

**АНАЛІЗ ТЕХНОЛОГІЙ ОЧИСТКИ ГАЛЬВАНІЧНИХ СТОКІВ
В УКРАЇНІ***Л.Д. Пляцук, О.С. Мельник**Сумський державний університет, м. Суми*

Рассмотрены основные физико-химические методы очистки сточных вод гальванического производства в Украине. Показана возможность использования замкнутой системы промышленного водоснабжения в технологическом цикле переработки стоков. Определено, что наиболее перспективными являются электрохимические методы очистки.

Гальванічне виробництво є одними з найбільш поширених та небезпечних антропогенних забруднювачів навколишнього середовища. Це пов'язано з утворенням висококонцентрованих токсичних стічних вод, орієнтовний об'єм яких в Україні сягає понад 500 млн м³ на рік. Гальванічні стоки містять солі важких металів, кислоти, луги, поверхово-активні речовини (ПАВ) та ін. Зазначимо, що під час технологічного процесу втрачається 50-70% кольорових металів та 80-95% кислот та лугів. Іони металів, що безповоротно втрачаються зі стічними водами, після видалення та переробки могли б повторно використовуватися: в гальванічних цехах як анодні матеріали (наприклад, мідь, цинк, нікель), в лакофарбових виробництвах для отримання пігментів (сполуки хрому, ZnO, ZnS, оксид міді) в деревообробній промисловості (ZnSO₄, ZnCl₂), у хімічних процесах отримання сахарину, гідрохінону, пористих пластиків та шліфувально-полірувальних паст (Cr₂O₃, солі хрому), виготовленні акумуляторів, каталізаторів для знешкодження газових викидів та в інших галузях[1]. Часткова регенерація металів електролізом з відпрацьованих розчинів здійснюється лише на одиничних підприємствах з великими виробничими потужностями [2]. У той час як промивні води, що становлять 90-95% усіх рідких відходів гальванічного виробництва та містять металів 100-150 мг/л, загалом не використовуються для їх регенерації.

Проблема значних втрат кольорових металів та їх вилучення зі стічних вод стає все більш актуальною в умовах ресурсної залежності України від зовнішніх постачальників сировини [3].

Іншим та найпроблемнішим аспектом для гальванічного виробництва є використання значних об'ємів водних ресурсів. Питомий вихід стоків для великих підприємств, що здійснюють за рік більше ніж 300 тис.м² гальванопокриттів, становить 1,9, а для дрібних - 6,5 м³/м² гальванічного покриття. Стічні води гальванічного виробництва (здебільшого недостатньо очищені) скидаються до міської каналізаційної мережі або у найближчі річки та водні об'єкти, що ускладнює роботу системи каналізації, забруднює ріки і водоймища. Сказане повною мірою належить до всіх великих міст України, включаючи Київ, Харків, Дніпропетровськ, Запоріжжя та ін., в яких працюють сотні промислових підприємств машинобудівного профілю. Враховуючи, що загалом гальванічні виробництва експлуатуються в Україні приблизно на 4000 підприємств машинобудування, приладобудування, металообробки, чорної і кольорової металургії та інших областей промисловості, відсутність на багатьох з них устаткування для знешкодження шкідливих відходів виробництва призводить до загострення екологічної проблеми практично в усіх регіонах України. Навіть на підприємствах,

де існує система очистки стоків, вона, як правило, знаходиться на низькому рівні та не відповідає вимогам міжнародних стандартів[4].

Таким чином, незважаючи на розроблення нових, менш токсичних електролітів, нових приладів для регенерації розчинів та нових способів промивання деталей, питання очищення стічних вод потребує подальшого вирішення. Перед гальванічним виробництвом, стоїть одна з найскладніших проблем – розробити методи ефективного очищення стічних вод та утилізації відпрацьованих електролітів.

Одним з варіантів вирішення цієї проблеми є вторинне використання стічних вод, а саме – створення замкнених систем промислового водопостачання, що ґрунтуються на багаторазовому використанні очищених стічних вод, що відповідають вимогам якості технологічних вод. Тобто мається на увазі створення автономних локальних установок:

- очищення промивних вод;
- регенерації робочих розчинів (кислот, лугів, електролітів).

