

В.Н.Марцуль, доц., канд. техн. наук,
О.С. Залыгина, доц., канд. техн. наук,
Л.А. Шибека, доц., канд. техн. наук,
В.И. Романовский, ассист., канд. техн. наук
(БГТУ, г. Минск)

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ НАПРАВЛЕНИЙ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

В настоящее время в Республике Беларусь образуется около 30 млн. тонн отходов производства, причем уровень их использования остается невысоким – около 40% [1]. Наибольшую трудность представляет переработка опасных отходов, имеющих сложный химический состав. К таким отходам относятся отходы гальванического производства – осадки сточных вод и гальваношламы.

В результате реагентной, электрокоагуляционной или гальванокоагуляционной очистки сточных вод гальванического производства образуются осадки, представляющие собой смесь труднорастворимых гидроксидов, карбонатов, изредка сульфидов тяжелых металлов, соединений кальция и магния, а также железистых соединений. Соотношение этих форм зависит от многих факторов: вида наносимого покрытия, применяемых в гальваническом цехе технологий и реактивов, метода очистки сточных вод и используемых реактивов. Состав осадка непостоянен, что, безусловно, затрудняет его переработку.

В настоящее время в большинстве случаев осадки сточных вод гальванического производства после обезвоживания хранятся на территории предприятия. При этом не только возникает реальная угроза загрязнения окружающей среды, но и теряются ценные дефицитные материалы, а именно тяжелые металлы. На сегодняшний день в Республике Беларусь имеются только три предприятия, перерабатывающие осадки сточных вод различных гальванических производств – ЧПУП «Силикатный завод» (г. Бобруйск), Петриковский керамзитовый завод ОАО «Гомельский ДСК», ПЧУП «Катпромстрой» (г.п. Коханово, Витебская обл.) [2]. Вместе с тем, как показывает анализ литературы, данный отход может успешно использоваться в различных отраслях промышленности [3].

В большинстве случаев предлагается использовать осадок сточных вод гальванического производства в промышленности стройматериалов – при изготовлении бетонных и асфальтобетонных смесей, различной строительной керамики.

В работе представлены результаты исследований по возможности получения бетона с использованием осадка сточных вод гальванического производства Борисовского завода пластмассовых изделий, содержащего гидроксиды хрома, меди, цинка и свинца. Для получения опытных образцов использовались цемент марки 200, песок и вода. Предварительно высушенный и измельченный отход добавлялся к бетонной смеси в количестве от 5 до 15 масс.% (в пересчете на сухое вещество) вместо песка. Исследование физико-механических свойств полученных образцов (плотность и прочность при сжатии) показали, что они практически не изменяются в названном диапазоне концентраций по сравнению с образцом без отхода. Однако в данном случае возникает опасность вымывания тяжелых металлов и загрязнения ими окружающей среды, в первую очередь подземных вод и почв.

Для определения опасности полученных образцов осуществлялось их экстрагирование в различных средах (кислой, щелочной и нейтральной) при температуре 20⁰С при соотношении образец : вода 1:10. Пробы отбирались через 30 суток и анализировались на содержание тяжелых металлов химическими методами анализа. В кислой среде (рН=4,8) наблюдалось интенсивное вымывание ионов тяжелых металлов (концентрация Cu^{2+} 0,5 мг/л, Pb^{2+} 0,05 мг/л, Cr^{3+} 0,02 мг/л), что свидетельствует о невозможности использования рассматриваемого отхода в производстве бетона в случае его контакта с данной средой.

Известно, что введение осадка сточных вод гальванических производств в количестве 2 - 20 масс.% при производстве грубой керамики и керамических теплоизоляционных материалов (например, керамзита) позволяет улучшить физико-механические свойства керамических изделий. Это подтверждают и проведенные экспериментальные исследования, в ходе которых были получены образцы керамического кирпича с использованием осадка сточных вод гальванических производств различных белорусских предприятий (табл. 1).

Как видно из таблицы, в большинстве случаев оптимальное количество отхода составляло 10-20 мас.%. Это может быть обусловлено достижением при данном содержании осадка сточных вод оптимального химического состава, обеспечивающего максимальное количество образующегося при обжиге расплава. Исследование опасности полученных образцов по описанной выше методике подтвердило возможность применения осадка сточных вод гальванического производства при изготовлении керамического кирпича (концентрация ионов тяжелых металлов в кислых экстрактах не превышала 3,5 мкг/л). По-видимому, это связано с переходом тяжелых металлов в прочные и

труднорастворимые соединения – силикаты и алюмосиликаты – в процессе высокотемпературной обработки.

Таблица 1 – Свойства образцов керамического кирпича, полученных с использованием осадков сточных вод гальванического производства

Осадок сточных вод гальванических производств:	Оптимальное содержание, мас. %	Свойства образцов	
		Прочность при сжатии, $\sigma_{сж}$, МПа	Плотность, ρ , кг/м ³
ОАО «БелВАР»	20	33	1750
ЗАО «Атлант»	20	35	1800
Минский мотовелозавод	20	34	1760
УП НПО «Центр»	10	30	1680
Минский моторный завод	20	31	1700
Завод «Электромодуль»	15	32	1720
ОАО «Борисовский завод пластмассовых изделий»	20	35	1790
Без отхода	-	30	1700

Однако использование осадков сточных вод гальванических производств в качестве добавок при изготовлении керамических строительных материалов не является наилучшим решением, так как при этом только в незначительной степени реализуются полезные физико-химические свойства тяжелых металлов, входящих в состав отходов, и навсегда теряется возможность их извлечения и использования в качестве ценного вторичного сырья.

