

УДК 504.064.47:621.357.7

**В. Н. Марцуль**, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой (БГТУ);**О. С. Залыгина**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);**А. В. Лихачева**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);**В. И. Романовский**, кандидат технических наук, ассистент (БГТУ)

### ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЦЕХОВ ПРЕДПРИЯТИЙ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

В работе представлены общие сведения о гальваническом производстве в Республике Беларусь, рассмотрены используемые в данном производстве системы водоснабжения, а также требования к качеству воды для гальванического производства. На основании проведенного анализа очистных сооружений гальванических цехов (участков) предприятий Республики Беларусь установлено, что в качестве основных методов очистки сточных вод применяются электрокоагуляция, реагентная очистка, в том числе с использованием ферроферригидрозоля, и гальванокоагуляция. Выявлены основные недостатки существующих систем очистки и даны общие рекомендации по повышению эффективности их функционирования.

This paper presents an overview of galvanic production in the Republic of Belarus are considered employed in this production of water supply, as well as requirements on the quality of water for electroplating. Based on the analysis of treatment facilities plating plants (sites) of the enterprises of the Republic of Belarus. It was found that as the main wastewater treatment used elektrokoagulation, reagent treatment, including the use of ferroferridrozol and galvanokoagulation. The basic shortcomings of existing treatment systems and provides general recommendations on improving the efficiency of their operation.

**Введение.** В составе крупнейших предприятий машиностроения, приборостроения, металлургии Беларуси используются процессы нанесения металлических покрытий и обработки поверхности с целью придания ей необходимых свойств. Электрохимический (гальванический) способ нанесения покрытий является наиболее распространенным и применяется для нанесения металлических покрытий, а также для получения оксидных пленок при анодной обработке изделий. Основным его преимуществом считается возможность получать покрытия заданной толщины – от нескольких до десятков и даже сотен микрон.

В процессах обработки поверхности с целью придания ей антикоррозионных и декоративных свойств используются разнообразные реагенты, содержащие тяжелые металлы. Они входят в состав побочных продуктов этого производства – твердых и жидких отходов, сточных вод, выбросов в атмосферу. В результате предприятия, в составе которых функционируют гальванические цехи (участки), являются основными источниками поступления токсичных тяжелых металлов в объекты окружающей среды. При этом установленные нормативы допустимых концентраций по ионам тяжелых металлов для сточных вод, отводимых в канализационные сети, часто не выполняются, что затрудняет работу городских очистных сооружений. При очистке сточных вод гальванических производств на локальных очистных сооружениях образуются осадки, которые относятся к отходам 3–4 классов опас-

ности. В процессе применения технологических растворов образуются шламы, которые практически не используются и хранятся на площадках предприятий. Поэтому целью данной работы является анализ эффективности существующих очистных сооружений гальванических производств Республики Беларусь с разработкой общих рекомендаций по их совершенствованию.

**Основная часть.** В Республике Беларусь гальваническое производство функционирует более чем на 140 предприятиях (табл. 1) [1]. Крупнейшими из них являются: РУП «Белорусский металлургический завод» (Жлобин), РУП «Гомельский завод литья и нормалей», ОАО «Минский подшипниковый завод», РУП «Гомсельмаш», РУП «БелАЗ» (Жодино), ПРУП «Минский автомобильный завод», РУП «Минский тракторный завод», ЗАО «Атлант» (Минск), РУПП «Витязь» (Витебск) и др. Наибольшее распространение получили цинковые, хромовые, никелевые, медные и кадмиевые покрытия.

Воздействие на окружающую среду гальванического производства в значительной степени зависит от организации водного хозяйства, эффективности работы очистных сооружений и использования образующихся в процессе производства осадков и шламов.

Общие требования к качеству воды для гальванического производства, способам ее рационального использования и применению маловодных и малоотходных схем промывок установлены ГОСТ 9.314-90.

