

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА
И ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ
ГОСУДАРСТВЕННАЯ ПУБЛИЧНАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ БИБЛИОТЕКА

Р.Ю. Бек

ВОЗДЕЙСТВИЕ
ГАЛЬВАНОТЕХНИЧЕСКИХ
ПРОИЗВОДСТВ НА ОКРУЖАЮЩУЮ
СРЕДУ И СПОСОБЫ СНИЖЕНИЯ
НАНОСИМОГО УЩЕРБА

Аналитический обзор

НОВОСИБИРСК
1991

Бек Р.Ю. Воздействие гальванотехнических производств на окружающую среду и способы снижения наносимого ущерба: Аналит. обзор /АН СССР. Сиб. отд-ние. Ин-т химии твердого тела и переработки минерального сырья; ГПНТБ. — Новосибирск: Изд. ГПНТБ СО АН СССР, 1991. — 88 с.

Обзор составлен по данным отечественной и зарубежной литературы, в том числе патентов и авторских свидетельств за последние 10 лет. Содержит краткие сведения о традиционной технологии и оборудовании, используемых в гальванотехнике, приоритетных токсикантах, содержащихся в промышленных отходах, их влиянии на биосферу. Представлены традиционные и перспективные методы обезвреживания отходов, схемы малоотходных технологических процессов, а также регенерации «отработанных» технологических растворов и рекуперации содержащихся в них ценных компонентов. Обсуждаются социально экономические и организационные аспекты экологических проблем гальванотехники.

Обзор представляет интерес для широкого круга специалистов машиностроения, приборостроения, электроники, цветной металлургии и других отраслей народного хозяйства, а также для студентов и аспирантов соответствующих специальностей.

Ответственный редактор: член-корр. АН СССР М.А. Грачев

Обзор подготовлен к печати к.п.н. А.Н. Лебедевой,
к.п.н. О.А. Лаврик

© Государственная публичная научно-техническая библиотека Сибирского отделения Академии наук СССР (ГПНТБ СО АН СССР), 1991

Электрохимические методы находят широкое применение в различных отраслях промышленности: машиностроении, приборостроении, радиоэлектронике, легкой промышленности, оборонных и других областях техники. С их помощью наносят защитные, декоративные и функциональные покрытия, придают поверхности металлов необходимые свойства, изготавливают детали сложной формы и осуществляют многие другие технические операции. В мировом производстве с использованием упомянутых методов обрабатывается несколько миллиардов квадратных метров металлических поверхностей. На эти цели расходуется сотни тысяч тонн химикатов и тяжелых металлов (примерно 15% добываемого никеля, 50% кадмия и 25% олова).

Известно, что загрязнение природной среды ионами тяжелых металлов представляет большую опасность для биосферы [1]. Помимо непосредственного токсического действия на живые и растительные организмы, тяжелые металлы имеют тенденцию к накоплению в пищевых цепочках, что усиливает их опасность для человека. Попадая в водоемы, они длительное время находятся в наиболее опасной ионной форме и, даже переходя в связанное состояние (коллоидную форму, донные осадки или другие малорастворимые соединения), продолжают представлять потенциальную угрозу, реализующуюся, например, при понижении pH (во время выпадания "кислотных" дождей), появлении комплексобразователей и изменения некоторых других показателей. Поэтому при обсуждении экологических проблем гальванотехники в первую очередь рассматривают загрязнение воды и почвы именно этими токсикантами. Такой акцент будет сделан и в настоящем обзоре, поскольку роль гальванотехники в загрязнении природной среды другими вредными веществами (органическими соединениями, нитратами, нитритами и т.п.) относительно невелика. То же можно сказать о загрязнении атмосферы, в связи с чем, по-видимому, данная проблема в литературе практически не освещена.

При составлении обзора предполагалось, что он должен стать составной частью экологического паспорта, концепция и структура которого разработаны в СО АН СССР. Поэтому обзор имеет в основном прикладной характер - содержит краткие сведения о традиционной технологии и соответствующем оборудовании; данные о приоритетных токсикантах отходов этих производств, их влиянии на человека, жи-

тодного выходов по току и минимизация обратного растворения катодного осадка. Обычно это реализуется выбором правильного соотношения площадей катода и анода ($S_K \ll S_A$) и оптимальной плотности тока, использованием диафрагм, специальных схем подачи растворов в катодные и анодные камеры, механизированным съемом катодного осадка, охлаждением раствора и другими приемами, осуществленными в конструкциях различных установок /8, 100, 101/.

