

АНАЛИЗ РЕАГЕНТНЫХ МЕТОДОВ УТИЛИЗАЦИИ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

В. В. Слесаренко, А. А. Юдаков

*ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет»;
ФГБУН «Институт химии Дальневосточного отделения РАН»,
Владивосток, Россия*

Ключевые слова: гальваническое производство; методы; очистка; примеси; сточные воды.

Аннотация: Приведены теоретические и экспериментальные исследования для выбора базовых процессов очистки сточных вод и утилизации отработанных хромсодержащих отходов гальванических производств. Обоснована целесообразность применения реагентных способов переработки гальванических отходов. Рассмотрены технологии для создания и разработки новых, а также модернизация известных методов очистки, направленных на реализацию полностью замкнутых бессточных или малоотходных систем водопотребления на предприятиях. Подтверждена возможность использования реагентных и физико-химических методов очистки сточных вод, в том числе при помощи современных сорбентов, коагулянтов и флокулянтов.

Введение

Гальваническое производство – одно из наиболее опасных источников загрязнения окружающей среды, главным образом поверхностных и подземных водоемов. Это обусловлено образованием большого объема сточных вод, содержащих вредные примеси тяжелых металлов (ТМ), неорганических кислот и щелочей, поверхностно-активных веществ (ПАВ) и других высокотоксичных соединений.

Сточные воды образуются в процессе обработки различных деталей методами гальванотехники, сопряженными с применением большого числа химических и электрохимических реакций, служащих для улучшения структурных и декоративных свойств поверхности металлов. Применяемые реагенты в значительных количествах переходят в сточные воды.

Слесаренко Вячеслав Владимирович – доктор технических наук, доцент, профессор департамента нефтегазовых технологий и нефтехимии, e-mail: slesarenko.vv@dvfu.ru, ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет»; Юдаков Александр Алексеевич – доктор технических наук, главный научный сотрудник, заведующий Инженерно-технологическим центром, ФГБУН «Институт химии Дальневосточного отделения РАН», Владивосток, Россия.

Сточные воды гальванического производства на промышленных предприятиях подразделяются на две большие группы:

– отработанные концентрированные растворы, сбрасываемые периодически из основных ванн по мере накопления в них отрицательно влияющих на технологические процессы загрязнений;

– промывные воды, постоянно поступающие из проточных ванн, в которых осуществляется промывка деталей после обработки в электролитах.

Отработанные технологические растворы гальванических процессов в зависимости от состава делятся на кислые электролиты, щелочные электролиты, электролиты с высокой концентрацией тяжелых металлов (до 300 г/л).

Промывные воды составляют основное количество сточных вод, образующихся при гальванической обработке деталей. Загрязнения, находящиеся в промывных сточных водах, содержат примеси, вынесенные поверхностью обрабатываемых деталей.

Существующие методы обезвреживания сточных вод и отработанных электролитов, как правило, сводятся к удалению ионов тяжелых металлов из промывных вод путем перевода их в достаточно токсичные трудно растворимые гидроксиды или другие малорастворимые соединения. Последние хранятся на полигонах захоронения и представляют собой «бомбу замедленного действия», поскольку, так или иначе, происходит их растворение-вымывание, то есть переход в подземные или поверхностные воды. Кроме ионов тяжелых металлов в природные воды попадают соединения азота и фосфора, которые также вызывают антропогенное эвтрофирование водоемов и, как следствие, возникают дополнительные трудности при очистке воды для хозяйственно-питьевых нужд [1 – 4].

Для очистки сточных вод гальванических производств используются разнообразные эффективные методы: физико-химические, сорбционные, ультрафиолетовое облучение, ионный обмен, электрокоагуляция, флотация, электролиз сточной воды в смеси с морской водой, мембранный метод или метод обратного осмоса, а также химические – хлорирование, озонирование [5, 6].

Методы исследования

Учитывая наличие в сточных водах гальванических производств достаточно широкого диапазона ТМ, более подробно охарактеризуем реagentные способы очистки.

Реagentная обработка – самый распространенный способ очистки гальванических стоков, где двухступенчатой обработкой осуществляется корректировка рН гальванических стоков для перевода тяжелых металлов в нерастворимую гидроокисную форму. При обработке сточных вод реagentами происходит их нейтрализация и обесцвечивание. После реagentной обработки очищенная вода должна сливаться в канализацию, но часто не соответствует требуемым показателям по ряду примесей.

Промывные воды гальванических производств содержат хром в концентрациях $10^{-2} \dots 10^{-3}$ мг/л, но в ряде случаев его максимальная концен-

трация достигает 0,112 мг/л. В водопроводной воде средняя концентрация составляет 0,0023 мг/л, максимальная – 0,079 мг/л [3, 7].

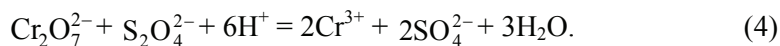
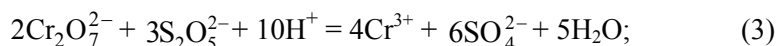
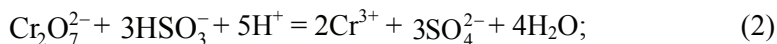
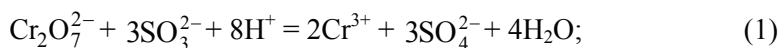
Соединения Cr(VI) в водоемах очень стабильны; в анаэробных условиях Cr(VI) переходит в Cr(III), соединения которого выпадают в осадок. В щелочной среде осаждение происходит быстрее.