Таблица 1

**Распределение предприятий Республики Беларусь,  
имеющих гальваническое производство, по областям**

Регион	Количество предприятий, всего	Количество предприятий, на которых образовалось осадков сточных вод и шламов гальванического производства			
		до 1 т	от 1,1 до 10 т	от 10,1 до 100 т	более 100,1 т
Брестская область	19	10	7	2	–
Витебская область	13	9	3	1	–
Гомельская область	23	13	4	3	3
Гродненская область	18	10	8	–	–
Минская область	16	8	6	2	–
Могилевская область	16	7	6	3	–
Минск	37	14	12	9	2
<i>Итого</i>	142	71	46	20	5

В гальваническом производстве применяются прямоточная, оборотная и комбинированная системы водоснабжения.

Прямоточная система водоснабжения предусматривает одноразовое использование воды с последующим сбросом в канализацию после соответствующей очистки. Система многократного использования воды (оборотная система) ориентирована на многоразовое использование воды в производстве после очистки и может быть централизованной, локальной и смешанной. Централизованная система предполагает сбор и совместную очистку всех видов сточных вод на единых очистных сооружениях и последующее распределение очищенной воды по технологическим операциям. Возможна доочистка части очищенной воды и подача ее в промывные ванны, для которых необходима вода повышенного качества. Локальная система водоснабжения предполагает очистку промывной воды после одной технологической операции и возврат ее на промывку после этой же операции. Смешанная система водоснабжения предусматривает очистку промывной воды на локальных установках от каждой технологиче-

ской операции со сбросом очищенных на этих установках вод на централизованные сооружения доочистки и последующим возвратом на промывку.

Вода в гальваническом производстве в зависимости от области применения делится на три категории (табл. 2) [2].

Техническая вода, используемая для промывки изделий, деталей и приготовления электролитов и растворов в гальваническом производстве, должна быть безопасной в эпидемиологическом отношении и химически инертной к покрытию. Физико-химические показатели воды, применяемой в гальваническом производстве, должны удовлетворять требованиям, приведенным в табл. 3 [2].

Расход воды в процессах нанесения покрытий в значительной степени зависит от допустимых концентраций компонентов технологических растворов в промывных водах, принятой схемы промывки и наличия ванны улавливания. Использование многоступенчатых схем промывок и ванн улавливания позволяет уменьшить расход воды до 4 раз.

Таблица 2

**Направления применения воды в гальваническом производстве**

Категория воды	Область применения	Дополнительные указания
1	Промывка деталей в операциях подготовки поверхности к покрытию, кроме 2-й и 3-й категорий	–
2	Приготовление электролитов и промывка во всех случаях, кроме перечисленных для воды 3-й категории	Вода, использованная на промывку, может быть применена повторно как вода 1-й категории
3	Приготовление электролитов и промывка перед обработкой в электролитах (растворах), составленных на воде 3-й категории, а также при специальных требованиях к качеству и внешнему виду, для особо ответственных деталей	Вода, использованная на промывку, может быть применена повторно как вода 1-й и 2-й категорий

Таблица 3

**Физико-химические показатели воды, используемой в гальваническом производстве**

Показатель	Норма для категории		
	1	2	3
Водородный показатель pH	6,0–9,0	6,5–8,5	5,4–6,6
Сухой остаток, мг/дм <sup>3</sup> , не более	1000	400	5,0
Жесткость общая, мг-экв/дм <sup>3</sup> , не более	7,0	6,0	0,35
Мутность по стандартной шкале, мг/дм <sup>3</sup> , не более	2,0	1,5	–
Сульфаты (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ), мг/дм <sup>3</sup> , не более	500	50	0,5
Хлориды (Cl <sup>-</sup> ), мг/дм <sup>3</sup> , не более	350	35	0,02
Нитраты (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ), мг/дм <sup>3</sup> , не более	45	15	0,2
Фосфаты (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ), мг/дм <sup>3</sup> , не более	30	3,5	1,0
Аммиак, мг/дм <sup>3</sup> , не более	10	5,0	0,02
Нефтепродукты, суммарно, мг/л, не более	0,5	0,3	–
Химическая потребность в кислороде, мг/дм <sup>3</sup> , не более	150	50	–
Остаточный хлор, мг/дм <sup>3</sup> , не более	1,7	1,7	–
Поверхностно-активные вещества (ПАВ), мг/дм <sup>3</sup> , не более	5,0	1,0	–
Ионы тяжелых металлов, мг/дм <sup>3</sup> , не более:	15	5,0	0,4
– железо	0,3	0,1	0,05
– медь	1,0	0,3	0,02
– никель	5,0	1,0	–
– цинк	5,0	1,5	0,2
– хром трехвалентный	5,0	0,5	–
Удельная электропроводность, См/м	2 · 10 <sup>-3</sup>	1 · 10 <sup>-3</sup>	5 · 10 <sup>-4</sup>

