

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИХ ЗАМКНУТОСТЬ СИСТЕМ ВОДООБОРОТА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЦЕХОВ

В.И. Ильин, А.Ф. Губин, В.А. Колесников

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева», г. Москва

Разработаны новые технологии, обеспечивающие локализацию химически опасных жидких отходов и замкнутость систем водооборота гальванических цехов, за счет использования экологически обоснованных маловодных схем промывок изделий от компонентов электролитов и растворов с применением каскада из ванн улавливания, подбора оптимальных технологических режимов, конструктивных решений электромембранных процессов и организации локальной системы очистки сточных вод с использованием физико-химических и сорбционных методов.

Ключевые слова: гальваническое производство, высокоопасные химические соединения, сточные воды, растворы и электролиты, схемы промывок, электрофлотация, мембранный электролиз, водооборот.

New processes ensuring the localization of dangerous chemical liquid wastes and creation of closed water consumption and recycling systems for plating shops based on low-water consuming systems have been developed and proved to be successful from the point of view environment protection, while water is used in the rinsing operation of work-pieces after plating and auxiliary operations. The developed rinsing systems include cascades of reclamation tanks, local waste treatment facilities, as well as the usage of electromembrane processes based on physicochemical and sorption methods.

Keywords: plating shops, high-dangerous environmental chemicals, waste waters, solutions and electrolytes, washing schemes, electroflotation, membrane electrolysis, water cycle.

Введение

Развитие хозяйственной деятельности неизбежно оказывает воздействие на окружающую среду. Гальванические производства (ГП) не являются исключением. На этих производствах применяются процессы обработки металлов, связанные с использованием большого количества разнообразных химических веществ, в том числе кислот, щелочей, солей цветных металлов и разнообразных органических соединений. Обширность номенклатуры применяемых химикатов связана с многообразием задач, которые решаются методами гальванохимической обработки. Это относится к приданию изделию декоративного вида, к изменению поверхностных свойств, например, для повышения или снижения электропроводности, обеспечения отражательной способности, повышения твердости и износостойкости и многих других специфических целей. Огромное количество гальванопокрытий используется для предотвращения кор-

розии в различных атмосферных, газовых и водных условиях. Несомненные достоинства гальванических покрытий определили то, что они являются востребованными практически во всех отраслях промышленности: авиастроении, автомобилестроении, судостроении, приборостроении, строительной индустрии и многих других областях техники [1].

Однако ГП являются источником загрязнения окружающей среды жидкими отходами (отработанные электролиты и растворы, сточные воды), содержащими высокоопасные соединения тяжелых и цветных металлов (свинец, никель, кадмий, цианиды, хроматы и др.). При этом ГП относятся к одним из самых водоемких секторов промышленности и, одновременно, к одним из самых интенсивных «генераторов» загрязненных сточных вод, поступающих в поверхностные водные объекты, к чистоте которых предъявляются высокие требования. Особо высокие требования к содержанию высокоопасных соединений предъявляются для объектов

рыбохозяйственного значения, хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (предельно допустимые концентрации находятся на уровне 0,01–0,001 мг/л [2, 3]), достижение которых на практике невозможно без использования специальных устройств и средств. Указанные факторы определяют необходимость разработки технологий, обеспечивающих замкнутость систем водопотребления гальванических цехов.

В связи с этим нами был проведен комплекс работ по исследованию флотационных, сорбционных, мембранных технологий и их сочетаний, направленных на минимизацию негативного воздействия ГП на окружающую среду за счет снижения содержания высокоопасных соединений и растворенных солей в цианистых, кислотно-щелочных и хромсодержащих стоках и создания условий для повторного использования воды в технологическом цикле.

Методы

Для измерения массовых концентраций металлов в водных растворах использовался метод атомно-абсорбционной спектроскопии, основанный на измерении оптической плотности (или абсорбции) пламени на соответствующих каждому металлу длинах волн, при введении в пламя анализируемых проб и градуировочных растворов.

Содержание анионов (хлоридов, сульфатов, нитратов и фосфатов) в пробе водных растворов определяли методом ионной хроматографии, основанном на хроматографическом разделении анионов вследствие их различной подвижности в процессе миграции по ионной хроматографической колонке с последующей регистрацией электропроводности элюата.

