков. Использование чистых культур сульфатредуцирующих штаммов бактерий приводит к восстановлению сульфатов с получением сероводорода, который реагирует с ИТМ с образованием компактного безводного осадка сульфидов. Метод в 2008 году успешно внедрен на Синарском трубном заводе (Свердловская область, г. Каменск-Уральский).

1.3 Обработка промывных вод травильных отделений

Чтобы сделать сернокислотный травильно-регенерационный комплекс безотходным, необходимо решить ряд сложных проблем: обработку, кондиционирование и повторное использование ПВ, а также утилизацию образующихся при этом осадков. Напомним, что обработка ПВ осуществляется на нейтрализационных установках [6].

Блок – модульные нейтрализационные установки на промышленных предприятиях рационально использовать прежде всего для обработки сложных агрессивных стоков, содержащих ионы ТМ и ЦМ, характерных для большинства отработанных концентрированных технологических растворов. На рисунке 3 приведена обобщённая технологическая схема обработки агрессивных стоков различного состава (травильных, гальванических и др.). Отметим, что по рассматриваемой проблеме в отечественной литературе опубликовано достаточно много разнообразного материала.

Схема включает следующие узлы: узел усреднения – накопления стока с использованием интенсивного перемешивания воздухом (1); узел реагентной (химической, физико-химической, физической, биотехнологической) обработки стока с разрушением токсичных и выделением в виде взвеси вредных (агрессивных) примесей (2); узел хлопьеобразования (флокуляции) для интенсификации процесса удаления взвеси из стока (3); узел осветления (отстаивания) обработанного стока в скоростных (многоярусных) отстойниках (4); узел доочистки осветленной воды на зернистых фильтрах с использованием местных фильтрующих материалов — отходов производства типа шлаков (5). При необходимости получения чистой воды (конденсата) доочищенную воду направляют в выпарную установку (6), получающийся концентрат — на утилизацию, образующийся при отстаивании осадок — в узел кондиционирования (7), где его при необходимости дополнительно обрабатывают реагентами или нагревом. Подготовленный кондиционированный осадок поступает в узел механического обезвоживания (8) на вакуум-фильтрах, фильтр-прессах или центробежных аппаратах. Обезвоженный осадок подают в узел термической обработки (9) — с утилизацией, гранулятор, сборник (10), где его, при необходимости, расфасовывают и отправляют на утилизацию.

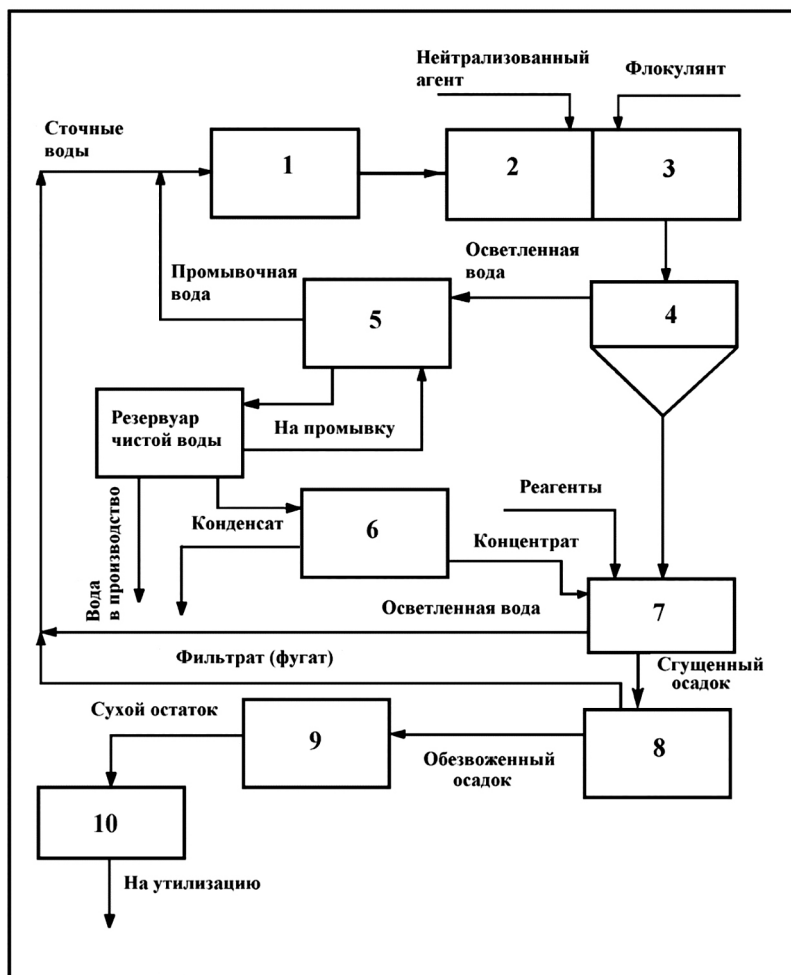


Рисунок 3 – Схема модуля обезвреживания агрессивных стоков (пояснения в тексте)

Такие схемы внедрены, в частности, на Верх-Исетском металлургическом, Кыштымском медэлектролитном заводах и еще на многих предприятиях в России и за рубежом [7-9].



Глава 2 ОБРАЗОВАНИЕ, ОБРАБОТКА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ СТОКОВ

Нанесение гальванических покрытий приобрело огромные масштабы в промышленности и все более расширяется. Сам процесс можно условно разбить на три группы:

- А) подготовка поверхности металла для нанесения гальванического покрытия (шлифование, обезжиривание, травление);
- Б) основной процесс – нанесение соответствующего металлического покрытия;
- В) отделочные операции, которые используют для облагораживания и защиты гальванических покрытий, наиболее часто для этой цели применяют пассивирование, окраску, полирование и лакирование.

Сточные воды от процессов нанесения гальванических покрытий относятся к категории наиболее опасных отходов промышленных производств. Они характеризуются сложным химическим составом, поскольку содержат разнообразные соединения тяжелых цветных и благородных металлов, кислоты, щелочи, органические вещества и являются высокотоксичными для окружающей среды.

Сточные воды, образующиеся в гальванических отделениях промышленных предприятий, подразделяются на отработанные концентрированные растворы (ОКР) и промывочные слабokonцентрированные растворы (промывные воды – ПВ).

Очистка сточных вод гальванических производств – удаление из сточных вод свободных минеральных кислот и щелочей, цианистых соединений, хромат-ионов, ИТМ (кадмия, меди, никеля, свинца, цинка и др.), органических веществ.

Для нужд процессов очистки сточных вод гальвано-технологические операции чаще всего классифицируют, исходя из химического состава электролитов, служащих источниками образования сточных вод.

При различных операциях образуются следующие виды сточных вод:

- операции, при которых образуются растворы или промывные воды, содержащие цианистые соединения: к ним относятся основные процессы электрохимического выделения металла из их цианистых электролитов, а также операции промывки после этих растворов. Электролиты для процессов цианистого меднения, кадмирования, цинкования и других приготавливают из водных растворов простых и комплексных солей цианистоводородной кислоты – NaCN , KCN , $\text{Cu}(\text{CN})_2$, $\text{Cd}(\text{CN})_2$, AgCN , $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$, $\text{NaCu}(\text{CN})_2$, солей TM ZnSO_4 , AgCl , HgCl_2 и др., а также NaOH , Na_2CO_3 , K_2CO_3 ;

- операции, при которых растворы или промывные воды содержат хромистые соединения: к ним относятся процессы хромирования, хромирования, пассивации и операции промывки после этих растворов. В состав электролитов хромирования, кроме хромового ангидрида в качестве катализаторов процесса, вводятся сульфатсодержащие вещества (серная кислота, сульфаты стронция, цинка и др.). Дополнительно к ним часто вводят фторсодержащие компоненты: K_2SiF_6 , Na_2SiF_6 , KF и др. Иногда применяются также едкий натр или кальцинированная сода, соли алюминия и магния, гетерополиокислоты на основе кремния, вольфрама, молибдена, фосфора;

- операции с использованием кислотных и щелочных электролитов, что определяется видом наносимого покрытия – цинкование, никелирование, меднение, кадмирование, оловянирование и др. Кроме основных металлов добавляют различные соли, кислоты, щелочи, блескообразующие материалы и другие добавки;

- операции, при которых растворы и промывные воды не содержат упомянутых соединений: к ним относятся некоторые вспомогательные (обезжиривание, травление), а также отделочные работы.

Сточные воды каждой из групп должны отводиться отдельно. Для очистки сточных вод гальванических производств применяют реагентные, электрохимические, ионообменные и некоторые другие физико-химические способы, чаще всего комбинированные, осуществляемые на установках непрерывного и периодического действия. Они основаны на химическом окислении, восстановлении и осаждении растворенных веществ, а также на нейтрализации свободных минеральных кислот и щелочей.

2.1 Промывка изделий

В процессе подготовки и обработки изделие многократно промывается водой для освобождения его поверхности от растворов реагентов и предотвращения занесения нежелательных веществ в последующие растворы.

Промывка изделия после каждой электролитной ванны способствует сохранению химического состава и чистоты раствора, применяемого в после-

дующих по ходу обработки ваннах. От качества промывки зависят и экономические факторы, обусловленные потерей ценных веществ и связанные с очисткой сточных вод [10-12].

Промывка проводится в непроточных и проточных ваннах (простая и каскадная), душированием и орошением. Способ промывки во многом определяет количество образующихся сточных вод и концентрацию загрязняющих компонентов в них.

Концентрация загрязняющих веществ в ПВ колеблется в значительных пределах и зависит как от концентрации этих веществ в электролитах, так и от схемы промывки изделий. Например, концентрация шестивалентного хрома в промывных водах колеблется в пределах 30-120 мг/дм³ (рН 2-6), а концентрация цианидов 5-100 мг/дм³ (рН 7-9,5). Состав и концентрация загрязнений кислотнo-щелочных ПВ во многом зависит от того, после каких операций поступают в данный поток сточные воды.

2.2 Отработанные концентрированные технологические растворы

Отработанные концентрированные технологические растворы (ОКТР) образуются периодически при замене отработанных технологических растворов на свежие из-за снижения качества изделий после определенного времени работы с раствором или аварийных ситуаций. Считается, что концентрированные растворы (электролиты) можно периодически корректировать (очищать, добавлять израсходованные реагенты и воду) и использовать очень долго (много лет). Практически этот период ограничивается одним-двумя годами, поскольку критерием служит качество получаемого гальванического покрытия. При его ухудшении электролиты заменяют.

По объему следует выделить три ОКТР: травильные растворы, растворы обезжиривания и хромовые растворы [11-12]. Переработка травильных растворов описана выше; обезжиривающие растворы будут рассмотрены в других источниках; хромовые стоки (пожалуй, наиболее проблемные в гальванике) обрабатывают различными способами, о чем речь пойдет ниже. Так, Д.Ю. Тураев описал метод полного обезвреживания стандартного электролита хромирования путем добавки осадителя примесей АМ258. После добавки раствор выдерживается несколько часов, после чего фильтруется и используется повторно [13].

Приведем еще несколько примеров обработки ОКТР. Любопытно мнение С.С. Кругликова по этим вопросам [14].

Если существующие очистные сооружения недостаточно эффективны и необходима их дорогостоящая реконструкция, то оснащение цеха погружными электрохимическими модулями (ПЭМами) во многих случаях позволит сэкономить миллионы рублей. Например, на Московском заводе электроизмерительных приборов гальванокоагулятор не обеспечивал ПДК по шестивалентному хрому, хотя в него поступали стоки только из промывных ванн, а отработанные хроматные растворы периодически вывозили с территории предприятия. После оснащения цеха четырьмя ПЭМами (2 – непосредственно в ванны с хроматными растворами, 2 – в последующие ванны улавливания), был прекращен

периодический сброс хроматных растворов, так как установленные в рабочих ваннах ПЭМы осуществляют непрерывную регенерацию растворов – удаление ионов стравленных металлов и окисление ионов трехвалентного хрома в хромат. В результате установки ПЭМов в ванны улавливания гальванокоагулятор смог обеспечить выполнение требований по ПДК. Попутно снизились затраты на химикаты, используемые для приготовления и корректировки растворов.

Использование ванн улавливания с установленными в них ПЭМами может снизить в десятки раз вынос ионов любых металлов в ванны проточной промывки, и из них – в сточные воды цеха. Последующее смешение стоков из разных промывных ванн обеспечит за счет взаимного разбавления снижение концентрации токсичных веществ, этого при небольшой производственной программе будет достаточно для достижения норм ПДК. При больших объемах производства оснащение ПЭМами может многократно снизить нагрузку на очистные сооружения и, таким образом, устранил необходимость их реконструкции.

Стоимость одного ПЭМа в комплекте с мембраной и техдокументацией – 20000 руб., источника питания на 0,5 кВт – 17000 руб.

Возможные пути использования отработанных электролитов: (1) регенерация, (2) выделение из них ценных компонентов (таких как соединения ЦМ, либо чистых металлов), (3) обезвреживание электролитов с целью исключения негативного воздействия на окружающую среду.

Регенерация электролитов для нанесения гальванопокрытий осуществляется в основном непрерывной или периодической фильтрацией, селективной очисткой от примесей посторонних металлов, сорбционным удалением продуктов распада органических веществ или путем их окисления.

Для электролитов цинкования:

- ионы тяжелых металлов (ИТМ) удаляются длительной переработкой электролитов током или цементацией. Для удаления примесей Cr^{6+} вводятся восстановители. Fe^{2+} удаляется вводом перекиси водорода. Также переводятся вредные примеси Sn^{2+} в Sn^{4+} . Для снижения жесткости вводится реактив Трилон Б. ИТМ из цианистых электролитов цинкования удаляются при помощи сульфида натрия.
- органические примеси окисляются перекисью водорода или фильтрованием через механический фильтр с активированным углем.
- избыток карбонатов удаляется добавлением цианида, оксида бария или кальция. В больших ваннах применяют метод вымораживания.

Для сернокислых электролитов меднения:

- накапливающаяся закисная медь удаляется путем обработки раствора в ваннах с нерастворимыми анодами.
- органические примеси окисляются перекисью водорода или удаляются активированным углем.
- избыток ионов Cl^- удаляется вместе с закисью меди в виде нерастворимого CuCl_2 .

Для сульфатных электролитов никелирования :

- для очистки от As, Co, Cd, Cu, Fe, Pb, Zn используют триалкилбензиламмонийхлорид в полиалкилбензоле.
- органические примеси удаляются так же, как в электролитах цинкования и меднения.

- коллоидные частицы удаляются при помощи водорастворимых полимеров.

Для электролитов лужения:

- ионы Sn^{4+} восстанавливаются добавлением металлического олова; ионы

Cl^- – удаляются при помощи сернокислого серебра; ионы Cu^{2+} – сульфосилатом формальдегида натрия или проработкой током.

- избыток органических веществ удаляется фильтрованием через активированный уголь; избыток ионов щелочных металлов – путем электродиализной обработки.
- органические примеси из электролита серебрения удаляются обработкой перекисью водорода и фильтрацией через активированный уголь.
- избыток карбонатов удаляется путем вымораживания.

В.А. Колесниковым с сотрудниками [15, 16] разработан комплекс технологий локальной очистки ПВ и утилизации ценных компонентов из концентрированных растворов, включающий в себя:

- извлечение ионов металлов из концентрированных растворов с помощью электролиза до остаточной концентрации $0,5 \cdot 10^3$ мг/дм³;
- извлечение ионов металлов и органических загрязняющих веществ в безреагентном электрохимическом модуле (БЭМ) до остаточной концентрации $0,5$ мг/дм³ при исходной концентрации соединений металлов не более $2 \cdot 10^5$ мг/дм³ (модуль 1);
- извлечение ионов металлов и органических загрязняющих веществ в модуле глубокой доочистки (МГД) до остаточной концентрации $0,01$ мг/дм³ при исходной концентрации соединений металлов не более 10 мг/дм³ (модуль 2);
- обессоливание раствора в модуле электродиализного обессоливания (МЭО) до остаточной концентрации фоновых солей $0,01$ мг/дм³ (модуль 3).

Работа модуля 1 основана на электрохимической коррекции pH и электрофлотационном извлечении гидроксидов металлов и органических загрязняющих веществ. При реагентной обработке сточных вод происходит последовательное расходование щелочи и кислоты, что приводит к увеличению содержания солей в обрабатываемом растворе. Альтернативным вариантом является использование электрокорректора pH. В соответствии со схемой обработки в БЭМ (рисунок 4) промывная вода поступает в катодную камеру электрокорректора pH, где происходит подщелачивание раствора, сопровождающееся образованием частиц гидроксида металла и выделением пузырьков водорода. Уже в данной камере происходит флотационное извлечение загрязняющих веществ. Флотационный процесс основан на взаимодействии частиц загрязняющих веществ и пузырьков с образованием флотокомплексов. В данном случае, преимущественное образование частиц гидроксида металла происходит непосредственно на поверхности пузырьков, что приводит к совмещению механизмов напорной и сатурационной флотации.

Дополнительные преимущества электрофлотации по сравнению с другими флотационными методами связаны с малым размером электролитических пузырьков (5- 30 мкм) и наличием у них электростатического по-

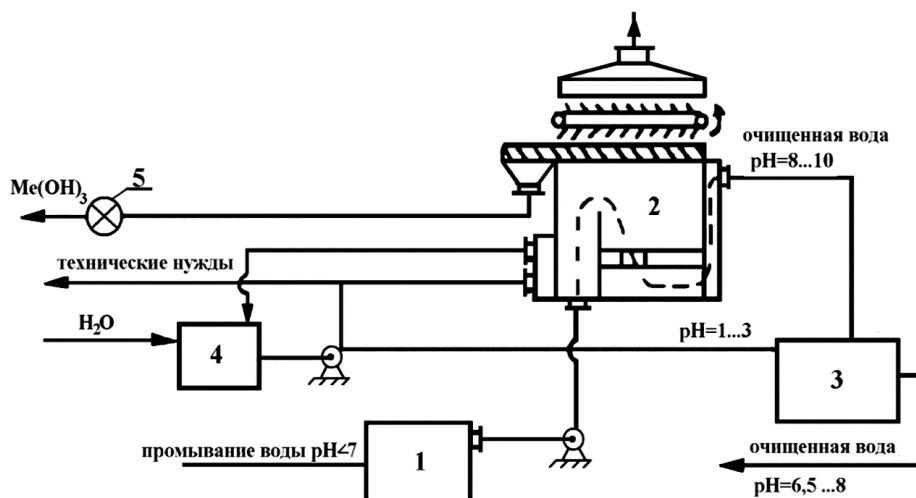


Рисунок 4 – Схема безреагентного электрохимического модуля. 1 – усреднитель промывной воды, 2 – электрофлотатор с электрокорректором pH; 3 – реактор нейтрализации очищенного раствора; 4 – кислотный сборник; 5 – вакуум-фильтр

верхностного заряда, что приводит к увеличению эффективности захвата частицы пузырьком и счетного расхода пузырьков при постоянном объемном расходе.

Электрокорректор pH выполняет 4 различных функции: нейтрализацию обрабатываемого раствора; подкисление анолита; миграцию анионов через анионообменную мембрану; обеспечение необходимого газосодержания раствора. Каждой из данных функций соответствует свое оптимальное значение токовой нагрузки. Наиболее важной функцией является нейтрализация обрабатываемого раствора до pH, которому соответствует минимальная растворимость гидроксида. Поэтому газосодержание раствора не соответствует оптимальному, что приводит к недостаточно эффективной очистке раствора в катодной камере электрокорректора pH, составляющей около 90%.

Дальнейшая доочистка раствора производится в электрофлотационной камере, оборудованной дополнительными электродами. При противоточном движении жидкости и пузырьков, реализуемом в данной камере, раствор фильтруется через плотный фильтр пузырьков, при этом в случае использования высокодисперсных, электролитических пузырьков размер полостей фильтра сопоставим с размером частиц. Следует отметить, что при совместной флотации пузырьками водорода и кислорода, скорость

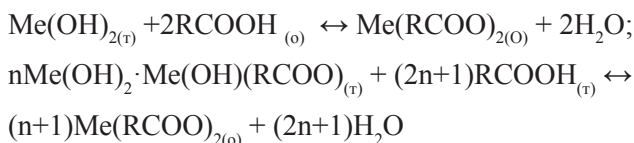
флотации увеличивается не в 1, 5 раза (пропорционально расходу газа), а значительно больше.

В анодной камере электрокорректора pH образуется кислотный раствор, расходуемый на подкисление очищенной воды до pH 6, 5-8, 0 и другие технологические нужды. Использование катионообменной мембраны предотвращает проскок катионов из сточной воды в анодную камеру и загрязнение кислотного раствора.

Пенный продукт удаляется специальным устройством, после чего направляется на вакуум-фильтр. В случае использования локальной схемы обработки флотоконцентрат представляет собой индивидуальный гидроксид металла, незначительно загрязненный органическими примесями, присутствующими в электролите, и может быть использован для приготовления и корректировки электролита или переработан самостоятельно в металлический осадок.

Схема предусматривает перевод этих соединений в средние мыла $(RCOO)_2Me$, хорошо растворимые в смеси толуол-нефрас (1:1).

Процесс получения мыл протекает в соответствии по уравнениям:



Осадки гидроксидов и пенный продукт необходимо предварительно сушить. Если используют влажные осадки, то воду не удастся отделить от органического слоя (образуется устойчивая водно-масляная эмульсия). Полученный органический 10-15%-ный раствор средних мыл цветных металлов используют как товарный продукт, например, в композициях для покрытий по дереву и металлам. Присутствие соединений Cu и Zn придает покрытиям антисептические свойства.

Принципиальная схема очистки сточных вод приведена на рисунке 5, и представляет собой три взаимосвязанных блока — осаждения цветных металлов, доочистки фильтратов напорной флотацией, получения раствора металлических мыл ЦМ [15]. Перед осаждением ионы $Cr(VI)$ должны быть восстановлены, например, гидросульфитом аммония.

Эту схему в полном объеме целесообразно применять при исходной концентрации ЦМ в стоках от десятых долей грамма до десятков грамм в литре (например, для обработки растворов травления, отработанных растворов гальваники). При наличии ЦМ в количестве десятков миллиграмм в литре достаточно реализации части схемы (флотации и получения металлических мыл) [16].

Предложенная схема очистки сточных вод от ЦМ, включающая осаждение основных количеств металлов щелочью, доочистку фильтратов напорной флотацией с карбоксильным собирателем ЭКМО, перевод полученных осадков в средние мыла карбоновых кислот $Me(RCOO)_3$ в смеси органических растворителей, используемые как лакокрасочный компо-

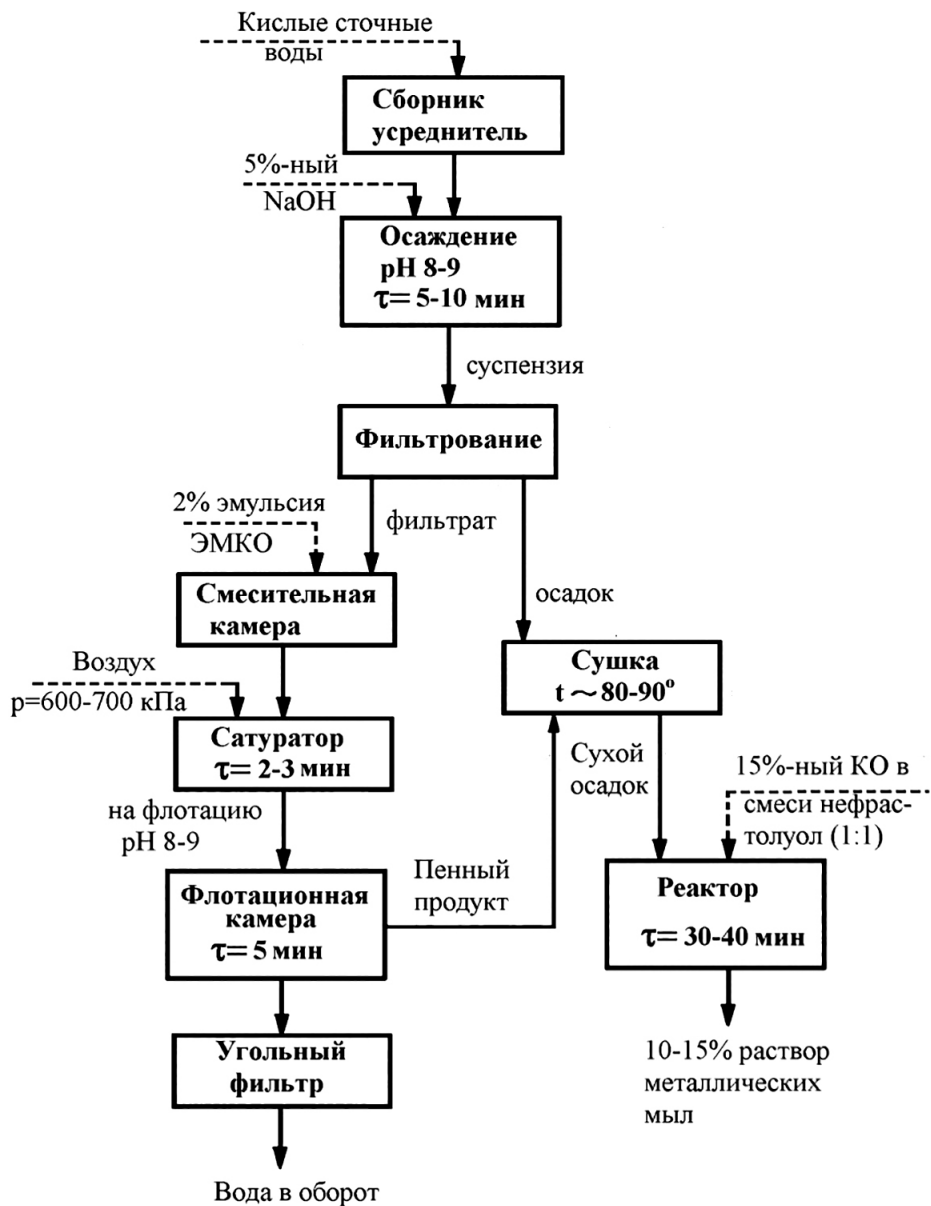


Рисунок 5 – Принципиальная технологическая схема очистки промышленных стоков от цветных металлов с утилизацией осадков

нент, а также в композициях для защитных покрытий по дереву и металлам, может быть самоокупаемой.

На примере меди рассмотрено электрофлотационное извлечение гидроксидов металлов. С целью интенсификации процесса, сокращения времени обработки и повышения степени извлечения труднорастворимых соединений металлов исследовано влияние большой группы органических флокулянтов. Выбор флокулянтов не кажется нам оптимальным, так как в решении данного вопроса имеются определенные резервы. В частности, Радушев А.В. с соавторами приводят результаты электрофлотационного выделения труднорастворимых соединений никеля из гальваносток [17]. Добавление органических флокулянтов в различные системы позволяет существенно повысить эффективность процесса электрофлотации вследствие образования макромолекул размером 70-100 мкм, а также за счет существенного снижения содержания частиц мелкодисперсной фазы размером до 10 мкм; эффект влияния заряда и природы частиц в большинстве случаев нивелируется.

Установлено, что электрофлотационный процесс протекает не эффективно в случае небольших по размеру частиц (менее 30 мкм), имеющих высокий отрицательный заряд поверхности ($\zeta < -30\text{мВ}$).

Несколько подробнее остановимся на проблеме использования флокулянтов в процессе обработки производственных стоков [18-19]. Водорастворимые высокомолекулярные вещества (ВМ), способствующие процессам обработки водных систем и образующихся при этом осадков, делятся на катионные, анионные и неионные. Небольшая часть флокулянтов имеет природное происхождение (крахмал и его производные, альгинат натрия, производные целлюлозы и др.), также используют неорганический полимер – активную кремниевую кислоту. Но основные флокулянты, которые в настоящее время выпускаются – это более 400 наименований ВМ. Наибольшее количество флокулянтов производится в Германии (Праестол и др.), США (Налко и др.), Франции (Флокатор и др.) и других странах. Активно включились в эту работу Китай и Южная Корея. В отечественной практике следует назвать полиакриламид (ПАА) и его производные, использование которых началось с 1959 г. (Свердловск, Верх-Исетский металлургический завод). Пожалуй, лидером в производстве флокулянтов в России являются ОАО «Сорбент» (г. Пермь) и ПО «Каустик» (г. Стерлитамак). Кроме ПАА, наиболее часто в отечественной практике используется катионный флокулянт ВПК-402. Флокулянты, выпускаемые различными фирмами и странами, условно можно разделить на несколько групп:

1. Флокулянты полностью отечественного производства;
Флокулянты, выпускаемые на совместных предприятиях
Флокулянты импортного производства

Некоторые виды наиболее часто используемых в промышленной практике флокулянтов приведены в таблице 1.

Широкое использование флокулянтов привело, естественно, к необходимости контролировать их остаточное содержание в водоемах. ПДК некоторых органических флокулянтов в воде рыбохозяйственных водоемов приведено в таблице 2.