Соединение Cr(VI) в концентрации 1 мг/л приводит к заметному уменьшению образования осадка в отстойниках, резко усиливает образование пленки на поверхности биофильтров, а при концентрации 2...5 мг/л оказывает токсическое действие на микрофлору сооружений биологической очистки сточных вод; Cr(III) в концентрации 1 мг/л задерживает сбраживание осадка на очистных сооружениях, а при 10 мг/л – тормозит сбраживание осадка в метантенках. При низкой температуре выпадение в осадок соединений Cr(III) замедляется.

Хромсодержащие сточные воды обрабатываются в две стадии: первая – восстановление Cr(VI) до Cr(III); вторая – осаждение Cr(III) в виде гидроксида [8, 9].

В качестве реагентов-восстановителей наибольшее применение получили натриевые соли сернистой кислоты – сульфит (Na_2SO_3), бисульфит (NaHSO_3), пиросульфит ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), дитионит натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$).

Восстановление Cr(VI) до Cr(III) происходит по реакциям (1) – (4):



Теоретические дозы реагентов-восстановителей составляют, мг/мг Cr^{6+} : для сульфита – 3,63; бисульфита – 3,0; пиросульфита – 2,88; дитионита натрия – 1,67.

Соли сернистой кислоты добавляют к сточным водам в виде 10%-х водных растворов. Доза восстановителя зависит от исходной концентрации Cr^{6+} в сточной воде и величины pH. Скорость и полнота реакций восстановления Cr^{6+} до Cr^{3+} в большой степени также зависят от величины pH реакционной смеси. Наибольшая скорость реакций восстановления достигается в кислой среде при pH 2,0...2,5, что обычно требует дополнительного подкисления сточных вод 10 – 15%-м раствором серной кислоты.

В таблице 1 приведены удельные расходы натриевых солей сернистой кислоты, необходимые для восстановления одной весовой части Cr^{6+} при обработке сточных вод с различной исходной концентрацией Cr^{6+} и различной величиной pH [10].

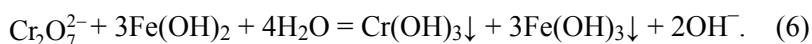
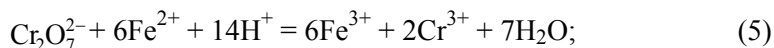
Передозировка восстановителя недопустима, перерасход реагентов даже на 10 % приводит к образованию комплексных солей Cr^{3+} и серной кислоты, которые не полностью разрушаются при последующей нейтрализации сточных вод.

Таблица 1

**Необходимые дозы солей сернистой кислоты, мг/мг Cr⁶⁺,
при обработке сточных вод, содержащих соединения Cr⁶⁺**

Концентрация Cr ⁶⁺ , мг/л	pH1			pH2			pH3			pH4				
	Na ₂ SO ₃	NaHSO ₃	Na ₂ S ₂ O ₅ (Na ₂ S ₂ O ₄)	Na ₂ SO ₃	NaHSO ₃	Na ₂ S ₂ O ₅ (Na ₂ S ₂ O ₄)	Na ₂ SO ₃	NaHSO ₃	Na ₂ S ₂ O ₅ (Na ₂ S ₂ O ₄)	Na ₂ SO ₃	NaHSO ₃	Na ₂ S ₂ O ₅ (Na ₂ S ₂ O ₄)		
10	15	8,0	4,4	20	9,0	5,0	25	9,3	5,2	40	10,6	5,9		
20	10	6,5	3,6	16	8,0	4,4	20	8,4	4,7	25	9,3	5,2		
30	9	6,25	3,47	13	7,75	4,3	16	8,25	4,6	20	8,85	4,9		
40	8	6,1	3,4	9,0	7,2	4,0	13	8,0	4,4	16	8,5	4,7		
50	7,5	5,7	3,16	8,2	6,95	3,9	9,5	7,5	4,16	11,5	8,2	4,55		
60	7,25	5,5	3,1	7,9	6,5	3,6	9,3	7,3	4,05	10,3	8,0	4,4		
75	7,0	5,25	2,92	7,5	6,15	3,42	8,0	6,9	3,8	9,0	7,6	4,2		
80	6,7	5,2	2,9	7,1	6,2	3,4	7,8	7,0	3,9	8,7	7,4	4,1		
100	6,5	5,0	2,8	6,7	5,6	3,1	7,3	6,5	3,6	8,0	7,2	4,0		
150	6,0	4,5	2,5	6,2	5,2	2,9	6,7	5,8	3,2	7,3	6,55	3,6		
200	5,5	4,0	2,2	5,8	5,0	2,8	6,3	5,5	3,05	6,8	6,2	3,44		
250	5,25			5,6			6,0	5,45	3,03	6,6	6,15	3,42		
300	5,0			5,4			5,8	5,4	3,0	6,4	6,1	3,39		
400	4,8			5,3			4,6	2,55	5,6	5,35	2,97	6,1	6,0	3,33
500	4,7			5,2			4,5	2,5	5,5	5,3	2,94	6,0	5,6	3,1
600	4,5						4,45	2,47					5,55	3,08