Серед існуючих багаточисленних методів очищення стічних вод гальванічного виробництва - реагентних, іонообмінних, сорбційних, біохімічних, електрохімічних - найбільш поширеним на вітчизняних підприємствах є реагентний метод. Навіть дотепер для нейтралізації стоків використовується традиційний спосіб із застосуванням розчинів вапна. Використання цього методу призводить до утворення значної кількості шламів, що містять здебільшого гідроксиди та карбонати важких металів, а також велику кількість солей кальцію. Щорічно на підприємствах України в результаті процесу нейтралізації утворюється 0,1 – 12,5 тис.т гальваношламів [3]. Але навіть при дотриманні оптимальних технологічних параметрів у шлами вдається перевести не більше 70-75% іонів металів (індекс Корте яких становить 135 балів). Ситуація погіршується за наявності в очищуваній воді комплексоутворювальних речовин, наприклад солей амонію. При цьому відбувається часткове вимивання іонів кольорових металів, що раніше були осаджені в шламах, та перехід їх у природні води. Крім іонів важких металів, у природні води потрапляють сполуки азоту і фосфору, що викликають антропогенне евтрофування водойм, і, як наслідок, виникають додаткові труднощі при очищенні води для господарчо-питних потреб.

Традиційна схема очищення стічних вод гальванічних виробництв України наведена на рис.1.

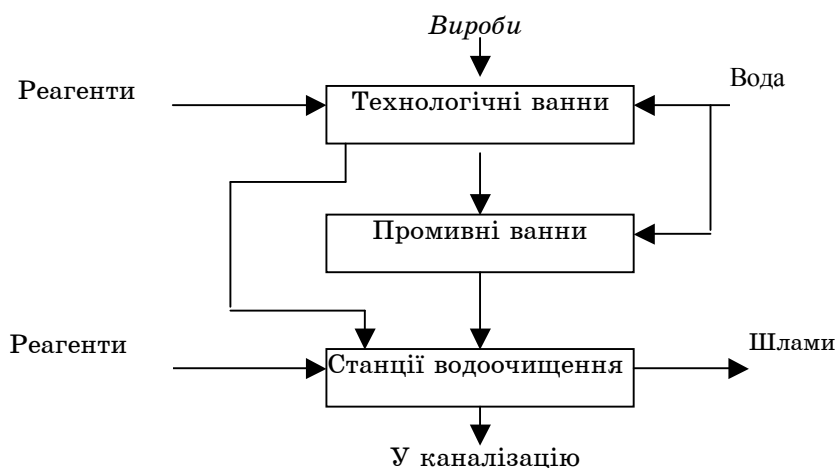


Рисунок1 - Традиційна система очищення промислових стоків

За такої схеми очищення відбуваються значні втрати сировини та матеріалів при одночасному утворенні значної кількості шламів. Хоча сучасні технології обробки шламів і передбачають стадії ущільнення, зневоднення та захоронення, ці операції потребують значних енергетичних витрат, а за існуючих умов збереження шламів невідворотним є забруднення навколишнього середовища [4].

Проблема утилізації гальванічних шламів характерна для Сумської області. Всього у 2005 р. на території області було утворено 367,011 т. гальванічних шламів. Вони тимчасово зберігаються у шламонакопичувачах або металевих контейнерах на територіях підприємств. Найбільшими в області власниками накопичених відходів гальванічного виробництва є Охтирське підприємство ВАТ "Нафтопромаш", на території якого розміщено 1010,4 т гальваношламів, та ВАТ "СНВО ім. М.В. Фрунзе" де станом на 01.01.06 р. накопичено 2029,37 т шламів гальванічного виробництва [5].

Аналізуючи інші методи очищення стічних вод гальванічного виробництва, а саме іонообмінні та сорбційні, можна побачити їх переваги перед реагентними. Наприклад, при використанні високоактивних сорбентів (активоване вугілля, цеоліти) воду можна очищувати від забруднюючих речовин до практично нульових залишкових концентрацій. Значними перевагами методу є те, що сорбенти можуть витягувати речовини з води при будь-яких концентраціях, у тому числі й досить малих, коли інші методи очищення виявляються неефективними. За допомогою установки сорбційного очищення можна утилізувати зі стічних вод гальванічного виробництва до 98% кольорових металів. Сорбційні методи також можна рекомендувати для очищення хромвмісних стоків, де як сорбційний матеріал використовувати бентонітову глину. Для більш повного видалення іонів Cr^{3+} зі стоків і з метою скорочення витрати сорбенту доцільно проводити багатоступеневу, протитечійну схему процесу з подальшою сірчанокислотою регенерацією сорбенту та його повторним використанням.

Але, беручи до уваги високу вартість сорбентів, сорбцію слід застосовувати лише в тих випадках, коли необхідне дуже глибоке очищення стічної рідини, наприклад, при скиданні її у водойму на особливо охоронюваних ділянках або при спрямуванні її в систему промислового водопостачання безстічних підприємств [6].

Перспективним у цьому напрямку є пошук недорогого доступного адсорбенту. Одним з таких адсорбентів є різновид природного цеоліту – клиноптилоліт, значні поклади якого зосереджені в родовищі Сокирниця Закарпатської області.