Таблица 1 – Торговые марки синтетических флокулянтов и фирмы-производители [6]

Торговая марка	Фирма-производитель	Страна, город
PRAESTOL	Stockhausen	Германия, Крефельд
Праестол	ООО «Ашленд Евразия»	Россия, г. Пермь
ZETAG	Allied Colloids	Германия, Мюнхен
MAGNAFLOC	Ciba AG	Швейцария, Базель
СЕДИПУР CF, Ferroeryl	BASF	Германия, Людвигсгафен
NALKO	NALKO CHEMICAL	США, Чикаго
KEM-TRON	Kem-Tron Tech. Inc.	США, Миссури
Суперфлок	Cytec Ind. B.V.	США, Нью-Джерси
Феннипол	КЕМИРА	Финляндия, Сиилиярви
FLOQANT, FLOPAM	SNF FLOERGER	Франция, Андреэзье
ASP 25	Эрпак-Дегремон	Франция, Париж
FW 208, FW 408	HOECHST	Германия, Франкфурт
SANFLOC	Sanio chemical ind.	Япония, Токио
ACCOFLOC CFR	Мицуи-Цианамид	Япония, Токио
KURIFIX	KURITA	Япония, Токио
Каустамин 15, ВПК-402, 101	ЗАО «Каустик»	Россия, г. Стерлитамак
Ак 636	ООО «Гель-Сервис»	Россия, г. Саратов
КФ91, КФ99	ООО «КФ-ИПХ»	Россия, г. Волжский
Балтфлок	ООО «СНФ Балтреагент»	Россия, Санкт-Петербург
Биопаг, Фосфопаг	ООО «Эко-Смарт»	Россия, Кемерово
ПАА	ОАО «Бератон»	Россия, Березники
Флокатор	ООО «КФ-ИПХ»	Россия, Волжский
Сибфлок	ООО НПФ «Экологическая химия»	Россия, Новосибирск
Сизол	ООО «Сизол»	Украина, Белая Церковь
OPTIFLOK	ООО KEMIPOL	Польша, Вроцлав
HENGFLOK	Бейцзин Хэнцзю	Китай, Пекин
АКВАПОЛ-ФТ2	НПО «Агротех»	Россия, Екатеринбург

Таблица 2 – Предельно-допустимое содержание некоторых органических флокулянтов в воде рыбохозяйственных водоемов

Наименование флокулянта	Химическая основа	ПДК, мг/дм ³
Флокатор 100-40	Сополимер акриламида и N-триметил-аммонийэтилметакрилатметилсульфата	0,006
Флокатор 200-40	Сополимер акриламида и 1,2 диметил-5винилпиридинийметилсульфат	0,003
Флокатор 109	Поли-N-триметиламмонийэтилметакрилата бензосульфат	0,006
CS-141, ДМР-410	Сополимер акриламида и акрилата натрия	0,2
ГПАА, Валсвел, Гриндрил ФП	Полиакриламид, частично гидролизированный (до 50%) сополимер акрилата натрия и акриламида	0,8
КЕН ПА-С, Валсперс	Полиакрилат натрия	0,0125
ОКФ	Полиметиламинометилакриламида хлорид	0,45
Гипан	Полиакрилометил, гидролизированный сополимер акрилата натрия, акриламида и акрилонитрила	1,0
Полисепт	Полигесаметилenguанидин гидрохлорид	0,01

Флокатон 200	Поли-1,2-диметил-5-винилпиридиний метилсульфат	0,01
АК-617	Полиакриламид катионоактивный	0,08
ПАА	Полиакриламид неионогенного типа	0,01
ВПК-402	Полидиметилдиаламмоний хлорид	0,00001
ВПК-401	Поливинилбензилтриметиламмоний хлорид	0,0001
ПЭИ	Полиэтиленимин	0,001
ПЭПА	Полиэтиленполиамин	0,01

Переходим теперь к более сложной проблеме – обработка и повторное использование гальванических промывных вод (ПВ). Для начала сошлемся на опыт, накопленный в Пермском крае.

Выборочный анализ состояния очистных сооружений ряда предприятий г. Перми и Пермского края показал, что основными загрязняющими металлами, (по мере убывания их количества) являются $\text{Fe(III)} > \text{Cr(III, VI)} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni}$. Лишь на части предприятий имеются очистные сооружения, действующие, в основном, по принципу соосаждения металлов известью (реже – NaOH) с вывозом шлама в отвал. Существующие на отдельных предприятиях электро- и гальванокоагуляторы также не обеспечивают глубокую очистку стоков до ПДК и дают неиспользуемые отходы. Казалось бы, очевидное решение – локальный сбор стоков и их переработка с получением используемых ингредиентов – практически неосуществимо на действующем производстве.

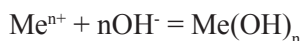
Тем не менее в настоящее время обработка гальванических промывных стоков осуществляется следующими методами: реагентными, биохимическими, сорбционными, обратноосмотическими и различными электрохимическими (электрокоагуляция, электродиализ, электрофлотация, электролиз, гальванокоагуляция), а также комбинацией различных методов.

2.3 Реагентный метод

Реагентный метод является одним из основных методов очистки гальванических сточных вод. В его основе лежат химические реакции, которые переводят вредные загрязнители из раствора в нерастворимый осадок с последующим извлечением осадка из стока.

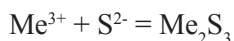
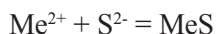
Для проведения химических реакций необходимы определенные условия. На предварительной стадии нужно провести коррекцию pH среды. Затем проводятся химические реакции, которые переводят металлы в нерастворимую форму.

В качестве реагентов используют гидроксиды кальция и натрия, сульфиды натрия, феррохромовый шлак, сульфат железа(II), пирит и др. Наиболее широко для осаждения металлов используется гидроксид кальция, который осаждает ионы металла в виде гидроксидов:



Наиболее эффективным для извлечения ЦМ является сульфид натрия, т. к. растворимость сульфидов ТМ значительно ниже растворимости других труднорастворимых соединений – гидроксидов и карбонатов.

Процесс извлечения металлов сульфидом натрия выглядит так:



Однако, сульфиды тяжелых металлов образуют устойчивые коллоидные системы, и поэтому для ускорения процесса их осаждения вводят коагулянты и флокулянты. Так как коллоидные частицы сульфидов имеют отрицательный заряд, то в качестве коагулянтов используют электролиты с многозарядными катионами – обычно сульфаты алюминия или трехвалентного железа, а также их смеси. Соли железа имеют ряд преимуществ перед солями алюминия:

- а) лучшее действие при низких температурах;
- б) более широкая область оптимальных значений pH среды;
- в) большая прочность и гидравлическая крупность хлопьев;
- г) возможность использовать воду с более широким диапазоном солевого состава.

При использовании смесей $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и FeCl_3 в соотношениях от 1:1 до 1:2 достигается лучший результат коагулирования, чем при раздельном применении реагентов. Кроме вышеназванных коагулянтов, могут быть использованы различные глины, алюминий содержащие отходы производства, травильные растворы, пасты, смеси и шлаки, содержащие диоксид кремния. Повторим, что для ускорения процесса коагуляции используют различные флокулянты. Добавка их в количестве ~0, 01% от массы сухого вещества увеличивает скорость выпадения осадков гидроксидов металлов в 2- 3 раза.

В настоящее время метод реализован на большинстве промышленных предприятий России.

Достоинства метода:

- широкий интервал концентраций ИТМ;
- универсальность;
- простота эксплуатации;
- отсутствует необходимость в разделении промывных вод и концентратов.

Недостатки метода:

- не обеспечивается уровень ПДК для рыбохозяйственных водоемов;
- громоздкость оборудования;
- значительный расход реагентов;
- дополнительное загрязнение сточных вод;
- трудность возврата в оборотный цикл очищенной воды из-за повышенного соледержания;
- затрудненность извлечения из шлама ТМ для утилизации;
- потребность в значительных площадях для шламоотвалов.

В США предложен способ получения неопасных осадков сточных вод, содержащих ТМ [20-21]. Способ заключается в осаждении ТМ фосфорной кислотой или ее солью. Преимущество этого способа заключается в том, что фосфаты значительно менее растворимы, чем гидроксиды и сульфаты тех же металлов. Кроме того, фосфаты не амфотерны.

Процесс осаждения металлов включает следующие стадии,

- 1) добавление фосфорной кислоты или ее кислой соли к водному раствору из расчета моль фосфата на моль ТМ;
- 2) понижение уровня pH до 3 добавлением серной кислоты;
- 3) добавление коагулянта FeCl_3 в концентрации $0,75-1,5 \cdot 10^3 \text{ мг/дм}^3$;
- 4) увеличение pH раствора до 8,5 добавлением гидроксида кальция и получение осадка, включающего скоагулированные фосфаты металлов;
- 5) обезвоживание осадка.

Полученный осадок мало выщелачивается. Если водный раствор содержит цианид-ионы, то их окисляют добавлением гипохлорита натрия в щелочной среде.

Cr(VI) в сточных водах восстанавливают до Cr(III) бисульфитом натрия. В качестве флокулянта используют ионный полимер.

В США предложен способ удаления ИТМ из промышленных сточных вод добавлением 1-2% -ной водной суспензии FeS_2 [22]. В результате обменной реакции в осадок выделяются тяжелые металлы в форме сульфидов.

Еще один способ удаления ИТМ из сточных вод, также разработанный в США, предполагает осаждать их в виде сульфида тритиокарбонатом щелочного или щелочноземельного металла (Na_2CS). Предпочтение отдается тритиокарбонатам Na, K, Ca; pH раствора устанавливают в интервале 6,0 – 9,0. Для полноты осаждения тритиокарбонат добавляют в небольшом избытке по отношению к содержанию ТМ металлов в сточных водах.

Часто требуется предварительная обработка сточных вод окислителем или восстановителем, например, восстановление хрома (VI) в хром (III) гидразином или бисульфитом натрия. Осажденные сульфиды ТМ легко отделяются от воды. Из полученных осадков известными способами получают металлы, которые повторно используют в производстве.

В Германии для удаления ТМ из сточных вод предлагается метод осаждения (pH 7,0 – 9,0) гипсом ксантогенатов этих металлов, являющихся центрами кристаллизации. Очищенная сточная вода поступает на биологические очистные сооружения; остаточная концентрация ксантогенатов безопасна в гигиеническом и токсикологическом отношении.

Способ, предложенный в Уфимском нефтяном университете (Россия), включает обработку сточных вод железным купоросом и серусодержащим реагентом с последующим отделением образующегося осадка. С целью повышения скорости процесса при сохранении высокой степени очистки, в качестве серусодержащего реагента используют отработанный сульфидированный едкий натр – отход сероочистки нефтепродуктов и сжиженных газов едким натром (реагент ОСЕН).

Для локальной обработки сточных вод от ТМ (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{6+} и др.) перед сбросом в канализационную сеть предложено использовать хелатообразующий реагент с дитиоаминогруппами. Последний получают путем смешения одинаковых количеств органических диаминосоединений и CS_2 при пониженной температуре в течение нескольких часов с последующей нейтрализацией щелочным раствором и удалением непрореагировавшего CS_2 . Полученный раствор разбавляют до требуемой концентрации и добавляют к сточным водам. Образующийся после интен-

сивного перемешивания в течение 20-120 мин осадок хелатов вышеупомянутых металлов удаляют седиментацией или фильтрацией.

Довольно часто встречаются ситуации, когда сточные воды содержат ТМ, находящиеся в виде гидроксо- и аммиачных комплексов. Для ионов свинца, меди, цинка и т.д. из данных систем в зависимости от кислотности растворов, температуры и концентрации аммиака наиболее эффективные условия для очистки воды от этих металлов лежат в области $pH=9,0-12,0$, характеризующейся наиболее полным их соосаждением. Повышение температуры сказывается благоприятно на процесс, так как увеличивает скорость реакции и уменьшает остаточное содержание металла. В присутствии других комплексообразователей наблюдается небольшое смещение области оптимального осаждения в сторону больших значений pH . Использование производных тиомочевина (аллилтиомочевина) изменяет область осаждения, и для некоторых металлов в зависимости от условий позволяет более полно их осадить.

Данные, полученные в результате расчетов, хорошо согласуются с практикой и дают достаточно надежные результаты. Метод осаждения с помощью тиомочевина и ее производных достаточно прост в применении, надежен, весьма перспективен и позволяет легко очистить сточные воды от ИТМ до остаточных концентраций, значительно меньших, чем ПДК.

2.4 Биотехнологические методы

В последнее время, как в России, так и за рубежом неуклонно возрастают масштабы исследований, связанных с разработкой и усовершенствованием биотехнологических методов извлечения тяжелых и цветных металлов из промышленных и бытовых сточных вод, а также их осадков.

Все биотехнологические методы очистки производственных сточных вод от ТМ делятся на пассивные (пруды, аэробные и анаэробные ветланды) и активные [23]. Также биологические методы можно условно разделить на несколько групп в зависимости от того, с помощью каких именно живых существ или продуктов биосинтеза производится технология их извлечения из загрязненных сточных вод. Так, например, можно выделить микробиологические, зоологические, фиторемедиационные, биохимические, а также комбинированные способы очистки промышленных сточных вод.

Микробиологические методы очистки осуществляются с помощью микроорганизмов: бактерий, микроскопических водорослей и грибов, а также простейших. Отдельно следует выделить бактериальные способы извлечения токсикантов из загрязненных сточных вод, основанные на очистке с помощью штаммов бактерий, устойчивых к высоким концентрациям ИТМ и способные их аккумулировать. Зоологические способы очистки сточных вод осуществляются с помощью беспозвоночных и позвоночных животных; методы фиторемедиации основываются на извлечении экотоксикантов с помощью растений, активных аккумуляторов ИТМ; тогда как биохимический способ связан с очисткой с помощью продуктов биосинтеза живых организмов.

В настоящее время пристальное внимание исследователей направлено на разработку эффективных способов извлечения ТМ из сточных вод от

процессов гальванопроизводства. Следует отметить, что пассивные биотехнологические методы непригодны для качественной очистки сточных вод гальванопроизводства в связи с длительностью процесса и высокими остаточными концентрациями ИТМ, поэтому разберём лишь возможные активные способы биологической очистки сточных вод.

Активные системы биологической очистки несмотря на сравнительно высокие капитальные и эксплуатационные расходы наиболее эффективны при очистке промышленных стоков из-за высокой степени очистки и возможности дальнейшего вовлечения в хозяйственный оборот металлов, содержащихся в сточных водах. Рентабельность и эффективность технологий активной биологической деконтаминации неоднократно доказана их применением на практике [23-24].

Бактериальные методы очистки. Известно, что бактерии способны концентрировать ионы металлов из среды путем активного транспорта, независимо от того, имеют ли металлы физиологическое значение или их участие в метаболических процессах клетки не установлено. ИТМ поступают внутрь бактериальных клеток, где превращаются в нетоксическую форму, изолируясь от жизненно важных клеточных структур. Микроорганизмы, обладающие таким механизмом детоксикации, поглощают большие количества металла, чем исходные культуры. Особенно важное значение для практического применения имеют бактерии, обладающие способностью не только аккумулировать большое количество металлов, но и превращать токсичные металлы с большой валентностью в менее токсичные низковалентные. Так, например, штаммы устойчивые к высоким (300 мг / л) концентрациям Cr^{6+} , трансформируют его в Cr^{3+} в количестве 0,8 – 1,0 мг на 1 г биомассы с помощью фермента хромредуктазы [24].

В частности, для очистки сточных вод от процессов гальванопроизводства успешно применяют метод биоаккумуляции ТМ с помощью сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ). Учеными разных стран мира было исследовано влияние высоких концентраций ИТМ на эффективность их извлечения с помощью СВБ [25]. Очистку проводили на пилотной установке непрерывного действия, состоящей из биотенка проточного типа и отстойника, выдерживая анаэробные условия протекания процесса. Однако достигнутое при этом снижение концентраций ИТМ нельзя признать оптимальным, в частности, степень извлечения хрома не превышает 100 мг / дм^3 , тогда как исходная концентрация ионов Cr^{6+} в сточной воде составляла 200 – 300 мг / дм^3 [24]. Несмотря на простоту принципа, используемого в технологиях активной очистки кислых сточных вод от ТМ с помощью СВБ, практическое применение технологии в промышленных масштабах сопряжено рядом трудностей, которые обусловлены прежде всего физиологическими свойствами организмов, применяемых в системах очистки, а также влиянием различных физико-химических факторов на их активность [23].

В Уфимском нефтяном ООО ИЭФ «ЭГАС-XXI век» разработан комплексный биохимический метод извлечения хрома с использованием биогенного сероводорода. Сущность метода заключается в использовании адаптированных сульфатвосстанавливающих бактериальных культур, отличающихся высоким уровнем резистентности к токсичному действию хрома.

Хромосодержащие сточные воды подают в соответствующие емкости-накопители, затем – в биотенк, где смешиваются с бактериальными культурами. Из биотенка обработанные воды отводятся в отстойник, после чего направляются в фильтры для доочистки. Очищенная вода в дальнейшем используется повторно. Хромосодержащие осадки, образующиеся в биотенках, отстойниках и фильтрах, подаются в шламонакопитель, обезвоживаются на вакуумных фильтрах и в дальнейшем используются в том числе и в качестве добавок при производстве строительных материалов. Достоинствами данного метода являются высокая эффективность и простота технологического оформления процесса [23].

Необходимо отметить, что в 2008 г. на Синарском трубном заводе (Свердловская область, г. Каменск-Уральский) успешно внедрен метод, основанный на использовании чистых культур сульфатредуцирующих штаммов бактерий. Данные штаммы обладают способностью восстановления сульфатов с получением сероводорода, который реагирует с ИТМ с образованием компактного безводного осадка сульфидов ТМ.

Всероссийским НИИ межотраслевой информации для извлечения хрома (VI) были использованы микроорганизмы *Pseudomonas dechromatons* Rom, способные восстанавливать ионы Cr^{6+} в процессе своей жизнедеятельности до нетоксичных ионов Cr^{3+} , которые выпадают в осадок в виде $\text{Cr}(\text{OH})_3$ вместе с микроорганизмами, осуществившими процесс трансформации. Осадок после соответствующей подготовки может быть использован на металлургических комбинатах в качестве легирующей добавки или для получения оксида хрома и красок [23].

В США предложен способ неполной биологической очистки сточных вод, содержащих ИТМ и сульфат-ионы с восстановлением их до нерастворимых в воде соединений. Способ состоит в пропускании сточных вод (периодически или непрерывно), через пористую матрицу с микрофлорой, включающую бактерии родов *Desulfovibrio* и *Desulfotomaculum*. В анаэробных условиях штаммы данных бактерий преобразуют сульфат-ионы в сероводород, который образует нерастворимые соединения с ИТМ. Данные соединения оседают на матрице и в дальнейшем извлекаются. Процесс извлечения ТМ следует проводить при pH от 6,0 до 11,0 при температуре от 0 до 60°С и скорости течения сточных вод 820 л / сут на 1 м² поверхности матрицы (предпочтительно использовать диапазон активной кислотности от 7,0 до 10,0; температурный режим от 12 до 35°С и скорость течения сточных вод от 86 до 270 л / сут на 1 м²).

Следует отметить, что иммобилизованные на носителях клетки микроорганизмов обладают повышенной способностью к биосорбции и биоаккумуляции ионов ТМ.

Микробиологические методы. Отделом химической технологии Национальной лаборатории Oak Ridge (штат Тенесси, США) был предложен биологический способ выделения хрома с использованием в качестве сорбента морских водорослей. Данный сорбент представляет собой гранулы круглой формы размером с булавочную головку, содержащие около 1 млн клеток микроводорослей каждый. Извлечение ТМ проводится по принципу кипящего слоя в колоннах. После насыщения сорбент отфильтровывают, сушат и сжигают, получая концентрат сорбируемых примесей [26].

Немецкими учёными [24] был предложен способ выделения хрома путем сорбции на биомассе активного ила или других сорбентах растительного происхождения, отличающийся тем, что биомассу предварительно обрабатывают растворами кислот, щелочей, солей или органическими растворителями. При этом значительно увеличиваются сорбционные свойства биомассы и возрастает скорость десорбции хрома из растворов выщелачивания.

Описан интересный способ выделения кадмия, меди, мышьяка и сурьмы из производственных сточных вод с помощью микромицет и хемолитотрофных бактерий. Выделенные металлы в дальнейшем утилизируются, а очищенная вода возвращается в производство [27].

Очистка сточных вод с помощью животных. В НИИ Биологии Днепропетровского национального университета (Украина) предложен способ очистки сточных вод от ТМ с помощью личинок бесхвостых амфибий, являющихся естественными биофильтраторами. Процесс извлечения ТМ происходит в емкостях или естественных прудах при плотности посадки личинок в сточных водах 500 – 1000 экз. / м³.

Методы фиторемедиации. Способность высших водных растений удалять из воды загрязняющие вещества (биогенные элементы, ТМ, фенолы, сульфаты), уменьшать уровень загрязненности нефтью и продуктами ее переработки, позволяет рассматривать их в качестве объектов, применяемых в технологиях фиторемедиации сточных вод горнодобывающих предприятий.

Так, английскими учеными в кратковременных экспериментах очистки сточных вод изучено поведение ТМ в гидропонической системе (12 м длиной) с гравиевым основанием. Исследован процесс извлечения из предварительно очищенных сточных вод таких ИТМ, как кадмий, медь, никель, хром и цинк. Определено, что при моделировании переливов или залповых нагрузок степень удаления данных металлов из сточных вод зависит от времени экспозиции (от 6 до 8 часов). В дальнейшем проводились измерения концентрации ТМ в осадке, а также в листьях, стеблях и корнях растений. Большая эффективность удаления ИТМ наблюдалась для меди, никеля, хрома и цинка (до 70 % после 6 – 8 часов эксперимента), при этом степень извлечения хрома в смеси ИТМ составляла не менее 95 %. Добавление ТМ к сточным водам приводило к отчетливому ослаблению растительной культуры только на первых 2 – 3 метрах длины системы; растения, которые произрастали ниже данного уровня, как показали результаты эксперимента, оставались здоровыми и хорошо развивались.

Биохимические методы. В качестве перспективного альтернативного метода очистки производственных сточных вод от ИТМ можно предложить использование бактериальных биосурфактантов – потенциальных металлохелатирующих агентов. Данная технология экономична, проста в применении, универсальна и может применяться для любых типов сточных вод при любой степени их загрязнения неорганическими и органическими экотоксикантами.

Связывание ТМ с лигандами катионных биосурфактантов основано на формировании координационных соединений. При этом металлы действуют как кислота Льюиса (акцептор электронов), а органические лиганды как основание Льюиса (донор электронов). Прочность химической связи между металлом и лигандом определяется количественно через константы услов-

ной стабильности комплексов металл – органический лиганд. Величины констант условной стабильности комплексов рамнолипида, биосурфактанта, продуцируемого бактериями рода *Pseudomonas*, с ионами металлов располагаются в следующем порядке: $Al^{3+} > Cu^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Fe^{3+} > Hg^{2+} > Ca^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Mn^{2+} > Mg^{2+} > K$ [26].

Механизм связывания ИТМ с помощью биосурфактантов основан на образовании комплексов биосурфактантных молекул со свободными ионами металла, находящимися в растворе, что снижает химическую активность ТМ и способствует его десорбции согласно принципу Ле-Шателье и восстановлению химического равновесия. ИТМ присоединяются к внешней отрицательно заряженной поверхности сурфактантных мицелл. Однако возможно также некоторое химическое сродство ТМ с неполярной частью сурфактантных мицелл, имеющих отличную от сферической форму поверхности. Мицеллы по сравнению с сурфактантными мономерами более предпочтительны для ИТМ, так как в этом случае двойной положительно заряженный ион становится связанным с более чем одной молекулой сурфактанта, в результате чего происходит регулярный обмен ИТМ между сурфактантными мицеллами.

Комбинированные методы. С технологической точки зрения, более предпочтительно применение различных комбинированных схем активной очистки промышленных сточных вод, в частности:

1. Предварительная нейтрализация сточных вод с осаждением части металлов, после чего сток с более высоким уровнем рН может быть направлен в реактор на доочистку с помощью СВБ.

2. Использование двустадийной технологической схемы: в отдельном реакторе выращиваются СВБ и образуется сероводород, который направляется в реактор для обработки сточных вод.

Следует отметить, что различные модификации и комбинирование технологической схемы активной биологической очистки промышленных сточных вод от сульфатов и ИТМ дают возможность более эффективной и качественной очистки даже в условиях с очень низкими показателями активной кислотности и крайне высокими концентрациями токсичных металлов. Однако введение в технологическую схему различных дополнительных стадий несомненно приводит к усложнению и удорожанию технологий.

Подводя итог вышесказанному, необходимо отметить, что технологии извлечения ТМ из производственных сточных вод, основанные на применении широкого спектра биологических методов, в настоящее время являются оптимальным и перспективным дополнением, а в некоторых случаях даже альтернативой традиционным физико-химическим методам в первую очередь в связи с их экологической безопасностью.

2.5 Электрохимические методы

Электрохимические методы очистки имеют ряд преимуществ перед химическими способами: упрощенная технологическая схема и автоматизация при эксплуатации производственных установок; меньшие производ-

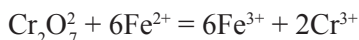
ственные площади, необходимые для размещения очистных сооружений; возможность обработки сточных вод без их предварительного разбавления; уменьшение количества осадков после обработки сточных вод.

В результате проведенных исследований по очистке сточных вод гальванического производства в условиях электрохимической неравновесности установлено, что восстановительные процессы в сточных водах протекают при взаимодействии сольватированных электронов с гидратированными и связанными в комплексные соединения ионами металлов. Показано, что содержание Zn, Cu, Cd, Mo, Co в сточных водах после обработки в условиях электрохимической неравновесности не превышает, а в ряде случаев значительно ниже ПДК [28-31].

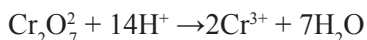
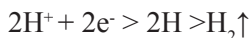
2.5.1 Метод электрокоагуляции

Метод электрокоагуляции наиболее пригоден для выделения хрома. Сущность метода заключается в восстановлении Cr(VI) до Cr(III) в процессе электролиза с использованием растворимых стальных или алюминиевых электродов. При прохождении растворов через межэлектродное пространство происходит электролиз воды, поляризация частиц, электрофорез, окислительно - восстановительные процессы, взаимодействие продуктов электролиза друг с другом.

Суть происходящих при этом процессов заключается в следующем: при протекании постоянного электрического тока через хромсодержащие растворы железный анод подвергается электролитическому растворению с образованием ионов Fe, которые, с одной стороны, являются эффективными восстановителями для ионов хрома (VI), с другой – коагулянтами [28]:



На катоде выделяется газообразный водород, что ведет к выщелачиванию раствора и созданию таким образом условий для выделения гидроксидов примесных металлов; также происходит процесс электрохимического восстановления по реакциям:



Находящиеся в растворе ионы Fe^{+3} , Fe^{2+} , Cr^{3+} гидратируют с образованием гидроксидов $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Образующиеся гидроксиды железа являются хорошими коллекторами для осаждения гидроксидов примесных металлов и адсорбентами для других металлов.

Электрокоагуляторы внедрены на некоторых предприятиях. Разработчики: электрокоагуляционная установка (ЦНТИ, Петропавловск-Камчатский); установка «Лоста» (НИЦ «Потенциал», Ровно); напорный электрокоагулятор «Эко» (трест «Цветводоочистка», Екатеринбург); электрокоагулятор

(НИИ «Стрела», Тула); электрокоагулятор (ЦНИИСТ, Севастополь), ОАО «Диод» (Владимир) и др.

Так, электрокоагуляционная установка на ОАО «Диод» состоит из трехсекционной гальванической ванны, выпрямителя ВАКР-1600-12У4 и промежуточной емкости с двумя насосами для откачки обезвреженных стоков в отстойник. По мере пропускания постоянного тока через сточные воды в электролизной ванне с железными электродами происходит анодное растворение электродов, образующиеся при этом ионы 2-х валентного железа восстанавливают ионы хрома шестивалентного до трехвалентного. Одновременно происходит гидролиз ионов железа и вторичных соединений с образованием нерастворимых гидроксидов $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и др. Процесс является непрерывным, под напряжением 12 В и плотности тока 0,5 - 1 А/дм². Фильтрация сточной воды производится на нутч-фильтре.

Достоинства метода:

- очистка от соединений Cr (VI) до требований ПДК;
- высокая производительность;
- простота эксплуатации;
- малые занимаемые площади;
- низкая чувствительность к изменениям параметров процесса;
- получение шлама с хорошими структурно-механическими свойствами.

Недостатки метода:

- не достигается ПДК при сбросе в водоемы рыбохозяйственного назначения;
- значительный расход электроэнергии;
- значительный расход металлических растворимых анодов;
- пассивация анодов;
- невозможность извлечения из шлама тяжелых металлов из-за высокого содержания железа;
- невозможность возврата воды в оборотный цикл из-за повышенного содержания;
- потребность в значительных площадях для шламоотвалов;
- необходимость предварительного разбавления стоков до суммарной концентрации ионов тяжелых металлов ~ 100 мг/дм³.

2.5.2 Метод электрофлотации

Основным техническим узлом системы очистки является электрофлотатор, включающий в себя блок нерастворимых электродов, систему сбора шлама, источник постоянного тока и вытяжной зонд. Работа аппарата основана на электрохимических процессах выделения водорода и кислорода за счет электролиза воды и эффекта флотации. Обеспечивается извлечение взвешенных веществ, нефтепродуктов, ПАВ, ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} и др. в виде гидроксидов и фосфатов.

Метод электрофлотации [29] позволяют вернуть очищенную сточную воду в производство и рекуперировать ценные компоненты, В этом процессе очистка сточных вод от взвешенных частиц происходит при

помощи пузырьков газа, образующихся при электролизе воды и использовании растворимых электродов. На аноде возникают пузырьки кислорода, на катоде – водорода. Поднимаясь в сточной воде, пузырьки флотируют взвешенные частицы.

Достоинства метода:

- очистка до требований ПДК;
- незначительный расход реагентов;
- простота эксплуатации;
- малые площади, занимаемые оборудованием;
- возможность возврата ИТМ до 96%;
- возможность очистки от жиров, масел и взвешенных частиц;
- высокая сочетаемость с другими методами;
- отсутствие вторичного загрязнения.

Недостатки метода:

- незначительное (до 30%) снижение общего солесодержания очищаемых стоков;
- аноды из дефицитного материала;
- необходимость разбавления концентрированных вод;
- большой расход электроэнергии, ее дороговизна.