В качестве реагентов-восстановителей можно также использовать отходы металлического железа (в виде стальной стружки, скрапа и т.п.) или сульфат железа Fe(II). В *первом* случае подкисленные до pH2 сточные воды фильтруют через находящийся в реакторе слой железной стружки при постоянном барботировании воздухом. Во *втором* – раствор Fe₂SO₄ (в виде 10%-го водного раствора) вводят в реактор, в который поступают сточные воды. В отличие от солей сернистой кислоты восстановление Cr⁶⁺ до Cr³⁺ солями Fe(II) протекает с достаточно высокой скоростью не только в кислой, но и в нейтральной и щелочной средах по реакциям (5), (6):



Поэтому в случае применения Fe₂SO₄ в качестве реагента-восстановителя предварительное подкисление сточных вод не требуется, а для полного восстановления Cr⁶⁺ до Cr³⁺ необходим лишь незначительный избыток реагента (около 5 % от стехиометрического количества) независимо от исходной концентрации Cr⁶⁺ в сточных водах и величины pH.

Недостатком использования Fe_2SO_4 в качестве реагента-восстановителя по сравнению с солями сернистой кислоты является более чем четырехкратное увеличение объема образующихся при последующей нейтрализации твердых осадков, так как на одну массовую часть осадка гидроокиси хрома дополнительно образуется 3,12 массовых частей осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

В качестве реагентов для восстановления Cr^{6+} до Cr^{3+} можно также применять пероксид водорода (в кислой среде), сернистый газ, гидразин (в нейтральной или слабощелочной среде).

Одним из возможных вариантов очистки вод от ионов $\text{Cr}(\text{VI})$ является использование реакции образования малорастворимых соединений – хроматов бария [11]. Однако токсичность ионов бария создает дополнительные проблемы при непосредственном введении их в раствор. Разработаны способы использования менее растворимых соединений бария, таких как силикаты, алюминаты и т.п., что позволяет ограничивать присутствие ионов бария в очищаемых растворах [12]. Перспективным было бы применение пористых силикатов бария с регулируемым объемом пор для сорбции $\text{Cr}(\text{VI})$ и растворов. Примером такой системы является пористый аморфный силикат бария, используемый для образования наноразмерного осадка сульфата бария, сорбирующего радионуклиды стронция. В случае сорбции ионов $\text{Cr}(\text{VI})$ возможно образование нанодисперсного осадка хромата бария, удерживаемого пористой матрицей силиката. Высокое содержание ионов бария в пористом силикате бария и большой объем пор позволяют иммобилизовать в матрице материала значительное количество ионов шестивалентного хрома в виде наноразмерных кристаллов хромата бария, а малая растворимость силиката бария предотвращает загрязнение очищаемых вод токсичными ионами бария.

Переработка электролитов – наиболее сложный процесс при реализации на гальваническом производстве. При этом уровень утилизации электролитов составляет в лучшем случае 8 – 10 %. По количеству содержания ценных компонентов в отработанных гальванических растворах и гальваношлаках, по сравнению с природными месторождениями, их можно классифицировать как техногенные источники полезных ископаемых [13]. Так, например, гальванические шламы автомобильных заводов содержат до 40 масс. % оксида никеля, тогда как в природных месторождениях содержание его составляет 1,2 %. Поэтому вторичной переработке отходов гальванического производства, как источника цветных металлов, уделяется все больше внимания.

Хромсодержащие стоки образуются в результате промывки деталей после хромирования, электрохимического полирования и удаления некачественных покрытий. Основные вещества, подлежащие обезвреживанию – шестивалентные соединения хрома, цианиды (CN^-), ионы тяжелых и цветных металлов: Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} .

Наиболее перспективным и эффективным методом очистки сточных вод гальванического производства является электрофлотационный [14]. Преимущества данного метода – относительная простота конструкции установки, высокая надежность и высокая степень очистки.

Процесс переработки отработанных хромсодержащих электролитов рекомендуется проводить в два этапа. Вначале в раствор вводится восстановитель, восстанавливающий шестивалентный хром до трехвалентного. В качестве восстановителя чаще всего используют бисульфит натрия, и процесс ведут при pH 2,5...3,0. Доза бисульфита натрия принимается равной 7,5 мг на 1 мг шестивалентного хрома при концентрации его до 100 мг/л и 5,5 мг/мг – при концентрации хрома свыше 100 мг/л.

После 10-минутного перемешивания отбираются пробы для качественного определения шестивалентного хрома. При его отсутствии в раствор вводят реагенты для повышения pH до 8,5...9,0 и сорбенты для связывания воды.

Технологическая схема для очистки сточных вод гальванического производства основана на последовательной ступенчатой переработке хромсодержащих промышленных стоков, учитывающей их состав, вид наиболее опасных примесей и возможность дальнейшей переработки и утилизации осажденных и отфильтрованных примесей [15 – 17].

Технологический процесс очистки стоков обычно реализуется в виде станции очистки стоков блочного типа, обеспечивающей при необходимости взаимозаменяемость узлов селективной очистки сточных вод от определенного вида загрязнений. Модульная или блочная структура станции позволяет проводить очистку стоков с различным уровнем загрязнения, как единым потоком, так и в индивидуальном порядке, то есть селективно обрабатывая стоки. В этом случае технологическая оснастка станции подразумевает наличие узлов различного назначения и конструкции – флотаторов, отстойников-осветлителей, сорбционных и механических фильтров, мембранных аппаратов. Устанавливаются необходимое насосное оборудование, емкости с реагентами, насосы-дозаторы. Станция оснащается системой контрольно-измерительных приборов и автоматики на уровне единого контрольно-измерительного комплекса, обеспечивающего дистанционное управление процессами очистки стоков.

