

## МЕТОДИ РЕГЕНЕРАЦІЇ ПРОМИСЛОВИХ СТОЧНИХ ВОД

*Муха А.М. ДХ-11-22*

*Науковий керівник: к.х.н., доц. каф. ХХТ Даценко В.В  
Харківський національний автомобільно-дорожній університет*

В даний час істотний внесок у забруднення навколишнього природного середовища (НПС) та водних об'єктів (ВО) вносять наростаюча кількість стічних вод (СВ) і шламів гальванічних виробництв, що містять ряд сполук дефіцитних і дорогих металів: Cu, Zn, Ni, Co Cr та ін. [1]. На практиці заводські очисні споруди не можуть вирішити проблему очищення гальванічних стоків, тому найчастіше СВ після розведення скидаються в промислову каналізацію, що призводить до втрати великої кількості кольорових металів та забруднення НПС та ВО. За даними екологічних служб скидання деяких важких металів (ВМ) з відпрацьованими травильними розчинами перевищує гранично допустимі санітарні норми (ГДК) у 8–10 разів, а окремих випадках у 40–50 [1].

Найбільш ефективним підходом до вирішення цієї проблеми є впровадження локальних маловідходних технологій, що передбачають постадійне вилучення цінних сполук та їх повернення до технологічного циклу. Аналіз останніх досліджень з цієї тематики [2-4] показує, що основними фізико-хімічними методами очищення стічних вод, що містять важкі метали, вважаються реагентні, мембранні (мікрофільтрація, ультрафільтрація, нанофільтрація, зворотний осмос, електродіаліз), електрохімічні (електрофлотація, електродіаліз, електроліз), сорбційні та іонообмінні фільтри), біохімічні методи.

Відповідно до таблиці 1 [1], основними напрямками очищення СВ гальванічних виробництв є реагентний та електрохімічні методи очищення. Ці методи очищення мають ряд переваг: проста технологічна схема при експлуатації обладнання, зручність автоматизації його роботи, скорочення виробничих площ під розміщення очисних споруд.

Таблиця 1 – Методи очищення та знешкодження кислотно-лужних СВ гальвановиробництв [1]

Метод	Область застосування	Переваги	Недоліки
Реагентний	Для стоків різних обсягів із різною концентрацією забруднень	Очищення до ГДК. Можливість очищення окремих стоків та суміші. Легко автоматизується. Стабільний процес	Немає повернення води в обіг, високий вміст солі. Не-можливе вилучення осаджених іонів. Складність схеми
Електро-коагуляція	Для Cr-стоків з витратою до 100 м <sup>3</sup> /год і концентрацією Cr до 200 мг/дм <sup>3</sup>	Очищення до ГДК. Повернення води в обіг без реагентів. Малі габарити установки	Висока витрата металу на аноди, їх пасивація. Неможливість очищення стоків без розведення
Електродіаліз	Для локального очищення стоків окремих гальванічних процесів	Очищення до ГДК. Повернення очищеної води та вилучених іонів в обіг. Малі габарити, проста схема	Висока витрата енергії. Необхідність очищення від механічних та органічних домішок перед діалізом
Зворотній осмос і ультра-фільтрація	Для локального очищення стоків окремих видів покриттів	Очищення до ГДК. Повернення води та іонів в обіг. Економія енергії. Простота схеми	Концентраційна поляризація. Нестійкість мембран після концентрування
Іонний обмін	Для стоків з витратою до 500 м <sup>3</sup> /год та вмісту Cr до 400 мг/дм <sup>3</sup> при роздільному та загальному скиданні у каналізацію	Очищення до ГДК. Повернення очищеної води у виробництво. Можливість очищення змішаних стоків та селективного виділення іонів	Потрібне попереднє очищення та герметична схема. Утворення елюатів, їх додаткове знешкодження. Дефіцитність смол

Проте самостійно не дозволяють досягти норм ГДК стічних вод, особливо у важких металах; отримати повернення води на оборотне водопостачання гальванічного виробництва або досягти повної утилізації цінних компонентів. Тому основним шляхом вирішення цієї проблеми є впровадження нових технологій очищення СВ та утилізація відходів

гальванічного виробництва. Аналіз особливостей кращих доступних технологій [2] дозволив виділити їх основні критерії.