Создание полностью децентрализованной системы очистки стоков гальванических производств, как и бессточной системы водного хозяйства гальванического производства, практически невозможно, так как даже при многократном использовании электролитов в процессе их регенерации образуются сточные воды, требующие обезвреживания, имеют место утечки и переливы ванн, образуются сточные воды при мойке очистного оборудования и т. п., что требует обязательного устройства централизованных очистных сооружений.

Учитывая потенциальную опасность загрязняющих веществ, входящих в состав сточных вод, нормативные требования к ним постоянно ужесточаются.

Нормативные требования, установленные для сточных вод гальванического производства в странах ЕС, существенно различаются в разных странах (табл. 4) [3].

В Республике Беларусь требования к сточным водам до последнего времени регламентировались по показателям, которые устанавливались местными исполнительными комитетами. Контроль осуществлялся организациями, которые обеспечивают отведение и очистку сточных вод (водоканалами). Например, в соответствии с решением Минского городского исполнительного комитета «Об условиях приема сточных вод в коммунальную хозяйственно-фекальную канализацию г. Минска» перечень загрязняющих веществ и их допустимые концентрации в сточ-

ных водах при сбросе в коммунальную хозяйственно-фекальную канализацию Минска от предприятий машиностроительной, станкостроительной и электротехнической промышленности следующие [4]: pH – 6,0–9,0; ХПК – 400 мг О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>; взвешенные вещества – 300 мг/дм<sup>3</sup>; азот аммонийный – 10 мг/дм<sup>3</sup>; фосфаты – 5 мг/дм<sup>3</sup>; сухой остаток – 1000 мг/дм<sup>3</sup>; СПАВ – 4 мг/дм<sup>3</sup>; хром (VI) – 0,1 мг/дм<sup>3</sup>; хром (III) – 0,4 мг/дм<sup>3</sup>; железо – 2 мг/дм<sup>3</sup>; медь – 1 мг/дм<sup>3</sup>; фенолы – 0,002 мг/дм<sup>3</sup>; цинк – 2 мг/дм<sup>3</sup>; никель – 1 мг/дм<sup>3</sup>; свинец – 0,5 мг/дм<sup>3</sup>; кадмий – 0,5 мг/дм<sup>3</sup>; кобальт – 0,1 мг/дм<sup>3</sup>; нефтепродукты – 0,9 мг/дм<sup>3</sup>.

В сравнении с нормативами других стран требования, установленные в Республике Беларусь, более мягкие по таким показателям, как ХПК и взвешенные вещества, по остальным показателям находятся в диапазоне концентраций, установленных для разных стран ЕС.

С 1 января 2013 г. в Республике Беларусь введен в действие ТКП 17.06-08-2012 (02120). В табл. 5 и 6 представлены допустимые значения концентраций загрязняющих веществ в составе производственных сточных вод для предприятий по металлообработке, отводимых в водные объекты и в систему хозяйственно-бытовой канализации населенных пунктов в соответствии с названным ТКП [4].

Как видно из таблиц, допустимые значения концентраций загрязняющих веществ в составе производственных сточных вод для предприятий

по металлообработке, устанавливаемые ТКП, почти по всем показателям находятся на нижней границе концентраций, установленных в странах ЕС, а в некоторых случаях даже являются более жесткими. При этом требования к

этим сточным водам периодически пересматриваются в сторону уменьшения допустимых концентраций. Это обуславливает повышенные требования к очистным сооружениям производственных сточных вод данных предприятий.