Основное назначение станции – утилизация промывных вод и отработанных электролитов гальванического цеха предприятия. Процесс очистки основан на применении эффективных реагентов и коагулянтов для коррекционной обработки воды в группе специализированных аппаратов. Структурная схема станции приведена на рис. 1.

Основные ступени, формирующие процесс очистки сточных вод гальванического производства, включают:

1. Нейтрализацию – выравнивание определенного значения уровня pH сточных вод с помощью NaOH, Ca(OH)₂ и других реагентов для химического осаждения металлов.
2. Дополнительную реагентную корректировку ионного состава стоков (например, восстановление хрома до трехвалентного с помощью гидросульфита натрия).
3. Коагуляцию и флокуляцию – добавление органических флокулянтов (коагулянтов) для образования макрофлокул.
4. Осаждение – для отделения твердой фазы с последующим обезвоживанием шлама.
5. Заключительную доочистку – фильтрацию, сорбцию, ионный обмен или мембранную технологию очистки.

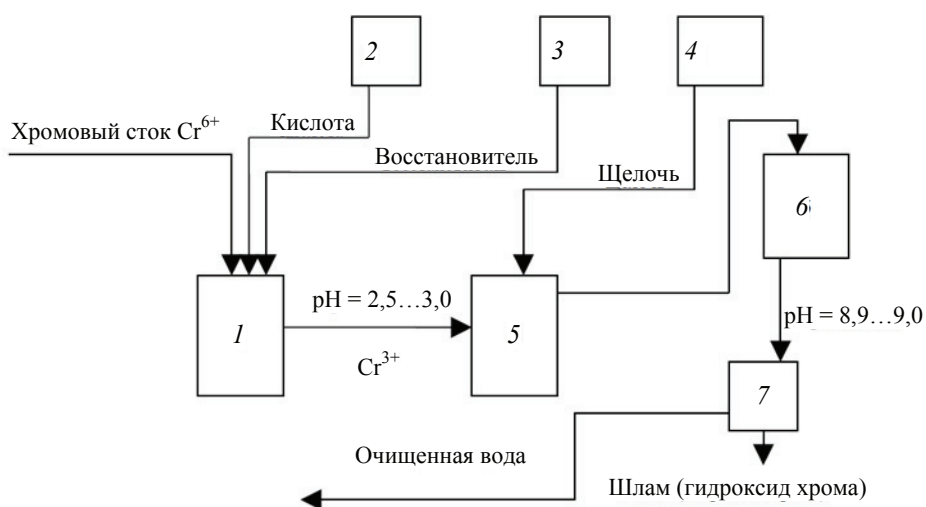


Рис. 1. Структурная схема станции очистки стоков гальванического производства:
 1 – реактор-накопитель хромовых стоков; 2 – дозатор кислоты; 3 – дозатор восстановителя (Na_2SO_3 , FeSO_4 и др.); 4 – дозатор щелочи; 5 – реактор-нейтрализатор; 6 – отстойник; 7 – сорбционно-механический фильтр

Целесообразным является обессоливание воды для повторного использования в гальваническом производстве. В этом случае рекомендуется доочистка сточных вод (ионный обмен, сорбция или обратный осмос).

Результаты исследования

Для проведения исследований отобраны следующие пробы:

- воды из сточного колодца на территории гальванического производства предприятия;
- промывные воды из ванны холодной промывки после хромирования;
- отработанные электролиты, находящиеся в емкости для хранения жидких гальванических отходов (объем емкости – $3,5 \text{ м}^3$).

Для определения количественного содержания элементов в гальванических отходах использовался атомно-адсорбционный анализ. Типичный состав отходов приведен в табл. 2. Значение pH отобранных проб (при ПДК 6 – 9) составляет: электролит – 2,33; промывная вода – 5,21; сточная вода – 6,08. Как видно из данных анализов, наибольшую долю примесей тяжелых металлов в отходах составляют соединения хрома.

Определение плотности электролита в пробе проводилось при помощи денсиметра второго класса точности. Средняя величина плотности по результатам трех замеров составила 1 г/см^3 при температуре $19 \text{ }^\circ\text{C}$.

В результате проведенных экспериментов установлено, что применение сульфита натрия в качестве реагента-восстановителя эффективно для обработки больших объемов стоков с концентрацией Cr^{6+} $0,05 \dots 10000 \text{ мг/л}$ (табл. 3). К недостаткам использования сульфита натрия можно отнести необходимость введения дополнительного узла обезвреживания фильтрата от солей натрия и жесткого контроля дозирования реагента и pH среды.