Электропроводность водного раствора определяли путем измерения его удельной электрической проводимости.

Содержание органических веществ (по показателю – химическое потребление кислорода) в пробе водных растворов определяли методом, основанным на окислении органических веществ бихромат-ионом в кислой среде при нагревании в присутствии сернокислого серебра с последующим фотометрическим определением концентрации бихромат-иона.

Исследования проводились с применением модельных растворов и образцов реальных промышленных сточных вод ГП, содержащих, в зависимости от условий эксперимента, в качестве загрязняющих веществ соединения металлов (Ni, Co, Cd, Cu, Pb, Cr, Zn, Fe, Pb, Ca, Mg и др.), соли (NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄ и др.) и органические вещества (эмульгированные нефтепродукты, поверхностно-активные вещества и др.), на установках периодического и проточного типа с применением электрохимических, сорбционных и мембранных методов.

Результаты и обсуждение

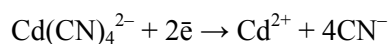
Обычно методы и схемы промывок деталей после нанесения гальванических покрытий предусматривают одноразовое использование воды и ее очистку с последующим постоянным сбросом в канализационную сеть [4].

Как показали расчеты, наличие ванн с непроточным режимом промывки деталей позволяет накапливать в них компоненты рабочих электролитов и затем их использовать в технологическом процессе для восполнения потерь рабочих электролитов от испарения. При этом сброс загрязненной промывной воды в систему очистки осуществляется по мере повышения содержания в ней основного компонента (для которого критерий промывки является наибольшим) выше допустимого значения. Увеличение количества ванн непроточной промывки позволяет добиться снижения водопотребления, но на практике размещение большого количества ванн улавливания требует увеличения производственных площадей и связано с проведением работ по перепланировке гальванической линии и ее коммуникаций, что не всегда удается осуществить из-за нехватки свободного места в цехе.

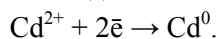
С учетом этого нами разработаны новые технические решения, предусматривающие размещение после рабочей ванны не более трех ванн улавливания. При этом рабочая ванна и ванны улавливания оснащаются электромембранными устройствами, предназначенными для локализации отходов. Тип мембраны и электрода определяется составом электролита рабочей ванны.

Работа электромембранного устройства основана на использовании электродных реакций и явлении переноса одноименно заряженных ионов через ионитные мембраны под действием постоянного электрического тока.

Принцип работы электромембранного устройства можно рассмотреть на примере обработки промывных вод электролита цианистого кадмирования в ванне улавливания. На катоде, находящемся непосредственно в промывной воде, наряду с выделением водорода, происходит реакция электрохимического восстановления кадмия из его цианистого соединения до катиона металла:



с последующим его осаждением на катоде в виде металлического осадка



На нерастворимом аноде, наряду с выделением кислорода, происходит электрохимическое окисление цианид-ионов до карбонат-ионов и азота:



В катодное пространство из промывной воды через катионитовую мембрану мигрируют катионы натрия, которые, взаимодействуя с гидроксил-ионами, образуют щелочь (NaOH), используемую в дальнейшем для корректировки pH рабочей ванны.

При анодной плотности тока 0,5–2 А/дм² достигается 100%-ная степень очистки от цианидов.

Таким образом, в результате электромембранной обработки в ванне улавливания одновременно происходит обезвреживание цианидов, утилизация кадмия, конверсия щелочи и снижение солесодержания промывной воды.

Использование электромембранной технологии позволяет поддерживать содержание катионов кадмия (и других катионов цветных металлов) в ванне улавливания в интервале 0,001–0,2 г/л [5].

Полученные результаты позволили предложить систему промывки деталей с использованием каскада из ванн улавливания и электромембранных устройств, дающую возможность увеличить период непроточного режима работы ванн улавливания от 5 до 10 раз, и исключить

стадию дополнительной очистки при необходимости сброса промывной воды в водные объекты.