Далее предлагается дополнение к существующим схемам нейтрализационной обработки стоков установкой ионной флотации (комбинирование методов) и утилизации получаемых осадков – гидроксидов металлов и пенного продукта флотации. На примере стоков Лысьвенского металлургического завода было показано, что осаждение ЦМ в виде гидроксидов обеспечивает очистку стоков в лучшем случае до остаточного содержания 0,5-3, 0 мг/дм³. Применение ионной флотации с карбоксильным реагентом ЭМКО, представляющим собой натриевые мыла кубового остатка (КО) производства синтетических жирных кислот, позволяет в одну стадию доочищать стоки от ЦМ до нормативов для сброса в городской коллектор. По сравнению с флотацией в обычных пневматических флотомашинах, более перспективным является метод напорной флотации, обеспечивающий глубокую очистку стоков, высокую скорость процесса при меньших расходах и уносе реагента.

Отметим, что квалифицированное использование пенного продукта могло бы снизить стоимость затрат на очистку стоков и даже сделать схему рентабельной. Известно, что металлические мыла карбоновых кислот имеют многочисленные применения: лакокрасочные компоненты, смазки, сиккатины и т.д. В результате двухстадийной очистки по предлагаемому способу получают два вида отходов:

- гидроксиды металлов общей формулой $Me(OH)_n$;
- пенный продукт упрощенной формулы $nMe(OH)_2 \cdot Me(OH)RCOO$ (где $n=4-16$, а $RCOO^-$ – анион карбоновых кислот, содержащихся во флотореагенте ЭМКО).

Авторами [29] рассмотрена роль среды и природы дисперсной фазы в электрофлотационном извлечении соединений меди, никеля, цинка. Установлено, что для эффективности применения метода электрофлотации имеют значение такие показатели, как pH; окислительно-восстановительный по-

тенциал, природа и наличие электролитов, поверхностно-активных веществ (ПАВ), флокулянтов. Последний фактор нас заинтересовал, в связи с этим мы приводим некоторые полученные результаты в таблицах 3 и 4.

Таблица 3 – Влияние природы дисперсной фазы и флокулянта на эффективность электрофлотационного извлечения соединений меди в различных растворах

Время электрофлотации, минуты	Степень извлечения, α (%), при различных анионах, входящих в состав исследуемого раствора				
	SO_4^{2-}	S^{2-}	Cl^-	CO_3^{2-}	PO_4^{3-}
Без флокулянтов					
2	30	34	34	30	7
10	96	83	78	65	15
Ferrocryl 8740(n)					
2	65	81	62	50	18
10	99	97	96	96	75
Ferrocryl 8732(a)					
2	70	18	41	48	9
10	96	86	91	90	73
Ferrocryl 8766(k)					
2	70	7	12	22	1
10	96	85	87	56	2
Примечание Условия процесса: $\text{Cu}^{2+} = 100 \text{ мг/дм}^3$; $\text{C}_{\text{анион}} = 1 \cdot 10^3 \text{ мг/дм}^3$, $\text{C}_{\text{фл-та}} = 5 \text{ мг/дм}^3$, $\text{pH}=9,5$; $I_v = 0,2 \text{ А/л}$					

Таблица 4 – Влияние различных по природе флокулянтов на электрофлотационное извлечение гидроксида меди

Тип флокулянта		Остаточная концентрация, $\text{C}_{\text{ост}}$ (мг/дм ³) при времени, мин	
		2	10
Без флокулянта		22,05	7,12
Ferrocryl	8740 неионный	5,4	1,1
	8723 анионный	72,3	2,8
	8766 катионный	24,7	4,7
Superflo	N-300 неионный	45,0	2,7
	A-137 анионный	70,8	2,9
	C-496 катионный	74,1	7,2
Praestol	2500 неионный	95,5	5,4
	2540 анионный	95,8	74,8
	857 катионный	93,6	21,0
Примечание Условия процесса: $\text{Cu}^{2+} = 100 \text{ мг/дм}^3$; $\text{C}_{\text{фл-та}} = 1 \text{ мг/дм}^3$, $\text{pH}=10$; $I_v = 0,2 \text{ А/л}$			

Описана [31] интенсификация электрофлотационного удаления трудно-растворимых соединений никеля из гальваносток. Некоторые результаты представлены на рисунках 6 и 7.

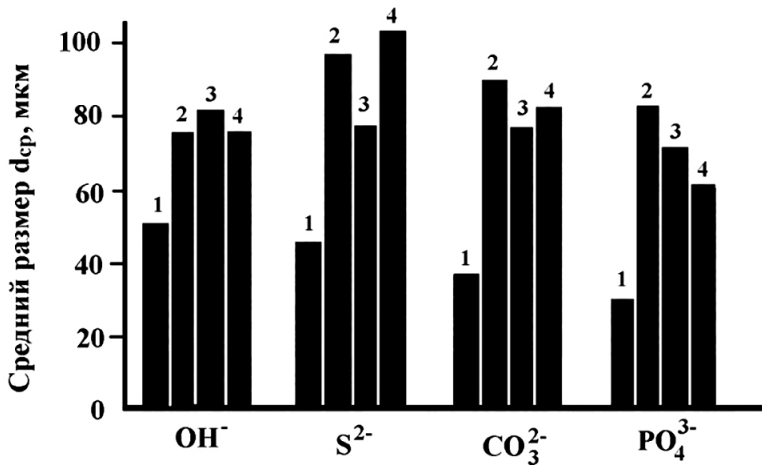


Рисунок 6 – Зависимость среднего размера частиц дисперсной фазы Ni от природы иона-осадителя и типа используемого флокулянта: 1 – без флокулянтов; 2 – анионный; 3 – катионный; 4 – неионный.

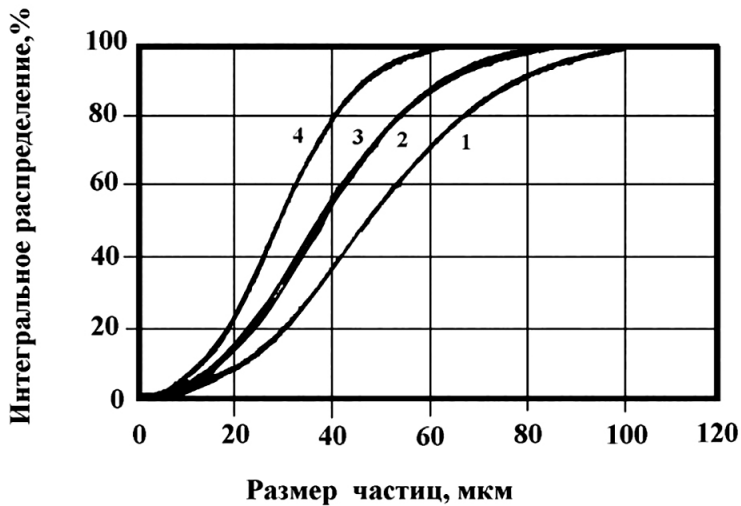


Рисунок 7 – Интегральные кривые распределения частиц дисперсной фазы Ni по размерам в зависимости от природы электролита: 1 – без электролита; 2 – NaCl; 3 – Na₂SO₄; 4 – NaNO₃.

Также этот процесс описан в присутствии ПАВ и нефтепродуктов. О результатах работы можно судить по данным таблицы 5.

Таблица 5 – Влияние состава раствора на степень извлечения металлов в присутствии ПАВ и масла

Система	Степень извлечения, %		
	Fe	Cu	Ni
Me-H ₂ O	98	92	96
Me-масло	72	90	98
Me-ПАВ	99	92	94
Me-масло-ПАВ	96	92	96

Примечание: $C_{\text{масло}} = 1 \text{ мг/дм}^3$; $C_{\text{ПАВ}} = 100 \text{ мг/дм}^3$; $C_{\text{Me}} = 50 \text{ мг/дм}^3$; $\tau_{\text{эфф}} = 20 \text{ мин}$; $\text{pH} = 9,5-10, 5$; $I_v = 0,4 \text{ А/л}$

По нашему мнению, электрокоагуляция и электрофлотация на сегодняшний день являются одними из наиболее коммерциализированных и перспективных методов, получивших широкое распространение, в том числе в области очистки жидких техногенных сред. Однако следует отметить и существенные недостатки данных методов:

- необходимость частой замены растворяющихся в процессе электролиза анодов;
- необходимость поддержания высокой проводимости обрабатываемой суспензии;
- формирование малорастворимых и плохо проводящих электричество солевых и оксидных пленок на электродах.

Данные недостатки обычно стараются устранить использованием специфической конструкции аппарата или выбором электрического режима его работы. Однако чрезмерное усложнение конструкций дополнительными устройствами приводит, как правило, к появлению новых технических проблем. В связи с этим представляется целесообразным поиск сочетания достаточно простой конструкции аппарата с воспроизводимым электрическим режимом его работы.

В свете решения данной проблемы была предложена конструкция электролизера с максимальным расположением электродов, работающего в проточном режиме [29]. Такая конструкция может способствовать интенсификации конвективного переноса внутри аппарата по сложной траектории: по направлению снизу вверх и от центральной оси к периферии. Это дает возможность осуществить химическую реакцию в потоке между продуктами электролиза, генерируемыми центральным электродом, и компонентами обрабатываемого раствора. Продукты процесса, протекающего на периферийном электроде, оказываются как бы «отжаты» конвективным потоком, идущим от центра к поверхности этого же электрода. Таким образом, создается предпосылка к заполнению объема электролизера продуктами реакции, протекающей на центральном электроде. Если доминирующим процессом является разложение воды, то в зависимости от полярности центрального электрода будет меняться pH среды во всем объеме аппарата.

Ниже приводятся результаты по комплексному использованию электрофлотокоагуляции (ЭФК), адсорбции, ионного обмена для глубокой очистки промстоков (нефте содержащих, гальваностоков, засоленных вод) и утили-

зации образующегося осадка. В таблицах 6,7,8 приведены результаты анализа очищенных промстоков.

Отходы, образующиеся после очистки нефтесодержащих продуктов, утилизируются следующим образом: часть из них используют в качестве добавки к топочному мазуту, нефтешламы применяют в качестве связующих для получения угольных брикетов.

Осадки, полученные при очистке гальваностоков после обезвоживания на вакуум-филт্রে, вводят в качестве добавки (в количестве 3-5%) при получении керамзита или керамических плиток.

Таблица 6 – Результаты очистки стоков гальванического производства

№№	Показатели	Исх.проба	Исх.проба после ЭФК	Исх.проба после ЭФК, Ф1
1	pH	6,9	7,0	6,7
2	Хром (VI), мг-экв/ дм ³	12,5	0,02	0,004
3	Никель, мг-экв/ дм ³	14,1	0,14	0,03
4	Медь, мг/дм ³	4,5	0,2	0,002
5	Алюминий, мг/дм ³	11,2	0,15	0,003
6	Железо растворимое, мг/дм ³	1,7	0,15	0,04
7	Железо общее, мг/дм ³	7,7	0,45	0,01
8	Сухой остаток, мг/дм ³	865	248	24

Таблица 7 – Результаты очистки нефтесодержащих вод

№№	Показатели	Исх.проба	Исх.проба после мех.очистки	Исх.проба после ЭФК	Исх.проба после ЭФК и сорбц. фильтра
1	pH	6,6	6,5	7,4	7,5
2	Взвешенные вещества, мг/дм ³	194	20	10	2
3	Нефтепродукты, мг/дм ³	70	10	0,6	0,03
4	СПАВ, мг/дм ³	9,0	-	1,0	0,2

Таблица 8 – Результаты очистки карьерных вод Джусинского месторождения

№	Показатели	Исх.проба	Исх.проба после ЭФК	Исх.проба после ЭФК Ф1	Исх.проба после ЭФК Ф1 Ф2
1	Сухой остаток, мг/дм ³	3331	2779	1160	744
2	Жесткость, мг-экв/ дм ³	21,7	13,9	0,6	0,8
3	Хлориды, мг/дм ³	1776	1175	1050	465
4	Сульфаты, мг/дм ³	665	614	44,6	14,0
5	Железо, мг/дм ³	0,213	0,122	0,092	0,085
6	Цинк, мг/дм ³	0,052	0,004	0,003	0,016
7	Медь, мг/л дм ³	0,0087	0,0044	0,0018	0,0031
8	Свинец, мг/дм ³	0,029	0,014	0,015	0,014
9	Марганец, мг/дм ³	0,206	0,044	0,019	0,007

Осадки, полученные при очистке засоленных вод, имеют класс опасности V или IV и после обезвоживания также могут использоваться в производстве керамзита.

При электрофлотации водных растворов, содержащих ионы Fe^{2+} с концентрацией $20,0 \text{ мг/дм}^3$ (без предварительной корректировки pH раствора щелочью), степень извлечения железа составила 47%. При добавлении в раствор $1 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$ уровень извлечения железа возрастает до 68%.

Коррекция pH щелочью до 9,5-10,5 позволяет увеличить степень извлечения Fe^{2+} до 98-99% за 10 мин обработки.

При кавитационной обработке раствора скорость процесса максимальна, процесс окисления железа протекает менее чем за 2 мин. Степень извлечения железа возрастает с увеличением начальной концентрации, но не превышает 70% при $\text{Fe}^{2+} = 100 \text{ мг/дм}^3$.

Окисление железа (II) с помощью оксидных рутениево-титановых анодов протекает медленнее, чем при кавитации (время обработки 10 мин), но степень извлечения значительно повышается и составляет 90% ($\text{Fe} = 1-5 \text{ мг/дм}^3$) при наложении внешней поляризации на электроды ($I = 0,3 \text{ А}$); при отсутствии внешней поляризации степень извлечения не превышает 61% ($\text{Fe} = 10 \text{ мг/дм}^3$). При электрофлотационной обработке степень извлечения железа (II) не превышает 70%, даже при образовании в растворе сильного окислителя – гипохлорита натрия.

Таким образом, наиболее быстро процесс окисления железа (II) протекает при кавитационной обработке воды ($\tau \sim 2 \text{ мин}$), а наиболее полно и эффективно – в установке с оксидными рутениево-титановыми анодами. Степень извлечения составляет 90% ($\text{Fe} = 1-5 \text{ мг/дм}^3$) при наложении внешней поляризации на электроды ($I = 0,3 \text{ А}$), а при образовании в растворе дополнительного окислителя в виде NaClO – $\alpha = 97\%$ при $\text{Fe}^{2+} = 20 \text{ мг/дм}^3$.

2.5.3 Метод электролиза

Метод электролиза позволяет удалять из воды тонкодисперсные и растворенные неорганические примеси, разрушать плохо окисляемые и органические вещества. Задача электролиза состоит в разрушении органических веществ в сточных водах. Он же позволяет извлекать из воды и неорганические вещества – различные металлы, кислоты и т. д. Такой способ очистки наиболее эффективен на медных и свинцовых предприятиях, в лакокрасочной промышленности. Очистка с помощью электролиза осуществляется при помощи специальных приборов – электролизеров.

Процесс электрохимического окисления протекает на положительном электроде – аноде, которому ионы отдают электроны. Вещества, находящиеся в сточных водах, полностью распадаются с образованием более простых и нетоксичных веществ, которые можно удалять другими методами. В качестве анодов используют различные электрически нерастворимые вещества: графит, магнетит, диоксиды свинца, марганца и рутения, которые наносят на титановую основу. Катоды изготавливают из молибдена, сплава железа с вольфрамом, сплава вольфрама с никелем, из графита, нержавеющей стали и других металлов, покрытых молибденом, вольфрамом или их сплавами. Метод используется на многих предприятиях.

Применению электролиза до последнего времени препятствовала низкая производительность аппаратов с плоскими электродами. Перспективы

решения этой проблемы открылись с разработкой и внедрением в практику достаточно простых и надежных электролизеров с проточными объемно-пористыми волокнистыми электродами. Они позволяют ускорить процесс извлечения металлов более чем в 100 раз за счет высокой удельной поверхности и повышенного коэффициента массопередачи (до 0,05- 0, 1 м³/с). Применяются и другие типы аппаратов с развитой электродной поверхностью, например, псевдоожиженного типа.

В США разработана конструкция электролизера для извлечения ТМ, в котором однородный поток мельчайших пузырьков воздуха, направленный перпендикулярно поверхности катода, разрушает примыкающий к катоду диффузный слой электролита [31]. Данная технология резко улучшает массообмен в электролите и повышает выход по току. Также в США широко используются электролизеры, оборудованные биполярными электродами из углеродистой стали. Можно отметить, что расход электроэнергии составляет 10 кВт на 1 кг ТМ. При содержании ТМ более 50 мг/ дм³ электрохимическая обработка осуществляется в несколько стадий. Концентрация вредных примесей ТМ после очистки не превышает по каждому из них 0, 05 мг/дм³.

Достоинства метода электролиза:

- отсутствие шлама;
- незначительный расход реагентов;
- простота эксплуатации;
- малые площади, занимаемые оборудованием;
- возможность извлечения металлов из концентрированных стоков.

Недостатки метода:

- не обеспечивает достижение ПДК при сбросе в водоемы рыбохозяйственного назначения;
- аноды из дефицитного материала.
- неэкономичность очистки разбавленных стоков.

2.5.4 Метод гальванокоагуляции

Гальванокоагуляционный метод относится к электролитическим методам и используется в основном для очистки хромосодержащих стоков от ионов шестивалентного хрома. При растворении железа образуются ионы Fe²⁺, которые восстанавливают шестивалентный хром (Cr⁶⁺) до трёхвалентного (Cr³⁺) с последующим образованием гидроксида хрома. Следует отметить, что железо растворяется гальванохимически за счёт разности потенциалов, возникающей при контактировании железа с коксом или медью.

Метод внедрен на ряде предприятий, его разработчики: ООО «Гипроцветметобработка», ГНПОПЭ «Казмеханобр». Изготовители: АО «Восток-машзавод» (Усть-Каменогорск), БМЗ «Прогресс» (г. Бердичев) и др.

Достоинства метода:

- очистка от соединений Cr⁶⁺ до требований ПДК;
- в качестве реагента используются отходы железа;
- малая энергоёмкость;
- низкие эксплуатационные затраты;

- снижение концентрации сульфат-ионов;
- высокая скорость процесса.

Недостатки метода:

- не достигается уровень ПДК при сбросе в водоемы рыбохозяйственного назначения;
- необходимость больших избытков реагента (железа);
- большие количества осадка и сложность его обезвоживания.

2.6 Мембранные методы

Мембранные методы обработки сточных вод по сравнению с обычно применяемыми имеют ряд преимуществ, в том числе универсальность процесса, отсутствие дополнительно вводимых в сточные воды реагентов, существенное уменьшение отходов, что облегчает их утилизацию или захоронение, сравнительная простота установок, низкие удельные энергозатраты. Наиболее эффективно применение мембранных методов разделения в комплексной очистке стоков в сочетании с другими известными методами, такими как реагентная обработка, флотация, фильтрование, электролиз, выпаривание и другие процессы.

Методы мембранного разделения, используемые в технологии выделения ЦМ из сточных вод гальванопроизводства, условно делятся на микрофильтрацию, ультрафильтрацию, обратный осмос, испарение через мембраны, диализ, электродиализ. Наибольшие успехи в отношении эффективности и технологичности выделения ЦМ достигнуты при использовании методов обратного осмоса, ультрафильтрации и электродиализа.

2.6.1 Метод обратного осмоса

Установки обратного осмоса обеспечивают возможность очистки воды одновременно от растворимых неорганических (ионных) и органических загрязняющих примесей, высокомолекулярных соединений, взвешенных веществ, вирусов, бактерий и других вредных примесей. Поскольку поток фильтрата прямо пропорционален площади поверхности мембраны и обратно пропорционален ее толщине, при проектировании обратноосмотических установок следует подбирать мембраны с максимально возможной площадью и минимально возможной толщиной на единицу объема аппарата. От обычной фильтрации такие процессы отличаются отделением частиц меньших размеров. Давление, необходимое для проведения процесса обратного осмоса (6-10 МПа), т. е. значительно больше, чем для проведения процесса ультрафильтрации (0,1- 0,5 МПа).

Известно, что при обратном осмосе степень извлечения хрома равна 94 – 95%. Отмечено, что с ростом pH скорость фильтрования уменьшается в 3-4 раза, а при более низких pH уменьшается срок службы мембран.

В качестве примера можно привести технологию очистки сточных вод ванн улавливания на линии никелирования на одном из машиностроитель-

ных предприятий Свердловской области при помощи обратного осмоса [32-33]. На основе результатов лабораторных исследований была разработана технология очистки сточных вод и даны рекомендации для ее дальнейшего внедрения. Суть технологии заключается в концентрировании растворов ванн улавливания, при этом образующийся фильтрат возвращается в ванну улавливания, а сконцентрированный раствор используется для восполнения потерь в ваннах никелирования.

Исследования показали, что для концентрирования растворов ванн улавливания следует использовать мембрану марки Hydronaftic ESPA-1. Раствор из ванн улавливания необходимо обрабатывать при достижении концентрации никеля в нем 300 мг/дм^3 . Процесс концентрирования целесообразно вести до концентрации никеля 5000 мг/дм^3 , при этом удельная производительность мембраны снизится с 25 до 10 л/ч-м^2 , а селективность по никелю не опустится ниже 95%. Объемное соотношение «сконцентрированный раствор : фильтрат» составит 1:4,7 [34].

Изготавливаемые установки типа УГОС, УРЖ (НИИТОП, Нижний Новгород); УСОВО-2,5-001 (СКБ ПО «Точрадиомаш», г. М айкоп); ДРКИ (СП НТО «Биотехмаш», Москва); УМГ (ЗАО НТЦ «Владипор», Владимир) сложны в эксплуатации, используются в редких случаях.

Достоинства метода обратного осмоса:

- возможность очистки до требований ПДК;
- возврат очищенной воды до 60% в оборотный цикл;
- возможность утилизации ТМ;
- возможность очистки в присутствии лигандов, образующих прочные комплексные соединения.

Недостатки метода:

- необходимость предварительной очистки сточных вод от масел, ПАВ, растворителей, органики, взвешенных веществ;
- дефицитность и дороговизна мембран;
- сложность эксплуатации, высокие требования к герметичности установок;
- большие площади, высокие капитальные затраты;
- отсутствие селективности;
- чувствительность мембран к изменению параметров очищаемых стоков;
- отечественная промышленность не выпускает качественных обратноосмотических установок и мембран.

2.6.2 Метод электродиализа

Электродиализ – это метод, основанный на избирательном переносе ионов через перегородки, изготовленные из ионитов (мембраны) под действием электрического тока [35-36]. Обычно используют пакеты из чередующихся анионо- и катионообменных мембран. Ионообменные мембраны пропускают только для ионов, имеющих заряд того же знака, что и у подвижных ионов.

Несмотря на очевидные теоретические преимущества, данный метод пока не получил широкого распространения в отечественной гальванотехнике. Основной причиной этого является высокая капиталоемкость, а также то, что электродиализаторы, выпускаемые серийно, имеют большое межмембранное расстояние (2 мм), что ведет к увеличению их размеров, росту омических потерь, а также снижению удельной производительности аппаратов. Данный недостаток удалось преодолеть разработкой ряда аппаратов с малым межмембранным расстоянием (0.5 мм) и аппаратов, содержащих в межмембранном пространстве зерна ионитов или ионообменные волокна. Метод электродиализа имеет большие перспективы. В то же время он нуждается в существенной доработке. В частности, необходимы:

- поиск эффективных мер по предотвращению осадкообразования и отравления мембран;
- разработка путей обеспечения специфического ионного транспорта;
- конструирование надежных и компактных аппаратов, адаптированных к условиям гальваноцеха;
- разработка конкретных технологий, позволяющих утилизировать концентраты и получать технологическую воду;
- создание новых дешевых ионообменных мембран (стойких, например, к концентрированной хромовой кислоте, которые есть у некоторых японских фирм), а также фильтров, предотвращающих засорение аппаратов.

Достоинства метода:

- возможность очистки до требований ПДК;
- возврат очищенной воды в оборотный цикл;
- возможность утилизации ценных компонентов;
- отсутствие фазовых переходов при отделении примесей, что позволяет вести процесс при небольшом расходе энергии;
- возможность проведения при комнатных температурах без применения или с небольшими добавками химических реагентов;
- простота конструкций аппаратуры.

Недостатки метода:

- необходимость предварительной очистки стоков от масел, ПАВ, органики, растворителей, солей жесткости, взвешенных веществ;
- значительный расход электроэнергии;
- дефицитность и дороговизна мембран, короткий срок использования;
- сложность эксплуатации;
- отсутствие селективности;
- чувствительность к изменению параметров очищаемых вод.

Существуют также комбинированные мембранные методы. Так, электролиз в сочетании с электродиализом приобретает новое качество: достигается очистка стока от ИТМ до уровня ПДК и ниже, и возврат воды в производство.

При этом мембранам в электродиализаторе необходимо:

- быть относительно крупнопористыми;
- иметь высокую адсорбционную емкость;
- обладать малой удерживающей способностью при регенерации;

- иметь высокую прочность;
- обладать высокой смачиваемостью;
- иметь малую каталитическую активность;
- иметь низкую стоимость.

2.7 Сорбционные методы очистки производственных сточных вод и границы их применения

Анализ отечественной и зарубежной литературы показывает, что сорбционные методы и сорбционные технологии обработки производственных сточных вод являются одними из наиболее эффективных и рекомендуются к внедрению в технологические схемы очистки промстоков, как в случае загрязнения последних органическими веществами, так и в случае содержания в отработанных растворах веществ неорганического характера.

Эффективность сорбции, как метода очистки производственных сточных вод, обусловлена многими присущими ей положительными моментами. Ниже приведены главнейшие из них.

Сорбционная очистка может применяться самостоятельно, а также совместно с другими физико-химическими или биологическими методами. Она может служить как методом доочистки, так и предварительной очистки и основной стадией процесса. Метод, как правило, не требует ввода в обрабатываемую воду дополнительных реагентов и позволяет извлекать вещества из многокомпонентных смесей. Некоторые сорбенты способны поглощать из воды биологически жесткие органические вещества, не удаляемые из нее другими способами. Сорбенты могут извлекать из воды вещества при любых исходных концентрациях, в том числе и весьма малых, когда другие методы очистки оказываются неэффективными.

С помощью сорбции возможно селективное извлечение из сточных вод ценных растворенных веществ с их последующей утилизацией. Наконец, при использовании высокоактивных сорбентов и проведении процесса очистки в несколько стадий, воду можно очистить от мешающих примесей до очень малых остаточных концентраций, что, как правило, и требуется для использования очищенных промстоков в системе оборотного водоснабжения промышленного предприятия.

Процесс сорбции осуществляют в статических условиях, при которых компоненты жидкости не перемещаются относительно частиц сорбента, т. е. движутся вместе с последним (аппараты с перемешивающими устройствами), а также в динамических условиях, при которых жидкость с растворенными в ней веществами перемещается относительно сорбента (фильтры, аппараты с псевдооживленным слоем). В соответствии с этим, различают статическую и динамическую активность (емкость) сорбента.

Статическая активность характеризуется максимальным количеством вещества, поглощенного единицей объема или массой сорбента к моменту достижения равновесия при постоянной температуре жидкости и начальной концентрации вещества. Динамическая активность определяется

максимальным количеством вещества, поглощенного единицей объема или массы сорбента до момента появления сорбируемого вещества в фильтрате при пропускании сточной воды через слой сорбента. Динамическая емкость в промышленных адсорбентах составляет 45–90% от статической.

В качестве сорбентов могут служить практически все мелкодисперсные твердые вещества, обладающие развитой поверхностью. Конкретные рекомендации по использованию того или иного твердого продукта в качестве сорбента могут быть даны только на основании достаточно надежных и глубоких теоретических и экспериментальных разработок. Наличие таких разработок позволяет широко применять сорбционный метод на практике.

Использование для целей очистки сорбционных материалов, обладающих высокой стоимостью, требующих организации сложного и дорогостоящего процесса их регенерации, например, таких, как синтетические иониты и активированные угли, часто не является экономически оправданным или же технологически целесообразным.

Большой интерес, прежде всего с точки зрения своего практического значения, имеют сорбционные материалы на основе различных твердофазных отходов промышленного производства, такие как шлак, резиновая крошка, гидролизный лигнин (ГЛ). Последующую регенерацию таких материалов можно упростить или совсем исключить из технологического процесса очистки производственных сточных вод. Ниже рассмотрена сорбционная технология очистки сточных вод от тяжелых цветных металлов с применением ГЛ [37].

ГЛ является твердообразным побочным продуктом предприятий гидролизной промышленности. Образуется при обработке древесины и других растительных материалов 0,5–1,0% раствором серной кислоты (модуль 10–15) методом перколяции через слой гидролизуемого материала при температуре 180–190°C и давлении 14 атм. в аппаратах периодического и непрерывного действия. Так, выход ГЛ в год составляет около 3 млн. тонн в пересчете на абсолютно сухой продукт. Рационально используется 30–35% этого сырья. Остальное количество ГЛ направляется в отвалы, которые, занимая большие земельные участки, наносят ущерб окружающей среде. Затраты на вывоз ГЛ в отвалы и их содержание составляют 4–5 млн. рублей в год.

Благодаря развитой пористой структуре продукта и наличию в его составе реакционноспособных функциональных групп, ГЛ обладает заметно выраженными сорбционными свойствами. Достаточно низкая стоимость (1–2 руб./т) и широкая доступность определяют интерес к нему как сорбенту для очистки воды от истинно растворимых примесей. Физико-химические свойства ГЛ приведены в таблице 9.

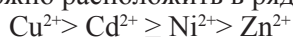
Сорбцию аммиачных комплексов некоторых тяжелых цветных металлов гидролизным лигнином проводили в статических и динамических условиях. Кинетические исследования показали, что сорбционное взаимодействие в системе металлосодержащий раствор – ГЛ протекает достаточно интенсивно. Так, при исходных концентрациях металлов около 100 мг/дм³ в первые 1,5–2 часа достигается 85–95% степень насыщения сорбента.