Таблица 2

Содержание химических элементов в пробах, мг/л

Элемент	Концентрация, мг/л			ПДК, мг/л	
	Электролит	Промывная вода	Сточная вода		
Cr	535,12	4,09	0,164	0,5 (Cr ³⁺) 0,05 (Cr ⁶⁺)	
Cd	0,0646	0,0145	> 0,001	0,001	
Sr	0,543	0,0654	0,0595	7,0	
Fe	10,80	0,217	0,533	0,3	
Ni	0,223	> 0,001	> 0,001	0,1	
Mg	> 0,001		1,937	Не нормируется	
Zn			0,274	5,0	
Na			24,22	200	
Al			>0,001		0,5
Cu					1,0
Sn					0,112

Таблица 3

Состав хромсодержащих растворов после обработки сульфитом натрия

Показатель	Промывная вода	Сточная вода	Модельный раствор
Cr (общ.)	0,012	Не обнаружено	0,056
Cd	> 0,001		0,0183
Sr			0,021
Fe	0,012	0,008	0,209
Ni	> 0,001		> 0,001
Mg	Не определено		0,019
Zn			Не определено
Na	918,7	524,22	1404,8
Al	Не определено	Не обнаружено	Не определено
Cu			0,005
Sn			Не определено
pH (при 22,5 °С)	8,1	8,4	8,5

Для увеличения процесса хлопьеобразования, скорости осаждения хлопьев, повышения качества очищаемой воды проведены эксперименты с добавлением синтетического флокулянта-полиакриламида в виде 0,1%-го раствора. Добавление флокулянта снизило мутность раствора до норм ПДК без дополнительной фильтрации.

При использовании сульфата железа в качестве реагента-восстановителя возможно достижение эффекта ферритизации, что требует дополнительных исследований. В проведенных экспериментах использовался $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, который является отходом производства двуокиси титана или травления стали.

Степень очистки с образованием магнитных продуктов повышается при обработке стоков, содержащих одновременно ионы нескольких металлов, по сравнению с обработкой индивидуальных стоков, а также при повышении pH. Высокий эффект очистки достигается при $\text{pH} > 10$, а ферромагнитный характер формируемых осадков обеспечивается лишь при дозировке железа в очищаемую воду в количестве до 1 г/л (табл. 4).

Главные преимущества ферритной очистки стоков:

- возможность одновременного удаления различных ионов тяжелых металлов в одну стадию;
- наряду с растворенными тяжелыми металлами эффективно удаляются диспергированные взвеси и эмульгированные загрязнения;
- процесс не чувствителен к влиянию других солей, которые могут присутствовать в стоках в больших концентрациях.

Недостатками использования железного купороса в качестве реагента-восстановителя является образование большого количества осадка, который трудно поддается отстаиванию, необходимость введения блока доочистки – фильтра, для удаления хлопьев гидроокиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а также быстрое окисление железного купороса в процессе хранения.

Хронология эксперимента приведена в соответствии с табл. 5 на рис. 3 и 4. После осаждения растворы фильтровались через фильтр марки Millipore Millex-GN (Nylon 0,2 μm). Содержание элементов в очищенном растворе определялось методом атомно-адсорбционного анализа (см. табл. 5).

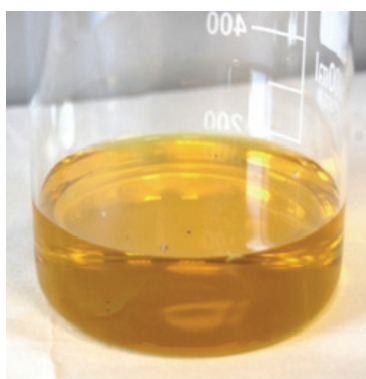
Таблица 4

Состав хромсодержащих растворов после обработки сульфатом железа

Показатель	Промывная вода	Сточная вода	Модельный раствор	
Cr (общ.)	0,053	Не обнаружено	0,059	
Cd	Не определено		> 0,001	> 0,001
Sr				
Fe	0,279	0,09	0,26	
Ni	> 0,001			
Mg	Не определено	Не обнаружено		
Zn				
Na	0,056	0,032	0,159	
Al	Не определено	Не обнаружено	Не определено	
Cu			0,5321	
Sn			Не определено	
pH (при 22,5 °C)	7,9	7,8	8,5	

**Содержание химических элементов в пробах электролита
после осаждения с использованием коагулянтов**

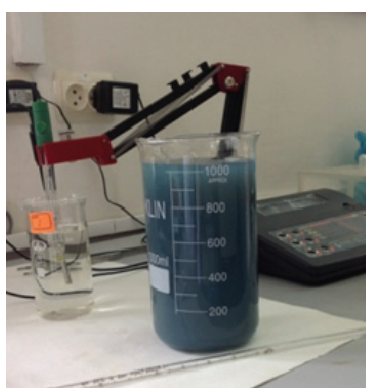
Элемент	Концентрация, мг/л				
	Проба 1 (без коагулянта)	Проба 2 (0,2 мг/л)	Проба 3 (0,3 мг/л)	Проба 4 (5 мг/л)	Проба 5 (20 мг/л)
Mg	0,0046	0,2131	0,2290	0,0768	0,1721
Sr	0,0486	0,3507	0,3791	0,0841	0,1635
Cr	0,0433	1,9234	3,0830	0,0421	0,0217
Al		54,991	118,775	Не обнаружено	Не обнаружено
Ni	Не обнаружено	0,0221	0,0377		
Fe		0,1140	0,1590		
Na	3713,23	3413,45	3695,91	3318,93	3389,25



а)



б)



в)



д)

**Рис. 3. Основные этапы проведения эксперимента
по осаждению хрома и получению шлама:**

а – электролит из емкости хранения; *б* – реакция восстановления шестивалентного хрома;
в – осаждение; *д* – упаривание осадка