Более предпочтительным является применение осадков сточных вод гальванического производства для получения цветных глазурных покрытий, т.к. в этом случае возможна замена дорогостоящих пигментов на отход и, следовательно, более рациональное использование свойств тяжелых металлов, входящих в его состав. В данной работе были получены цветные глазурные покрытия на основе фриттованной прозрачной глазури ОАО «Березастройматериалы» с добавлением осадков сточных вод гальванических производств Минского завода вычислительной техники, Минского завода печатных плат, завода «Электромодуль (г. Молодечно) и РУПП «Станкозавод «Красный борец» (г. Орша). Во всех случаях при добавлении отхода до 20 масс. % были получены глазурные покрытия хорошего качества различной цветовой гаммы (коричневой, горчичной, бирюзовой) в зависимости от состава отхода (содержания в нем красящих ионов железа, хрома, меди и др.). При этом происходит прочное связывание ионов тяжелых металлов, которые, по-видимому, после высокотемпературной термообработки либо находятся в форме силикатов, либо входят в состав стеклофазы. Однако использование осадков сточных вод гальванического производства для получения цветных глазурных покрытий затруднено из-за их переменного состава, вследствие чего практически

невозможно получить глазурные покрытия одинакового цвета даже при использовании отхода одного предприятия.

Осадки сточных вод гальванического производства также могут быть использованы в производстве пигментов-красителей, т.к. большинство тяжелых металлов, входящих в их состав, обладают хромофорными свойствами и являются составляющими промышленных керамических пигментов. Их миграционная способность и токсическая активность в синтезированных минеральных пигментах уменьшается до допустимых значений за счет высокотемпературного синтеза образующихся нерастворимых шпинелей, силикатов и других соединений. С использованием рассматриваемых отходов для изготовления керамических пигментов решается не только экологическая проблема, но и появляется возможность уменьшить или полностью исключить расход дорогостоящих, дефицитных соединений тяжелых металлов, не производящихся в Беларуси. Это снижает себестоимость изготовления минеральных пигментов черного, коричневого и сине-зеленого цветов.

Одним из наиболее перспективных направлений использования осадков сточных вод гальванического производства является извлечение из них тяжелых металлов, концентрация которых зачастую превышает их содержание в природных рудах. Разработаны пирометаллургический и гидрометаллургический методы получения металлов из рассматриваемых отходов [4].

Среди термических (пирометаллургических) технологий можно отметить способ переработки отходов, содержащих тяжелые цветные металлы, путем восстановительной плавки с последующей ректификацией и раздельным получением металлов в виде товарных продуктов. В настоящее время также разработаны технологии, предполагающие последовательное проведение следующих стадий: обезвоживания и сушки осадков, низкотемпературная восстановительная обработка с получением порошковых металлических концентратов, их переплавка с получением чистых металлов и сплавов. Согласно утверждениям авторов способ позволяет извлечь из шламов полностью металлы и получить в качестве побочных продуктов минеральные соединения (серу, гипс и пр.), а также шлаки, пригодные к дальнейшему использованию в промышленности и строительстве. Основным недостатком данных технологий является высокая энергоемкость и большое количество вторичных отходов, заявленная экологическая чистота которых вызывает сомнение.

Гидрометаллургические методы давно и широко используются в производстве ряда цветных и благородных металлов. Их суть заклю-

чается в извлечении металлов из руд, концентратов и отходов при их обработке водными растворами химических реагентов с последующим выделением из раствора металла или его химического соединения. В последнее время сфера использования таких процессов сильно расширилась, что связано с рядом их преимуществ: данные процессы обеспечивают избирательное извлечение металлов из бедных и труднообогатимых руд с минимальными затратами, а также комплексную переработку сырья с высокой степенью извлечения всех ценных составляющих. Замена пирометаллургических процессов "мокрыми" резко сокращает загрязнение атмосферы, создает лучшие условия труда.

Однако следует также отметить, что реализация данных процессов требует сложного оборудования, систем контроля и поддержания параметров процесса, высококвалифицированного персонала. Анализ затрат на извлечение металлов из шлама показывает, что более 50% их приходится на извлечение относительно малотоксичных и недорогих металлов (железа и алюминия). В целях снижения расхода химикатов и стоимости переработки осадков сточных вод гальванического производства, в настоящее время разрабатываются технологические процессы, обеспечивающие извлечение наиболее дорогих компонентов и возможность регенерации выщелачивающих растворов.

Для облегчения извлечения тяжелых металлов из осадков сточных вод гальванического производства в данной работе предлагается на первом этапе организовать раздельное отведение различных сточных вод данного производства с их последующей очисткой и извлечением ценных тяжелых металлов из образующихся осадков.

Таким образом, извлечение ценных дефицитных металлов из отходов гальванического производства позволит превратить данные отходы в ценное вторичное сырье, снизить негативное воздействие на окружающую среду, расширить сырьевую базу металлургической промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1 Состояние природной среды Беларуси. Экологический бюллетень, 2009 / под ред. В.Ф. Логинова. – Минск, 2010. – 395 с.

2 www.ecoinfo.by

3 Шелег, В. К. Переработка гальваноотходов / В.К. Шелег. – Витебск: ВГТУ, 2004. – 185 с.

4 Смирнова, В.М. разработка технологии энергосберегающей и экологически безопасной комплексной утилизации медьсодержащих гальваношламов: автореф. дис. ... канд. техн. наук / В.М. Смирнова. Нижний Новгород, 2000. – 173 с.