Деякі підприємства нейтралізують СВ, внаслідок чого виходять шлами, які складаються в шламонакопичувачах без переробки та утилізації. Ціни більшості компонентів, що містяться в цих відходах, високі та впливають на собівартість продукції. Головною перешкодою використання гальванічних шламів як вторинної сировини є нестабільність їх якісного складу та кількості, що утворюється. Вміст ВМ у відходах гальванічних виробництв значно відрізняється [5]. Шлами деяких підприємств, що використовують гальванічні виробництва, мають подібний компонентний склад, проте концентрації металів у них помітно коливаються. Така розбіжність у кількісному утриманні важких металів у відходах виробництва однієї галузі залежить від специфіки підприємства та технологічних операцій на гальванічних ділянках та лініях. Визначення класу небезпеки цих відходів показав, що в основному відходи відносяться до IV класу небезпеки та є малонебезпечними для навколишнього природного середовища. Однак, розрахунок індексу токсичності ( $K_i$ ) для кожного компонента у відходах [5] показав, що найбільшу токсичність мають сполуки міді, цинку, свинцю, марганцю, заліза. Вміст у відходах навіть у порівняно малих кількостях ВМ, але регулярному їх накопиченні призводить до накопичення в навколишньому середовищі досить високих їх концентрацій, що призводять до негативних наслідків.

Враховуючи те, що метали, які входять до складу відходів гальванічного виробництва, є цінними вторинними матеріальними ресурсами [1], виникає необхідність у розробці та реалізації програми, спрямованої на максимальне залучення їх у господарський оборот. Найбільш доцільним способом знешкодження гальванічних шламів є комплексне вилучення з них цінних компонентів. Однак усі розроблені в наступний час технології вимагають застосування багатостадійних процесів з використанням великої кількості різноманітних, у тому числі токсичних реагентів (хімічні методи) або великої витрати енергії (електрохімічні методи). Крім того, реалізація таких процесів

потребує серйозних капітальних вкладень. Так, одним із напрямків утилізації гальваношламів є їх термічна переробка на пігментні матеріали, насамперед для будівельної промисловості [6-10]. Відомо, що на основі гальваношламів можуть бути отримані наступні пігменти: коричневі, червоно-коричневі з технічними характеристиками на рівні характеристик природного пігменту – залізного сурика, синтетичного червоного –  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , зелені, зелено-коричневі, антикорозійні пігментні матеріали у вигляді фосфатних сполук [10]. Пігменти, виготовлені з гальванічних шламів, можуть застосовуватися при виробництві керамзиту, черепиці, керамічної плитки. Найбільш надійним та екологічно безпечним способом утилізації гальванічних шламів як пігменти, є використання їх при виробництві скловиробів та емалей. Висока надійність має спосіб застосування пігментів, виготовлених з гальванічних шламів при виготовленні кольорових глазур для покриття облицювальних плиток. Також пігменти, виготовлені з гальванічних шламів, можуть застосовуватися у виробках народних промислів: при виробництві глиняних та керамічних виробів та іграшок (шкірянські іграшки).

Іншим способом утилізації гальванічних шламів є використання їх як наповнювач при виготовленні асфальтобетонних сумішей [8]. Однак, наявні відомості про використання гальванічних шламів в якості добавок у будівельні матеріали вказують, що жоден з перерахованих способів не отримав помітного промислового використання у зв'язку з недостатньою екологічною безпекою продуктів, що утворюються, і безповоротною втратою цінних металів.

Проблемою переробки металовмісних відходів стурбовані вчені та інженери багатьох країн. Найбільш радикально її вирішено в США, де за останні 20 років розроблено та здано в експлуатацію велику кількість установок для утилізації металовмісних відходів [2].