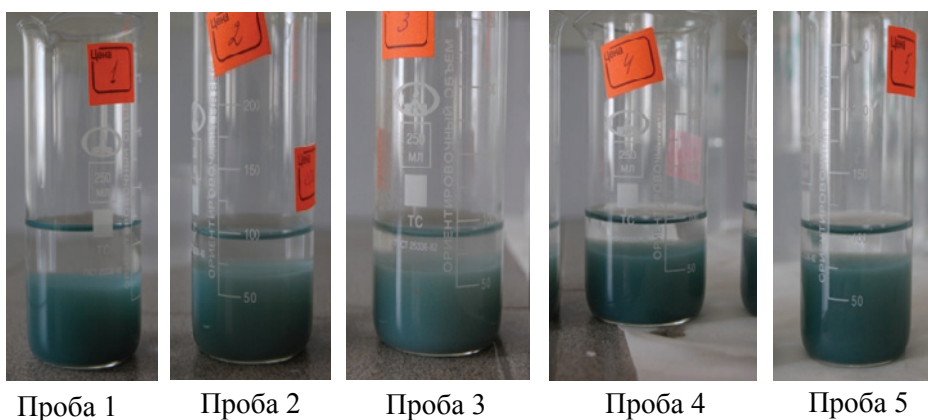


Рис. 4. Полученные пробы

Результаты показывают, что проба 1 соответствует требованиям ПДК, за исключением концентрации натрия, что объясняется добавлением в электролит в электролит сульфита натрия Na_2SO_3 и NaOH . Добавка к раствору коагулянтов вызвала положительный эффект только при увеличении дозы коагулянта до 20 мг/л. Добавка к раствору флокулянтов эффективна при дозе 0,5...1,0 мг/л.

Анализ проб очищенного от примесей раствора показал соответствие полученных результатов нормам ПДК, установленным на предприятиях с гальваническими производствами (рис. 5).

С целью получения проб обезвоженного гальванического шлама после реагентной обработки полученный осадок упаривался при температуре 200 °С при атмосферном давлении до образования пастообразного гальваношлама, затем просушивался при температуре 300 °С, измельчался и усреднялся.

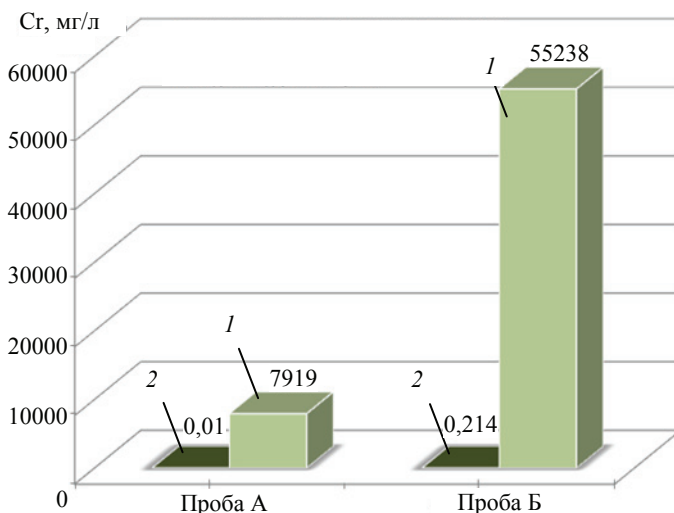


Рис. 5. Содержание хрома в электролитах хромирования: проба А – значения концентрации Cr^{6+} ; проба Б – Cr^{3+} ; (ПДК Cr^{3+} 0,5 мг/л, ПДК Cr^{6+} 0,05 мг/л); 1 – исходное содержание хрома; 2 – после реагентной обработки

Выводы

Рассмотрены способы утилизации гальванических растворов и очистки сточных вод гальванических производств. Подтверждено, что большинство из применяемых способов технологически сложны, характеризуются большими материальными затратами при реализации. Обоснована целесообразность применения реагентных способов переработки гальванических отходов.

Разнообразие состава сбрасываемых сточных вод и концентрированных растворов электролитов, большие капитальные и эксплуатационные расходы на комплексы водоочистки предприятий создают трудности в организации технологической схемы очистки. Поэтому основной задачей в решении поставленной проблемы является создание и разработка новых, а также модернизация известных методов очистки, в совокупности направленных на реализацию полностью замкнутых бессточных или малоотходных систем водопотребления на предприятиях.

Предложенная к реализации станция очистки производственных стоков имеет простую структуру и позволяет осуществлять переработку стоков с минимальным расходом реагентных материалов – кислоты, щелочи, коагулянтов и флокулянтов.

В результате проведенных исследований подтвердилась возможность использования реагентных и физико-химических методов очистки сточных вод, в том числе при помощи современных сорбентов, коагулянтов и флокулянтов. Для очистки концентрированных стоков в виде отработанных электролитов гальванического производства рекомендовано применять многокомпонентные флокулирующие составы. Такие композиционные флокулянты разработаны в ФГБУН «Институт химии Дальневосточного отделения РАН» – «Хитофлок», «Инстафлок» и др.

