

УДК 628.336.42

Канд. геол. наук ШЕВЧЕНКО О.А., канд. техн. наук ВОЛЬШОНOK И.З., канд. техн. наук ШЕВЧЕНКО А.В. (Электростальский политехнический институт (филиал) МИСиС, Россия)

## ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ УТИЛИЗАЦИИ ШЛАМОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

При производстве машиностроительной продукции многие предприятия для повышения коррозийной стойкости и улучшения внешнего вида металлических деталей наносят на них гальванические покрытия из водных растворов или расплавов солей металлов. В гальваническом производстве неизбежно образуются токсичные сточные воды, содержащие такие металлы, как хром, никель, свинец, медь, кадмий, цинк, олово и др. Только при нанесении гальванических покрытий от предприятий России в окружающую среду ежегодно поступают тысячи тонн тяжёлых металлов.

Ситуация усугубляется тем, что большое количество предприятий с гальваническим производством не имеют собственных очистных сооружений или не производят полной нейтрализации токсичных компонентов и сбрасывают промышленные стоки в городскую канализацию.

Другая весьма актуальная проблема заключается в том, что при очистке сточных вод гальванических производств образуется значительное количество шламов, содержащих вещества, которые, с одной стороны, опасны для природной среды, а, с другой, - после регенерации могут быть рационально использованы в различных технологических процессах, что позволяет экономно расходовать природные ресурсы и одновременно снизить нагрузку от воздействия шламов на окружающую среду.

Поскольку содержание цветных металлов в шламах очистных сооружений соизмеримо с их содержанием в природном сырье, то утилизация отходов гальванических производств имеет важное экологическое и экономическое значение.

На ЗАО «Электрогорский фурнитурный завод» (ЭФЗ), расположенном в г. Электрогорск Московской области, сточные воды, образующиеся при промывке деталей с нанесённым покрытием, относятся к кислым и щелочным.

В процессе обработки стоков обеспечивается:

- а) осаждение тяжёлых металлов в виде гидроокислов;
- б) выделение в осадок коллоидных частиц и взвешенных частиц;
- в) полное восстановление шестивалентного хрома в трёхвалентный;
- г) нейтрализацию концентрированных кислотных и щелочных электролитов осуществляют, используя их взаимонейтрализацию для доведения pH идущих на нейтрализацию стоков до 6,5-8, при этом при избытке кислотных электролитов добавляется щелочь и соответственно при избытке щелочных электролитов - кислота.

Согласно технологическим данным в отделение нейтрализации, где промышленные сточные воды проходят полное обезвреживание, из гальванического отделения поступают следующие стоки:

- а) концентрированные кислото-хромсодержащие;
- б) концентрированные щелочные.

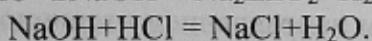
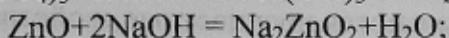
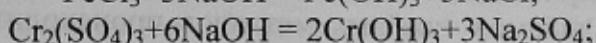
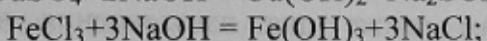
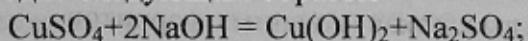
Узел нейтрализации предусматривает обезвреживание сточных вод ( $27 \text{ м}^3/\text{сутки}$ ) гальванического отделения от соединений цинка, железа, хрома, меди, а также от взвешенных частиц. Очистка всех видов стоков запроектирована до степени, допускающей безопасный выпуск стоков в наружную канализацию.

Очистка кислых и щелочных сточных вод заключается в доведении реакции воды, кислотой или щёлочью до значения pH, при котором катионы тяжёлых металлов переходят в осадок в виде труднорастворимых гидроокисей (таблица 1). Этим обеспечивается обезвреживание сточных вод, одновременно избыточная кислота или щёлочь преобразуется в нейтральные соли. Для нейтрализации величина pH принята равной 8,5-10, повышение pH выше указанной величины нецелесообразно, т.к. увеличивается время нейтрализации стоков.