Загальна ідея розробок полягає в тому, що висушені та подрібнені відходи додають до розплаву чавуну, внаслідок чого утворюються легований чавун. Також, шлами, що утворюються при очищенні гальванічних СВ електрокоагуляційним методом використовують для отримання котунів в

металургії. При цьому метали (хром, нікель та інші) переходять у розплав чавуну, а неметалеві компоненти – силікати, алюмінати, вапно та інші – у вагранковий шлак. Один з нових напрямків у вирішенні проблеми ліквідації шламів полягає в їхній хімічній стабілізації, яка дозволяє отримувати нешкідливі або малотоксичні сполуки. Їх можна розміщувати в окремих місцях на міських звалищах або інших спеціально необладнаних майданчиках без загрози забруднення навколишнього середовища іонами важких металів вище допустимих норм.

Таким чином, в сучасних умовах зусилля промислових підприємств при утилізації відходів мають бути спрямовані не лише на мінімізацію утворення відходів, а й на виділення з них цінних компонентів, їхню рециркуляцію та вторинне використання. Крім розглянутих методів та способів очищення СВ та відходів гальванічного виробництва можливі й інші рішення, головною метою яких має бути їх економічна доцільність та забезпечення екологічної безпеки виробництва.

#### Перелік посилань

1. Касимов О.М. Сучасні проблеми і рішення в системі управління безпечними відходами /О.М. Касимов, В.Т. Семенов, Н.Г. Щербань, В.В. М'ясоєдов – Харків: ХНАГХ, 2008. – 510 с.
2. Gupta V.K., Ali I. Environmental Water. Amsterdam: Elsevier, 2013; 1: 232. DOI: [10.1016/C2011-0-05782-4](https://doi.org/10.1016/C2011-0-05782-4).
3. Renu A.M., Singh K. Methodologies for removal of heavy metal ions from wastewater: an overview. Interdisciplinary Environmental Review, 2017; 18(2): 124–142. DOI: 10.1504/IER.2017.10008828.
4. Gunatilake S.K. Methods of Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater. Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies (JMESS), 2015; 1(1): 12–18.
5. Datsenko V., Khimenko N., Egorova L., Svishchova Ya., Dubyna O., Budvytska O., Lyubymova N., Pasternak V., Pusik L. Construction of the

- algorithm for assessing the environmental safety of galvanic sludges. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2019; 6(10(102)): 42-48. DOI: 10.15587/1729-4061.2019.188251
6. Król A. Effect of high temperature on immobilization of heavy metals in concrete with an addition of galvanic sludge. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, 2018; 109: 331–339. DOI: <http://doi.org/10.2495/wm080351>
  7. González-Corrochano B., Alonso-Azcárate J., Rodríguez L., Lorenzo A.P., Torío M.F., Ramos J.J. T. et. al. Valorization of washing aggregate sludge and sewage sludge for lightweight aggregates production. *Construction and Building Materials*, 2016; 116: 252–262. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.04.095>
  8. Bednarik V., Vondruska M., Koutny M. Stabilization/solidification of galvanic sludges by asphalt emulsions. *Journal of Hazardous Materials*, 2005; 122(1–2): 139–145. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.03.021>
  9. Castañeda Bocanegra J.J., Espejo Mora E., Cubillos González G.I. Encapsulation in ceramic material of the metals Cr, Ni, and Cu contained in galvanic sludge via the solidification/stabilization method. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017; 5(4): 3834–3843. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.044>
  10. Ol'shanskaya L.N., Lazareva E.N., Bulkina L.A. Recycling of Heavy Metals and Their Compounds from Galvanic Sludges to Produce Pigments and Fillers and the Active Species of Nickel–Iron (Cadmium) Battery Cathodes. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2016; 52(1–2): 138–142. DOI: <http://doi.org/10.1007/s10556-016-0163-z>