Таблица 4

**Допустимые концентрации загрязняющих веществ в сточных водах стран ЕС**

Показатель	Бельгия	Франция*	Германия	Англия и Уэльс**	Италия**	Голландия	Испания	Португалия
Сброс в канализацию (ГК) или в водоем (РХ)	–	РХВ	–	ГК	РХВ	–	–	–
Ag (серебро)	0,1	–	0,1	0,1	–	0,1	–	–
Al (алюминий)	10	5	3	–	1	–	1–2	5
Cd (кадмий)	0,6	0,2	0,2	0,01	0,02	0,2	0,1–0,5	0,2
CN (свободный цианид)	–	0,1	0,2	0,2	0,5	0,2	0,5–1,0	0,1
Cr (хром (VI))	0,5	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2–0,5	0,1
Cr (хром общий)	5	3	0,5	1	2	0,5	Cr (III) 2–4	Cr (III) 3
Cu (медь)	4	2	0,5	2	0,1	0,5	0,2–10,0	2
F (фтор)	10	15	50	–	6	–	6–12	15
Fe (железо)	20	5	3	–	2	–	2–10	5
Hg (ртуть)	–	0,1	–	–	0,005	0,05	0,05–0,1	0,05
Ni (никель)	3	5	0,5	1	2	0,5	2–10	5
NO <sub>2</sub> (нитрит)	–	1	–	–	0,6	–	–	1
P (фосфаты)	2	10	2	–	10	15	10–20	10
Pb (свинец)	1	1	0,5	–	0,2	–	0,2–0,5	1
Sn (олово)	2	2	2	–	10	2	10	2
Zn (цинк)	7	5	2	–	0,5	0,5	3–20	5
ХПК (БПК)	300	150	400	–	160	–	–	150
ЭДТА	–	–	0	–	–	0	–	–
Нефтепродукты	–	5	0,1	0,1	5	0,1	20–40	–
ЛОС (летучие органические соединения)	–	–	1	0,1	–	0,1	–	–
Взвешенные вещества	–	–	–	50	–	–	–	60

\* Водопотребление: 8 л на 1 м<sup>2</sup> обрабатываемой поверхности для каждой стадии промывки.

\*\* Агентство по окружающей среде Англии и Уэльса.

\*\*\* Сниженные ПДК приняты законом в некоторых областях (например, водосборная площадь Венецианской лагуны).

Таблица 5

**Допустимые значения концентраций загрязняющих веществ в составе производственных сточных вод для предприятий по металлообработке, отводимых в водные объекты**

Загрязняющие вещества	Области образования сточных вод											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Алюминий, мг/дм <sup>3</sup>	3	3	–	–	–	–	–	–	2	3	3	3
Аммоний-ион, мг N/дм <sup>3</sup>	100	30	–	30	30	50	50	50	20	30	–	–
Нитрит-ион, мг N/дм <sup>3</sup>	–	5	5	5	–	5	–	5	5	–	–	–
ХПК, мг O <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	400	100	100	200	200	400	600	200	100	400	400	300
Фосфор общий, мг/дм <sup>3</sup>	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Железо общее, мг/дм <sup>3</sup>	3	3	–	3	3	–	3	3	3	3	3	3
Фториды, мг/дм <sup>3</sup>	50	20	20	–	20	–	50	–	50	30	–	–

*Примечание.* 1 – гальваника, 2 – травильные процессы, 3 – анодирование, 4 – оксидирование, 5 – горячее цинкование и горячее лужение, 6 – закалка металла, 7 – производство печатных плат, 8 – производство батарей и аккумуляторов, 9 – эмалирование, 10 – производства по механической обработке металла, 11 – шлифовальные и полировальные процессы обработки, 12 – лакирование металлических изделий.