Список литературы

1. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды : справоч. материалы / под ред. Т. В. Гусевой. – М. : ФОРУМ ; ИНФРА-М, 2009. – 192 с.
2. МДК 3–01.2001. Методические рекомендации по расчету количества и качества принимаемых сточных вод и загрязняющих веществ в системы канализации населенных пунктов. – М. : Госстрой России, 2002. – 30 с.
3. Р-90 065. Руководящие материалы. Методические и нормативные материалы удельных расходов воды, химикатов, катионного и анионного состава химических загрязнений в промышленных стоках, поступающих на очистные сооружения из цехов электрохимической и химической обработки деталей. – 7-е изд. – М. : ГИПРОНИИАВИАПРОМ, 1990. – 418 с.
4. Укрупненные нормы водопотребления и водоотведения для различных отраслей промышленности. – М. : Стройиздат, 1978. – 590 с.
5. Реагентная очистка сточных вод и утилизация отработанных растворов и осадков гальванических производств / Ю. П. Перельгин, О. В. Зорькина, И. В. Рашевская, С. Н. Николаева. – Пенза : Изд-во ПГУ, 2013. – 80 с.
6. Запольских, А. К. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства / А. К. Запольских, В. В. Образцов. – Киев : Техника, 1989. – 198 с.
7. Расчетный способ определения условий удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод / С. В. Пестриков, О. Ю. Исаева, Е. Н. Сапожникова [и др.] // Успехи современного естествознания. – 2005. – № 1. – С. 27 – 28.

8. Оценка эффективности удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод в форме гидроксидов / В. П. Святохина, О. Ю. Исаева, С. В. Пестриков, Н. Н. Красногорская // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76, № 2. – С. 330 – 332.
9. Перельгин, Ю. П. Расчет относительной доли иона металла, перешедшего в гидроксокомплекс, в зависимости от pH раствора / Ю. П. Перельгин // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84, № 6. – С. 1053 – 1054.
10. Юдина, Т. Ф. Удаление шестивалентного хрома из отработанного раствора травления пластмасс / Т. Ф. Юдина, Г. М. Строгая, Т. М. Широкова // Гальванотехника и обработка поверхностей. – 1996. – Т. 4, № 3. – С. 38 – 43.
11. Опыт применения реагентной технологии для нейтрализации хромсодержащих технологических растворов в производственных условиях / О. Н. Цыбульская, Т. В. Ксеник, А. А. Юдаков, А. А. Кисель // Химическая технология. – 2019. – Т. 20, № 13. – С. 605 – 610. doi: 10.31044/1684-5811-2019-20-13-605-610
12. Нейтрализация хромсодержащих растворов ингибиторов реагентными методами / О. Н. Цыбульская, Т. В. Ксеник, А. А. Юдаков [и др.] // Вестник ДВО РАН. – 2017. – № 6 (196). С. 81 – 88.
13. Утилизация шлама гальванических производств / В. И. Наумов, Ю. И. Наумов, А. П. Галкин [и др.] // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2009. – Т. 17, № 3. – С. 41 – 47.
14. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий : монография / В. А. Колесников, В. И. Ильин, Ю. И. Капустин [и др.]. – М. : Химия, 2007. – 304 с.
15. Проектирование сооружений для очистки сточных вод : справочное пособие с СНиП. – М. : Стройиздат, 1990. – 192 с.
16. Виноградов, С. С. Экологический критерий выбора растворов и электролитов, объема водопотребления и организации систем очистки сточных вод / С. С. Виноградов // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1997. – Т. 3, № 4. – С. 41 – 47.
17. Электрохимические технологии и оборудование для решения экологических проблем гальванических производств / В. А. Колесников, В. И. Ильин, Г. А. Кокарев [и др.] // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2002. – Т. 10, № 3. – С. 61 – 66.
18. Слесаренко, В. В. Технологические особенности очистки сточных вод гальванического производства от тяжелых металлов / В. В. Слесаренко, А. В. Перфильев, А. А. Кисель // Нефть и газ: Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). Спец. выпуск. – 2015. – № S36. – С. 187 – 200.

References

1. Guseva T.V. (Ed.). *Gidrokhimicheskiye pokazateli sostoyaniya okruzhayushchey sredy: spravoch. materialy* [Hydrochemical indicators of the state of the environment: reference book. materials], Moscow: FORUM; INFRA-M, 2009, 192 p. (In Russ.)
2. MDK 3-01.2001. *Metodicheskiye rekomendatsii po raschetu kolichestva i kachestva prinimayemykh stochnykh vod i zagryaznyayushchikh veshchestv v sistemy kanalizatsii naselennykh punktov* [Methodological recommendations for calculating the quantity and quality of wastewater and pollutants received into the sewerage systems of populated areas], Moscow: Gosstroy Rossii, 2002, 30 p. (In Russ.)
3. R90 065. *Rukovodyashchiye materialy. Metodicheskiye i normativnyye materialy udel'nykh raskhodov vody, khimikatov, kationnogo i anionnogo sostava khimicheskikh zagryazneniy v promyshlennykh stokakh, postupayushchikh na ochistnyye sooruzheniya iz tsekhov elektrokhimicheskoy i khimicheskoy obrabotki detaley* [Methodological and regulatory materials for specific consumption of water, chemicals, cationic and anionic composition of chemical contaminants in industrial wastewater

entering treatment facilities from shops for electrochemical and chemical processing of parts], Moscow: GIPRONIIAVIAPROM, 1990, 418 p. (In Russ.)

4. *Ukrupnennyye normy vodopotrebleniya i vodootvedeniya dlya razlichnykh otrasley promyshlennosti* [Integrated norms of water consumption and wastewater disposal for various industries], Moscow: Stroyizdat, 1978, 590 p. (In Russ.)