Таблица 9 - Физико-химические свойства гидролизного лигнина

Свойство	Качественная и количественная характеристика
Внешний вид	Твердый сыпучий материал коричневого цвета
Крупность зерен	от 1 мкм до 1 см
Форма зерен	удлиненная с коэффициентом удлинения 2,2-2,4
Угол естественного откоса	40– 43°
Теплоемкость	0,911 кДж/г • град.
Теплотворная способность	23000 -27200 кДж/кг
Температура воспламенения	195°С
Гигроскопичность	110- 120 м/ дм ³
Водопоглощаемость	0,85-1,10 г/г
Суммарный объем пор в интервале радиусов частиц от 50 до 300000 Å	0.75 см ³ /г
Влажность	60– 70%
Удельная поверхность во влажном состоянии	760- 790 м ² /г
Удельная поверхность в сухом состоянии	5-8 м ² /г
Плотность и насыпной вес	от 1,15– 1,5 г/см ³ до 0,2-0,7 г/см ³
Растворимость в воде, кислотах, щелочах и полярных растворителях	не растворим
Химический состав:	
лигнин растительной клетки	40- 88%
полисахариды	13- 14%
смолистые вещества	5- 19%
зольные элементы	5- 10%
Содержание функциональных групп:	
метоксильных	10-11%
фенольных	3%
карбоксильных	5- 6%
кислых	9- 14%
гидроксильных	6- 8%

По кинетическим характеристикам ГЛ незначительно уступает промышленным синтетическим катионитам, в частности КУ-23.

Степень насыщения последнего в сопоставимых условиях составляет 95- 100%. По интенсивности извлечения с помощью ГЛ исследованные ТМ можно расположить в ряд



Результаты изучения сорбции аммиакатов ТМ ГЛ с учетом возможности применения отработанного сорбента в качестве реагента для обработки осадка общего стока позволили наметить оптимальную схему очистки. Предлагается два варианта использования ГЛ в качестве сорбента для выделения ТМ из сточных вод (рисунок 8).

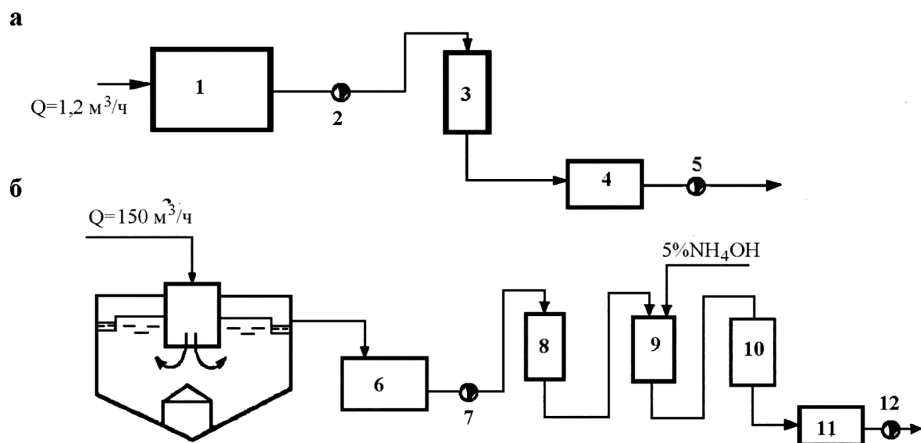


Рисунок 8 – Схемы очистки сточных вод производства печатных плат и гальванопокрытий: а) поток промывных сточных вод линии щелочного медно-аммиачного травления: 1, 4 – бак-накопитель; 2, 5 – насос; 3 – сорбционный фильтр; б) общий поток промывных сточных вод: 6, 11 – бак-сборник; 7 – насос; 8 – механический фильтр; 9, 10 – сорбционный фильтр; 12 – насос

1 вариант – очистка потока промывных сточных вод после линий щелочного медно-аммиачного травления. В этом случае стоки от промывки печатных плат водным раствором аммиака обрабатываются совместно с отработанными технологическими растворами, а через сорбционные фильтры с лигнином пропускается поток только ПВ. Промывные воды собираются в приемный бак (поз. 1 на рис. 8), откуда насосом (поз. 2) подаются на напорный сорбционный фильтр (поз. 3), загруженный ГЛ (фракция 1,2– 5, 0 мм); очищенная вода после сорбционного фильтра поступает либо непосредственно на промывку печатных плат (под остаточным напором), либо собирается в бак-сборник (поз. 4), из которого насосом (поз. 5) подается на промывку.

При высоте слоя сорбента 1 м, динамической емкости сорбента 30 мг/г и концентрации ионов меди, поступающей на фильтр, 20 мг/дм³, время работы фильтра составит 117 ч. После отработки лигнин подается в шламо-накопитель осадка и после обезвоживания вывозится в места захоронения.

2 вариант – очистка общего стока промывных сточных вод. В этом случае предусматривается предварительное обезвреживание хром- и цинксо-держащих сточных вод. Затем сточные воды объединяются в общий поток, нейтрализуются и направляются в вертикальный отстойник. Осветленные воды из отстойника самотеком поступают в бак-сборник (поз. 6 на рисунке 8), откуда насосом подаются на напорный механический фильтр.

После механического фильтра вода под остаточным напором поступает на сорбционный фильтр, загруженный ГЛ фракции 1,2– 5, 0 мм (поз. 9). Для увеличения сорбционной емкости ГЛ по ИТМ производится предварительная обработка сорбента 5%-ным раствором NH_4OH (2 объема на 1 объем сорбента). При концентрации ИТМ, поступающих на фильтр, 20 мг/дм³ и динамической обменной емкости сорбента 30 мг/г,

время работы фильтра составит 105 ч. После отработки лигнин подается в шламонакопитель осадка.

После сорбционного фильтра, загруженного ГЛ, вода под остаточным напором поступает на барьерный сорбционный фильтр (поз. 10 на рис. 8). После фильтров вода самотеком поступает в бак-сборник (поз. 11), откуда очищенная вода подается насосом (поз. 12) в производство. Для лучшего смешения отработанного ГЛ с осадком общего стока в шламонакопителе должно быть предусмотрено перемешивающее устройство, что позволяет повысить эффективность последующего обезвоживания осадка.

Далее рассмотрим технологию очистки медьсодержащих ПВ с применением лигносульфонатов (ЛС). ЛС на натриевом и кальциевом основании являются многотоннажным, доступным побочным продуктом – остатком от сбраживания на спирт сульфитного щелока целлюлозно-бумажной промышленности. ЛС относятся к полиэлектролитам природного происхождения и представляют собой водорастворимый реагент, состоящий из ряда фракций, отличающихся по молекулярной массе (500–100000 а.е.м).

Для целей ультрафильтрационного извлечения металлов в виде соединений с ЛС представляет интерес использование высокомолекулярной фракции. Это связано, во-первых, с тем, что лишь высокомолекулярные ЛС (которые составляют 85% от общей массы) способны эффективно реагировать с ионами коллоидных агрегатов металлов, т.к. строение макромолекул ЛС в виде ароматических цепей с включенными в них сульфокислыми, карбонильными, гидроксильными группами определяет их повышенную гидрофильность, поверхностную активность и реакционную способность. Во-вторых, применение высокомолекулярной фракции ЛС для извлечения металлов методом ультрафильтрации позволяет использовать крупнопористые мембраны и получать высокую производительность процесса.

Получение высокомолекулярной фракции (ВМФЛС) осуществляется методом ультрафильтрации 9–10%-ного раствора технических лигносульфонатов (сульфитно-спиртовой барды) при использовании мембраны УАМ-500 М и давлении 0,3 МПа. В процессе концентрирования исходного раствора в 3 раза происходит полное извлечение ВМФЛС и отделение ее от низкомолекулярных фракций НМФЛС, не задерживаемых мембраной УАМ-500 М. Для более полного отделения ВМФЛС от НМФЛС возможно проведение дополнительной диафильтрации полученного концентрата путем разбавления его водой до исходного объема и повторного фильтрования через мембрану.

В результате получается эффективный реагент для связывания ионов металлов в высокомолекулярные микроколлоидные соединения, что позволяет проводить глубокое концентрирование металлов методом ультрафильтрации.

Таким образом, технологический процесс состоит из 2-х стадий:

1. получение ВМФЛС ультрафильтрацией;
2. очистка ПВ от ионов металлов ультрафильтрацией в присутствии ЛС.

Экспериментально определены оптимальные условия ведения процесса очистки, обеспечивающие практически 100%-ное извлечение ионов металлов, при производительности 180 м³/ч, а именно мембрана УАМ-300 М ($D_{\text{пор}} < 40$ нм) и УАМ-400 М, рабочее давление 0,3–0,4 МПа, pH растворов 7,5 – 8,5; концентрация по Cu^{2+} менее 50 мг/дм³. Массовое соотношение

[C_{Cu} : ВМФЛС = 1: (4~5); турбулентный режим потока Re не менее $5 \cdot 10^4$; температура $25 \pm 5^\circ C$.

Технологический процесс состоит в следующем:

1. Получение ВМФЛС осуществляется в условиях целлюлозно-бумажного комбината, либо на месте проведения локальной очистки.

Раствор технических ЛС подается в усреднитель, где концентрация их не должна превышать 10%, и фильтруется через фильтр тонкой предварительной очистки, после чего подается на ультрафильтрационную установку для осуществления фракционирования ВМФЛС. ВМФЛС, сконцентрированная со стороны высокого давления, сливается в бак-сборник, из которого поступает в процесс очистки сточных вод.

Фильтрат, содержащий НМФЛС, вывозится потребителю, либо подается на стадию термической полимеризации в кислой среде, что позволяет получить дополнительно 20- 25% ВМФЛС, после чего полученные растворы направляются в усреднитель технических ЛС.

Промывные медьсодержащие сточные воды скапливаются в усреднителе и подаются в бак-реактор, в котором дозируется ВМФЛС и проводится корректировка pH до величины 7,5-8, 5 подачей 10%-ного раствора NaOH. Обработанный таким образом медьсодержащий раствор подается на фильтр механической очистки, а затем в промежуточный бак, откуда насосом перекачивается на ультрафильтрационную установку. Фильтрат после установки подается в резервуар очищенной воды (остаточное содержание меди 0,01 мг/дм³).

Возможно проведение процесса очистки в режиме концентрирования. Экспериментально установлено, что при исходной концентрации меди 10-50 мг/дм³ степень концентрирования (и уменьшения объема) составляет соответственно 100-200 раз без изменения параметров мембранного разделения, т. е. концентрация по Cu^{2+} в концентрате может составить около 10^3 мг/дм³.

Утилизация концентратов возможна следующими путями:

1) Использования их в качестве реагента для приготовления бурильных растворов, где металл-лигносульфонаты находят широкое применение.

2) Сжигания с целью получения оксидов меди.

3) Регенерация ВМФЛС путем подкисления полученного концентрата до pH=3-4 и повторной ультрафильтрации, где ВМФЛС задерживается мембраной, а ионы Cu^{2+} проходят в фильтрат. В результате получают небольшой объем концентрированного по Cu^{2+} раствора, обрабатывать который возможно реагентным способом.

Хорошо известно, что наиболее универсальными из адсорбентов являются активированные угли, широко используемые в промышленной практике.

Например, процесс адсорбционного извлечения шестивалентного хрома из сточных вод ведут при интенсивном перемешивании адсорбента с раствором, при фильтровании раствора через слой адсорбента или в псевдоожиженном слое на установках периодического и непрерывного действия. При смешивании адсорбента с раствором используют активированный уголь в виде частиц диаметром 0, 1 мм и меньше. Процесс проводят в одну или несколько ступеней.

Рядом исследователей [38, 39] изучена адсорбция хрома на активированном угле как функция pH. Установлено, что хром (VI) легко адсорбируется

на активированном угле в виде анионов, таких как HCrO_4^- и CrO_4^{2-} . Предварительная обработка адсорбентов азотной кислотой повышает их сорбционную способность по хрому (VI).

Также в качестве сорбентов успешно используются отходы производства (зола, шлаки, опилки и др.). Минеральные сорбенты – глины, силикагели, алюмогели и гидроксиды металлов для адсорбции ИТМ из сточных вод используются мало, так как энергия взаимодействия их с молекулами воды велика – иногда превышает энергию адсорбции.

Из адсорбционных технологий, пожалуй, наибольшее применение имеет ионообмен. Напомним, что это процесс взаимодействия раствора с твердой фазой, обладающей свойствами обменивать ионы, содержащиеся в ней, на ионы, присутствующие в растворе. Вещества, составляющие эту твердую фазу, называются ионитами. Пространственная углеводородная сетка называется матрицей, а обменивающиеся ионы – противоионами. Каждый противоион соединен с противоположно заряженным ионом, называемым анкерным. Реакция ионного обмена протекает следующим образом:

$\text{RSO}_3\text{H} + \text{NaCl} = \text{RSO}_3\text{Na} + \text{HCl}$, при контакте с катионитом, где R – матрица, H – противоион, SO_3^- – анкерный ион;

$\text{ROH} + \text{NaCl} = \text{RCl} + \text{NaOH}$, при контакте с анионитом.

Метод ионного обмена основан на применении катионитов и анионитов, сорбирующих из обрабатываемых сточных вод катионы и анионы растворенных солей. В процессе фильтрования обменные катионы и анионы заменяются катионами и анионами, извлекаемыми из сточных вод. Это приводит к истощению обменной способности материалов и необходимости их регенерации.

Наибольшее практическое значение для очистки сточных вод приобрели синтетические ионообменные смолы: катиониты и аниониты. Приведем несколько примеров.

Действительно, экономически целесообразно обезвреживать разнородные сточные воды по месту их образования с последующим извлечением ценных для производства, но опасных для окружающей среды веществ. Именно в этом случае наиболее перспективным является ионообменный метод. Универсальные катиониты не нашли широкого практического применения из-за низкой селективности. К гидроксидным сорбентам тоже прибегают не часто ввиду сложности их приготовления. Эти недостатки могут быть устранены в композиционных сорбентах, имеющих в своем составе компонент, обладающий избирательностью к извлекаемым металлам.

Проведен ряд экспериментов по получению полимер-неорганического композиционного сорбента и исследованию его свойств. Сорбент включает в себя сильнокислотный катионит гидроксида железа (III), обладающий выраженной способностью к сорбции тяжелых цветных металлов. Эксперименты по сорбции проводились в динамических условиях в колонках из стекла сечением 0, 785 см² с предварительной загрузкой 1 г катионита Dowex Marathon в Na⁺ (аналог КУ-2×8). В процессе приготовления сорбента в порах катионита образуется диспергированная фаза гидроксида железа (III) с высокоразвитой удельной поверхностью. Полученный композиционный сорбент имеет большую активную поверхность 150-280 м²/г, что дает ему существенные сорбционные преимущества по сравнению с криогра-

нулированным гидроксидом. Типичный размер частиц гидроксида железа, сформированных в порах и каналах ионообменной смолы, составляет от 10 до 80 нм, массовая доля железа в сорбенте равна 12-13%.

Кроме того, синтезированный сорбент обладает более высокой обменной емкостью по ТМ в сравнении с универсальным катионитом Dowex Marathon. Различия в некоторых случаях достигают 100% и более.

Так, для извлечения из сточных вод гальванопроизводства катионов трехвалентного хрома применяют Н-катиониты: хромат-ионы CrO_4^{2-} и бихромат-ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ извлекают на анионитах АВ-17, АН-18П, АН-25, АМ-п. Емкость анионитов по хрому не зависит от величины pH в пределах от 1 до 6 и значительно снижается с увеличением pH больше 6. При концентрации шестивалентного хрома в растворе от 800 до 1400 моль-экв./дм³ обменная емкость анионита АВ-17 составляет 270- 376 моль-экв./м².

Регенерацию сильноосновных анионитов проводят 8 – 10%-ным раствором едкого натра. Элюаты, содержащие 4-5·10³ мг/дм³ шестивалентного хрома, могут быть направлены на производство монокромата натрия, а очищенная вода – использоваться повторно.

На базе Владимирского государственного университета разработана технология локальной очистки хромсодержащих стоков с целью извлечения из них соединений тяжелых цветных металлов, в т.ч. и хрома, сорбцией на сильноосновном анионите. Степень очистки воды с помощью данной технологии более 90 – 95%. Очищенная вода соответствует ГОСТ 9. 317-90 и вполне пригодна для использования в системах замкнутого водооборота. В настоящее время изготавливаются: фильтры типа «ЭКОС-2» в АО ВНИИХТ; сорбенты: в ООО НТЦ «МИУ-Сорб» (г. Видное, Московская обл.), МП «Поиск» (Ашхабад), ТОО РПП «ТЭТ» (г. Долгопрудный, Московская обл.), АО ВНИИХТ (Москва).

Фирмой Inovant Umwelttechnik GmbH&Co KG (г. Биркенфельд, Германия) разработана блочно-модульная установка системы КЕМА, предназначенная для очистки производственных сточных вод от тяжелых металлов. Одинарный блок представляет собой ионообменную колонку, в которой вертикально друг под другом установлены 4 сменные кассеты. В процессе очистки сточные воды последовательно пропускают через эти кассеты снизу вверх. Степень загрязненности ионообменной смолы определяют с помощью индикаторов.

На заводе ЗАО «Почвотмаш» (Киров) внедрен процесс очистки промышленных гальванических производств от ионов хрома волокнистыми материалами. Для сорбции анионов хрома используют материал ВИОН АС-1, имеющий в своем составе сильноосновные винилпиридиновые группы с СОВ 1,1-1,2 мг-экв./г. Изготовлены две сорбционных колонны из коррозионно-стойкой стали объемом 50 л каждая. Сорбция хрома зависит от его концентрации в исходном растворе. Так, если концентрация составляет до 10 мг/л, то в фильтрате его не обнаруживают. Однако при концентрации аниона хрома 75 мг/дм³ и выше содержание его в фильтрате 0,04– 0,01 мг/дм³, что вполне допустимо при замкнутом цикле. Влияние исходной концентрации раствора хрома на его содержание в фильтрате обусловлено высоким ионным радиусом $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, вызывающим стерические затруднения

при сорбции на волокнистом хемосорбенте. При высоком содержании хрома следует уменьшить скорость подачи раствора на сорбционную колонну. В этом случае возрастает степень очистки. При достижении насыщения сорбционных колонн их снимают со стенда и транспортируют в отделение гальванохимической переработки для регенерации хемосорбционного материала и утилизации элюата.

Регенерацию ВИОН АС-1 проводят раствором Na_2CO_3 . При этом в каждую колонну заливают по 50 л раствора и оставляют его на 3 часа. Последующая операция заключается в промывке фильтра водой.

Было проведено исследование 8 волокнистых сорбентов, применяемых для очистки сточных вод от ИТМ (Ag, Hg, Cr, Cd, Fe). Установлено, что волокнистые сорбенты ПАН-ПЭА, ПАН-ТТО-МКХК и угольное волокно эффективно очищают сточную воду от ИТМ. Они легко регенерируются путем обработки кислотами и могут многократно использоваться для очистки. Из раствора, полученного после регенерации волокон, можно выделять металлы и использовать их повторно [40].

Синтезированы ионообменные материалы на основе отходов швейного и трикотажного производства, содержащие полиэфирное, полиакрилонитрильное волокно. Установлено, что синтезированные ионообменные волокна проявляют селективные ионообменные свойства.

В лабораторных условиях исследовано выделение хрома из промывных сточных вод гальванических цехов с помощью ионообменных смол (ионообменные смолы в ОН-форме типа Wolfatit марок SWB, SZ, SBK, АД-41 и активированного угля марки AS) и углеродистых сорбентов. Показано, что ионообменные смолы можно использовать для очистки сточных вод в промышленном масштабе.

Система mod-ix фирмы «Krebs & Co.AG» (Германия) включает предварительный фильтр, вентили, трубопроводы, насосы, приборы для контроля качества воды по ее электросопротивлению и две интегрированные в нее ионообменные колонки с пропускной способностью 1, 5- 4 м³/ч. Одна из колонок используется по прямому назначению, другая в это время регенерируется. Описанная система состоит из отдельных модулей и поэтому легко монтируется и демонтируется.

Достоинства метода:

- возможность очистки до требований ПДК;
- возврат очищенной воды до 95% в оборот;
- возможность утилизации тяжелых металлов;
- возможность очистки в присутствии эффективных лигандов.

Недостатки метода:

- необходимость предварительной очистки сточных вод от масел, ПАВ, растворителей, органики, взвешенных веществ;
- большой расход реагентов для регенерации ионитов и обработки смол;
- необходимость предварительного разделения промывных вод и концентратов;
- громоздкость оборудования, высокая стоимость смол;

- образование вторичных отходов-элюатов, требующих дополнительной переработки.

2.8 Комбинированные методы

Наиболее распространенным из всех разновидностей сорбционного метода является комбинированный метод, который заключается в использовании и угля, и ионитов одновременно для извлечения хрома. Суть метода такова: сточные воды подаются на гравийно-угольный фильтр, затем последовательно на сильноокислотный катионит, слабоосновной анионит и далее – сильноосновной анионит. После прохождения сточной воды через весь комплекс и ионообменные колонны, вода имеет высокую степень чистоты и может использоваться повторно. Извлеченный хром может быть направлен на утилизацию в кожевенную промышленность для дубления кож.

Английскими химиками исследована эффективность извлечения хрома из сточных вод гальванопроизводств коллоидной флотацией в присутствии гидроксида железа (III) и ПАВ [41]. Гидроксид железа вводили в раствор в виде предварительно полученного геля, либо его образование происходило непосредственно в обрабатываемом растворе при гидролизе добавляемого нитрата железа. В качестве ПАВ использовали лаурилсульфат натрия (НЛС) или смесь его с лауратом натрия (ЛН). Изучена зависимость степени флотационного извлечения хрома от дозы и способа введения гидроксида железа, количества и вида используемого ПАВ. Установлено, что наибольшая степень извлечения хрома, равная 94 – 98%, достигается при использовании смеси ЛН (30- 50 мг/дм³) и НЛС (60- 100 мг/дм³). Оптимальное значение pH составляет 7- 8, доза гидроксида железа 25 мг/дм³. Содержание хрома после флотации снижается с 74- 80 мг/дм³ до 1,2- 4,7 мг/ дм³. Более глубокое извлечение ионов хрома из растворов достигается на второй ступени флотации.

В последние годы определенный интерес приобретает так называемая ионная флотация с додециламином, когда в объем раствора вводят гидролизующиеся коагулянты, флокулянт, а затем флоатируют образовавшиеся хлопья. Ионы хрома сорбируются на хлопьях и удаляются с ними из воды. При этом степень их извлечения составляет 80%.

Для выделения ТМ, в том числе и хрома, из сточных вод гальванопроизводства было предложено использовать хелатообразующий реагент с дитиоаминогруппами. Последний получают путем смешения одинаковых количеств органических диаминосоединений и CS₂ при пониженной температуре в течение нескольких часов с последующей нейтрализацией щелочным раствором и удалением непрореагировавшего CS₂. Образующийся после интенсивного перемешивания в течение 20- 120 минут осадок хелата хрома удаляют седиментацией или фильтрацией .

В мировой практике применяется технология извлечения хрома путем сочетания ионообменного и мембранного методов (ультрафильтрации).

Волжским объединением легковых автомобилей разработан способ контактирования сточных вод гальванопроизводства с сорбентом, концентрирование отходов проводят одновременно с наложением импульсного низ-

кочастотного электромагнитного поля на утилизируемые отходы. При этом происходит селективное осаждение металлов на электродах аппаратов. Способ обеспечивает комплексную дискретную утилизацию ИТМ, удовлетворяя требованиям ПДК.

Описан ферритный метод очистки гальванических стоков, который позволяет значительно повысить эффективность очистки, упростить технологический процесс, сократить его длительность, снизить капитальные и эксплуатационные затраты. Особенностью этого метода является то, что с использованием солей железа в объеме сточной воды формируются высокодисперсные частицы ферритов с хорошими магнитными свойствами. В процессе формирования частиц они захватывают из раствора ионы различных металлов (Cr, Cu, Ni, Cd и др.) и надежно их фиксируют в своем объеме. Кроме того, после окончания процесса ферритообразования в течение 2-3 часов частицы являются активными адсорбентами и концентрируют на своей поверхности нефтепродукты, ПАВ и другие органические и неорганические вещества. Положительным является также тот факт, что метод может быть внедрен без существенных переделок на большинстве существующих станций нейтрализации. При этом производительность таких станций может быть увеличена в несколько раз. Учитывая тот факт, что на большинстве промышленных предприятий всегда имеются если не отработанные растворы травления железа, то отходы обработки стальных деталей, то использование ферритного метода позволяет параллельно решать еще одну экологическую проблему – утилизацию этих отходов.

Важно также то, что ферритный метод позволяет соблюдать уровни ПДК на сброс в канализацию даже по таким ионам, как Cr^{6+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} и др., возможности реагентного метода для которых значительно ниже. В целом замена реагентного метода очистки сточных вод ферритным может обеспечить существенный экологический и экономический эффект [38].

Отметим, что в технологических установках с целью обеззараживания и очистки воды от ряда примесей используется импульсный электрический разряд (ЭР) в водовоздушной среде. Этот способ удовлетворяет требованиям экологической безопасности, позволяет существенно снизить энергозатраты и обеспечивает высокое качество обеззараживания и очистки вод от железа, марганца и ряда других примесей.

Для извлечения ионов тяжелых металлов были предприняты исследования с применением множественных ЭР в железной гранулированной загрузке, помещенной в водную среду. Установлено, что под действием энергии ЭР в межконтактных зонах происходит диспергирование металла загрузки и образование ультрадисперсных частиц, обладающих высокой активностью и способностью вступать в реакцию с водой и растворенными в ней примесями. Для практических целей очень важно знание кинетики и физикохимии протекания этих процессов [40].

Использование импульсного напряжения наносекундной длительности позволило развить большие мощности (до 109 Вт) при относительно низком энергосодержании импульса $(1-5) \cdot 10^2$ Вт. На основании исследования [40] динамики накопления продуктов диспергирования железной загрузки было получено эмпирическое соотношение, описывающее их выход:

$$\lg C_{\text{Fe}} = 0,72 \lg t + 1,133. \text{ или } C_{\text{Fe}} = 13,6 t^{0,72} \text{ в мг/с}$$

В качестве основных механизмов диспергирования рассматриваются взрывное разрушение геометрических микронеднородностей на поверхностях металлических гранул, а также электроразрядная эрозия.

Исследования процессов извлечения примесей тяжелых металлов проводили на модельных растворах ионов Cr^{6+} и As^{5+} с фиксированной исходной концентрацией. В ходе обработки раствора в электроразрядном реакторе при неизменных параметрах импульса через определенные промежутки времени отбирали пробу, фильтровали и делили ее на две части: в одной фотоколориметрическим способом определяли концентрацию Cr(VI) и As(V) , а во второй части остаточную концентрацию ионов ΣFe в фильтрате.

Кроме того, была изучена зависимость концентрации указанных примесей в предварительно обработанном электрическим разрядом в течение 30 сек. растворе от времени отстаивания.

Установлено, что процесс извлечения ионов Cr^{6+} и As^{5+} :

- происходил только в момент действия разряда и практически прекращался после отключения напряжения;
- протекал пропорционально количеству диспергированного железа.

Результаты исследований подтверждают получение активных частиц железа, взаимодействующих с примесями в момент их образования. Особенность выбранных примесей Cr и As заключается в том, что они находятся в составе анионного остатка и имеют переменную валентность. Исходя из их химической природы и полученных экспериментальных данных, были сделаны предположения о протекающих процессах перехода Cr(VI) и As(V) в нерастворимые формы.

К комбинированным методам следует также отнести сочетание ионообменного или экстракционного отделения металлов с их последующим электроэлюированием, т.е. электролизом элюента, непрерывно циркулирующим между ионообменником и электролизером. Это существенно снижает количество сбросов в процессе регенерации ионообменника.

Огромное значение имеет продуманное проектирование очистных сооружений по обработке гальваносточков. Обычно они располагаются около гальванических производств и отличаются какой-то особенной «неужуженностью»: пол залит чем-то жидким, освещение и вентиляция на самом низком уровне и т.д. Участки, на которых изделия делают красивыми, сами красотой не блещут. Поэтому задачи оптимального проектирования таких комплексов, рассмотренные Я.П. Быковой и Б.В. Ермоленко, представляются нам весьма актуальными. Лишь бы они «пошли в жизнь» [42].



Глава 3 ОБРАБОТКА СТОКОВ ПРОИЗВОДСТВА ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Сточные воды производства печатных плат (ПП) по составу и расходам весьма похожи на гальванические, поэтому их иногда объединяют. Вероятно, это не совсем верно. Однако оба вида стоков относятся к наиболее опасным, и в этом их несомненное сходство. Принципиальный подход к переработке стоков ПП, на наш взгляд, дан в книге Пироговой Е.В. [43]. Выделены группы стоков и предложены методы их переработки. Рекомендовано следующее деление на группы:

химические стоки без комплексных загрязнений, пригодные для обработки в ионообменной циркуляционной установке;

химические стоки без комплексных загрязнений, непригодные для обработки в ионообменной циркуляционной установке, такие как:

- промывочные растворы кислые и щелочные;
- промывочные растворы, содержащие хром;
- концентраты и регенераты кислые;
- регенераты щелочные, содержащие хром;
- регенераты щелочные, не содержащие хром;

химические стоки комплексосодержащие, такие как:

- промывочные растворы кислые и щелочные,
- концентраты кислые и щелочные;
- концентраты кислые и щелочные, содержащие окислители и др.

Каждая группа химических стоков самотеком направляется в свой накопительный блок, а затем насосами в соответствующие реакторные емкости. Предложено первую группу стоков обрабатывать на ионообменных циркуляционных установках, которые состоят из следующих частей:

- двух гравийно-гидроантрацитных фильтров для отделения нерастворимых примесей;
- двух катионообменников для обмена содержащихся в химических стоках катионов Ca^{2+} , Cu^{2+} , Na^+ , Ni^{2+} , Zn^{2+} и других химических элементов на ионы водорода;
- двух анионообменников для удаления из химических стоков сильно диссоциированных кислот путем обмена анионов на ионы гидроксидов;
- одного регенерационного блока для регенерации ионообменных смол.