Особенности электрохимической регенерации железо-медно-хлоридных растворов рассмотрены в /101/. Там же приведены технологические характеристики отечественной регенерационной установки УЭХР-2 (см. табл. 9). Известны также установки аналогичного назначения "ретра", сконструированные в Украинском институте инженеров водного хозяйства (г. Ровно, центр "Потенциал"), а также У-979 /2/. О зарубежных разработках аналогичного назначения сообщается в /102/. Они основаны на экстракционном и ионообменном методах регенерации таких растворов. О процессах "ЛИМЕДА", разработанных в ИХХТ АН ЛитССР, см. /3, 103, 104/.

Таблица 9

Характеристики регенераторов типа УЭХР-2

Параметр	Вид раствора	
	железо-медно-хлоридный	медно-аммонийный
Токовая нагрузка, А	3000	6000
Производительность по извлекаемой меди, кг/час	2,0	4,0
Источник питания	ВАК-3200	ВАК-6300
Напряжение постоянного тока, В	4	4
Габаритные размеры установок (мм)	1100x800x1300	1100x800x1300
Общая занимаемая площадь, м ²	12	12

5.2.2.2. Травильный раствор на основе хлорной меди

В практике наиболее часто употребляется раствор с исходной концентрацией $CuCl_2$ от 30 до 100 г/л и добавками HCl , KCl или

1. ТРАДИЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ГАЛЬВАНОТЕХНИКЕ

Технологические операции по нанесению покрытий можно условно разделить на следующие группы /2/: 1) травление, 2) обезжиривание, 3) активирование, 4) нанесение специального электропроводящего слоя (особенно при гальваническом покрытии легких металлов, пластмасс), 5) нанесение металлического покрытия, 6) специальная обработка покрытий или основного металла с целью улучшения их коррозионных и функциональных свойств.

Большинство операций сопровождается промывкой, во многом определяющей качество покрытия. Именно промывка является одним из двух главных источников загрязнения природной среды токсичными компонентами гальванических производств: согласно /3/, с промывными водами в стоки попадает до 30% всех используемых компонентов. Второй главный источник связан с ликвидацией или частичной регенерацией отработанных технологических растворов.

Промывка деталей – водоемкий процесс: при обработке квадратного метра поверхности по прямоточной схеме без ванны улавливания требуется до 2000 литров воды. Согласно /4/, прямоточная промывка настолько архаична, что "должна стать предметом изучения историков водоснабжения", тем не менее в СССР она доминирует над другими схемами. Большинство деталей покрывают на специальных приспособлениях – подвесках, в стационарных ваннах или автоматических линиях. Мелкие детали обрабатывают насыпью во вращающихся барабанах, колоколах или на сетках. Оборудование, используемое в процессах нанесения гальванических покрытий, описано в /5/, технология – в /6/.

В СССР уменьшение вредного воздействия гальванических производств на окружающую среду традиционно достигается реагентным (реже – ионообменным или электрокоагуляционным) обезвреживанием общих стоков (см. раздел 7 настоящего обзора). Этот путь в современной литературе считается устаревшим и бесперспективным. Проблема может быть решена лишь сочетанием мер по резкому сокращению водопотребления (и, соответственно, организацией оборотного водоснабжения) с регенерацией уносимых из ванн компонентов, а также отработанных растворов в локальных установках, доочисткой растворов, поступающих от процессов локальной регенерации на централизованной станции подготовки воды, и финишным обезвреживанием отходов.

2. ОБЩАЯ ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГАЛЬВАНОТЕХНИКИ

В настоящее время в СССР действует около 5 тысяч специализированных гальванических цехов, в которых наносится до двух миллиардов квадратных метров покрытий из металлов, сплавов и конверсионных слоев (фосфатных, оксидных и др.) /7/. По видам покрытий объем производства распределяется в процентном отношении следующим образом: цинкование - 58,8; никелирование - 10,0; меднение - 8,4; хромирование - 8,4; кадмирование - 4,6; лужение - 2,7 /8/. Важными и быстро расширяющимися сферами использования электрохимических методов в машиностроении стали электрохимическая размерная обработка металлов, особенно твердых и сверхтвердых сплавов, а также электрохимическая обработка поверхностей.