Таблица 6

**Допустимые значения концентраций загрязняющих веществ в составе производственных сточных вод для предприятий по металлообработке, отводимых в систему хозяйственно-бытовой канализации населенных пунктов, мг/дм<sup>3</sup>**

Загрязняющие вещества	Области образования сточных вод											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Мышьяк	0,1	–	–	–	–	–	0,1	0,1	–	–	–	–
Барий	–	–	–	–	–	2	–	–	–	–	–	–
Железо	3	3	–	3	3	–	3	3	3	3	3	3
Свинец	0,5	–	–	–	0,5	–	0,5	0,5	0,5	0,5	–	0,5
Кадмий	0,2	–	–	–	0,1	–	–	0,2	0,2	0,1	–	0,2
Свободный хлор	0,5	0,5	–	0,5	–	0,5	–	–	–	0,5	–	–
Хром общий	0,5	0,5	0,5	0,5	–	–	0,5	–	0,5	0,5	0,5	0,5
Хром (VI)	0,1	0,1	0,1	0,1	–	–	0,1	–	0,1	0,1	0,1	0,1
Цианид-ион	0,2	–	–	–	–	1,0	0,2	–	–	0,2	–	–
Кобальт	–	–	1,0	–	–	–	–	–	1,0	–	–	–
Медь	0,5	0,5	–	–	–	–	–	–	0,5	0,5	0,5	0,5
Никель	0,5	0,5	–	0,5	–	–	–	–	0,5	0,5	0,5	0,5
Ртуть	–	–	–	–	–	–	–	0,05	–	–	–	–
Селен	–	–	–	–	–	–	–	–	1,0	–	–	–
Серебро	–	–	–	–	–	–	0,1	0,1	–	–	–	–
Сульфид-ион	1,0	1,0	–	1,0	–	–	1,0	1,0	1,0	–	–	–
Олово	2	–	2	–	2	–	2	–	–	–	–	–
Цинк	2	2	2	–	2	–	–	2	2	2	2	2

*Примечание.* 1 – гальваника, 2 – травильные процессы, 3 – анодирование, 4 – оксидирование, 5 – горячее цинкование и горячее лужение, 6 – закалка металла, 7 – производство печатных плат, 8 – производство батарей и аккумуляторов, 9 – эмалирование, 10 – производства по механической обработке металла, 11 – шлифовальные и полировальные процессы обработки, 12 – лакирование металлических изделий.

На основании проведенного анализа очистных сооружений гальванических цехов (участков) предприятий Республики Беларусь было установлено, что в качестве основных методов очистки сточных вод применяются электрокоагуляция, реагентная очистка, в том числе с использованием ферроферригидрозоля, статическая гальванокоагуляция, совмещенная с электроионной сепарацией. Для доочистки применяют адсорбцию, ионный обмен. На многих предприятиях очистные сооружения функционируют более 15–20 лет. Устаревшее оборудование не позволяет достигать высокой эффективности очистки сточных вод.

Анализ работы очистных сооружений гальванических производств Республики Беларусь показывает, что в большинстве случаев отработанные электролиты подаются в общую систему очистки. Это может приводить к залповым повышениям концентрации загрязняющих веществ, увеличению нагрузки на очистные сооружения и опасности превышения установленных нормативов в очищенной воде. Исследования, проведенные на ряде предприятий Республики Беларусь, свидетельствуют о том, что в случае совместного отведения на станцию нейтрализации промывных вод и отработанных

электролитов вклад последних в общее загрязнение сточных вод составляет по хрому до 20%, по кадмию – до 70%. Однако обезвреживание (нейтрализация) отработанных растворов электролитов на локальных установках может применяться лишь как временное или вынужденное решение при отсутствии других технических возможностей, и его не следует рассматривать как техническое решение, соответствующее современному уровню развития гальванотехники, так как при этом теряются цветные металлы, являющиеся ценным и дефицитным сырьем. Для наиболее рациональной организации гальванического производства необходимо разрабатывать методы регенерации технологических растворов. Также абсолютно недопустим смыв гальваношлама в сточные воды с последующим направлением на очистные сооружения.

В настоящее время на большинстве предприятий применяется обезвоживание этих осадков до влажности порядка 70%. Обезвоживание осадков осуществляется на вакуум-фильтрах, подавляющая часть которых морально устарела, характеризуется высокой энергоемкостью и влажностью обезвоженных осадков. В большинстве случаев образующиеся осадки хранятся на территории предприятий.

Вместе с тем, как показывает анализ литературы, осадок сточных вод гальванических производств может успешно использоваться в различных отраслях промышленности [5–7].