Регенерация катионитов производится серной кислотой, анионита – натриевой щелочью. Предусмотрена регенерация благородных металлов – золота, серебра, палладия, родия и др. ионообменным или электролитическим методом.

Регенерации аммиачного травильного раствора немецкой компании ELOCHEM, в котором вместо широко распространенных щелочных и кислых растворов травления на основе хлорида меди используют сульфат меди, состоит из двух циклов регенерации:

1) постоянное восстановление травильного раствора (регенерация травильного раствора);

2) электролитическое восстановление меди из отработанного травильного раствора (прямой электролиз травильного вещества).

В первом цикле во время травления происходит химический процесс восстановления двухвалентного тетрааминового комплекса меди до одновалентного. При этом металлическая медь окисляется и растворяется в щелочном растворе, а одновалентные ионы меди повторно окисляются до двухвалентных ионов меди кислородом (который образуется на аноде). Затем она удаляется из электролизера и подается в травильный раствор для поддержания процесса обратного окисления меди.

Во втором цикле часть травильного раствора, содержащего одновалентные ионы меди, направляется на электролиз. Медь осаждается на катоде, в результате чего снижается концентрация меди в растворе, а осажденная медь извлекается с катода в виде листа металлической меди. При этом контролируется плотность травильного раствора в травильном модуле, и как только она превышает заданное значение, автоматически начинается электролитическое восстановление меди из травильного раствора. Также контролируется концентрация меди в травильном растворе электролизера, и при снижении ее ниже заданного значения травильный раствор поступает в электролизер. Таким образом, электролиз происходит только тогда, когда необходимо ликвидировать повышенный уровень концентрации меди в травильном растворе.

Кислый травильный раствор для травления ПП, состоящий из солянокислого раствора хлорида меди, постоянно регенерируется путем добавления пероксида водорода, воды и соляной кислоты. Использованный

травильный раствор содержит $14 \cdot 10^3$ мг/дм³ меди. Излишки травильного раствора отводятся. Существуют также системы для прямого электролиза этого раствора.

Железо-медно-хлоридные растворы способны к электрохимической регенерации, эффективность которой определяется высоким катодным выходом по току осаждения меди. Отметим, что качество очищенной в установках проточного типа воды невысокое (нефтепродуктов – 5 мг/дм³, сульфаты – 500 мг/дм³ и др.).

Химические стоки второй группы без комплексных загрязнений, непригодные для обработки в ионообменной циркуляционной установке, могут быть обработаны на автоматических установках проточного типа.

Обработка кислых и щелочных растворов может проходить, например, в такой последовательности:

- предварительная нейтрализация путем добавки FeCl_3 для кондиционирования ила и соляной кислоты I – для установления оптимального значения pH;
- нейтрализация путем добавки известкового молока $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или HCl ;
- смешивание и коагуляция для выпадения осадка (ила);
- предварительный отстой, при котором порядка 90% ила осаждается на дно в виде крупнодисперсного осадка, а предварительно осветленная вода с тонкодисперсными примесями поднимается вверх и по переливным трубам поступает в отсек вторичного отстоя;
- вторичной отстой, при котором предварительно осветленная вода поднимается вверх через пакет пластин, тонкодисперсный ил и осаждается на них, соскальзывает вниз, удаляется при помощи вибрационного отсоса, осветленная вода подается в блок вторичной очистки (гравийный фильтр) для удаления нерастворимых примесей; затем осуществляется выходной контроль параметров и отвод воды в систему канализации;
- обезвоживание мокрого ила в камерном фильтр-прессе, получение сухого ила, перекачивание фильтрата в блок вторичной очистки, затем – выходной контроль параметров и отвод воды в систему канализации.

При обработке кислых и щелочных хромосодержащих стоков второй группы, а также хромосодержащих регенератов, сначала обезвреживают хром, дальнейшая последовательность обработки совпадает с предыдущей.

Некомплексообразующие концентраты второй группы, содержащие ТМ (Cu, Ni, Pb, Sn), обрабатывают натровым щелоком, известковым молоком или сульфидом натрия, что позволяет получить концентрации этих металлов в воде менее 2 мг/дм³.

Для обработки комплексосодержащих химических стоков третьей группы применяют автоматические очистные установки проточного и порционного типа с предварительным блоком обработки комплексов. Сначала на порционных установках обрабатывают кислые концентраты, содержащие окислители (хлориды и перманганат), устраняя окислители добавкой NaHSO_3 , и устанавливают pH > 10 добавлением щелочи. Затем подают ще-

лочные концентраты, содержащие окислители, добавляют Na_2S или NaHSO_3 и щелочь. При сульфидном осаждении добавляют NaOH для получения оптимального значения pH, затем Na_2S , HCl , Na_2SO_3 для кондиционирования ила, далее осуществляется нейтрализация добавлением $\text{Ca}(\text{OH})_2$, коагуляция и осаждение по приведенной выше схеме.

Фторборато- или фторидосодержащие растворы освобождаются от комплексов на предварительном этапе с помощью выделения фторида кальция из растворенных фторидов до проведения осаждения ТМ.

Комплексосодержащие промывочные кислые и щелочные (разбавленные) растворы не могут концентрироваться каскадным методом и вследствие содержащихся в них веществ, не адсорбирующихся в смолах ионообменников, не подлежат обработке в циркуляционных ионообменных установках. Их обрабатывают на установках проточного типа в такой последовательности:

- установление $\text{pH} > 10,0$ добавлением щелочи или кислоты;
- осаждение сульфидом натрия Na_2S ;
- добавление Na_2SO_3 для кондиционирования ила;
- нейтрализация добавлением $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или HCl до требуемых значений pH 6, 0- 9,0.

В заключение приведем результаты группы исследователей, работающих на кафедре водного хозяйства и технологии воды УрФУ (ранее – Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова), которыми разработано несколько технологических схем очистки и повторного использования сточных вод для предприятий по производству ПП [39].

При создании замкнутой системы водного хозяйства производства печатных плат предусмотрены обработка и возврат в производство слабоконцентрированных ПВ, переработка отработанных технологических растворов с выделением и утилизацией полезных компонентов, обезвреживание всех образующихся отходов.

По первой схеме производится локальная очистка хром-, медьсодержащих и кислотнo-щелочных ПВ методом нейтрализации, осаждения и сорбции с целью выделения основной части загрязнений. Затем отдельные потоки ПВ объединяются в один общий поток и направляются для деминерализации на обратноосмотические установки. Полученный в результате этой обработки концентрат отправляют на установку доупаривания. Фильтрат после обратноосмотических установок и конденсат, получаемый на установке доупаривания, используют на технологические нужды производства. Концентрат с установки доупаривания подают на установки сжигания совместно с отходами, образующимися при обработке отработанных технологических растворов.

Отработанные технологические растворы первоначально проходят обработку на локальных очистных сооружениях, где происходит выделение полезных компонентов растворов. Так, например, хромсодержащие, медьсодержащие растворы подлежат обработке восстановителями (формалин и т. п.) и отделению хрома и меди, которые после обезвреживания и сушки направляются на утилизацию. На втором этапе обработки из этих растворов выделяют комплексообразователи – трилон Б и калий-натрий виннокислый.

Отработанные растворы, используемые в технологии органических растворителей, подвергаются обработке (дистилляция и т. п.) для возврата очищенных растворителей в производство.

Отработанные растворы кислот и щелочей используются на очистных сооружениях для нейтрализации технологических растворов и ПВ.

В составе комплекса очистных сооружений производства ПП предусмотрены установки для огневого обезвреживания отходов, образующихся на локальных очистных сооружениях – кубовых остатков органосодержащих растворов; концентратов, содержащих смесь органических и минеральных веществ; концентратов минеральных солей и смеси твердых горючих отходов производства (упаковка и т. п.).

По второй схеме промывные воды, образующиеся в технологических процессах изготовления ПП и сборки цифровых ячеек, подразделяются на группы в основном производстве и подаются отдельными потоками на очистные сооружения. Предусмотрены выделение и раздельная обработка следующих групп ПВ: хромсодержащие; кислотнo-щелочные органосодержащие воды, кислотнo-щелочные воды без органики; воды, содержащие органические комплексы меди; воды, содержащие аммиачные комплексы меди; воды от процессов активации. Разделение промывных вод на группы позволяет произвести наиболее эффективную предочистку каждого потока до их объединения перед подачей на доочистку и обессоливание.

Промывные хромсодержащие воды поступают в бак-усреднитель с механическим перемешиванием, в котором равномерно дозируется отработанный хромовый раствор. После усреднения хромсодержащие воды поступают в бак-нейтрализатор объединенного потока промывных вод. В тот же реактор-нейтрализатор поступают и другие виды ПВ: или непосредственно из производства (например, кислотнo-щелочные воды без органики;), или после предварительной очистки. Так, органосодержащие ПВ подаются в напорный флотатор, где происходит удаление во флотоконцентрат до 40–45% органических загрязнений. Флотоконцентрат (расход около 5% расхода ПВ) подается в нейтрализатор ОТР, а осветленная вода – в бак-нейтрализатор объединенного потока. В бак-нейтрализатор кроме кислотнo-щелочных и хромсодержащих вод поступают еще после предварительного осветления: ПВ механических, сорбционных фильтров и мембранных установок; осветленная вода из осадкоуплотнителя; фугат из барабанного вакуум-фильтра.

После реактора-нейтрализатора общий поток ПВ поступает в усреднитель, а затем – в электрокоагуляторы. После восстановления хрома (VI) сточные воды нейтрализуются еще в одном реакторе до $\text{pH}=8,5\text{--}9$ и поступают на отстаивание в вертикальные отстойники с полочными вставками. Перед отстойниками предусмотрено добавление в воду флокулянта – ПАА. Осветленная вода проходит дополнительную очистку от взвешенных веществ и органических загрязнителей на механических напорных и сорбционных фильтрах. Далее для обессоливания вода поступает на блок ионообменных фильтров, после которых возвращается для использования в технологический цикл основного производства.

Медьсодержащие ПВ, образующиеся в процессах химического меднения и травления, поступают в приемный реактор, где нейтрализуются

до $\text{pH}=5$, 5–6,5. После этого медьсодержащие воды, пройдя очистку от взвешенных веществ и органических загрязнений на напорных механических и сорбционных фильтрах и фильтрах тонкой предварительной очистки, подаются на ультрафильтрационные установки. Фильтрат после ультрафильтрационной установки с солесодержанием около 0,5 г/л поступает в резервуар очищенной воды, а концентрат – в бак-сборник отработанных растворов химмеднения.

В схеме предусматривается возможность выделения для отдельной обработки ПВ, содержащих аммиачные комплексы меди. Эти стоки после подщелачивания до $\text{pH} = 9,0\text{--}10,0$ подаются насосом на напорные механические фильтры, загруженные ГЛ, который сорбирует аммиачные комплексы меди. Вода после фильтров направляется в реактор-нейтрализатор общего стока, а отработанный лигнин используется как фильтровспомогатель при обезвоживании осадка.

ПВ от процессов активации после усреднения и корректировки до $\text{pH}=5$, 0–6,0 проходит ранее описанную предочистку от взвешенных веществ и органических загрязнений и поступает для обессоливания на блок мембранных гиперфильтрационных аппаратов. Фильтрат после двухступенчатой очистки с солесодержанием около 50 мг/дм³ подается в бак очищенной воды, а концентрат – для переработки с отработанными растворами активации.

Вода для промывки всех имеющихся на очистных сооружениях напорных и сорбционных фильтров, а также для первой промывки ионообменных фильтров после регенерации – это вода из технологической цепочки очистки общего стока, прошедшая всю предварительную очистку, кроме обессоливания. Использованная промывная вода сбрасывается в двухсекционный горизонтальный отстойник, из которого она после осветления равномерно перекачивается в реактор-нейтрализатор общего потока ПВ.

Регенерацию ионообменных фильтров производят 10%-ными растворами HCl и NaOH. Элюаты, получающиеся при регенерации, подают в реактор-нейтрализатор отработанных технологических растворов. Вторую промывку ионообменных фильтров после регенерации осуществляют обессоленной водой.

Осадок из вертикальных и горизонтальных отстойников поступает в осадкоуплотнитель, где он перемешивается с растворами ПАА и затем уплотняется в течение 4-х часов. Уплотненный осадок поступает для механического обезвоживания на барабанные вакуум-фильтры со сходящим полотном и затем для термической обработки – на барабанную сушилку. Обработанный осадок подлежит захоронению или утилизации.

Отработанные технологические растворы перерабатываются с выделением ряда продуктов (медь, комплексообразователи). Остающиеся после переработки концентрированные рассолы, а также органические композиции, горючие и твердые отходы подаются после нейтрализации на установку термической обработки.

В конце прошлого и начале этого столетия в гальваническом производстве встал вопрос об организации замкнутых бессточных и безотходных систем водного хозяйства, решенный в 1973-74 гг. на Верх-Исетском ме-

таллургическом заводе в г. Свердловске [1, 7]. Виноградов С.С. сформулировал эту задачу как создание экологически безопасного гальванического производства путем локальной реагентной очистки отдельных потоков, содержащих только по одному виду ионов тяжелых металлов, с последующим смешением с остальными стоками и нейтрализацией смешанного потока [10, 11, 44]. Данной тематике было посвящено много публикаций, некоторые из них мы приводим ниже. Нечаев Б.Н. и др. описали бессточную технологию промывки по методу НПК «Регенератор». Кругликов С.С. и др. описали замкнутый технологический цикл на участке хромирования [14]. Сотрудники ЗАО «БМТ» (г. Владимир) разрабатывают и успешно внедряют экологически безопасные технологии очистки сточных вод гальванических производств. Крылов Е. А., директор по гальваническому оборудованию ООО «РТС Инжиниринг» (г. Москва) описывает создание экономичных в эксплуатации гальванических линий [45].

Стоит особо остановиться на соображениях Волкова А.Е. и др. по поводу сокращения потребления воды на технологические нужды [46]. Вода, вместе с затратами на её очистку, в большинстве типичных старых производств составляет наибольшую долю в себестоимости продукции. Расчеты водопотребления, конечно, выполняются (далеко не всегда по действующему ГОСТу), но при отсутствии системы контроля и корректировки расхода для каждой точки ввода воды теряют смысл, а без экономической заинтересованности персонала в реальном сокращении расхода воды – тем более. В некоторых случаях подачу воды на промывку целесообразно автоматизировать, что не очень сложно и не так уж дорого.

Производительность определяет стоимость очистных сооружений. Сокращение расхода воды приводит к тому, что современные системы очистки сточных вод уже не громоздкие сооружения, а вполне компактные комплексы оборудования, размещение которых не требует отдельных корпусов, котлованов и больших площадей. Ситуация принципиально улучшилась с появлением на российском рынке емкостного оборудования, трубопроводов и запорной арматуры, выполненных из полимерных материалов. При использовании таких комплектующих разделение потоков сточных вод и очистка каждого наиболее эффективными методами практически не приводит к удорожанию комплекса.

К сожалению, бессмысленность нормативов, установленных во многих регионах, лишает смысла и попытки их достичь. Сокращение расхода воды во многих регионах ограничивается жесткими (иногда вообще невыполнимыми) нормативами по хлоридам и сульфатам, очистка от которых весьма проблематична.

При сравнении со стоимостью и эффектом от внедрения каскадных промывных операций утрачивается экономический и экологический смысл реализации водооборотных систем. Поступление в окружающую среду (в виде шлама, сточных вод, в воздух) загрязнений от оборотной системы не снижается, потребление воды на подпитку оборотной системы – почти такое же, стоимость строительства и эксплуатации водооборотных систем многократно выше.

Бессточная гальваника (иногда необходимая из-за недостижимых требований к качеству очистки) с максимальной экономией воды требует выпаривания с немалым расходом энергии, даже при использовании современных замкнутых выпарных аппаратов. Необходимы технико-экономические расчеты, что обойдется дороже – энергия, или вода и штрафы.

Замечания по поводу использования выпарки совершенно справедливые. На ВИЗе она работает с 1973 года, и мы хорошо знаем ее достоинства и недостатки. Создание замкнутой (бессточной) системы водного хозяйства в гальваническом производстве вынуждает нас признать выпарную установку необходимым звеном системы. Об этом же говорится в различных публикациях на эту тему, в том числе и зарубежных.

Мазур В.А. (ООО «Радан», г. С.-Петербург) развивает дальше проблему организации современного комплекса «гальваническое производство – очистные сооружения» [47]. Посыл – гальваническое производство в любом случае «выдает», пожалуй, наиболее опасные производственные стоки. К сожалению, в настоящее время технологии создания бессточных (следовательно, безотходных) гальванохимических производств не реализованы в заметных масштабах.

Дефицит финансовых средств не позволяет быстро реконструировать действующие гальванические производства и системы очистки их стоков. Потеря кадров также привела к снижению культуры производства на многих предприятиях. По этим причинам при сокращении объемов производства нет пропорционального сокращения загрязнения окружающей среды. К тому же регулярно происходит ужесточение экологических требований по охране окружающей среды, повышение цен на энергоносители, а также увеличение платы за водопотребление и водоотведение.

Кардинальное сокращение энергопотребления, водопотребления, снятие проблем экологии возможно только при реконструкции гальванического производства. Сокращение водопотребления – это не только снижение платы за воду, но и уменьшение капитальных затрат на очистные сооружения, себестоимости очистки стоков и соответственно себестоимости выпускаемой продукции. Данные проблемы должны решаться в условиях, когда гальваническое производство и очистные сооружения рассматривается как единый комплекс. Реконструкция только очистных сооружений может рассматриваться как частный случай.

Приобретение стандартных линий или подбор гальванических линий по принципу лишь бы «посадить» оборудование на имеющиеся свободные площади может создать проблемы на следующем этапе, когда потребуются решение вопросов экологии, в том числе, очистки стоков от установленных линий.

Технологическая схема очистки стоков определяется нормативными требованиями к качеству очищенной воды. Во многих регионах установлены жесткие нормативные требования, что делает бессмысленным достижение требуемого качества воды для сброса очищенной воды в горколлектор или открытый водоём. В этих случаях целесообразнее предусматривать схемы с возвратом очищенной воды в производство. Бессточные схемы требуют

значительных капитальных затрат, поскольку технология очистки стоков предусматривает использование обратноосмотических, выпарных установок и другого дорогостоящего оборудования. Организация бессточных схем целесообразна только после предварительного сокращения расхода воды и при обязательном создании необходимых высококвалифицированных рабочих мест для людей, занимающихся очисткой на этом производстве (с соответствующей высокой оплатой их работы!). Эти выводы – результат более чем сорокалетнего опыта работы сложных очистных сооружений, нами разработанных и запущенных в эксплуатацию [7].

В заключение отметим, что ряд авторов предлагает провести кооперацию гальвано-химических производств промышленных предприятий по опыту г. Ижевска, вначале хотя бы на уровне создания общей информационной сети.

Выше мы уже рассматривали значения ПДК для флокулянтов в очищенных стоках. Учитывая огромную важность данного вопроса для практики, сошлемся на статью Виноградова С. С. и Кудрявцева В. Н., в которой идет речь об обоснованности и необоснованности применения разных перечней ПДК для производственных гальванических стоков [63]. Не желая участвовать в дискуссии по поводу ПДК рыбохозяйственных водоемов, которые были введены в 1958 г., остановимся на фактической стороне дела. В таблице 10 приведены данные по остаточной концентрации ИТМ, рассчитанные из произведения растворимости соответствующих гидроксидов, и полученные на практике при использовании реагентных методов в г. Москве [10, 11].

Далее эти обработанные стоки смешиваются с обычными канализационными стоками (хозбытовыми и др.), не загрязненными ИТМ. При нормальной (проектной) эффективности работы очистных сооружений реальная концентрация ТМ в хозяйственно-бытовой канализации на выходе с предприятия составит: Al^{3+} 0,025 – 0,125 мг / $дм^3$, Cd^{2+} 0,625 мг / $дм^3$, Cr^{3+} 0,013 – 0,025 мг / $дм^3$, Cu^{2+} 0,025 – 0,038 мг / $дм^3$, Fe^{2+} 0,075 – 0,250 мг / $дм^3$, Fe^{3+} 0,075 – 0,125 мг / $дм^3$, $(Fe_{общ})$ 0,150 – 0,375 мг / $дм^3$, Ni^{2+} 0,063 – 0,188 мг / $дм^3$, Zn^{2+} 0,013 – 0,025 мг / $дм^3$.

Согласно Постановлению Правительства РФ от 21 июня 2013 г. № 525 (ред. от 05.01.2015 г.) «Об утверждении Правил осуществления контроля состава и свойств сточных вод» и «СанПиН 2.1.7.573-96. 2.1.7. Почва. Очистка населенных мест. Бытовые и промышленные отходы. Санитарная охрана почвы. Гигиенические требования к использованию сточных вод и их осадков для орошения и удобрения. Санитарные правила и нормы» (утв. Постановлением Госкомсанэпиднадзора РФ от 31.10.1996 г. № 46) установлены следующие предельные концентрации ТМ в сточных водах, принимаемых в централизованную систему водоотведения (мг / л): Cd^{2+} – 0,001; Cr^{3+} – 0,5; Cu^{2+} – 1,0; Ni^{2+} – 0,1; Pb – 0,03; Zn^{2+} – 1,0. Для сравнения, в стоках г. Токио, сбрасываемых в городскую канализацию, содержится, например, Cu^{2+} 3,0 мг / $дм^3$.

Еще более наглядную информацию можно почерпнуть из таблицы 11. Выводы читатели могут сделать сами.

Таблица 10 – Эффективность реагентного метода очистки сточных вод от тяжелых металлов

ИТМ	Остаточная концентрация иона металла, рассчитанная из произведения растворимости, мг / дм ³	Остаточная концентрация иона металла, наблюдаемая на практике при pH = 8,5 – 9,0 мг / дм ³	ПДК РХ, мг / дм ³
Al ³⁺	0,23 · 10 ⁻³	0,10 – 0,50	0,04
Cd ²⁺	2,62	2,50	0,005
*Cr ³⁺	0,13 · 10 ⁻²	0,05 – 0,10	0,07
Cu ²⁺	0,024	0,10 – 0,15	0,001
Fe ²⁺	0,44	0,30 – 1,00	0,10
Fe ³⁺	0,21 · 10 ⁻⁴	0,30 – 0,50	0,10
Ni ²⁺	1,47	0,25 – 0,75	0,01
Zn ²⁺	0,17	0,05 – 0,10	0,01

* – данные по Cr⁶⁺ не приводятся, т. к. на стадии обезвреживания хромосодержащих стоков реакция химического восстановления Cr⁶⁺ до Cr³⁺ протекает полностью.

Таблица 11 – ПДК тяжелых металлов в стоках, сбрасываемых предприятиями в городскую канализацию, применяемые в различных странах и городах, мг/дм³

Страна, город	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Cr ³⁺	Fe _{общ}
США	2,07	1,48	2,4	–	–
Германия	0,5	2,0	0,5	–	3,0
Австрия	0,5	2,0	0,5	0,5	–
Европейский союз, ЕС	0,5	0,5	0,5	0,5	–
Литва	1,0	1,0	0,5	1,0	–
Беларусь, Минск	1,0	5,0	0,44	2,5	3,3
Российская Федерация					
Киржач	0,0001	0,001	0,001	0,014	0,006
Калуга	0,0026	0,0036	0,012	0,029	1,98
Мценск	0,0009	0,04	0,028	0,01	0,1
Тула	0,0125	0,06	0,04	0,1	3,0
Казань	0,08	0,066	0,01	0,4	0,6
Орел	0,01	0,08	0,06	3,6	1,0
Ижевск	0,23	0,21	0,04	1,35	0,4
Сергиев Посад	0,73	0,11	0,14	2,4	1,2
Москва	0,5	2,0	0,5	1,0	3,0
ПДК питьевой воды	1,0	5,0	0,1	0,5	0,3
ПДК для водоемов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (РФ)	1,0	1,0	0,1	0,5	0,3
ПДК для рыбохозяйственных водоемов (РФ)	0,001	0,01	0,01	0,07	0,1



Глава 4 ОБРАБОТКА СТОКОВ ГОРНО-ОБОГАТИТЕЛЬНЫХ КОМБИНАТОВ

В промышленной практике одним из значительных (по расходу и загрязненности) является поток сточных вод горно-обогатительных комбинатов (ГОК). Особенность этого потока в том, что после очистки (она обязательна) эта вода почти никогда повторно не используется, а просто сбрасывается в водоемы, загрязняя их. В каком-то смысле получается «бестолковая» работа, и пока в мире принципиально нового в этой проблеме никто ничего не придумал. Ниже мы более подробно остановимся на этом феномене.

В результате деятельности предприятий горной промышленности образуются различные сточные воды:

1. Ппутно-забираемые: шахтные, карьерные, дренажные.
2. Производственно-технологические: охлаждающие, промывочно-обеспыливающие.
3. Поверхностные: дождевые, талые, поливочно-мочные.
4. Хозяйственно-бытовые: банно-прачечные, фекальные, мочные.

Шахтные воды образуются в результате фильтрации подземных и поверхностных вод в подземные горные выработки. Проходя горные выработки, вода подвергается различного рода загрязнению. Такая вода не может быть сброшена в водоемы без очистки, и использована для технического водоснабжения, как правило, без соответствующей обработки.

Подотвальные воды образуются за счет поверхностных, а также подземных вод. Попавшая в горные выработки вода, подобно шахтной, загрязняется и должна быть очищена перед сбросом в водоемы или при техническом водоснабжении.

Дренажные воды формируются из поверхностных и подземных вод и откачиваются на поверхность через дренажные горные выработки или сооружения с целью осушения шахтных или карьерных полей. Дренажные воды не имеют контакта с загрязняющими их объектами горного производства и поэтому могут быть использованы в хозяйственно-бытовом и техническом водоснабжении как с очисткой, так и без нее.

Технологические воды являются рабочей средой в технологических процессах. К таким технологическим процессам можно отнести: мокрое обогащение углей и сланцев, гидродобычу, гидротранспорт, гидрозолоудаление, гидровскрышу. Сточные воды после технологических процессов являются сильно загрязненными и требуют прохождения системы очистки.

Охлаждающие воды образуются при охлаждении машин и аппаратов (компрессоров, кондиционеров, дегазационных установок), а также деталей машин при термообработке и т. д. Эти воды в основном имеют так называемые «температурные» загрязнения, их иначе называют «условно чистые». Они нуждаются в охлаждении и могут повторно использоваться в процессах после необходимого кондиционирования.

Промывочно-обеспыливающие воды образуются в результате продувки котлоагрегатов, промывки деталей и узлов машин на ремонтных заводах и мастерских, а также для борьбы с пылью на предприятиях. Эти воды сильно загрязнены и нуждаются в очистке.

В представленных работах изучены состав и свойства подотвальных и шахтных сточных вод; на основании экспериментальных исследований и статистической обработки результатов разработаны технологии очистки высокоминерализованных подотвальных и шахтных сточных вод горно-обогатительных комбинатов [49-52].

4.1 Шахтные воды

Шахтными называют подземные воды, проникающие в выработанное при добыче полезных ископаемых подземное пространство и проходящие через водоотливное хозяйство шахты. Водоприток в шахты составляет от десятков до тысяч кубометров в 1 ч. Эта величина зависит от ряда условий:

- геологических;
- гидрогеологических;
- климатических условий месторождения;
- гидрографической сети;
- способа подготовки шахтных полей.

Формирование химического состава шахтных вод связано с такими параметрами, как:

- особенности месторождений полезных ископаемых, обуславливаемые гидрогеологией;

- минералогический состав горных пород;
- условия поступления подземных вод в горизонты;
- рельеф местности;
- биохимические процессы в теле месторождения.

Формирование химического состава шахтных вод происходит вследствие контакта вод с породой и определяется:

- продолжительностью пребывания воды в горном массиве;
- скоростью движения вод в контакте с породами.

Самые кислые и сильно минерализованные шахтные воды образуются в верхних горизонтах и горных выработках на территории первой от поверхности гидрохимической зоны (до 250–300 м). На более глубоких горизонтах (300–400 м) генерируются сульфатно-хлоридные натриевые или натриево-кальциевые воды. На глубине более 400 м образуются хлоридно-сульфатные воды. Таким образом, в шахтных водах с глубиной уменьшается содержание Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , увеличивается содержание таких ионов, как K^+ , Na^+ , Cl^- , HCO_3^- .

Шахтные воды отличаются большим разнообразием химического состава, непригодны для питья и обладают свойствами, исключающими их использование в технических целях без предварительной обработки.

Шахтные воды по преобладающему аниону можно классифицировать на три класса:

- карбонатно-гидрокарбонатные;
- сульфатные;
- хлоридные.

Каждый класс по катиону делится на три группы:

- кальциевая;
- магниевая;
- натриевая.

Шахтные воды содержат от $3 \cdot 10^3$ мг/дм³ и более механических примесей (уголь и пустая порода, продукты распада древесины). Они отличаются значительной минерализацией (до $3 \cdot 10^4$ мг/дм³ и более) и существенной бактериальной загрязненностью. Кроме того, шахтные воды, помимо низких значений pH (порядка 2–4), характеризуются высоким содержанием соединений железа (до $2 \cdot 10^3$ мг/дм³).

Шахтные воды, вытекающие из выработанного пространства и погашенных горных выработок, содержат незначительные количества взвешенных веществ (не более 20 мг/дм³) и нефтепродуктов (до 0,1 мг/дм³), а поэтому могли бы быть отнесены к категории условно чистых. Однако высокое содержание не позволяет классифицировать их таким образом. В таблице 12 приведены основные показатели химического состава шахтных сточных вод на примере ОАО «Учалинский ГОК».

Шахтная вода обычно не имеет запаха, однако иногда затхлый неприятный запах придает ей растворенный сероводород или разлагающиеся органические вещества. Температура воды в зависимости от географического расположения шахт и глубины разработки колеблется в пределах 6–25°C. Цвет воде придают растворенные и взвешенные вещества.