В приборостроении электрохимические процессы применяются в основном в изготовлении печатных плат, а также при нанесении функциональных покрытий (для улучшения паяемости, переходного сопротивления и т.д.).

Экологические проблемы гальванотехники осложняются тем, что эта отрасль является одним из наиболее водоемких производств. На нужды гальванических цехов приходится, например, от 20 до 50% общего водопотребления предприятиями машиностроения и приборостроения /2/. Расход воды на промывку деталей только после операций нанесения покрытий составляет по СССР $0,65 \text{ км}^3$ в год (табл. 1), расход воды на промывку после подготовительных операций - в 4 - 5 раз больше. Таким образом, в процессе производства гальванопокрытий ежегодно потребляется более $3,2 \text{ км}^3$ воды, при нанесении химических покрытий этот показатель составляет около 2 км^3 в год.

Согласно стандарту (табл. 2), вода, используемая в гальванотехнике, должна быть весьма чистой. В 1 м^3 воды 1-й категории не допустимо содержание более 100 микроорганизмов, для воды 2-й категории эта норма равна 10. Что касается допустимого числа бактерий группы кишечных палочек в 1 л воды 1-й и 2-й категории, коли - индекс равен соответственно 3 и 1. Питьевая вода, используемая в гальванотехнике /2/, не всегда удовлетворяет таким требованиям, и ее необходимо дополнительно очищать. Поэтому суммарный расход воды на гальванические производства (по СССР более 5 км^3 в год /9/) следует сопоставлять не с общим потреблением воды на промышленные нужды и теплоэнергетику (100 км^3 в год /10/), а с ее

расходом на хозяйственно-питьевые нужды (25 км³ в год), что составляет до 25% его общего объема.

Оценки количества тяжелых металлов, сбрасываемых со сточными водами, противоречивы, но в целом свидетельствуют не только о катастрофическом загрязнении природной среды, но и о расточительном отношении к ресурсам.

Таблица I

Некоторые характеристики процессов промывки при различных видах гальванопокрытий

Процесс	Цинкование	Никелирование	Меднение	Хромирование	Оловянирование	Кадмирование
Объем производства, млн м ² /год	287	92	47	33	13	30
Средняя концентрация металла в элементе, г/л	38,3	89,2	33,3	161,2	33,1	14,9
Удельное количество металла, выносимого при промывке*) г/л	11,5	26,7	9,9	42,3	9,9	4,5
Предельно допустимая концентрация металла в промывной воде, г/л	0,010	0,015	0,006	0,010	0,010	0,015
Критерий промывки	3000	6000	5500	16100	3310	1000
Количество металла, выносимого в промывной воде, т/год	3300	2400	460	500	125	135
Расход воды, м ³ /год	$3,3 \cdot 10^8$	$1,6 \cdot 10^8$	$0,8 \cdot 10^8$	$0,5 \cdot 10^8$	$0,1 \cdot 10^8$	$0,1 \cdot 10^8$
Количество металла, выносимого в водоемы, т/год	1000	700	150	150	25	120

*) При удельном выносе 0,3 л/м².

В таблице I, заимствованной из /9/, приведены данные о выносе металлов из гальванических ванн при некоторых наиболее распространенных процессах. Суммарные потери цветных металлов в СССР оцениваются в 5000 т в год /11/, к 2000 г. эта цифра удвоится.

Часть ионов металлов, уносимых в промывные воды (в среднем не более 80% /9/, задерживается в очистных сооружениях, значительное количество проникает в окружающую среду. Оценки их объема содержатся в последнем столбце табл. 1 /9/.

Таблица 2

Допустимые концентрации отдельных ингредиентов в воде, используемой в гальваническом производстве

Ингредиент	Единица измерения	Допустимые концентрации ингредиентов для воды	
		1-й категории	2-й категории
Жесткость	мг-экви/л	6	0,35
Взвешенные вещества	мг/л	1,5	0
Сухой остаток	"	400	5
Сульфаты	"	40	0,5
Хлориды	"	60	0,02
Нитраты	"	40	0,2
Полифосфаты	"	3,5	1,0
Аммиак	"	5	0,02
Нефтепродукты	"	0,5	0
ХПК	"	50	20
Остаточный хлор	"	0,3	0,1
Ионы тяжелых металлов	"	1,0	0,4
pH	ед. pH	6,5 - 8,5	5,4 - 6,6
Удельная электропроводимость при t 20°C не более	см/м	5·10 ⁻³	