**Табл. 1. Пределы осаждения для некоторых гидроокисей металлов**

Ион металла	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>
pH осаждения	1,7 - 4,3	5 - 7,5	4,5 - 7,5	5,5 - 8,0	6,5 - 8,5	6,5 - 9,3

Нейтрализация происходит следующим образом:



В качестве нейтрализующего средства для кислотных стоков применяется раствор едкого натра жидкого марки РД-1 в концентрации 40-45% или натр едкий технический, соответствующий ГОСТ 2263-79, а для нейтрализации щелочных стоков - соляная кислота синтетическая техническая по ГОСТ 857-78 в концентрации 27-30%.

Основной недостаток существующего метода очистки - высокое содержание вод в шламе после очистки. Шламы представляют собой коллоидные системы, состоящие из мелкодисперсных нерастворимых частиц, находящихся во взвешенном состоянии в различных жидкостях. Как правило, шламы высокотоксичны и загрязнены органическими и минеральными примесями.

На ЗАО «ЭФЗ» ежегодно образуется 4,55 тонн гальванического шлама с содержание воды 95%, которые временно хранятся в шламонакопителе, а после дополнительного отстаивания по договору направляются на обезвреживание. В связи с этим, любому методу утилизации гальванических шламов должно предшествовать обезвоживание. Наиболее перспективны безреагентные способы обезвоживания шламов, например электроагрегационный. Преимущества таких методов по сравнению с технологиями, использующими химические вещества для осаждения мелкодисперсных шламов, заключаются в сокращении продолжительности процесса и производственных площадей, в непрерывности процесса и повышении качества очищенной воды. Известны также методы отделения воды путём замораживания шлама, однако такая технология требует больших затрат электроэнергии.

Повторное использование шламов или извлеченных из них материалов позволяет экономить природные ресурсы и снизить нагрузку на окружающую среду. Обезвоженные гальванические шламы широко используют в промышленности строительных материалов. Для устранения экологической опасности отходов гальванических производств используют метод химической фиксации токсичных соединений, находящихся в шламе. Фиксация производится путём ферритизации, силикатизации, отверждения с использованием вяжущих материалов и спекания твёрдой фазы.

Так, хромсодержащие шламы после сушки используют в производстве декоративного стекла в качестве красителей. В зависимости от состава шлама можно получить стёкла следующих цветов: зелёного, синего, коричневого, чёрного и их оттенков. Использование до 10% порошка, полученного в результате сушки шлама, в

составе глазури керамических облицовочных плиток позволяет увеличить их глянец. Варку стекла для получения таких плиток производят при 1410-1460°C в слабовосстановительной или окислительной среде.

Добавка 3% порошка в смесь для изготовления строительной керамики позволяет повысить её прочностные свойства. Обжигают керамику в туннельной печи при 980°C.

При изготовлении кирпичей в глину добавляют 3-5% обезвоженных шламов с влажностью 60-80%, что позволяет улучшить технологические свойства композиции.

Гидроксидные шламы гальванических производств добавляют в асфальтобетон в качестве связующего. Незначительное распыление частиц асфальта в процессе эксплуатации дорожного покрытия не вносит существенных изменений в химический состав грунта и дренажных вод.

Железосодержащие шламы после сушки используют для получения керамзита, а также для производства высококачественных ферритов.

Применяется шлам также для изготовления черепицы. При введении в керамическую смесь шламов тяжёлых металлов происходит не только их надёжное обезвреживание, но и повышаются прочностные свойства черепицы.

Весьма перспективным направлением вторичного использования гальванических шламов являются гидрометаллургические методы их переработки, так как они позволяют селективно извлекать практически все цветные металлы. Влажность используемых в этих процессах шламов не должна превышать 10%, а масса отдельных кусков не должна быть более 1 кг. При разработке таких технологий следует помнить, что шламы различных металлов (например, цинка и никеля) не всегда совместимы между собой. Последнее обстоятельство приводит к тому, что во многих случаях регенерация металлов из гальванических шламов не производится, а их используют в качестве добавок для получения различных материалов.

Таким образом, шламы технологических ванн и осадки, образующиеся при нейтрализации отработанных электролитов, представляющие, как правило, концентрат тяжёлых металлов, в настоящее время используются ограниченно и в следующих основных направлениях:

- в качестве красителей при стекловарении;
- получение минеральных пигментов различного назначения;
- переработка металлургическими методами с получением сплавов различного назначения.