Шахтным водам свойственна коррозионная активность. Чаше встречаются воды с сульфатной агрессивностью, реже – кислотной.

Шахтные воды являются ресурсом для мелиорации, технического и хозяйственно-питьевого водоснабжения предприятий горной промышленности. Использование шахтных вод целесообразно для большинства предприятий горнодобывающей промышленности Донбасса, Казахстана, Кузбасса, Средней Азии, Урала, которые сбрасывают значительный объем загрязненных шахтных вод в местные водотоки, в то время как дефицит воды является тормозом развития промышленности в этих регионах. Использование очищенных шахтных вод для пылеподавления, хозяйственно-питьевого и технического водоснабжения шахт и обогатительных фабрик, орошения сельскохозяйственных угодий, разведения рыбы и пр. одновременно решает проблему предотвращения загрязнения водоемов.

Таблица 12 – Основные компоненты и их содержание в шахтных водах ОАО «Учалинский ГОК»

Наименование ингредиента	144 м*			460 м*		
	Среднее много летнее	Диапазон варьирования		Среднее много летнее	Диапазон варьирования	
		min	max		min	max
pH	4,3	2,8	6,9	7,4	6,0	9,0
Сульфаты, мг/дм ³	5744,0	2012,0	12312,0	1834,0	1244,0	3370,0
Железо общ, мг/дм ³	109,0	0,4	995,0	8,6	0,1	145,0
Медь, мг/дм ³	51,5	0,1	148,0	0,2	0,012	0,8
Цинк, мг/дм ³	403,0	49,2	1836,0	40,3	0,06	172,0
Марганец, мг/дм ³	52,5	8,2	114,0	6,6	0,5	30,0
Кальций, мг/дм ³	441,0	237,0	1049,0	364,0	257,0	593,0
Магний, мг/дм ³	516,0	72,0	1228,0	137,0	61,0	439,0
Сухой остаток, мг/дм ³	9843,0	75,0	7481,0	6329,0	77,0	35537,0

* - указаны глубины расположения сборников относительно дневной поверхности, м.

Шахтные воды могут быть перспективным источником орошения сельскохозяйственных культур, но в некоторых случаях применение шахтных вод для орошения привело к засолению почвы (например, в Ростовской области – на глубину до 2 м). Поэтому для определения возможности применения шахтных вод с целью орошения необходимо проводить всестороннюю оценку (почвенную, агрохимическую, биологическую, ирригационную). При этом обязательным условием должно быть снижение их минерализации и, главным образом, концентрации сульфатов.

4.2 Подотвальные сточные воды

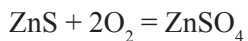
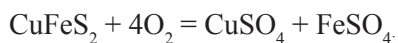
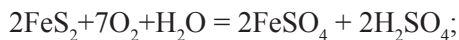
Подотвальные сточные воды – ливневые, талые и поверхностные воды, попадающие непосредственно в выработанное пространство карьера, а также подземные воды, поступающие в подземную дренажную систему или на

откосы и дно карьера. Подотвальные воды являются самыми специфичными среди стоков горно– перерабатывающего комплекса: минерализация их обычно превышает минерализацию рудничных вод, высоки коэффициенты водной миграции. Огромные объемы отвалов обеспечивают столь же большие массы подотвальной воды.

Подотвальные воды представляют собой минеральное сырье, в котором по уровню концентраций содержание главных элементов соизмеримо со средними содержаниями в рудах; в то же время высокие концентрации металлов предопределяют высокую токсичность подотвальных вод. По комплексу и концентрациям многих элементов отвалы даже более активны, чем многие рудные месторождения.

На территории Южного Урала отходы горнодобывающих и перерабатывающих предприятий являются основными источниками загрязнения водоемов, воздушного бассейна и прилегающих земель. Это связано с тем, что материал отвалов подвергается интенсивному окислению в результате проникновения воды, содержащей кислород и активные ионы, в толщу отвалов, что приводит к увеличению растворимости тяжелых металлов (так называемый процесс выщелачивания) и выносу их в подотвальные воды. Во время сильных дождей и таяния снега материал отвалов в виде тонких взвесей смывается в расположенные поблизости водоемы и частично оседает в виде донных отложений, в результате они превращаются во вторичные источники загрязнения рек.

Изменения рудных минералов в отходах приводят к переводу труднорастворимых сульфидов в хорошо растворимые сульфаты:



Подобные трансформации рудной массы являются гидрогеохимическим следствием увеличения концентраций сульфат-иона, трехвалентного железа, а также многих рудных элементов. Все эти окислительные трансформации сопровождаются переходом в дренажные воды горных выработок и в фильтраты твердых отходов значительной концентрации водород– иона H^+ , что определяет снижение pH этих вод и, соответственно, резкое увеличение их окислительно– восстановительного потенциала. Наиболее опасными являются подотвальные воды. В таблицах 13 и 14 приведены основные показатели химического состава подотвальных сточных вод горнодобывающих предприятий.

Таблица 13 – Основные показатели химического состава подотвальных вод на примере месторождений республики Башкирия (за 2005– 2009 гг.)

Загрязняющие вещества	Бурибай	Сибай	Бакр-Тау	Учалы
Кальций, мг/дм ³	175,0	28,6	22,1	185,2
Магний, мг/дм ³	304,8	1836,0	698,8	180,7
Натрий+калий, мг/дм ³	51,6	202,0	21,0	11,3
Железо, мг/дм ³	<0,5	693,2	308,0	220,0
Марганец, мг/дм ³	176,0	1,2	43,1	11,9
Медь, мг/дм ³	352,0	0,4	129,3	14,9
Цинк, мг/дм ³	220,0	15,8	653,0	34,7
Сульфаты, мг/дм ³	237,3	2023,0	10066,0	2514,0
Хлор, мг/дм ³	1103,2	11,8	630,4	236,4
pH	2,95	6,60	2,70	2,75
Сухой остаток, мг/дм ³	44000,0	4860,0	21550,0	4950,0

Таблица 14 – Основные показатели химического состава подотвальных вод на примере месторождений Оренбургской области (за 2010-2011 гг.)

Загрязняющие вещества	Летнее	Гайское
Кальций, мг/дм ³	720,0	620,0 – 540,0
Магний, мг/дм ³	100,0	120,0 – 130,0
Натрий+калий, мг/дм ³	120,0	–
Железо, мг/дм ³	40,0	420,0 – 3890,0
Медь, мг/дм ³	6,0	220,0 – 760,0
Цинк, мг/дм ³	4,7	415,0 – 420,0
Сульфаты, мг/дм ³	1920,0	7465,0 – 25620,0
Хлор, мг/дм ³	93,0	380,0 – 490,0
pH	7,2	2,8 – 2,3
Сухой остаток, мг/дм ³	3560,0	10700,0 – 34300,0

В таблицах 13 и 14 показан химический состав подотвальных сточных вод некоторых горно-обогатительных комбинатов России. Приведенные стоки имеют различную минерализацию; концентрация сульфатов и ТМ изменяется в широких пределах. На указанных комбинатах применены различные схемы обработки стоков, в том числе с применением сооружений глубокой очистки части воды для повторного использования на предприятии. Однако большая часть сточных вод обрабатывается по традиционной схеме с нейтрализацией и последующим сбросом недостаточно очищенной воды в водоемы.

На монголо-русском предприятии КОО «Предприятие Эрденэт» широко применяется оборотное водоснабжение. Водное хозяйство обогатительной фабрики состоит из хвостохранилища, принимающего весь загрязненный сток от технологических процессов, системы каналов и насосных станций. Основным источником производственного водоснабжения предприятия является оборотная вода. Для ее подготовки применяют известковое молоко и длительное отстаивание в хвостохранилище. В хвостохранилище за счет разбавления и протекания физико-химических процессов с нейтрализующим

реагентом происходит снижение pH от 11,0–12,0 до 7,0–8,5 и незначительное снижение концентрации растворенных примесей. В таблице 15 приведен химический состав оборотной воды (средний результат по годам).

Таблица 15 – Основные показатели химического состава сточных вод КОО «Предприятие Эрдэнэт», подаваемой в оборотный цикл обогатительной фабрики

Загрязняющие вещества	Год			
	2009	2010	2011	2012
Кальций, мг/дм ³	177,2	209,9	214,8	226,7
Магний, мг/дм ³	17,1	15,7	14,5	27,4
Железо, мг/дм ³	0,43	0,25	0,25	4,6
Медь, мг/дм ³	0,27	0,10	0,07	0,40
Сульфаты, мг/дм ³	886,6	1002,3	1053,7	1193,0
Молибден, мг/дм ³	2,63	3,17	2,39	2,48
pH	8,3	8,1	7,6	7,5
Сухой остаток, мг/дм ³	1512,6	1653,2	1750,5	1820,3

Данные таблицы 15 показывают, что в хвостохранилище происходит лишь частичная очистка стоков от ТМ. При этом требуется продувка хвостохранилища, так как наблюдается постепенный рост концентрации металлов и сульфатов в оборотной воде ввиду постоянного сброса высокоминерализованных стоков. Однако при продувке выполняется сброс загрязненной воды в водоемы питьевого назначения. В связи с этим для применения в чистых оборотных циклах (например, охлаждения), для сброса в водоемы при продувке хвостохранилища также, как и для комбинатов России, требуется дополнительная очистка.

4.3 Анализ основных технологических решений в области очистки сточных вод горно-обогатительных комбинатов

Для определения направлений исследований по разработке технологии очистки кислых сточных вод горно-обогатительных комбинатов от ионов тяжелых металлов и сульфатов проведен анализ существующих технологических схем очистки на комбинатах России и мира.

Глубокая очистка рудничных вод Иртышского рудника методом коагуляции, предложенная НИИ Казмеханобр, обеспечила комплексное удаление в одну стадию всех загрязняющих токсических примесей. В качестве реагентов применена смесь: извести 5060 г (активной по CaO) на 1 м³ стоков и ПАВ 11,5 г на 1 м³ стоков. Необходимая длительность отстаивания – около 30 мин. Очищенная вода подвергается обеззараживанию гипохлоритной пульпой: доза – 5 г на 1 м³ стоков (по активному хлору).

Ленинградским горным институтом применительно к тихвинским бокситовым карьерам предложен метод осветления рудничных вод в электрокоагуляторе. Опробованный образец электрокоагулятора непрерывного действия производительностью 15 м³/ч показал хорошие результаты и рекомендован к изготовлению.

В установке для полной очистки сточных вод горно-технологического производства от ядовитых цианистых ионов и комплексов, разработанной и испытанной Сибирским государственным технологическим институтом, в качестве сорбента использовано анионообменное волокно. Достигнуто высокое извлечение ядовитых веществ. ООО «Институт Гипроникель» для рудника Каула-Котсельваара была запроектирована очистка рудничных вод методом известкования, а также разработана ионообменная технология. Применительно к Норильскому горно-металлургическому комбинату исследован метод обратного осмоса.

По данным обследования АО «Гиредмет» (г. Иркутск) состояния водопотребления, водоотвода очистных сооружений и промстоков в рудниках золотодобывающей промышленности получено, что рудничные воды многих рудников не нуждаются в специальной очистке и могут сбрасываться непосредственно в открытые водоемы (97, 0 тыс. м³/сут). Очистке должны подвергаться не более 27,0 тыс. м³/сут, а 28,5 тыс. м³ может быть использовано в других производствах. Для очистки рудничных вод в качестве коагулянтов рекомендовано использовать известь, соду, сернокислый алюминий, железный купорос, которые обеспечивают очистку от основных загрязняющих примесей на 90-99%.

В Карагандинском бассейне осаждение взвешенных веществ из рудничных вод достигается с помощью минеральных коагулянтов и флокулянта ПАА. Эффективность осаждения повышается при вибрационном воздействии на рудничную воду (амплитуда колебаний 0,2 мм, частота 20 Гц).

Пермским научно-исследовательским угольным институтом разработан портативный переносный фотоэлектронный мутномер ФЭМ-4 для непрерывного определения концентрации взвешенных веществ в рудничных водах, а также создана система очистки кислых рудничных вод. Содержание примесей в них доводится до концентраций, удовлетворяющих требованиям для вод, сбрасываемых в водоемы культурно-бытового значения. В основу технологической схемы положен принцип двухрежимной нейтрализации.

Наибольших успехов в отношении очистки шахтных вод ранее добились коллективы угольных шахт Донбасса, где рудничные воды подразделены на три группы, используемые для технологических и бытовых нужд, а также в сельском хозяйстве. Для очистки используются в основном горизонтальные отстойники и пруды-осветлители вместимостью 20500 тыс. м³. Отстойники, рассчитанные на двух- и трехчасовое отстаивание воды, улавливают 30-75% взвесей. В прудах вода выдерживается в течение 710 сут. Эффективность очистной системы достигает 90-96%. В прудах высаживается водная растительность, а по берегам — деревья, что благотворно влияет на эффективность очистки и обеззараживания шахтных вод. Кроме того, создаются условия для организации зон отдыха.

В последние годы в Донбассе ряд организаций проводили исследования по опреснению рудничных вод. Так, на шахте «Петровская» работала опытно-промышленная электродиализная опреснительная установка, на шахте «Терновская» — опытно-промышленная адиабатическая опреснительная установка.

В США в настоящее время очистке подвергается почти 50% рудничных вод, сбрасываемых горной промышленностью в гидрографическую сеть страны. Кислые рудничные воды в большинстве случаев обрабатываются известняком, негашеной и гашеной известью, каустической содой и пота-

шом. Отмечается, что нейтрализация вод известняком в 2,6 раза дешевле обработки воды негашеной известью и в 3,8 раза дешевле нейтрализации гашеной известью.

В некоторых случаях для очистки рудничных (карьерных) вод намечено строить опреснительные установки, экономическая выгодность которых определяется тем, что очищенные рудничные воды могут быть использованы ТЭЦ. В Вестинхаузе (США) действует фабрика производственной мощностью 20 тыс. м³ дистиллированной воды в сутки. В числе других методов очистки рудничных вод используется ионообменная очистка, удаление дренажных вод в глубокие естественные подземные коллекторы, задержка образования кислоты путем бактериального воздействия, удаление железа из рудничных вод методом озонирования.

Для очистки рудничных вод от сероводорода на некоторых шахтах, наряду с аэрацией, применяют химические и бактериологические методы. Минерализованную рудничную воду очищают также с помощью обратного осмоса, часто в комбинации с методом нейтрализации. Степень очистки при этом способе достигает 99%. В последние годы в США ведутся также работы по опреснению рудничных вод методом вымораживания и электролиза.

Заслуживает внимания метод очистки рудничных вод «живым» фильтром — из тростников, камышей, ирисов, способных поглощать неорганические загрязняющие вещества, а также токсические соединения, например, фенол.

Этот метод нельзя считать универсальным, способным снять проблему очистки сточных вод хотя бы потому, что для его использования требуются большие площади. Кроме того, от воздействия загрязняющих веществ растения, в конце концов, погибают, а в умеренных и северных широтах растения функционируют непродолжительное время. Однако растения-очистители целесообразно использовать на последней стадии очистки рудничных вод для удаления остатков загрязняющих веществ, которые в настоящее время попадают в питьевую воду больших городов.

В обычной практике очистки рудничных вод на канадских рудниках применяется крупномасштабная очистка и химическая обработка кислых и содержащих металлы вод. На некоторых предприятиях организована работа по бессточным схемам. Так, система оборотного водоснабжения организована на никелевых рудниках и на ряде фабрик компании «Фалконбридж». Для использования очищенной воды организована специальная система складирования хвостов в заливах озера Мус и нейтрализация сливов известняком.

Для угольных шахт Великобритании обычно кислые железосодержащие шахтные воды, как правило, обрабатывали углекислым кальцием или углекислым магнием, иногда известью (основными реагентами).

Нейтральные или щелочные рудничные воды, содержащие железо, с целью его осаждения иногда аэрируют перед сбросом в водоемы. Например, на шахте «Мортон» в Северном Дербишире для очистки таких рудничных вод и их отстоя применен метод каскадной аэрации.

В Японии запатентован способ очистки рудничных вод от ионов тяжелых металлов и сульфат-ионов. При этом способе рудничные воды обрабатываются сульфидом бария в мешалке. Барий связывает сульфат-ион, а ионы металлов выпадают в виде сульфидов. Избыток ионов бария выводит-

ся из воды путем пенной флотации с жирной кислотой в присутствии вспенивателя. Выход очищенной воды составляет 90% от исходного раствора.

Соленые рудничные воды угольных месторождений Катовицкого воеводства (Польша) обезвреживают гидротехническим методом. При этом методе рудничные воды, содержащие в 1 л около 70 г соли, аккумулируют в водосборниках-дозаторах, из которых порциями сливают в водоемы-приемники.

От взвешенных твердых частиц рудничные и поверхностные воды очищают в основном с помощью механических средств.

Таким образом, на большинстве месторождений применяется очистка рудничных, шахтных и подотвальных стоков от взвешенных веществ и ТМ; наиболее часто применяемый метод – реагентное известкование. Некоторые предприятия внедряют технологические схемы, позволяющие проводить глубокую очистку и от сульфатов, с применением соединений бария, гипохлорида алюминия и других дорогих и токсичных соединений, технологий электрокоагуляции, ионного обмена, термических методов.

Однако применение таких реагентных методов связано с образованием большого количества токсичных отходов, которые требуют высокой квалификации персонала, а также, что наиболее важно, эффективной и экологически обоснованной утилизации. Что касается безреагентных методов, то их применение связано со значительными экономическими затратами при малой производительности; т. е. для горно-обогатительных комбинатов с производительностью очистных сооружений более 1000 м³/сут данные методы нецелесообразны.

4.4 Существующие методы удаления сульфатов из сточных вод ГОК

Традиционная технология обработки стоков комбинатов, примененная на многих предприятиях, в том числе на Учалинском ГОК и КОО «Предприятие Эрдэнэт», основана на реакции нейтрализации с последующим образованием гидроксидов тяжелых металлов и сульфата кальция. При этом на станцию нейтрализации поступает смесь всех образующихся стоков – шахтных, подотвальных. Анализ результатов работы станций показал, что технология обеспечивает эффективную очистку от тяжелых металлов и частичную от сульфатов; на выходе отмечаются существенные превышения ПДК водоемов культурно-бытового назначения по содержанию сульфатов – в 6 и более раз. При этом извлечение сульфат-ионов осложняется широким диапазоном варьирования их концентраций в течение года, а также производительностью станции.

На сегодняшний день существуют различные методы удаления сульфатов из сточных вод:

- реагентная обработка;
- биохимические технологии с использованием штаммов сульфатредуцирующих бактерий;
- ионный обмен;
- термодистилляция;
- термические методы (нагревание до ~150°C);
- гальванокоагуляция, обратный осмос и др.

Реагентные методы могут быть применены для любых объемов сточных вод, а при изменении концентраций сульфат-ионов для достижения приемлемых значений остаточной концентрации сульфатов достаточно скорректировать дозу реагента. В настоящее время для целей извлечения сульфатов предлагают соединения бария и высоко- и низкоосновный оксихлорид алюминия (ОХА).

Следует отметить, что использование реагентных методов характеризуется рядом неудобств. Применение соединений бария позволяет достигать необходимых результатов очистки только при значительном расходе реагента, в то время как барий является токсичным (относится ко 2 классу опасности), что требует дополнительных мер защиты персонала.

При применении в качестве реагента низкоосновного ОХА происходит вторичное загрязнение воды хлоридами в концентрациях выше предельно допустимой концентрации (ПДК), а также неполная очистка от сульфат-ионов. Данная проблема решается за счет использования высокоосновного ОХА, который позволяет достичь достаточную концентрацию сульфатов, удовлетворяющую самым жестким требованиям и не превысить при этом ПДК для хлоридов. Это происходит за счет того, что с высокоосновным ОХА в воду вносится в 4 раза меньше ионов хлора, чем с низкоосновным ОХА при одинаковой дозе алюминия. Однако раствор высокоосновного ОХА быстро теряет свою активность и требует мер по ее восстановлению, что значительно усложняет применение данного реагента на станциях нейтрализации ГОК.

Известна технология анаэробного удаления сульфатов из сточных вод, о чем было сказано выше, за счет их восстановления сульфатредуцирующими бактериями в сульфиды. Таким путем перерабатываются, например, сложные агрессивные стоки гальванических производств и стоки от травления изделий из легированных сталей. В результате образуются безводные сульфиды металлов, присутствующих в стоках, которые легко удаляются обычными механическими методами. Однако метод применим для сравнительно небольших объемов стоков (несколько м³/ч) и имеет существенные недостатки.

Весьма перспективным методом очистки можно считать использование углеродной смеси высокой реакционной способности (УСВР), состоящей из различных углеродных каркасных нанообразований, которые в результате межмолекулярного взаимодействия соединяются между собой и формируют единую углеродную массу с огромной удельной поверхностью (500- 2000 м² на грамм вещества) и плотностью, способной пропускать воду и задерживать мельчайшие механические частицы.

В основе фильтров УСВР лежит использование уникального сорбента УСВР. Использование фильтров УСВР для очистки воды привело к следующим изменениям ее качества:

- уменьшилась мутность в 25-60 раз;
- была достигнута высокая степень удаления различных солей, прежде всего, сульфатов;
- уменьшилось количество взвешенных частиц в 10-30 раз.

Одним из наиболее эффективных и достаточно перспективных направлений очистки стоков от ТМ и сульфатов является применение биотехнологических методов. Более подробно данные способы очистки рассмотрены в разделе 2.4. данной книги. Таким образом, проведенный анализ литературы

по вопросам разработки технологий очистки сточных вод показал актуальность развития данного направления исследований.

4.5 Технология очистки сточных вод, применяемая на Учалинском горно-обогатительном комбинате

Основу процесса очистки шахтных и подотвальных вод составляет реакция нейтрализации свободной серной кислоты, определяющей низкие значения рН очищаемых вод, с последующем образованием гидроксидов тяжелых металлов и сульфата кальция (в виде гипса). Проектная производительность очистных сооружений составляет 15 тыс. м³/сут, а также планируется обрабатывать на станции дебалансных вод хвостохранилищ с расходом около 5 000 м³/сут. Эффективность очистки по основным загрязняющим веществам представлена в таблице 16.

Анализ результатов работы станции показал, что технология обеспечивает эффективную очистку от тяжелых металлов (в относительных единицах) и частичную – от сульфатов. Однако на выходе отмечаются существенные превышения ПДК: по Zn- в 9 раз, по Cu- в 24 раза, по Mn - в 50 раз. Кроме того, сам процесс очистки протекает с частыми остановками. Этому способствуют следующие недостатки:

1. Смесь шахтных и подотвальных вод, подаваемая на очистку, характеризуется нестабильностью состава;
2. При введении известкового молока в смесь шахтных и подотвальных вод не достигается достаточная степень усреднения потоков;
3. Способ и точка введения флокулянта не обеспечивает равномерное распределение его в потоке и препятствует процессу хлопьеобразования;
4. Выпадение большого количества гипса, обусловленное, в частности, избытком добавляемого известкового молока, существенно ухудшает работу станции нейтрализации за счет «зарастания» технологического оборудования и «проскока» взвешенных веществ на выходе станции нейтрализации.

Таблица 16 – Состав воды на входе и на выходе станции нейтрализации ОАО «Учалинский ГОК» (среднегодовое данные)

Наименование ингредиента	Концентрация		Кратность превышения ПДК	ПДК рыбо-хозяйственного водоема
	Вход	Выход		
рН	4,0 ± 0,3	8,8 ± 0,5	–	6,5 – 8,0
Взвешенные в-ва, мг/дм ³	2878,0 ± 5,0	56,4 ± 5,0	6,0	10,0
Сульфаты, мг/дм ³	5261,0 ± 782,0	3089,0 ± 463,0	31,0	100,0
Железо общее, мг/дм ³	71,1 ± 4,3	0,21 ± 0,02	2,0	0,1
Марганец, мг/дм ³	44,4 ± 0,5	0,50 ± 0,05	50,0	0,01
Медь, мг/дм ³	35,9 ± 3,6	0,024 ± 0,005	24,0	0,001
Цинк, мг/дм ³	267,0 ± 43,0	0,090 ± 0,016	9,0	0,01
Сухой остаток, мг/дм ³	2848,0 ± 142,0	5206,0 ± 260,0	–	Не нормируется.

Примечание. В таблице приведены средние данные многолетних исследований. РХВ – рыбохозяйственный водоём.

Одной из наиболее важных проблем при нейтрализации шахтных и подотвальных вод является гипсообразование. Прогноз процесса солеобразования при нейтрализации кислых стоков раствором известкового молока является неотъемлемой частью мероприятий по предупреждению его отложений. Для прогнозирования гипсообразования использовался метод расчета на основе теории Дебая-Гюккеля. Термодинамическое состояние между гипсом и сточными водами определяется сравнением произведения растворимости сульфата кальция при равновесном состоянии ($PP(CaSO_4)_{\text{равн.}}$) с произведением активных концентраций ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} при соответствующей температуре.

Обработанная вода пересыщена сульфатом кальция, что приводит к его постоянному выпадению в осадок и отложению в коммуникациях, а также к ухудшению процесса укрупнения и осаждения осадка гидроксидов металлов.

Разработка технологий обработки шахтных и подотвальных сточных вод, позволяющей произвести очистку от примесей, в том числе сульфатов до концентраций, удовлетворяющих условиям сброса сточных вод в водоемы, позволит улучшить эффективность работы очистных сооружений комбинатов и решить проблему экологической безопасности горнодобывающих регионов.



Глава 5 ОБРАБОТКА ОСАДКОВ

Очистка агрессивных производственных стоков всегда приводит к образованию осадков, которые состоят, в том числе и из видоизмененных загрязнителей. Необходимо помнить, что обработка осадков, вплоть до их утилизации, всегда затратна и технически сложна. Обычно стоимость обработки осадков на очистных комплексах стоит от 60 % и более от стоимости всей обработки стоков. Работа с осадками на промышленном предприятии заканчивается на стадии получения обезвоженного осадка, либо на стадии получения высушенного осадка. В дальнейшем осажденные вещества необходимо вывезти с территории завода в шламохранилища или на вторичную переработку. Накопление осадка на площадке промпредприятия с использованием для этого любого вида накопителей – это, как сегодня понятно, лишь временное решение. Постоянное же – современные технологии утилизации, поэтому остановимся на современном положении дел [53- 56].

Обработка высококонцентрированных ОТР с помощью солянокислого метода травления в качестве конечных продуктов может давать либо концентрированный хлорид железа (кристаллический или жидкий), который является общепризнанным коагулянтном (это основной продукт на зарубежных предприятиях), либо при его переработке термическим методом получается 15 % раствор соляной кислоты, используемой повторно в травильных агрегатах, и в качестве твердого отхода – оксид железа, с утилизацией которого проблем не существует [1, 57].

В случае сернокислого травления переработка ОТР чаще всего идет по пути кристаллизации сульфата железа в виде семиводного железного купороса (в отечественной практике), либо в виде одноводного железного купороса (в зарубежной практике). Оба продукта утилизируют. Обработка промывных вод в обоих случаях приводит к получению осадка из гидроксидов железа: в случае использования в качестве щелочного агента известкового молока при нейтрализации сернокислотных ПВ в осадке вместе с гидроксидами может быть определенное количество гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Железогидратные осадки кондиционируют, механически обезвоживают, сушат и утилизируют (ферриты, крокус, краски и др.). В настоящее время проблем с утилизацией железогидратных осадков нет. Гипсожелезистые осадки проходят те же стадии по утилизации, после чего их обычно добавляют в сырье для получения цемента.

В процессе очистки гальванических стоков также всегда образуются осадки, состав и количество которых зависит от химического состава и расхода стоков, а также методов их обработки [55, 56]. На промышленных предприятиях обработка таких осадков в лучшем случае заканчивается их кондиционированием и механическим обезвоживанием, после чего осадки вывозят с территории промпредприятия. Мы уже давно познакомились с опытом работы предприятия МГУП «Промотходы» (г. Москва) и считаем необходимым привести некоторые итоги его деятельности, изложенные Ивановым В. В. с соавторами [58].

На предприятии МГУП «Промотходы» разработана и реализуется концепция безотходной технологии утилизации промышленных отходов. Переработка гальванических и аккумуляторных электролитов и химнеликвидов заключается в осаждении токсичных растворимых соединений тяжелых металлов в виде нерастворимых нетоксичных соединений: гидроксидов, фосфатов, сульфидов и др. и целевом получении товарной продукции в виде водных растворов (средства защиты и тонирования древесины, коагулянты для очистки городских ливнестоков (рисунок 9).

Образующиеся нерастворимые соединения тяжелых металлов, а также принимаемые от предприятий не обезвоженные гальваношламы отделяются от воды в каскаде полочных отстойников и шламоуплотнители.

Получаемые осадки нерастворимых соединений тяжелых металлов обезвоживаются на барабанном вакуум-филтре. Полученные пасты с влажностью 70-80% используются в качестве концентратов ЦМ и пигментных паст или смешиваются с принимаемыми от промышленных предприятий обезвоженными гальваношламами в заданном соотношении с получением продукции – раскисляющей добавки для металлургического выделения меди (ТУ 5741-015-29238136-96. Гигиенический сертификат № 6886-16 от 20.09.96).

За основу обезвреживания металлосодержащих растворов взят хорошо зарекомендовавший себя реагентный способ переработки, позволяющий проводить совместную нейтрализацию и обезвреживание различных видов отходов в химических реакторах.