Если учесть действующие в СССР ПДК (табл. 3), количества сбрасываемых в водоемы токсикантов (см. табл. 1) достаточно, чтобы отравить более 500 км³ воды, что можно сопоставить с общим годовым стоком всех рек Советского Союза (около 5000 км³ в год). Кроме того, эти производства поставляют большое количество токсич-

ных твердых отходов частичного обезвреживания сточных вод (только по Московскому региону около 750000 тонн вредных веществ в год), переработка и захоронение которых представляют самостоятельную проблему. Учитывая, что по большинству тяжелых металлов ПДК составляет 0,01 мг/л и менее, становится ясна экологическая угроза, исходящая от этой отрасли производства.

Таблица 3

Предельно допустимые концентрации соединений металлов в различных средах /1, 13, 14, 35, 36/

Токсикант	Класс опасности (числитель - вода, знаменатель - воздух)	Предельно допустимые концентрации					
		в водоемах		в воздухе		в почве ^{*)} мг/кг	в сточных водах, мг/л
		Санитарно-гигиенических, мг/л	Рыбохозяйственного назначения, мг/л	Среднесуточные значения, мг/м ³	в рабочей зоне, мг/м ³		
Медь	2/3	1,000	0,001	0,001	0,50	40	0,01
Цинк	3/2	1,000	0,010	0,050	0,5-5,0	150	0,10
Никель	2/1	0,100	0,010	0,0002	0,005	45	0,02
Хром (6)	3/1	0,050	0,001	0,0015	0,01	0,005	отс.
Хром (3)	3	0,500	-	-	0,01	50	отс.
Свинец	2	0,030	0,100	0,003	0,01	20	0,01
Кадмий	2/1	0,001	0,005	0,001	0,10	-	0,02
Алюминий	2/3	0,500	0,036	-	-	-	отс.
Ртуть	1/1	0,0005	0,001	0,0003	0,01	2,1	отс.
Железо	3	0,300	0,050	0,004	-	-	2,30
Кобальт	2	0,100	0,005	0,001	0,005	-	0,024
Марганец	3	0,100	0,010	0,001	0,30	1500	-
Цианид	1/1	0,100	0,050	0,010	0,30	-	0,02
Фторид	2	1,500	0,050	0,010	0,20	-	0,02

^{*)} ПДК в почве приведены по /1, с. 23 - 26/. В ряде случаев они сильно отличаются от значений, указанных в /13, 14/, но представляются более реалистичными. Так, согласно /13, 14/, ПДК в почве составляют (в мг/кг) для меди - 3, цинка - 23, никеля - 3, тогда как по тем же источникам содержание меди до 15 мг/кг считается недостаточным, а средние содержания цинка и никеля в почвах мира составляет, соответственно, 50 и 40 мг/кг.

Ситуация, сложившаяся в гальванотехнике, не допустима не только в связи с тяжелыми экологическими последствиями, но и ввиду того, что лишь менее 50% металла расходуется на покрытие, тогда как большая часть его уходит в сточные воды и отходы.*)

*) Так, согласно /12/, в Москве повсеместно используется в гальванотехнике в среднем 30 - 40% цветных металлов, 5 - 20% кислот и щелочей и 2 - 3% воды.

3. ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ, СТЕПЕНЬ ИХ ОПАСНОСТИ

При работе гальванических цехов образуются сточные воды, содержащие, в зависимости от качества очистки, в той или иной концентрации ионные примеси катионов (меди, никеля, цинка, кадмия, хрома, свинца, ртути, железа, алюминия, олова, висмута, кобальта, марганца и др.) и их гидроксиды (в виде суспензии и коллоидных частиц); анионов (хлоридов, сульфатов, фторидов, цианидов, нитратов, нитритов, фосфатов и др.); поверхностно-активные и другие токсические вещества. Все эти соединения содержатся в отходах обезвреживания сточных вод - шламах, которые обычно захороняются (в лучшем случае - на специальных полигонах) и являются источником эмиссии указанных токсикантов в почвенные воды. Большинство токсикантов не подвергается в природе каким-либо изменениям, устраняющим их вредное действие.

В настоящем разделе мы рассмотрим свойства только наиболее распространенных токсикантов, поступающих в окружающую среду из гальванических цехов. К ним следует отнести соединения ряда тяжелых и других металлов: меди, хрома, кадмия, никеля, цинка, ртути, алюминия, свинца, - а также цианида. Сведения о свойствах других используемых в гальванотехнике соединений можно получить в /13, 14/.