У разі потреби обробки великих обсягів стічних вод з відносно невисоким вмістом металів найбільш оптимальною є іонообмінна технологія, що дозволяє очищувати стічні води з високим ступенем вилучення корисних металів. Іонний обмін є одним з основних способів знесолення, опріснення і зм'якшення води, ним можна досягти будь-якого ступеня очищення та утилізувати цінні компоненти. Найбільш широке застосування знайшли синтетичні іонообмінні смоли, алюмосилікати, гідроксиди і солі полівалентних металів. Практичний інтерес для видалення кольорових металів становлять також рідкі іонообмінні матеріали – екстрагенти [7].

Біохімічне очищення стічних вод гальванічного виробництва є не досить поширеним у нашій країні, проте деякі наукові установи ведуть активні пошуки у цьому напрямку. Наприклад, у Дніпропетровському університеті запропоновано спосіб очищення стічних вод від важких металів біофільтраторами - личинками безхвостих амфібій. Авторами [8] створено універсальні мікробні гранульовані препарати "мікробний

біокатализатор” (МБК) та “змішані мікробні угруповання” (ЗМУ) для очищення промислових стічних вод від широкого спектра металів та радіонуклідів, а також органічних сполук. Препарати дозволяють очищувати стоки від металів у великому концентраційному діапазоні – від 1,0 мкг/л до 10000 мг/л.

На думку авторів, найбільш перспективним є використання електрохімічних методів, які не потребують додаткових реагентів та можуть бути повністю автоматизовані. Ці методи дозволяють корегувати фізико-хімічні якості стічних вод, концентрувати та видаляти з неї цінні хімічні продукти та метали, значно спрощують технологічні схеми. У більшості випадків електрохімічні методи є екологічно чистими, такими що виключають “вторинне” забруднення води аніонами та катіонними залишками, характерними для реагентних способів [9].

Електрохімічні методи ґрунтуються на використанні таких процесів:

- відновлення домішок (металів) на катоді або їх осадження внаслідок взаємодії з продуктами анодної реакції чи внаслідок зміщення рН у катодній зоні;
- окислювання домішок безпосередньо на аноді чи в об’ємі розчину продуктами анодної реакції;
- адсорбція домішок на гідроксидах Al чи Fe, що утворюються при розчиненні електродів (електрокоагуляція);
- флотація домішок газами, що утворюються на електродах;
- електродифузія домішок через мембрани (електродіаліз).

На машинобудівному виробництві широко застосовують метод очищення СВ коагулюванням в електричному полі. Згідно з методом, воду з додаванням до неї невеликих доз коагулянту пропускають між електродами, підключеними до джерела постійного або перемінного струму, при цьому електричне поле здійснює прискорювальні дії на коагуляцію дисперсних домішок води і продуктів гідролізу коагулянтів. Електрохімічні методи дозволяють знизити оптимальну дозу коагулянту, прискорити осадження. Для очищення СВ, що містять жири, нафтопродукти, олії, зважені речовини та інші домішки, доцільно застосовувати електрофлотаційний метод очищення. Найбільш успішне видалення частинок забруднювача методом флотації досягається гідрофобізацією, що здійснюється за допомогою флотореагентів, що мають, як правило, полярну (гідрофільну) і неполярну (гідрофобну) групу. Крім флотореагентів, для флотації можуть застосовуватися піноутворювачі, здатні знижувати поверхневий натяг стічних вод і утворювати стійкі піни.

Вазначимо, електроосадження металів зі стічних вод вирішує низку важливих завдань, зокрема, техноекономічну (за рахунок повернення металів у виробництво) та екологічну, що привертає особливу увагу. Проте використання електрохімічних методів стикається з рядом обмежень. На швидкість очищення СВ при електрохімічній обробці впливають фізико-хімічні, електричні і гідродинамічні фактори: сольовий склад СВ, температура, склад електроліту, що додається, швидкість руху води в міжелектродному просторі, щільність струму. Пошук шляхів вирішення цієї проблеми полягає в досягненні максимальних режимів технологічного очищення стічних вод. Багато уваги сучасні науковці приділяють питанню збільшення швидкості вилучення металів з використанням енергозберіжних технологій. Збільшення швидкості електродних процесів, як правило, пов’язано з підвищенням щільності струму, а це, в свою чергу, призводить до нерівномірності розподілу потенціалу на електроді. Усунення цих недоліків може бути досягнуто за рахунок збільшення граничної густини струму, тобто зниження дифузійних обмежень. У літературі запропоновано багато шляхів вирішення цієї проблем, зокрема використання різних матеріалів та

конструкцій для виготовлення електродів. Значний інтерес становлять титано-діоксидно-марганцеві аноди (ТДМА), розроблені авторами [10]. ТДМА являють собою титанову основу з нанесеними на її поверхню електрохімічно активним корозійностійким шаром діоксиду марганцю. Цей електрод стійкий практично в усіх середовищах, є дешевим та доступним, легко регенерується. Запропоновані ТДМА мають різну конструкцію залежно від сфери використання (гладкі, комбіновані, губчасті, біполярні)[2].