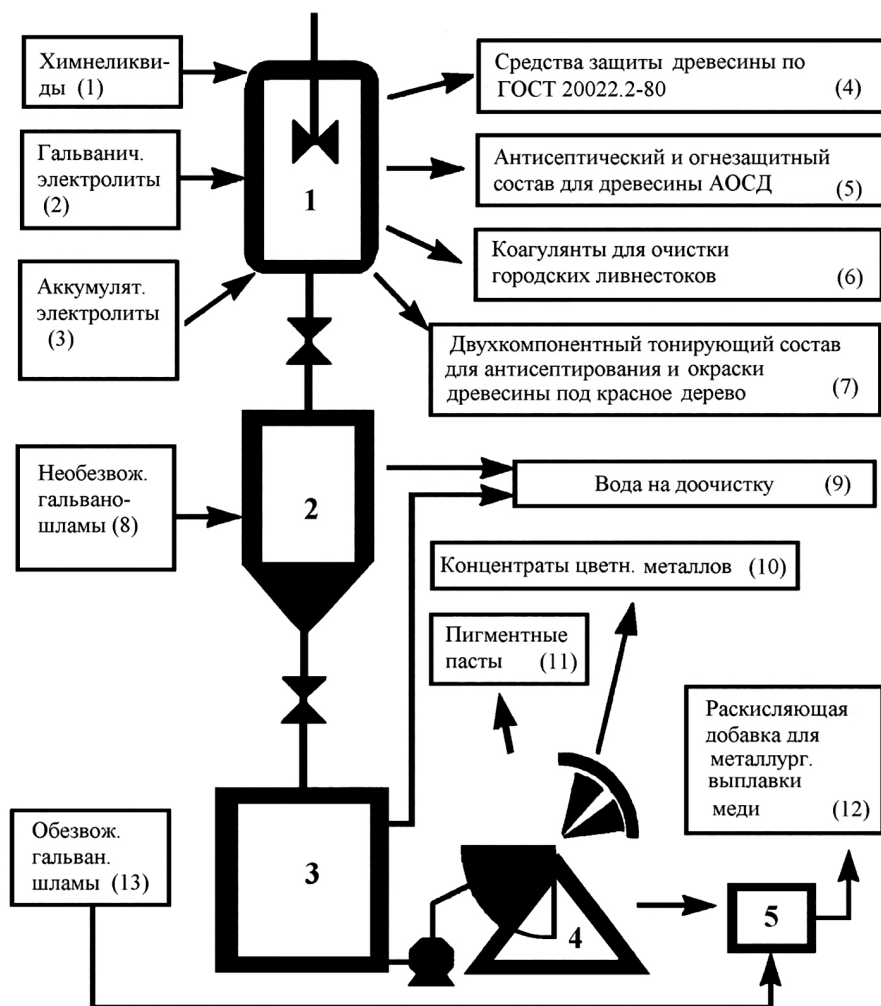


Рисунок 9 – Схема безотходной переработки металлосодержащих отходов с получением продукции. 1 – химический реактор, 2 – оловянный отстойник, 3 – шламоуплотнитель, 4 – барабанный вакуум-фильтр, 5 – усреднитель

Технология переработки токсичных водорастворимых солей ТМ включает их перевод в нетоксичные нерастворимые соединения с получением целого ряда товарных продуктов (концентратов ЦМ и раскисляющей добавки для металлургических предприятий, пигментных паст и др.). Например, концентраты ЦМ, получаемые при обезвреживании гальванических электролитов, содержат 74-91% основного вещества в виде гидроксидов (Табл. 1 7).

Приведенные в таблице 17 концентраты являлись ценным сырьем для гидрометаллургии. В случае специальных требований количество примесей может быть значительно снижено за счет селективного осаждения гидроксидов металлов при различных значениях pH и промывке получающихся осадков. В этом случае получаемые концентраты можно будет

использовать для получения различных реактивных продуктов на химических предприятиях.

Таблица 17 – Характеристика концентратов

Показатели	Никелевый	Медный	Хромовый
Содержание основного вещества в виде гидроксида (в пересчете на сухое вещество), масс. %	90,9	74,0	79,0

Специальная обработка хромовых, медных, никелевых и кадмиевых электролитов с использованием химнеликвидов позволяет получать пигментные пасты различных ярких цветов (зеленого, бирюзового, желтого и др.). Пигментные пасты используются в качестве сырья для получения водо-дисперсных красок. Применение пигментов в виде водных паст по сравнению с сухими пигментами позволяет сократить затраты на их диспергирование и улучшить условия труда за счет исключения пыления.

Разработана технология и освоен промышленный выпуск из отходов производства и химнеликвидов дешевого антисептического и огнезащитного состава для древесины АОСД и двухкомпонентного состава для одновременного антисептирования и тонирования древесины под красное дерево. Вся продукция сертифицирована.

Состав АОСД применяется для получения трудновоспламеняемой древесины по ГОСТ 16963-76 и защиты деревянных конструкций от гниения и воздействия различных видов биоразрушителей. Состав не окрашивает древесину и допускает нанесение поверх него любых лакокрасочных покрытий. В настоящее время проводится аттестация состава во Всероссийском научно-исследовательском институте пожарной безопасности.

По специальным заявкам производятся также невымываемые составы для защиты древесины по ГОСТ 260022.2-80 (ХМ-11, ХМК, ХМББ и др.). За счет наличия соединений шестивалентного хрома указанные составы химически взаимодействуют с молекулами целлюлозы, образуя на поверхности древесины нетоксичное, химически связанное, невымываемое покрытие.

Таким образом, разработанная на предприятии МГУП «Промотходы» технология переработки токсичных отходов позволяет обеспечить их безотходную переработку с получением широкой гаммы товарной продукции. Это дает возможность снижать стоимость приема и переработки промышленных отходов. В настоящее время введена система льгот на оплату обезвреживания (1,5-2 раза) для предприятий, сдающих большие объемы промышленных отходов.

Наумов В.И. с коллегами [56] предлагает извлекать (выщелачивать) цветные металлы из осадков аммиачным раствором состава: NH_4OH – 10^4 мг/дм³, NH_4Cl – $25 \cdot 10^3$ мг/дм³, при температуре 35-40°C в течение 15 часов, при соотношении фаз Т:Ж=1:40 по следующей технологической схеме (рисунок 10).

Осадки вначале подвергаются гидравлической активации водой высокого давления с образованием пульпы с определенным содержанием твердой фазы. Приготовление пульпы позволяет устранить зависимость степени из-

влечения металлов от влажности поступающего на переработку шлама, а также исключить засорение трубопроводов.

Полученная пульпа поступает в реактор 1, куда затем подаётся соляная кислота, позволяющая разрыхлить структуру осадка за счет перевода в раствор нерастворимых в аммиачном растворе компонентов шлама. Реактор снабжен низкооборотной мешалкой (~ 80 об/мин) для обеспечения равномерности растворения шлама во всем объеме, интенсификации процессов смешения растворов реагентов и улучшения условий удаления пульпы из реактора после завершения процесса выщелачивания.

Далее в этот же реактор из сборника подаётся аммиачная вода, в результате чего образуется раствор $0,5 \text{ M NH}_4\text{Cl} + 3 \text{ M NH}_4\text{OH}$, который обеспечивает наиболее оптимальное селективное извлечение меди, никеля и цинка и переводит в осадок металлы, не подлежащие извлечению (Ca, Mg, Fe, Cr и пр.).

После окончания процесса извлечения ЦМ из реактора 1 суспензия подаётся на фильтр 2, где отделяют фильтрат, содержащий растворимые аммиачные комплексы меди, цинка и никеля, от твёрдой фазы.

После отделения растворённых цветных металлов основным токсичным компонентом шлама остаётся хром. Для его гарантированного перевода в нерастворимую форму отфильтрованную твёрдую фазу направляют в конвейерную печь 3, где при 800–1200°C хром переводится в практически нерастворимый и устойчивый в кислотах и щелочах Cr_2O_3 . Термообработка песка обеспечивает кондиционирование осадка, который по заключению СЭС можно использовать в качестве добавок в строительные материалы и бетонные дорожные покрытия в количествах до 10%.

Фильтрат направляют в обогреваемый паром десорбер 4, где при 80°C происходит распад аммиачных комплексов до оксидов цветных металлов и газообразного аммиака, который направляют в абсорбер 5, орошаемый водой. Полученную аммиачную воду возвращают в начало процесса на выщелачивание.

Суспензию оксидов и гидроксидов цветных металлов подают на фильтр 6. Полученный осадок сушат в течение 2-х часов при температуре 250°C, после чего концентраты цветных металлов поступают на склад готовой продукции и далее подлежат отправке на предприятия цветной металлургии. Фильтрат, имеющий щелочную реакцию, направляют на очистные сооружения в сборник кислотнo-щелочных сточных вод.

При обработке стоков ГОК, в зависимости от содержания ИТМ и особенно сульфатов, образуются осадки трех типов: на первом этапе нейтрализации известковым молоком, отстаивания и механического обезвоживания получаемых осадков в них содержатся гидроксиды ИТМ (Cu, Ni, Zn, Fe и др.) и гипс (примерный состав смотри в таблице 18). При перещелачивании для дальнейшего удаления сульфатов в осадке содержится гипс (до 99%); для удаления избытка извести путем рекарбонизации в осадке до 99,9% карбоната кальция. Первый осадок утилизируется в производстве цемента; из второго осадка по известной технологии легко получается строительный гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$); третий осадок – готовый алебастр. Заметим, что получение главного продукта – очищенной сточной воды (до ПДК рыбохозяйственного водоема) весьма сложная и актуальная проблема.

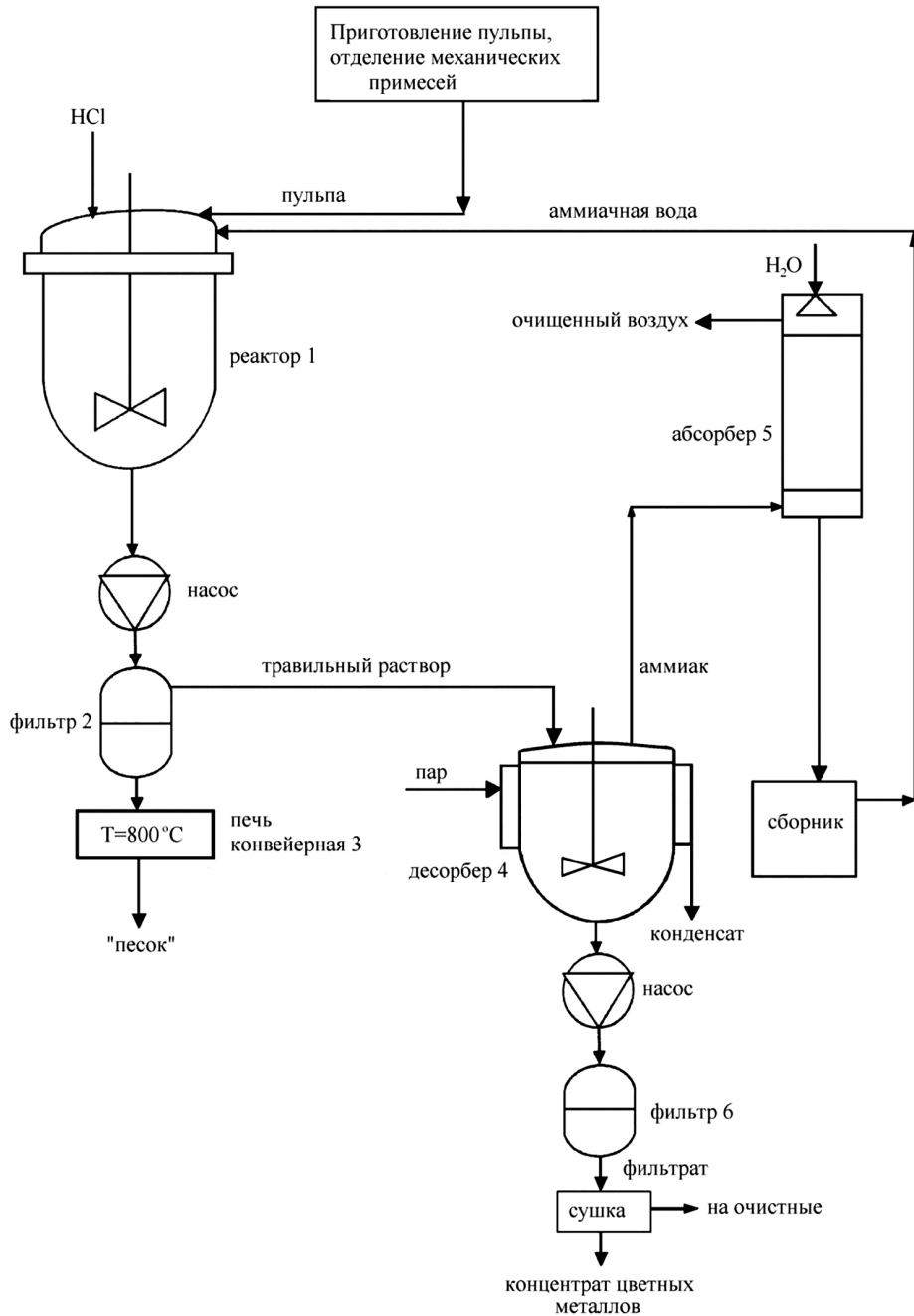


Рисунок 10 – Технологическая схема переработки шламов гальванических производств

Таблица 18 – Результаты анализа компонентного состава осадка, полученного на первом этапе нейтрализации сточных вод ОАО «Учалинский ГОК»*

№№ п/п	Определяемый параметр	Результаты анализа. % масс.
1	Al	1,384
2	As	< 0,01
3	Ba	0,01228
4	Ca	10,5600
5	Cd	0,0113
6	Co	0,0186
7	Cr	< 0,0003
8	Cu	0,6090
9	Fe	3,4370
10	K	0,0750
11	Mg	10,1800
12	Mn	1,0070
13	Na	0,1420
14	Ni	0,0090
15	Pb	0,0050
16	S	6,9170
17	Si	1,5820
18	Ti	0,0218
19	Zn	5,7680

*Приведены не все элементы, входящие в состав осадка, ввиду их малого процентного содержания.

Анализ компонентного состава осадка проведен эмиссионным спектральным методом с индуктивно-связанной плазмой, прибор «Optima 4300 DV» фирмы «Perkin Elmer» (США).



Глава 6 ОБРАБОТКА ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

6.1 Экспериментальное оборудование

В наших исследованиях для обработки ЖРО используются наносекундные электромагнитные импульсы (НЭМИ). Их свойства и теория подробно описаны в работах [59-62, 64]. Здесь кратко приведем описание свойств импульсов и описание используемого экспериментального оборудования.

6.1.1 Наносекундные электромагнитные импульсы

Одним из первых авторов, который предложил практически использовать импульсные волны в радиолокации, был Х.Ф.Хармут [60]. Строгая теория излучения и приема импульсных полей была дана в работах [61-62]. Теория основана на уравнениях Максвелла и классической теории излучения волн. Конечным результатом теории является распределение импульсного электромагнитного поля (векторы E и H) во времени в некоторой области свободного пространства. Этот же результат необходим и при излучении волн в плотную среду. С его помощью можно оценить энергетические характеристики поля для установления его действия на вещество.

Важной особенностью исследований является использование однополярных импульсов тока положительных или отрицательных. Форма типичного импульса представлена на рисунке 11. Длительность импульса τ обычно задается на уровне половины его амплитуды. По уровням 0,1 и 0,9 задают длительность переднего и заднего фронтов.

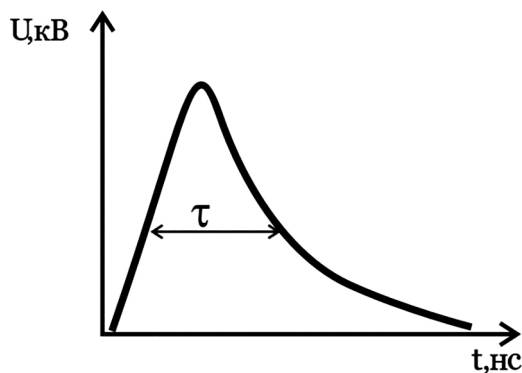


Рисунок 11 — Форма импульса

В своих исследованиях авторы [61-62] заметили, что при длительностях более 2 нс эффекты действия НЭМИ на вещества мало заметны. При длительностях менее 1 нс наблюдаются устойчивые изменения различных свойств. Поэтому длительность 1 нс определена как условная граница длительности используемых импульсов.

В проведенных исследованиях использовались импульсы с амплитудой от 2 до 15 кВ. Во многих опытах отмечено заметное влияние величины амплитуды на производимый эффект. Условной нижней границей величины амплитуды выбрано значение 5 кВ.

В начале исследований частота повторения импульсов была постоянной и равной 1000 Гц. В дальнейшем использовались частоты от 100 до 1000 Гц и была отмечена зависимость производимого эффекта от частоты. При решении задачи оптимизации рабочего режима генератора следует использовать более низкую частоту, а для достижения большего эффекта более высокую.

В большинстве проводимых исследований характеристики длительность и амплитуда импульсов относились только к генератору импульсов. В зависимости от вида нагрузки они могут существенно изменяться.

6.1.2 Генераторы импульсов

Обычно задают следующие основные параметры импульсных генераторов: полярность импульса; амплитуда и длительность импульса; длительность переднего или заднего фронтов; частота повторения импульсов; импульсный ток; энергия импульса; выходная мощность; вид и сопротивление нагрузки; время непрерывной работы; коэффициент полезного действия;

напряжение питания; способ охлаждения; габариты и масса. Важной характеристикой является и стоимость генератора.

Рассмотрим важнейшие из них. Нет большого статистического материала о влиянии полярности импульса на эффект действия НЭМИ. В своих работах авторы использовали оба вида полярности. Каких-либо существенных отличий не наблюдалось.

Вопросы влияния амплитуды, длительности и частоты повторения импульсов обсуждены выше. Существуют мощные генераторы с управляемой амплитудой и изменяемой частотой повторения импульсов.

Длительность переднего или заднего фронтов влияет на скорость изменения тока, которую можно определить делением величины импульсного тока Δj на длительность фронта Δt . Известно [62], что скорость изменения тока $\Delta j/\Delta t$ определяет величину напряженности электрического поля E . Если считать, что величина E определяет эффект действия НЭМИ, то величина $\Delta j/\Delta t$ может служить критерием сравнения генераторов. Это означает, что желательно использовать генераторы с большим импульсным током и малой длительностью фронта. Величина Δj зависит от амплитуды импульса и может быть управляемой.

В своих исследованиях мы использовали генераторы с энергией одного импульса до 10^{-2} Дж. Поэтому энергетические эффекты типа значительного повышения температуры после действия НЭМИ не наблюдались. Следует ли использовать импульсы с большой энергией утверждать сложно. Этот вопрос требует дальнейшего исследования.

Параметр – выходная мощность – может быть оценен двояко. Первый вариант – это мощность в одном импульсе $P_{\text{имп}}$. Приблизительно её можно определить как произведение амплитуды на величину импульсного тока. Для амплитуды 10 кВ и тока 200 А величина $P_{\text{имп}}$ равна 2 МВт. Вторым вариантом может быть средняя мощность $P_{\text{ср}}$. Для этого $P_{\text{имп}}$ нужно умножить на длительность импульса и на частоту их повторения. При длительности 1 нс и частоте 1000 Гц величина $P_{\text{ср}}$ составляет 2 Вт.

Параметр вид и сопротивление нагрузки для данного типа исследований является самым неопределенным, поскольку в каждом опыте он может быть разным. Например, при воздействии на водные растворы с малым содержанием растворенного вещества это может быть емкостная нагрузка. При увеличении проводимости раствора это может быть активно-емкостная нагрузка. Главной сложностью в этом вопросе является и то, что параметры нагрузки могут изменяться за время действия НЭМИ. Так, при воздействии на водные растворы изменяется их электропроводность и диэлектрическая проницаемость. Поэтому для проведения данных исследований желательно иметь генератор с малой зависимостью его свойств от вида и величины нагрузки.

В настоящее время в России существует 4 организации, которые могут изготавливать генераторы с подходящими характеристиками: Институт электрофизики РАН (г. Екатеринбург), Институт сильноточной электроники РАН (г. Томск), Институт ядерной физики РАН (г. Новосибирск), ЗАО «Фид-технологии» (г. Санкт-Петербург). Наиболее подходящими для наших исследований являются генераторы, которые изготовлены по ФИД-техноло-

гии. В основном в наших исследованиях использовались два генератора ИЯФ: GNP с амплитудой 5 кВ и ГНИ с амплитудой 6 кВ. Использовались также ФИД-генераторы с параметрами импульсов: амплитуда 10 или 15 кВ, длительность 1 нс, передний фронт 0,1 нс, частота повторения 1 кГц. Отличительной особенностью всех используемых генераторов является малая потребляемая от сети мощность 50...100 Вт.

6.1.3 Излучатели импульсов

Конструкции и характеристики большого количества излучателей наносекундных импульсов приведены в работе [63]. При проведении исследований по воздействию наносекундных импульсов на химические свойства вещества, условия работы излучателей принципиально отличаются от их традиционного использования. Первое условие – это возможность работы излучателя в жидкой среде – водном растворе. Второе – малые габариты излучателя, третье условие – обеспечение безопасности обслуживающего персонала.

Экспериментальные исследования характеристик излучателей, погруженных в водные растворы с малой проводимостью, показали, что они работают аналогично излучателям в воздухе. Уменьшение габаритов излучателя приводит к двум противоположным эффектам. С одной стороны, при уменьшении расстояния между активными элементами излучателя возрастает напряженность поля между ними. С другой стороны, происходит уменьшение поверхности излучения, что приводит к снижению КПД излучателя. Требование обеспечения безопасности обслуживающего персонала очень просто выполнить путем помещения всего экспериментального комплекса в замкнутый металлический экран.

Для экспериментальных исследований жидкостей ранее применялись следующие основные типы излучателей.

Излучатель «стержень в стакане» содержит круглый стержень из меди или стержень с серебряным покрытием. Этот стержень погружается в стакан с жидкостью непосредственно или в изолирующей пробирке. Со стержнем соединяется вывод центральной жилы кабеля. Вывод оплетки кабеля соединяется со стаканом, если он изготовлен из металла. Если стакан из стекла, то он помещается в экран из медной фольги или сетки. С этим экраном соединяется вывод от оплетки кабеля. Для более эффективной работы диаметры стержня и стакана должны находиться в определенной пропорции, которая зависит от свойств облучаемой жидкости. Этот излучатель подобен коаксиальной линии.

Для больших количеств облучаемой жидкости используется установка проточного типа с форсунками рисунок 12. Установка работает следующим образом. Перед облучением при открытом вентиле 8, через вентиль 9 в емкость 5 заправляется обрабатываемая жидкость. После чего вентили 8 и 9 закрываются. Включается генератор НЭМИ. Сжатый воздух, под давлением 4 атмосферы, через вентиль 11 подается на наддув емкости с обрабатываемой жидкостью 5. Постоянство рабочего давления контролируется манометром 6. Под действием давления, жидкость через вентиль 7 поступает в блок форсунок 4, и далее распыляется во внутренней полости реактора.

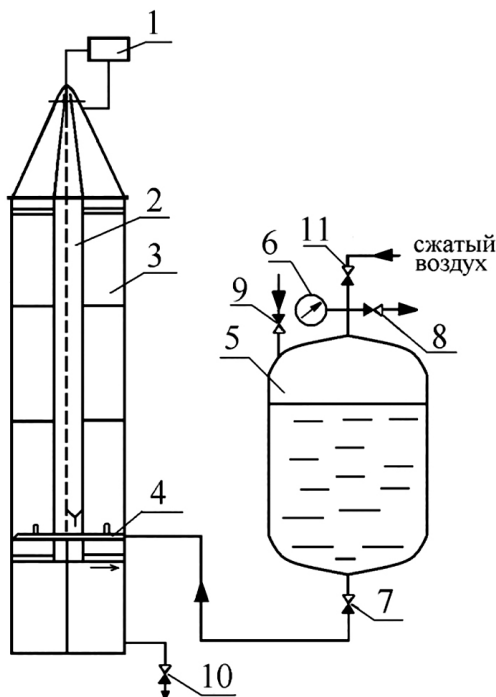


Рисунок 12 - Схема установки: 1 – генератор НЭМИ, 2 – излучатель, 3 – корпус реактора, 4 – блок форсунок, 5 – емкость с обрабатываемой жидкостью, 6 – манометр, 8, 9, 10, 11 – вентили

При включении генератора, в рабочей зоне реактора возникает импульсное электромагнитное поле, которое воздействует на обрабатываемое вещество. Облученная жидкость скапливается в нижней части корпуса реактора и через вентиль 10 сливается в свободный резервуар. После завершения цикла прогонки закрываются вентили 7 и 11. Затем открывается вентиль 8, через который осуществляется стравливание избыточного давления из емкости 5. Отключается генератор НЭМИ и закрывается вентиль 10. В опытном макете установки скорость обработки жидкостей составила 4 л/мин. Использование воздушного наддува позволяет избежать контакта обрабатываемой жидкости с деталями насоса. К недостаткам данной установки следует отнести необходимость хорошей очистки водного раствора от твердых частиц для устойчивой работы форсунок.

Этот недостаток отсутствует в нашей установке проточного типа для электроимпульсной обработки воды (патент РФ №2531814). Схема установки приведена на рис. 1 3. Установка состоит из двух коаксиальных цилиндров, выполненных из меди. На внутренний цилиндр намотана диэлектрическая трубка (шланг), по которой протекает радиоактивный раствор. Каждый из цилиндров соединен с одним из выводов генератора. Скорость подачи раствора регулируется внешним насосом. В этой установке соблюдается требование безопасности обслуживающего персонала.

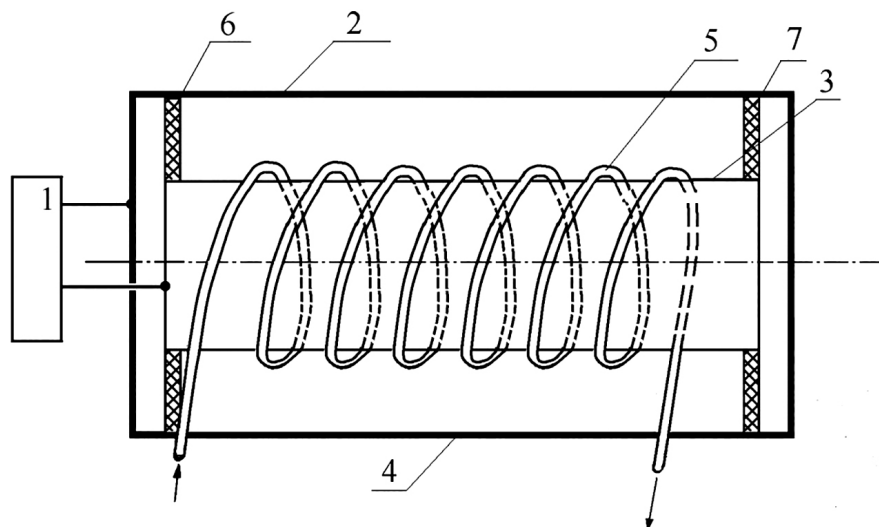


Рисунок 13 – Схема установки: 1 – генератор импульсов; 2 – элемент воздействия на жидкость; 3 и 4 – коаксиальные цилиндры; 5 – диэлектрическая трубка; 6 и 7 – диэлектрические кольца

6.1.4 Отбор проб и измерительное оборудование

Опыты по воздействию НЭМИ на радионуклиды проводились в лаборатории радиационного контроля Челябинского отделения филиала «Уральский территориальный округ» ФГУП «РосРАО». Лаборатория аккредитована в системе «Росаккредитация». Для измерений активности растворов использовались гамма-спектрометрическая установка типа ГАММА-1П с германиевым диффузионно-дрейфовым детектором типа ДГДК-150В, альфа-спектрометрический комплекс СЭА-13П с кремниевым детектором Д30А и радиометрическая малофоновая установка УМФ-2000.

Отбор проб проводится согласно следующей нормативной документации:

1) Методические рекомендации по санитарному контролю за содержанием радиоактивных веществ в объектах внешней среды. / П од ред. А.Н. Мареев и А.С.Зыковой. – М., 1980. - 67 с.

2) ГОСТ Р 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб.

3) Методика выполнения измерений объемной активности стронция-90 и цезия-137 в природных и сточных водах. Согласована: Директор ЦМИИ ГП «ВНИИФТРИ» В.П. Ярына, 2001 г.

4) Методика измерения активности радионуклидов с использованием сцинтилляционного гамма-спектрометра с программным обеспечением «Прогресс». Аттестована ГНМЦ «ВНИИФТРИ» ЦМИИ, свидетельство №40090.3Н700 от 22.12.2003г.

Особенности отбора проб и методики измерения их активности будут указаны в каждом из проводимых опытов.

6.2 Облучение растворов с радионуклидом ^{90}Sr [64]

Ниже приведены результаты обработки растворов с радионуклидом ^{90}Sr . Элемент ^{90}Sr относится к радионуклидам с основным β^- распадом, период полураспада 28 лет. Всегда содержится совместно с элементом ^{90}Y , но для упрощения записи чаще будем писать только ^{90}Sr .

Опыт 1. Проводилось облучение растворов ^{90}Sr при различных значениях pH. Облучение НЭМИ проводилось в пластмассовом сосуде. Облучатель «стержень в стакане». Стакан Ø105, высота – 130 мм, объём раствора 0,5 л. Стержень – латунная трубка Ø6 и длиной 140 мм. Генератор типа GNP, амплитуда импульсов 5 кВ, частота повторения импульсов 1 кГц. Время облучения 20 мин. Снижение pH проводилось добавлением HNO_3 , повышение – добавлением NaOH .

Измерение активности раствора проводилось по стандартной методике. Результаты измерения активности проб приведены в таблице 20.

Таблица 20 – Удельная активность ^{90}Sr , $N - N_{\text{фон}}$, имп/с

Раствор	Фон	Исходный	Облуч. pH=1	Облуч. pH=4	Облуч. pH=8	Облуч. pH=12
b	0,0655	10,053 ± 0,279	10,223 ± 0,281	8,042 ± 0,279	8,393 ± 0,255	3,855 ± 0,174
a	0,0004	0,0016 ± 0,0004	0 ± 0,0004	0 ± 0,0004	0 ± 0,0004	0,0016 ± 0,0004
Изменение уровня b	–	–	+1,7	-20	-20	-62

Из этой таблицы видно, что происходит значительное уменьшение удельной активности раствора ^{90}Sr при больших значениях pH.