Соединения металлов, выносимые сточными водами гальванического производства, весьма вредно влияют на экосистему "водоем - почва - растение - животный мир - человек". Переходя в раствор или образуя коллоидные системы, металлы участвуют во всех стадиях гидрологического цикла, включаясь также в пищевую цепь от планктона до зообентоса и свободно плавающих организмов. Во всех случаях распределение металлов в водоемах и почвах зависит от pH, температуры, концентрации солей, от химической формы, биологической активности и других факторов.

Наибольшую опасность представляют ионные и в том числе комплексные формы тяжелых металлов /15/. Комплексообразование может как снижать, так и повышать токсичность "свободных" ионов. Например, при соединении ионов меди с гумусовыми веществами происходит резкое - в 500 раз - повышение ее токсичности /16/. Концентрация

ионов тяжелых металлов в тонкой поверхностной пленке воды (от 50 до 500 мкм) увеличивается в десятки раз /17/. Донные осадки, коллоидные и другие дисперсные формы, в которых также накапливаются тяжелые металлы, в обычных условиях менее опасны, но могут быть источниками резкого повышения концентрации растворимых ионных форм при понижении pH (например, вследствие выпадения кислотных дождей). Способность к аккумуляции в донных отложениях и гидробионтах возрастает в ряду $Pb > Hg > Cu > Cd > Zn > Cr > Ni$ /18/.

Степень токсичности ионов тяжелых металлов, представляемую ими экологическую опасность можно установить с помощью табл. 3. К особо ядовитым металлам, по данным ВОЗ, относятся кадмий, хром, свинец, ртуть, селен, ванадий.*) Некоторые металлы характеризуются канцерогенностью (кадмий, хром, никель) и способностью вызывать уродства у людей /26/. Ртуть, таллий, хром, никель оказывают вредное влияние на организм людей даже в концентрациях, значительно меньших 1 мг/л. Цинк и железо мало токсичны для человека и теплокровных животных, но в относительно небольших концентрациях оказывают губительное действие на рыб и их кормовые ресурсы, тормозят процесс самоочищения водоемов /19/. При концентрациях тяжелых металлов в диапазоне 0,1 - 10,0 мг/л нарушается работа сооружений биологической очистки, задерживается образование активного ила /2/. Особенно вредно влияют на микрофлору очистных сооружений хром, никель, свинец, медь, цинк и кадмий. Тяжелые металлы сорбируются на бактериях, причем значительная часть ионов проникает внутрь клеток и убивает их /20/. Для водных организмов наиболее токсична медь**)

*) Ряды токсичности тяжелых металлов в разных источниках несколько отличаются. Так, согласно /3/, к чрезвычайно опасным относятся - Hg, Tl, Ni, Ag, Cd, Cr, Pb, к высокоопасным - Mn, Se, Cu, Zn, As, Ba, Bi, Au.

**) В воде содержание ионов меди на уровне до 1 мкг/л, по-видимому, необходимо для нормального течения процесса самоочищения водоемов, поскольку медь играет роль катализатора окисления органических веществ с участием перекиси водорода /21/.

/13, никель /14, 19/ кадмий /19, 24/, ртуть /13, 19/, алюминий^{*)} /19/, соединения шестизарядного хрома, цинка, а также нитраты и нитриты.

Отдельно следует сказать о степени опасности соединений синильной кислоты. Эта кислота, а также цианистый калий, натрий и некоторые комплексные соли, являются весьма токсичными. Они блокируют дыхательные ферменты и расстраивают тканевое дыхание. Цианиды ингибируют окислительное фосфорилирование и энергетические процессы в нервных клетках, а также угнетают ферменты, катализирующие биотрансформацию ряда аминокислот: гистидина, триптофана, тирозина /13/.

Для жизни опасна концентрация синильной кислоты в воздухе 100 мг/м³ и более, смертельная доза при приеме внутрь цианидов калия и натрия - 0,1 г и более /13/.

Следует отметить, что в естественных условиях ионы цианида, в отличие от рассмотренных выше токсикантов, довольно быстро разрушаются под действием кислорода и солнечной радиации. Поэтому экологическая опасность этого токсиканта сильно преувеличивается, и замена цианистых электролитов на другие оправдана лишь в том случае, если последние обладают технологическими преимуществами и не содержат каких-либо новых потенциальных токсикантов (например, новых органических и поверхностно-активных добавок) /27/.