На думку авторів [11], перспективним є застосування біполярного електрода, який може суттєво поліпшити розподіл потенціалу при осадженні металу. Перенапруга процесу при цьому значно нижче, тобто процес електроекстракції відбувається з меншими витратами електроенергії. Реалізація біполярного електрода дозволяє не тільки інтенсифікувати процес, але й зробити його екологічно безпечним.

Перспективними є розробки маловідходних технологій на основі поєднання декількох методів, наприклад, електроліз-електродіаліз, іонний обмін-електроліз, електрокоагуляція-електроліз з нерозчинним анодом та ін. Найбільш прийнятними і реалізованими у локальних системах є способи, що ґрунтуються на поєднанні методів електролізу та іонного обміну [12].

На думку авторів найбільш прийнятними для локальних систем очистки є спосіб, заснований на сполученні методів електро- і гальванокоагуляції. Розробка устаткування для очищення СВ за допомогою сполучення методів електро- та гальванокоагуляції з використанням біполярного титанового електрода, ретельне відпрацювання технологічних режимів, з урахуванням вище наведених обмежень дозволить створити замкнуті системи водопостачання машинобудівних підприємств, при яких цілком буде виключено скидання стічних вод у водойми.

SUMMARY

The basic physicochemical methods of sewages clearing of galvanic productions in Ukraine are reviewed. The possibility of using closed-circuit industrial water supply systems in a work cycle of waste-handling of sinks is demonstrated. It is determined, that most perspective is the electrochemical methods of clearing.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Терещенко А.Д., Фарафонова И.А., Таратуто А.С. Катализаторы, полученные на основе отходов гальванического производства // Экотехнологии и ресурсосбережение. – Институт газа НАНУ – 1999. – №3. – С. 86-90.
2. Иванова Н.Д., Власенко Н.Е., Болдырев Е.И. Увеличение скорости электроэкстракции меди и цинка из сточных вод с использованием метода биполярного электрода // Экотехнологии и ресурсосбережение. – Институт газа НАНУ - 2000.-№6. – С. 33-37.
3. Ожередова М.А., Суворин А.В, Тюлбпинов А.Д. Установка обезвреживания никельсодержащих промывных вод // Экотехнологии и ресурсосбережение. – Институт газа НАНУ – 2006. – №5 – С. 72-75.
4. Кочетов Г.М. Комплексная очистка сточных вод промышленных предприятий с регенерацией тяжелых металлов // Экотехнологии и ресурсосбережение. – Институт газа НАНУ.- 2000. – №4. – С. 41-43.
5. Доповідь про стан навколишнього природного середовища у Сумській області
6. Міністерство охорони навколишнього природного середовища України Державне керування охорони навколишнього природного середовища України
7. Митченко Т.Е., Стендер П.В., Шевчук Е.А. и др. Безотходная очистка промывных вод гальванических производств // Химия и технология воды. – 1996. – Т.18, №6. – С. 639-648.
8. Калиновский Е.А., Саранин О.Л. Безотходная технология очистки сточных вод. Очистка гальванических стоков // Экотехнологии и ресурсосбережение. - Институт газа НАНУ. – 1999.-№1 – С. 48-53.

9. Таширев А.Б., Шевель В.М. Извлечение “смешанными микробными сообществами” широкого спектра металлов из сточных вод г. Киева // Микробиол. журн. – 2004 – 66. – № 5. – С. 80 - 86.
10. Яковлев С.В., Краснобородько И.Г., Рогов В.М. Технология электрохимической очистки воды. – Л.: Стройиздат, 1987. – С. 295.
11. Калиновский Е.А., Бондарь Р.У., Сорокендя В.С., Россинский Ю.К. Выбор анода для электрохимической обработки воды // Химия и технология воды. – 1988. – Т.10, №2. – С. 138-140.
12. Автореф. дис... канд. хім. наук: 02.00.05 / Н.Є. Власенко; НАН України. Ін-т заг. та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського. — К., 2003. — 16 с.: рис. — укр.
13. Электронный журнал «ИССЛЕДОВАНО В РОССИИ»
<http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2002/034.pdf>

Пляцук Л.Д., д-р техн. наук, профессор;
Мельник О.С., аспірант

Надійшла до редакції 8 лютого 2008 р.