С целью вторичного использования шламов ЗАО «ЭФЗ» целесообразно предложить оптимальный метод отделения воды с использованием фильтр-пресса.

Фильтр-пресс периодического действия предназначен для фильтрации под избыточном давлением различных суспензий, состоящих из механических смесей твёрдых, кристаллических или аморфных веществ и жидкостей.

При использовании фильтр-пресса будет образовываться гальванический шлам практически в сухом виде, который можно складировать в полиэтиленовые мешки. В течение года, в связи с уменьшением количества воды в шламах, в условиях ЗАО «ЭФЗ» будет образовываться 2,3 тонн шлама. Состав шлама при этом будет следующим: 47,5% влаги, Zn - 5%, Cr(OH)<sub>3</sub> - 1%, гидроокиси цинка, никеля, меди, железа и др.

Поскольку гальванический шлам образуется практически в сухом виде и его можно передавать на переработку без предварительного накопления в шламохранилище, возможна ликвидация шламохранилища.

Исходя из того, что гальванический шлам является ценным вторичным сырьём, его не целесообразно передавать на обезвреживание. Перспективным представляется

более экономичный метод утилизации гальванического шлама - передача на переработку специализированному предприятию ЗАО «Дулевский красочный завод», которое использует гальванический шлам в качестве вторичного сырья для получения декоративного стекла.

На ЗАО «Дулевский красочный завод» применяется технология, предназначенная для производства декоративного стекла и глазурей, используемых в промышленности строительных материалов (производство стеклокарамзита), а также для изготовления строительной и бытовой керамики с использованием хромсодержащих и других обезвоженных гальванических шламов, образующихся в результате реагентной обработки сточных вод гальванического производства. Варку стекла проводят в тигельной печи с вращающимся барабаном ёмкостью 0,5 тонны из шихты, состоящей из песка, глинозема, борной кислоты, доломита, соды, плавикового шпата и хромсодержащих отходов при температуре 1340°C. Температура верхнего предела кристаллизации предлагаемого стекла (810-870°C) значительно ниже, чем у известного (900-930°C), а цветовая гамма от зелёного до черно-серого.

Таким образом, применение фильтр-пресса на ЗАО «Электрогорский фурнитурный завод» позволит ликвидировать шламохранилище и соответственно понизить плату за размещение отходов, зависящую от объема и класса опасности образующихся отходов. Кроме того, это позволит более рационально использовать природные ресурсы и снизить воздействие гальванического производства на окружающую природную среду.

© Шевченко О.А., Вольшонок И.З., Шевченко А.В., 2006

УДК: 550.8:553.81(673.17)

Инж. ВУНДА ТИНТА МАНУЭЛ (Совместное предприятие «TRANS-HES», г. Луанда, Ангола)

## **КИМБЕРЛИТЫ ПРОВИНЦИИ «КВАНЗА-СУЛ», РАЙОН МУССЕНДЕ (АНГОЛА, АФРИКА)**

Ангола расположена в южной части Африки. Это одна из богатейших стран этого континента по своим природным ресурсам, особенно по алмазам. Она сравнима по экономическому потенциалу с ЮАР и Нигерией. Помимо алмазов страна богата запасами нефти и золота.

На базе провинциальной геологической службы в 1977 г. в г. Луанда был образован Национальный институт геологии (INAGEO). В институте была разработана долгосрочная программа геологического изучения территории страны, одной из задач которой было создание карт масштаба 1:10000000: геологической, полезных ископаемых и металлогенической.

В Анголе сейчас известно по крайней мере 650 кимберлитовых тела [1, 2]. Они приурочены к зоне северо-западного простирания, в пределах которой выделяются следующие наиболее важные провинции (с северо-востока на юго-запад): 1) северо-восточная Лунда; 2) истоки рек Кукумби, Какуило и Куаго; 3) район Кванза; 4) истоки рек Кунене, Квеве и Катумбела в районе, протягивающемся от Нова-Лижбоа до Андулло; 5) верховья реки Лонга. Имеются также выходы кимберлитов в районах Кассинга и Артур-ди-Пайва. Цепь послеюрских щелочных кольцевых комплексов вытянута с северо-востока на юго-запад. В некоторых из них присутствуют