В природе ионы одного металла редко встречаются изолированно, поэтому изучение токсичности только одного металла может привести к неправильным выводам. При сливе различных металлосодержащих отходов важно знать, каково их взаимодействие. Например, смесь цинка и меди в пять раз более токсична, чем можно было бы ожидать, суммируя их действие /17/. Цинк и кадмий действуют обычно аддитивно, тогда как цинк и никель - синергически. Как правило, при весьма малом содержании металлов наблюдается аддитивный эффект /19, 28/, тогда как при повышенном - синергический. Последний является преобладающим в трехкомпонентных системах /17/.

^{*)} Согласно /26/, его нормальное содержание в питьевой воде должно регулироваться на уровне от 0,1 до 1,0 мг/л в зависимости от ее жесткости

Некоторые рыбы уходят из районов с повышенной концентрацией металлов еще до их накопления в опасной концентрации, другие остаются и осваивают относительно высокие концентрации токсикантов, становясь опасными для человека. Ртуть, кадмий, цинк, никель, хром и олово аккумулируются в водных организмах в весьма высоких значениях /13, 14, 19/. Так, в водных беспозвоночных цинк и медь концентрируются в 10^4 раз по сравнению с водой. При поливе цветные металлы выносятся из водоемов на поля и концентрируются в гумусосодержащем слое почвы, что приводит к снижению его азотофиксирующей способности и урожайности, накоплению металлов выше допустимой нормы в кормах и продуктах питания. Содержание металлов в растениях оказывается в сотни, иногда в тысячи раз выше, чем в почвенных растворах /29, 30/.

Таблица 4

Накопление тяжелых металлов
в растениях и животных /9/

Металл	Логарифмы коэффициента накопления металлов	
	в растениях	в организмах
Хром	4,5	5
Кадмий	2	5
Цинк	3	4
Никель	2	3
Медь	2	3

4. ПУТИ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ ГАЛЬВАНИЧЕСКИМИ ПРОИЗВОДСТВАМИ

Как видно из схемы взаимодействия гальванического производства с окружающей средой (рис. 1), ионы тяжелых металлов и других токсикантов попадают в окружающую среду в результате промывки деталей (а также оборудования) и переработки "отработанных" растворов. В СССР эти технологические операции построены на том, что вышедшие из строя электролиты обычно смешивают с промывными водами и сток подвергают реагентной, реже ионообменной или электрокоагуляционной, очистке (см. раздел 6). В итоге в потоках, выходящих из очистных сооружений, содержится два вида отходов - так называемые нормативно-очищенные сточные воды и твердые отходы (шламы).

В литературе в последнее время сформировалось мнение, что ориентация в экологических мероприятиях главным образом на очистку стока бесперспективна и приводит к ряду негативных последствий. К ним следует отнести рост водоотведения, по крайней мере пропорциональный росту объема производства; такой же рост количества токсичных шламов - продуктов работы очистных сооружений; нерациональное использование сотен тысяч тонн различных химикатов; наконец, пропорциональное росту водоотведения загрязнение окружающей среды токсикантами, содержащимися в нормативно-очищенных водах.

Известно, что резервы самоочищения большинства водных объектов уже практически исчерпаны /16/, а вода многих рек, в частности Оби, загрязнена далеко сверх нормы, в том числе и тяжелыми металлами. Поэтому главная задача сейчас - вообще не допустить попадания в водоемы новых порций токсикантов. Этого можно добиться либо резким повышением уровня очистки, либо резким снижением водоотведения. Сегодня средняя по СССР эффективность применяемых схем обезвреживания составляет от 80 /9, 21/ до 95% /21, 31/. Иначе говоря, несмотря на очистку общее количество токсикантов, попадающих в водоемы, пропорционально объему стока. Повышение эффективности очистных сооружений свыше 95% практически недостижимо. Действительно, согласно /32/, улучшение очистки на каждый процент сверх указанной цифры требует десятикратного увеличения затрат. Поэтому "пришла пора психологической перестройки: надо понять, что очистные сооружения, за редким исключением, всей проблемой загрязнения решить не могут. Если исходить из концепции