5. Perelygin Yu.P., Zor'kina O.V., Rashevskaya I.V., Nikolayeva S.N. *Reagentnaya ochistka stochnykh vod i utilizatsiya otrabotannykh rastvorov i osadkov gal'vanicheskikh proizvodstv* [Reagent wastewater treatment and disposal of waste solutions and sediments of galvanic production], Penza: Izdatel'stvo PGU, 2013, 80 p. (In Russ.)

6. Zapol'skikh A.K., Obratsov V.V. *Kompleksnaya pererabotka stochnykh vod gal'vanicheskogo proizvodstva* [Complex processing of waste water and galvanic production], Kiev: Tekhnika, 1989, 198 p. (In Russ.)

7. Pestrikov S.V., Isayeva O.Yu., Sapozhnikova Ye.N., Legushe E.F., Krasnogorskaya N.N. [Calculation method for determining the conditions for the removal of heavy metal ions from wastewater], *Uspekhi sovremennogo yestestvoznaniya* [Advances in modern natural science], 2005, no. 1, pp. 27-28. (In Russ., abstract in Eng.)

8. Svyatokhina V.P., Isayeva O.Yu., Pestrikov S.V., Krasnogorskaya N.N. [Assessment of the efficiency of removing heavy metal ions from wastewater in the form of hydroxides], *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2003, vol. 76, no. 2, pp. 330-332. (In Russ., abstract in Eng.)

9. Perelygin Yu.P. [Calculation of the relative fraction of the metal ion that has passed into the hydroxo complex, depending on the pH of the solution], *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2011, vol. 84, no. 6, pp. 1053-1054. (In Russ., abstract in Eng.)

10. Yudina T.F., Strogaya G.M., Shirokova T.M. [Removal of hexavalent chromium from a waste plastic etching solution], *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnostey* [Galvanotechnics and surface treatment], 1996, vol. 4, no. 3, pp. 38-43. (In Russ., abstract in Eng.)

11. Tsybul'skaya O.N., Ksenik T.V., Yudakov A.A., Kisel' A.A. [Experience in using reagent technology for neutralizing chromium-containing technological solutions in production conditions], *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical technology], 2019, vol. 20, no. 13, pp. 605-610, doi: 10.31044/1684-5811-2019-20-13-605-610 (In Russ., abstract in Eng.)

12. Tsybul'skaya O.N., Ksenik T.V., Yudakov A.A., Perfil'yev A.V., Kisel' A.A., Kaydalova T.A. [Neutralization of chromium-containing inhibitor solutions using reagent methods], *Vestnik DVO RAN* [Bulletin of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences], 2017, no. 6(196), pp. 81-88. (In Russ., abstract in Eng.)

13. Naumov V.I., Naumov Yu.I., Galkin A.P., Sazont'yeva T.V. [Recycling of sludge from galvanic production], *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti* [Galvanotechnics and surface treatment], 2009, vol. 17, no. 3, pp. 41-47. (In Russ., abstract in Eng.)

14. Kolesnikov V.A., Il'in V.I., Kapustin Yu.I., Varaksin S.O., Kiselenko P.N., Kokarev G.A. *Elektroflotatsionnaya tekhnologiya ochistki stochnykh vod promyshlennykh predpriyatiy: monografiya* [Electroflotation technology for wastewater treatment of industrial enterprises: monograph], Moscow: Khimiya, 2007, 300p. (In Russ.)

15. *Proyektirovaniye sooruzheniy dlya ochistki stochnykh vod: pravochnoye po-sobiye s SNIp*. [Design of wastewater treatment facilities: reference manual with SNIp], Moscow: Stroyizdat, 1990, 192 p. (In Russ.)

16. Vinogradov S.S. [Environmental criterion for the selection of solutions and electrolytes, the volume of water consumption and the organization of wastewater treatment systems], *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti* [Electroplating and surface treatment], 1997, vol. 3, no. 4, pp. 41-47. (In Russ., abstract in Eng.)

17. Kolesnikov V.A., Il'in V.I., Kokarev G.A., Varaksin S.O. [Electrochemical technologies and equipment for solving environmental problems of galvanic production], *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti* [Galvanotechnics and surface treatment], 2002, vol. 10, no. 3, pp. 61-66. (In Russ., abstract in Eng.)

18. Slesarenko V.V., Perfil'yev A.V., Kisel' A.A. [Technological features of purification of wastewater from galvanic production from heavy metals], *Neft' i gaz: Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten' (nauchno-tekhnicheskiy zhurnal) Spets. vypusk* [Oil and Gas: Mining Information and Analytical Bulletin (scientific and technical journal) Specialist. release], 2015, no. S36, pp. 187-200. (In Russ., abstract in Eng.)

The Analysis of Reagent Methods for Disposal of Chrome-Containing Wastes from Galvanic Production

V. V. Slesarenko, A. A. Yudakov

*Far Eastern Federal University; Institute of Chemistry,
Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences,
Vladivostok, Russia*

Keywords: galvanic production; methods; cleaning; impurities; wastewater.

Abstract: Theoretical and experimental studies are presented for the selection of basic processes for wastewater treatment and recycling of waste chromium-containing waste from electroplating industries. The feasibility of using reagent methods for processing galvanic waste is substantiated. Technologies for the creation and development of new ones, as well as the modernization of already known treatment methods aimed at implementing completely closed drainless or low-waste water consumption systems in enterprises, are considered. The possibility of using reagent and physico-chemical methods of wastewater treatment, including the use of modern sorbents, coagulants and flocculants, has been confirmed.

© В. В. Слесаренко, А. А. Юдаков, 2023