Кроме того, установка электромембранных устройств непосредственно в рабочей ванне целесообразна при удалении из нее компонентов, образующихся в процессе нанесения покрытий или их обработки (электролиты хромирования, растворы хроматирования, пассивирования, осветления и др.), что продлевает срок их службы в среднем с 3 до 24 месяцев и, соответственно, уменьшает объем первичных отходов.

При создании водооборотных систем выбор рационального метода очистки сточных вод определяется физико-химическими показателями воды, используемой в ГП. Сравнение ее показателей с показателями воды, сбрасываемой в водные объекты различного значения, показывает, что наиболее жесткие требования предъявляются к воде, используемой в ГП, по таким показателям, как сульфат-, хлорид- и нитрат-ионы, что требует корректировки, в первую очередь, солевого состава обрабатываемой воды. Поэтому создание замкнутой системы водооборота предусматривает периодическую дополнительную обработку сточной воды, направленную в основном на снижение содержания растворенных минеральных солей.

Анализ научно-технической и патентной литературы, а также результаты экспериментальных исследований по использованию флотационных, электрохимических, сорбционных и мембранных процессов в практике водоочистки, показали, что прогрессивным направлением, связанным с созданием водооборотных систем, является использование электромембранных аппаратов с различным числом камер. Так, использование двухкамерных электромембранных аппаратов позволяет осуществлять безреагентную корректировку величины pH воды с 3–11 до нейтральных значений, частичное (до 12%) снижение солесодержания воды с одновременным получением 5–10%-ных растворов кислоты или щелочи.

Использование трехкамерного электромембранного аппарата позволяет осуществлять обессоливание сточной воды с одновременным получением кислоты и щелочи. В этом случае энергоемкость процесса зависит от исходной концентрации соли. Например, при увеличении

исходной концентрации сульфата натрия с 1 до 100 г/л при остаточной концентрации соли в обессоленной воде 0,1 г/л энергоёмкость процесса увеличивается с 0,3 до 15 кВт·ч/м³.

Было показано, что сочетание электромембранных процессов с электрофлотацией в одном аппарате позволило осуществлять формирование и извлечение из сточных вод частиц дисперсной фазы тяжелых и цветных металлов до остаточных концентраций 0,05–0,1 мг/л.

Дополнительные возможности для снижения солесодержания сточных вод открываются при использовании многокамерного электромембранного аппарата – электродиализатора. В этом аппарате, наряду со снижением в очищаемой воде содержания растворенных солей, осуществляется их конверсия в кислоту и щелочь, а также изменение величины pH.

Как показали результаты экспериментальных исследований по обессоливанию гальванических сточных вод промышленных предприятий, при исходном солесодержании воды от 400 до 1500 мг/л после электродиализа солесодержание воды достигает значений от 20 до 100 мг/л.

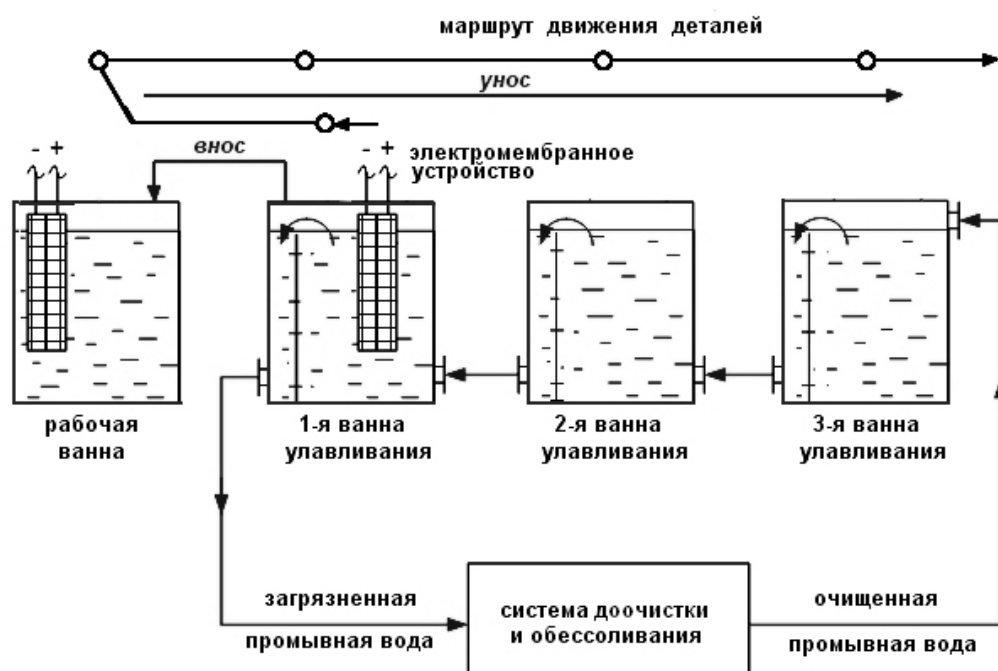
Очищенная сточная вода по своим физико-химическим показателям удовлетворяет требо-