Опыт 2. Облучалась соль радиоактивного стронция $^{90}\text{Sr} - \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ в установке проточного типа с форсунками. Давление на форсунках 3 атм, расход 4 л/мин. Объём раствора 10 л. Отбор проб объёмом 0,1 л осуществлялся до и после процесса облучения. Генератор типа ГНИ, амплитуда импульсов 6 кВ, частота повторения импульсов 1 кГц. После одного цикла облучения (1 прогон), раствор был облучен еще раз. Результаты измерения активности проб приведены в таблице 21.

Таблица 21 – Удельная активность стронция ^{90}Sr , $N - N_{\text{фон}}$, имп/с

Раствор, проба	Фон	Исходный, pH=3-4	Облученный, 1 прогон	Облученный, 2 прогона
b	0,0608	3,64	3,44	3,24
a	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004
Изменение уровня b	–	–	-5	-11

Опыт 3. Облучение радиоактивного раствора $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ производилось в установке проточного типа с форсунками. Объём 5 л. Величина pH доведена

до 10 добавлением *КОН*. Давление на форсунках 3 атм, расход 4 л/мин. Генератор типа ГНИ, амплитуда импульсов 6 кВ, частота повторения импульсов 1кГц. После одного цикла облучения (1 прогон), раствор был облучен еще раз. Результаты измерения активности представлены в таблице 22.

Таблица 22 - Удельная активность стронция, $N - N_{\text{фон}}$, имп/с

Раствор	Фон	Исходный рН=10	Облучен. 1 прогон	Облучен. 2 прогона	Облучен. 3 прогона	Облучен. 4 прогона
б	0,062 ±0,007	2,81 ±0,148	1,12 ±0,0956	0,866 ±0,0847	0,862 ±0,0845	0,566 ±0,0698
Изменение уровня β	—	—	-60	-69	-69	-80

Из таблицы 22 видно, что при рН=10 происходит уменьшение активности стронция после первого прогона на 61%, после 2 и 3 на 69%, после четвертого на 80%.

В следующей серии опытов исследовалось влияние времени облучения.

Опыт 4. Проводилось облучение растворов ^{90}Sr при различных условиях. Начальное значение рН=10. Повышение рН проводилось путем добавления щелочи NaOH. Облучатель «стержень в стакане». Стакан – цилиндрический сосуд из алюминия Ø90, высота 75 мм, объем раствора 0,4 л. Стержень – многожильный медный провод сечением 5 мм², длина 65 мм, глубина погружения в раствор 55 мм. Использовался ФИД-генератор: частота повторения импульсов 1 кГц, амплитуда 10 кВ. Время облучения изменялось дискретно 2, 4, 8, 16 мин.

Измерение активности растворов проводилось по стандартной методике. Из анализируемого раствора мерной мензуркой отбиралась проба объемом 2 мл. Проба помещалась на подложку и высушивалась. Далее подложка помещалась в измерительную камеру прибора УМФ-2000. Проводилось четырехкратное измерение скорости счета по α и β-активности в течение 1000 с. Одновременно производилось измерение фоновой активности α и β-излучений.

Маркировка проб: 10 – исходный раствор;
11 – время облучения 2 мин;
12 – время облучения 4 мин;
13 – время облучения 8 мин;
14 – время облучения 16 мин.

Результаты измерения активностей проб приведены в таблице 23.

Таблица 23 – Скорость счета проб растворов ^{90}Sr , $N - N_{\text{фон}}$, имп/с

Проба	Фон, не более	10, исходный.	11, облучен. 2 мин	12, облучен. 4 мин	13, облучен. 8 мин	14, облучен. 16 мин
б	0,008± 0,008	0,297± 0,02	0,262± 0,02	0,277± 0,02	0,296± 0,01	0,238± 0,02
Изменение уровня β	—	—	-12	-7	-0,5	-20

Для расчета суммарной активности всего раствора (0,4 л) данные из этой таблицы для 2 мл нужно умножить на 200.

Оценка активности осадка на дне и стенках сосуда проводилась следующим образом. Марлевым тампоном, смоченным в спирте, проводилось протирание дна и стенок сосуда. Затем марлевый тампон сжигался на подложке (проба – «мазок 1»). Далее подложка помещалась в измерительную камеру прибора УМФ-2000. Измеренное значение β -активности пробы «мазок 1» составило $1,79 \pm 0,04$ имп/с.

Сравнение скоростей счета пробы 14, умноженное на 200 и равное $47,6 \pm 4$ со скоростью счета пробы «мазок 1» показывает, что на стенках сосуда за время облучения осело менее 4% радиоактивных частиц. При этом скорость счета импульсов пробы 14 по отношению к исходной пробе 10 составляет 80%. Это означает, что количество радиоактивных частиц за время облучения уменьшилось на 16%.

Опыт 5. В этом опыте активность раствора уменьшена путем разведения исходного раствора для предыдущего опыта. Начальное значение $\text{pH}=9$. Остальные условия такие же, как и в опыте 1.

Маркировка проб: 40 – исходный раствор;

41 – время облучения 2 мин;

42 – время облучения 4 мин;

43 – время облучения 8 мин;

44 – время облучения 16 мин;

«мазок 4» – проба со дна и стенок сосуда

Результаты измерения активностей проб приведены в таблице 24.

Таблица 24 – Скорость счета проб растворов ^{90}Sr , $N - N_{\text{фон}}$, имп/с

Проба	Фон, не более	40, исходный, $\text{pH}=9$.	41, облучен. 2 мин	42, облучен. 4 мин	43, облучен. 8 мин	44, облучен. 16 мин
б	$0,08 \pm 0,008$	$0,103 \pm 0,02$	$0,082 \pm 0,01$	$0,111 \pm 0,01$	$0,093 \pm 0,01$	$0,074 \pm 0,01$
Изменение уровня β	–	–	-20	+7	-10	-18

Значения измерения α -активностей растворов не приведены, т.к. они составляют менее 1% β -активности. Из таблицы 24 видно, что активность растворов изменяется нестационарно. Через 2 мин облучения происходит уменьшение активности раствора на 20%. Затем через 4 мин активность раствора превышает активность исходного раствора. Далее через 8 и 16 мин происходит повторное уменьшение активности раствора.

Измеренное значение β -активности пробы «мазок 4» составило $0,49 \pm 0,02$ имп/с. Это составляет 3,3% активности пробы 44 умноженной на 200. Активность пробы 44 по отношению к исходной пробе 40 уменьшилась на 28%. Вычитая сорбционную составляющую, получаем уменьшение активности раствора порядка 25%.

Опыт 6. Начальное значение $\text{pH}=10$. Облучатель «стержень в стакане». Стакан – цилиндрический сосуд из алюминия $\varnothing 90$, высота 75 мм, объем раствора 0,4 л. Стержень – многожильный медный провод сечением 5 мм²,

длина 65 мм, глубина погружения в раствор 55 мм. Использовался генератор типа GNP: частота повторения импульсов 1 кГц, амплитуда 5 кВ. Время облучения изменялось дискретно 2, 4, 8, 16 мин.

Маркировка проб: 60 – исходный раствор;
 61 – время облучения 2 мин;
 62 – время облучения 4 мин;
 63 – время облучения 8 мин;
 64 – время облучения 16 мин;
 «мазок 6» проба со дна и стенок сосуда.

Результаты измерения активностей проб приведены в таблице 25.

Таблица 25 – Скорость счета проб растворов ^{90}Sr , $N - N_{\text{фон}}$, имп/с

Проба	Фон, не более	60, исходный, рН=10	61, облучен. 2 мин	62, облучен. 4 мин	63, облучен. 8 мин	64, облучен. 16 мин
b	0,08±0,008	0,282 ±0,02	0,267 ±0,02	0,297 ±0,02	0,238± ±0,02	0,211± ±0,02

Значения измерения α -активностей растворов не приведены, т. к. они составляют менее 1% β -активности. Из таблицы 25 видно, что активность растворов изменяется нестационарно. Через 2 мин облучения происходит уменьшение активности раствора на 5%. Затем через 4 мин активность раствора превышает активность исходного раствора. Далее, через 8 и 16 мин происходит повторное уменьшение активности раствора.

Измеренное значение β -активности пробы «мазок 6» составило 2,96±0,05 имп/с, что составляет 7% активности пробы 64. Уменьшение активности пробы 64 по отношению к пробе 60 составляет 25%, т.е. уменьшение активности после облучения составляет 18%.

Опыт 7. Использовалась установка проточного типа для электроимпульсной обработки. Подготовлен раствор азотнокислого стронция объемом 3,5 л со значением рН=6. Раствор заливался в расходную емкость, затем включался генератор. Для облучения использовался ФИД-генератор с амплитудой 15 кВ частотой повторения импульсов 1 кГц. Далее открывался запорный вентиль на расходной емкости и раствор поступал в облучающее устройство. После прохождения всего раствора генератор отключался, а запорный вентиль закрывался. Скорость обработки 2,1 л/мин.

Измерение активности растворов проводилось по стандартной методике. Из анализируемого раствора мерной мензуркой отбиралась проба объемом 1,5 мл. Проба помещалась на подложку и высушивалась. Далее подложка помещалась в измерительную камеру прибора УМФ-2000. Проводилось четырехкратное измерение скорости счета по β -активности в течение 1000 с. Одновременно производилось измерение фоновой активности. Отбор исходной пробы проводился из подготовленного раствора. Отбор облученной пробы производился из приемной емкости.

Для проведения повторного прогона раствора оставшийся раствор из расходной емкости сливался, установка промывалась проточной водой и проводилось повторное облучение раствора по вышеизложенной методике.

Всего проводилось три прогона. Для проведения повторных измерений активности облученных растворов через 1, 3 и 6 суток были отобраны пробы объемом 50 мл и помещены в сосуды с притертой пробкой. Из этих сосудов отбирались пробы по 1,5 мл для измерения активности. Результаты измерения активностей проб исходного и облученных растворов приведены в таблице 26.

Таблица 26 – Активность проб растворов ^{90}Sr , имп/с

Проба, время,	Изменение	Исходная	1 прогон	2 прогона	3 прогона
0	абсолютн.	$7,458 \pm 0,120$	$8,703 \pm 0,129$	$7,614 \pm 0,121$	$7,231 \pm 0,118$
	% к исходн.		+16	+1	-3
1 сут	абсолютн.	–	$6,702 \pm 0,113$	$6,332 \pm 0,110$	$6,721 \pm 0,114$
	% к исходн.		-10	-15	-10
3 сут	абсолютн.	–	–	$6,729 \pm 0,114$	$6,866 \pm 0,114$
	% к исходн.		–	-10	-8
6 сут	абсолютн.	–	$5,986 \pm 0,107$	$6,937 \pm 0,112$	$6,950 \pm 0,116$
	% к исходн.		-20	-7	-13

Из таблицы видно, что увеличение количества прогонов мало изменяет активность растворов сразу после облучения. Значительное уменьшение активности на 20% происходит в растворе после одного прогона спустя 6 суток после обработки.

Сравнивая все опыты с радионуклидом ^{90}Sr можно сделать следующие выводы: форма сосудов и тип облучателя оказывают влияние на уменьшение активности раствора; во всех опытах сорбционная составляющая значительно меньше изменения активности раствора; влияние амплитуды импульсов незначительно. После обработки НЭМИ можно получить снижение активности радиоактивного стронция на 15-20 % без учета средней сорбционной составляющей $\approx 5\%$.

ВЫВОДЫ

Жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) накопились в огромных количествах. Они долгоживущие в большинстве своем. Что с ними делать? Предлагается метод ликвидации радиоактивного излучения путем воздействия высокоэнергетических наносекундными электромагнитными импульсами (НЭМИ).

Определены условия дезактивации радиоактивных отходов – растворов, содержащих различные радионуклиды, в том числе стронций-90, цезий-137 (материал по цезию-137 не вошел в книгу), что может являться основой для экологических мероприятий по ликвидации существующих хранилищ радиоактивных жидких материалов и обработке поступающих растворов.

Это особенно важно для Урала и северных районов страны. Хранилища крайне опасны для природы и человека, содержание их экономически очень затратно, время существования достаточно неопределенно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В книге особое внимание уделено существующим в настоящее время способам обработки агрессивных промышленных стоков. Рассмотрены вопросы, связанные с локально-автономными технологиями очистки сточных вод на предприятиях горно-металлургического комплекса, занимающихся комплексной переработкой полиметаллического сырья.

Подводя итог вышесказанному, необходимо отметить, что в настоящее время не существует универсального, эффективного и дешевого способа очистки промышленных сточных вод, подходящего для широкого спектра разнонаправленных промышленных предприятий. Поэтому немалые усилия исследователей направлены на разработку различных технологических подходов, которые могли бы минимизировать негативное влияние промышленных стоков на окружающую среду.

В зависимости от направления промышленной деятельности имеется достаточно широкий ассортимент методов (от физико-химических до биологических), позволяющих перерабатывать сточные воды предприятий металлургического комплекса и горно-обогатительных комбинатов с получением пригодного для дальнейшего использования продукта и оборотной воды.

В монографии рассмотрены схемы очистки сточных вод с помощью реагентных, мембранных, сорбционных, электродиализных, электрохимических, биотехнологических и ряда других методов. Однако ни один из рассмотренных нами методов не может быть признан универсальным. Поэтому наиболее целесообразно в зависимости от целей дальнейшего использования промышленных сточных вод, а также регламентов, предъявляемых к сточным водам конкретного профиля использовать комбинацию двух или более технологий. Комбинирование существующих технологий позволит достичь более эффективных результатов очистки агрессивных промышленных стоков от токсичных элементов, в том числе и от ИТМ и приблизиться к санитарно-гигиеническим требованиям, предъявляемым в нормативных документах Роспотребнадзора РФ для очищенных сточных вод.

Особое внимание следует обратить на дезактивацию жидких радиоактивных отходов (ЖРО), накопившихся в огромных количествах в хранилищах, содержание которых сложно и трудоемко, экономически очень затратно и опасно для жизни в окружающей среде.

К тому же, жизнедеятельность нынешнего поколения людей оставляет тяжелое наследие (незаслуженное наказание) будущим поколениям в виде экологической катастрофы техногенного загрязнения. Мировая политика перехода на малоотходные и безотходные технологии как главный путь инженерно-экологического развития общества на сегодняшний день находится в стадии благих намерений.

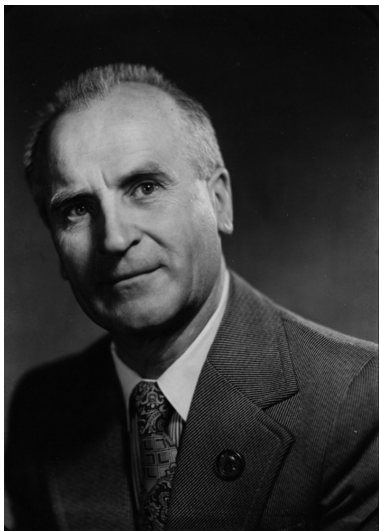
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Травильно-регенерационные комплексы /Аксенов В.И. и др. — Москва: Теплотехник», 2006. — 237с
2. *Шебаршова И.М. и др.* Опыт освоения технологии регенерации соляной кислоты в псевдооживленном слое // Сталь. — 2013. — № 9. — С.96-98.
3. *Hartman C.D.* Deep-well disposal of steel-mill wastes // Journal (water pollution control federation). — 1968. — V. 40. — P. 95-100.
4. *Barracough J.T.* Waste injection into a deep limestone in northwestern Florida // Groundwater. — 1966. — V. 4. — P. 22-24.
5. *Ferguson G.* Deep injection of waste water in the western Canada sedimentary Basin // Groundwater. — 2015. — V. 53. — P. 184-194.
6. Водное хозяйство промышленных предприятий. Справочник. Кн.2./ Аксенов В.И. и др. М.: «Теплотехник», 2005. — 432 с.
7. Замкнутые системы водного хозяйства металлургических предприятий / Аксенов В.И.. — М.: Металлургия, 1983. — 88 с.
8. Kurita handbook of water treatment / Ed. by T. Hosokawa, M. Iwasaki, H. Komatsubara et al. — Tokyo, Kurita Water Industries, 1983. — 499 p.
9. *The Naico water handbook* / Ed. by D. J. Flynn. 3-rd ed. N. Y., McGraw-Hill, 2009. — XXVI. — 1320 p.
10. *Виноградов С.С.* Организация гальванического производства// Оборудование, расчет производства, нормирование / Под ред. В.Н. Кудрявцева. — М., Глобус, 2002. — 208 с.
11. Промывные операции в гальваническом производстве/ Виноградов С.С. —М.: Глобус, 2008. — 311 с.
12. *Ризо Е.Г.* Расчет режимов водопотребления при промывке деталей в процессах гальванопокрытий и химобработки. Часть 1. Водопотребление промышленных предприятий // Вода и экология. — 2000. —№ 1. — С.1-17.
13. *Тураев Д.Ю.* Реагентный метод очистки промывной воды участка хромирования и обезвреживания отработанных электролитов хромирования с помощью новой добавки // Покрытия и обработка поверхностей. — 2006. — С.88.
14. *Кругликов С.С.* Эффективное решение экологических проблем с минимальными затратами// Покрытия и обработка поверхностей. — 2006. — С.210-214.
15. *Колесников В.А.* и др. Электрофлотационная технология очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов с организацией водооборота// Химическая промышленность. — 2000. — № 6. — С.41-45.
16. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий/ Колесников В.А. и др. М.: Химия, 2007. — 319 с.
17. *Радусев А.В., Чернова Г.В.* Комбинированный (осаждение — флотация) метод очистки промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов // Химическая промышленность. — 2000. — № 3. — С.58-60.
18. *Бродский В.А., Колесников В.А., Ильин В.И.* Подходы к интенсификации электрофлотационного процесса извлечения труднорастворимых соединений Ni из сточных вод гальванических производств // Химическая промышленность. — 2010. — № 3. — С.41-43.
19. Водное хозяйство промышленных предприятий. Справочник. Кн.6. Флокулянты / Аксенов В.И. и др. — М.: «Теплотехник», 2010. — 256 с.

20. *Hsu P.H.* Precipitation of phosphate from solution using aluminum salt // *Water Research*. – 1975. – V. 9. – P. 1155-1161.
21. *Hsu P.H.* Comparison of iron (III) and aluminium in precipitation of phosphate from solution // *Water Research*. – 1976. – V.10. – P.903-907.
22. Patent 4422943 US, IPC C 02 F 1/52. Method for precipitation of heavy metal sulfides / R. G. Fender et al. No 380815, 27.12.1983
23. *Смирнов Ю.Ю., Шниль В.А.* Опыт практического использования биохимической очистки промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов//Покрyтия и обработка поверхностей. – 2006. – С.206-209.
24. *Bank T.L. et. al.* Elucidating biogeochemical reduction of chromate via carbon amendments and soil sterilization // *Geomicrobiology journal*. – 2007. –V. 24. – P. 125-132.
25. *Poulson S.R., Colberg P.J.S., Drever J.I.* Toxicity of heavy metals (Ni, Zn) to desulfovibrio desulfuricans // *Geomicrobiology journal*. – 1997. – V. 14. – P.41-49.
26. *Watson C., Pulford I.D., Riddell-Black D.* Screening of willow species for resistance to heavy metals: comparison of performance in a hydroponics system and field trials // *International journal of phytoremediation*. – 2003. –V. 5. –P.351-365.
27. *Павлихин Г.П., Куфтов А.Ф., Соложенкин П.М.* и др. Способы выделения кадмия, меди, сурьмы и мышьяка из жидких промышленных и твердых бытовых отходов с помощью микро- и хемолитотрофных бактерий // *ЭКВАТЭК-2006*. – С.446-451.
28. *Kobyas M.A., Erdem N.A., Demirbas E.B.* Treatment of Cr, Ni and Zn from galvanic rinsing wastewater by electrocoagulation process using iron electrodes // *Desalination and Water Treatment*. – 2015. – Vol. 56. – P. 1191-1201.
29. *Колесников В.А., Ильин В.И., Кузнецова Е.А.* Роль среды и природы дисперсной фазы в электрофлотационном процессе извлечения соединений меди из водных растворов //Химическая технология. – 2008. – № 6. – С.280-286.
30. *Roundhill D. M.* Novel Strategies for the Removal of Toxic Metals from Soils and Waters // *Journal of chemical education*. – 2004. – Vol. 81. – N 2. – P. 275-282.
31. Waste treatment in the metal manufacturing, forming, coating, and finishing industries / Ed. by L. K. Wang, N. K. Shamma, Y.-T. Hung. Boca Raton. – CRC Press, 2009. – 494 p.
32. *Мигалатий Е.В., Бряловский Г.Б., Бердинских К.И.* Метод совместной очистки промывных вод участков обезжиривания и блестящего никелирования// Чистая вода России – 2008: Материалы симпозиума и выставки/ Екатеринбург, 2008. – С.618-622.
33. *Мигалатий Е.В., Бряловский Г.Б.* Концентрирование растворов ванн улавливания линий никелирования методом обратного осмоса//«ЭКВАТЭК-2006: Сборник материалов 7-го Международного конгресса/ Москва, 2006. – С.508.
34. *Petricin I. et al.* A feasibility study of ultrafiltration/reverse osmosis (UF/RO)-based wastewater treatment and reuse in the metal finishing industry // *Journal of cleaner production*. – 2015. – V. 101. –P.292-300.
35. *Benvenutia T. et al.* Recovery of nickel and water from nickel electroplating wastewater by electrodialysis // *Separation and purification technology*. – 2014. –V. 129. – P.106-112.
36. *Scarazzato T. et al.* Treatment of wastewaters from cyanide-free plating process by electrodialysis // *Journal of cleaner production*. – 2015. – V. 91. – P. 241-250.

37. Фарберова Е.А., Вольхин В.В., Кудымова Н.Г., Чебыкина Н.М. Сорбционные свойства смешанных гидроксидных сорбентов ферритового состава// ЭКВАТЭК-2006: Сборник материалов 7-го Международного конгресса. – М., 2006. – С.509.
38. Радовенчик В.М., Иваненко Е.И., Потехина М.М. Использование ферритного метода в процессах очистки воды// ЭКВАТЭК-2006: Сборник материалов 7-го Международного конгресса. – М., 2006. – С.511.
39. Очистка сточных вод цехов гальванопокрытий и производства печатных плат/ Аксенов В.И. и др. – Свердловск: НТО СССР, 1988. – 54 с.
40. Даниленко Н.Б., Яровский Н.А., Савельев Г.Г. Исследование процессов извлечения из раствора ионов тяжелых металлов при действии импульсных электрических разрядов на металлическую загрузку// ЭКВАТЭК-2006: Сборник материалов 7-го Международного конгресса. – М., 2006. – С.504.
41. *M Fu F, Wang Q.* Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review // *Journal of environmental management.* – 2011. – V. 92. – N. 3. – P. 407-418.
42. Быкова Я.П., Ермоленко Б.В. Задача оптимального проектирования системы очистки сточных вод гальванического производства // *Химическая технология.* – 2009. – № 10. – С.623-631.
43. Проектирование и технология печатных плат/ Пирогова Е.В. – М.: ФОРУМ, ИНФРА-М, 2005. – 560 с.
44. Виноградов С.С. Создание экологически безопасного гальванопроизводства на основе рационализации водоотведения и реагентного метода очистки стоков// *Гальванотехника и обработка поверхности.* – 2009. – Т.17. – № 3. – С.24-29.
45. Крылов Е.А. Проектирование экономичных гальванических линий // *Мир гальваники.* – 2010. – № 3. – С.16.
46. Волков А.Е. и др. Современное гальваническое производство. Комплексные решения// *Покрывтия и обработка поверхности – 2007: труды межд.конференции.* Москва, 2007. – С.36-38.
47. Мазур В.А. Организация современного комплекса: «гальваническое производство – очистные сооружения» с учетом требований ресурсосбережения и экологической безопасности// *Покрывтия и обработка поверхности.* – 2010. – С.59-62.
48. Виноградов С.С., Кудрявцев В.Н. Обоснованность и необходимость применения разных ПДК для стоков гальванического производства // *Водоснабжение и канализация.* – 2010. – № 3. – С.113-118.
49. Аксенов В.И., Ничкова И.И., Вареева Е.А. К вопросу о рациональной технологии обработки стоков горно-обогатительных комбинатов// *Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение.* – 2014. – № 2. – С.28-35.
50. Аксенов В.И., Вареева Е.А. Особенности очистки сточных вод горно-обогатительных комбинатов// *Чистая вода России-2015: сб. трудов XIII международно-го научно-практического симпозиума.* – Екатеринбург, 2015. – С.360-364.
51. Вареева Е.А., Аксенов В.И. Технология очистки сточных вод горно-обогатительных комбинатов// *Водное хозяйство России.* – 2015. – № 1. – С.98-106.
52. Вареева Е.А., Аксенов В.И. Водное хозяйство горно-обогатительных комбинатов: проблемы и пути решения. // *Вода Magazine.* – 2016. – № 1. – С.28-33.
53. Туровский И.С. Осадки сточных вод. Обезвоживание и обеззараживание. М.: Де Ли принт, 2008. – 376 с.

54. Обработка и утилизация осадков производственных сточных вод / Яковлев С.В. и др. М.: Химия, 1999. – 448 с.
55. Утилизация осадков сточных вод гальванических производств / Зайнуллин В.В. и др. Уфа: НИИ БЖД РБ, 2000. – 251 с.
56. Наумов В.И. и др. Утилизация шламов гальванических производств // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2009. – Т.17. – № 3. – С.41-47.
57. Аксенов В.И. и др. Травильно-регенерационный процесс и способ регенерации отработанных травильных растворов. Патент № 2232208 от 03.02.2003.
58. Иванов В.В. и др. Безотходная технология переработки токсичных промышленных стоков// Гальваника и обработка поверхности. – 1999. –Т.7. – № 2. – С. 35-38.
59. Наноимпульсные технологии/ Балакирев В.Ф., Крымский В.В., Шабурова Н.А.; под ред. акад. Л.А. Смирнова. Челябинск: Изд-во ЧелЦНТИ, 2012. – 124 с.
60. Несинусоидальные волны в радиолокации и радиосвязи/ Хармут Х.Ф. Пер. с англ. – М.: Радио и связь, 1985. – 370 с.
61. Крымский В.В. Теоретические и экспериментальные исследования излучателей несинусоидальных волн.: дисс...докт. физ.-мат. наук/ В.В.Крымский. – Челябинск, 1993. –283 с.
62. Теория несинусоидальных электромагнитных волн/Крымский В.В., Бухарин В.А., Заляпин В.И. – Челябинск: ЧГТУ, 1996. – 128 с.
63. Антенны несинусоидальных волн/ Крымский В.В.– Челябинск: Изд-во ЦНТИ, 2004. – 133 с.
64. Дезактивация радиоактивных отходов/ Крымский В.В., Балакирев В.Ф., Плотникова Н.В. Челябинск: Изд-во Издательский центр ЮУрГУ, 2018. – 70 с.



Балакирев Владимир Федорович

Окончил физико-химический факультет Уральского политехнического института им. С.М. Кирова (инженер-металлург), доктор химических наук, профессор, Заслуженный деятель науки и техники РФ, лауреат Государственной премии РФ в области науки и техники, член-корреспондент РАН, советник РАН, главный научный сотрудник Института металлургии УрО РАН.

Область научных интересов: неорганическая химия – кинетика и термодинамика окислительно-восстановительных реакций, кристаллохимия равновесных и метастабильных состояний.



Аксенов Валентин Иванович

Окончил химический факультет Уральского государственного университета им. А.М. Горького (физико-химик), кандидат технических наук, профессор кафедры водного хозяйства и технологии воды Уральского политехнического института им. С.М. Кирова (в настоящее время Уральский федеральный университет), лауреат Государственной премии СССР.

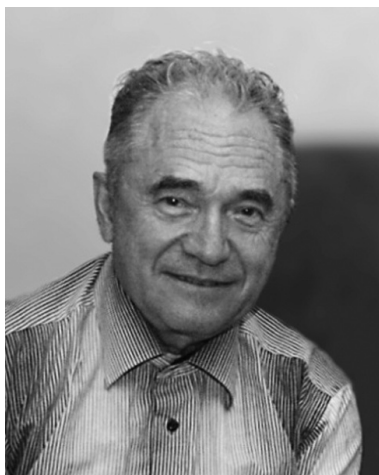
Область научных интересов: водоснабжение и водоотведение – создание замкнутых систем водного хозяйства промышленных предприятий.



Ничкова Ирина Ивановна

Окончила строительный факультет Уральского политехнического института им. С.М. Кирова (инженер-технолог по очистке природных и сточных вод), кандидат технических наук, доцент кафедры водного хозяйства и технологии воды Уральского политехнического института им. С.М. Кирова (в настоящее время Уральский федеральный университет).

Область научных интересов: теория и практика обработки жидких промышленных отходов.



Крымский Валерий Вадимович

Окончил Челябинский политехнический институт по специальности «Радиоэлектронные устройства», доктор физико-математических наук, профессор кафедры «Теоретические основы электротехники» Южно-уральского государственного университета.

Область научных интересов: радиофизика, изучение импульсных электромагнитных полей, воздействие импульсных полей на свойства веществ.

Балакирев В.Ф., Аксенов В.И.,
Ничкова И.И., Крымский В.В.

Обработка агрессивных промышленных стоков

Монография

Формат 60x84 1/8
Гарнитура Times
Усл.-п. л. 8,26. Уч.-изд. л. 8,56
Тираж 300 экз.

Издатель – Российская академия наук

Публикуется в авторской редакции

Отпечатано в экспериментальной цифровой типографии РАН

Издается по решению Научно-издательского совета
Российской академии наук (НИСО РАН)
и распространяется бесплатно