К основным проблемам действующих очистных сооружений можно отнести:

1) отсутствие раздельного сбора отработанных электролитов и других технологических растворов;

2) периодический сброс отработанных технологических растворов на очистные сооружения, что увеличивает нагрузку и уменьшает эффективность обезвреживания сточных вод;

3) на некоторых предприятиях при замене технологических растворов производится очистка ванн от шламов, которые размываются и подаются на совместную обработку с промывными водами;

4) на предприятиях не составляются балансы по отдельным компонентам, поэтому не учитывается вклад периодического сброса отработанных растворов в общую нагрузку на очистные сооружения;

5) в большинстве случаев отсутствует регенерация отработанных электролитов, что приводит к потере ценных реагентов, содержащихся в них;

6) применяемые схемы очистки сточных вод не предусматривают очистку от анионов;

7) отсутствие оборудования для обезжиривания осадка сточных вод или применение малоэффективных механических методов;

8) в большинстве случаев осадок сточных вод не перерабатывается, а хранится на территории предприятия;

9) на отдельных предприятиях отсутствуют приборы контроля дозировки реактивов, в результате чего наблюдается периодическое превышение установленных нормативов по загрязняющим веществам.

При проектировании новых технологических линий и очистных сооружений в соответствии с требованиями Закона Республики Беларусь «Об охране окружающей среды» от 26 ноября 1992 г. в редакции 2002 г. № 1982-ХП должны использоваться наилучшие доступные технические методы.

**Заключение.** Анализ очистки сточных вод гальванических цехов предприятий Республики Беларусь свидетельствует об их недостаточной эффективности. Повышение эффективности функционирования действующих очистных сооружений гальванических производств может быть достигнуто за счет:

– раздельной обработки промывных вод и отработанных растворов;

– более эффективного использования отработанных растворов обезжиривания после отделения нефтепродуктов в качестве реагентов нейтрализации;

– подбора и использования более эффективных флокулянтов;

– замены вакуум-фильтров на более эффективное оборудование;

– организации контроля входных и выходных потоков для оценки реальной эффективности использования компонентов технологических растворов;

– создания за счет средств инновационных фондов демонстрационных объектов;

– унификации методик выполнения измерений, используемых в лабораториях предприятий с методиками, используемыми контролирующими организациями (водоканалы).

### Литература

1. База данных РУП «БелНИЦ «Экология». Обращение, использование и удаление отходов на предприятиях за 2009 г. – Минск: БелНИЦ «Экология», 2010. – 186 с.

2. Единая система защиты от коррозии и старения. Вода для гальванического производства и схемы промывок. Общие требования: ГОСТ 9.314-90. – Введ. 12.09.2008. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2008. – 16 с.

3. Комплексный контроль и предотвращение загрязнений окружающей среды. Справочный документ по наилучшим доступным технологиям для поверхностной обработки металлов и пластмасс / Европейская комиссия. Генеральный директорат Центра совместных исследований. Институт перспективных технологических исследований. – Севилья, Испания: Edificio Expo, 2005. – 13 с.

4. Охрана окружающей среды и природопользование. Порядок установления нормативов допустимых сбросов химических и иных веществ в составе сточных вод, который устанавливает требования к сточным водам, отводимым в канализацию в разрезе предприятий: ТКП 17.06-08-2012 (02120). – Введ. 01.01.2013. – Минск: Минприроды, 2012. – 76 с.

5. Утилизация осадков сточных вод гальванических производств / Х. Н. Зайнуллин [и др.]. – М.: Издат. дом «Руда и металлы», 2003. – 272 с.

6. Некоторые направления использования отходов гальванического производства / В. Н. Марцуль [и др.] // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорганических веществ. – С. 70–75.

7. Залыгина, О. С. Осадки сточных вод гальванического производства как вторичное сырье / О. С. Залыгина, В. Н. Марцуль, А. В. Лихачева // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы Международной науч.-техн. конф., Минск, 22–23 нояб., 2012 г.: в 2 ч. / БГТУ. – Минск, 2012. – Ч. 2. – С. 97–102.

Поступила 20.03.2013