ваниям ГОСТ 9.314-90 для воды 2-й категории и после очистки может быть использована при промывке деталей и приготовлении электролитов в операциях подготовки поверхности деталей к покрытию [4].

Результаты, полученные на основании выполненных исследований, позволили разработать новые технологии, обеспечивающие локализацию химически опасных жидких отходов, и создать системы водооборота гальванических цехов за счет использования экологически обоснованных маловодных схем промывок изделий от растворов и электролитов. При этом обосновано применение каскада из ванн улавливания, снабженных электромембранными модулями, определены конструктивные решения электромембранных процессов и, как результат, разработан принцип организации локальной системы водопотребления в целом.

В качестве примера на рисунке приведена принципиальная схема организации водооборота от отдельных технологических операций обработки поверхности деталей.

В соответствии со схемой загрязненная промывная вода из первой ванны улавливания поступает на систему доочистки после того, как концентрация основного компонента в третьей



Локальная система водоснабжения в гальваническом производстве с применением ванн улавливания и электромембранных устройств

ванне улавливания достигнет допустимого значения. Промывная вода из второй ванны улавливания поступает в первую ванну, а вода из третьей ванны – во вторую. После доочистки и обессоливания очищенная промывная вода поступает в третью ванну улавливания. В зависимости от физико-химических показателей очищаемой воды ее доочистка осуществляется с применением электрофлотационных, сорбционных и фильтрационных методов.

Системы водооборота могут размещаться рядом с гальванической линией или встраиваться в технологическую цепочку.

Тип устанавливаемой локальной системы водоснабжения зависит от предприятия, существующей инфраструктуры, а также от вида технологического процесса ГП.

Капитальные и текущие расходы технических приемов при локализации отходов ГП могут компенсироваться повышенным возвратом химических веществ и воды в технологический процесс, при этом степень возврата может достигать значений более 95%.

Выводы

Разработаны новые технологии, обеспечивающие локализацию химически опасных жидких отходов и позволяющие создать системы водооборота гальванических цехов за счет использования экологически обоснованных мало-водных схем промывок изделий и деталей от компонентов электролитов и растворов с применением каскада из ванн улавливания, подбора оптимальных технологических режимов, конструктивных решений электромембранных про-

цессов и организации локальной системы водоснабжения в целом.

Использование каскада из ванн улавливания и электромембранных устройств обеспечивает:

- сокращение расхода воды на промывочные операции и химических веществ для приготовления рабочих составов электролитов и растворов;

- регенерацию рабочих электролитов и промывной воды, рекуперацию химических веществ (кислота, щелочь и металлы);

- сокращение реагентов при обезвреживании гальваносточков и снижение нагрузки на очистные сооружения.

Список литературы

1. Ильин, В.И., Колесников, В.А., Губин, А.Ф., Кисиленко, П.Н. Разработка мероприятий по предотвращению и минимизации образования химически опасных отходов гальванических производств // Хим. и биол. безопас. – 2010. – № 5–6. – С. 53.
2. Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения (приказ Росрыболовства от 18.01.2010 № 20). – М., 2010.
3. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: ГН 2.1.5.1315-03. – М., 2003. – 185 с.
4. ГОСТ 9.305–84. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий. – М.: Изд-во стандартов, 1990. – 274 с.
5. ГОСТ 9.314–90. Вода для гальванического производства и схемы промывок. – М.: Изд-во стандартов, 1991. – 18 с.