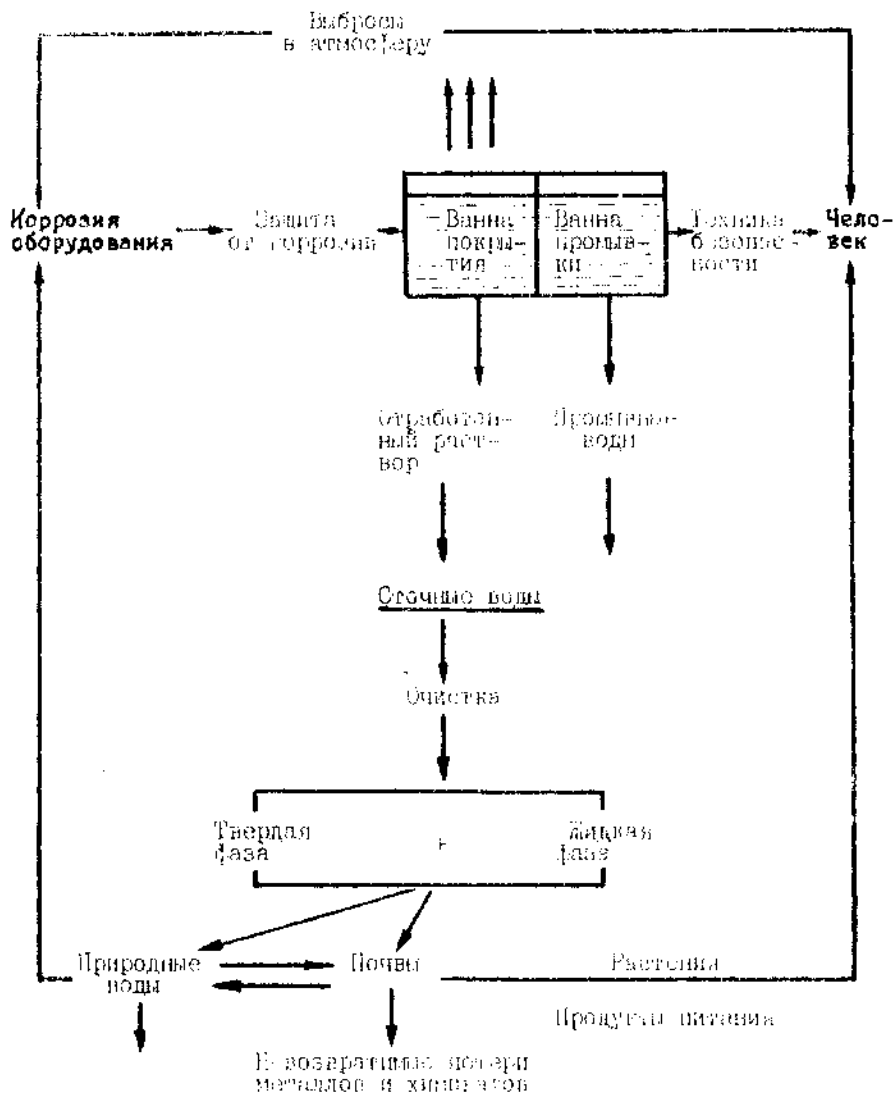


Рис. 1. Схема взаимодействия гальванических производств с окружающей средой [27]

примата очистных сооружений, то любое государство может быть разорено...., но при этом часть загрязнителей, и притом опасных, останется в сточных водах" /32/. К аналогичному выводу пришел и автор работы /33/.

Намного перспективнее и выгоднее решать эту проблему резким сокращением удельных сбросов воды и токсикантов /34/. Уменьшение удельного водоотведения минимум в 10 раз вполне реально при использовании современных схем промывки и организации водооборота. Снижения удельных сбросов токсикантов можно добиться локальной переработкой промывных растворов с возвратом ценных компонентов в производство (и оборотом воды), а также регенерацией "отработанных" растворов (или, по крайней мере, предельным извлечением из них металлов или их соединений перед сбросом на централизованные очистные сооружения). При такой организации экологических мероприятий на централизованные очистные сооружения возлагается функция доочистки отходов локальных регенерационных установок, а в перспективе и функция выполнения финишных операций, связанных с полным оборотом воды. Поэтому при рассмотрении перспективных способов защиты окружающей среды от загрязнения гальваническими производствами мы в первую очередь обратим внимание на методы снижения водоотведения, методы локальной регенерации промывных и концентрированных растворов. Также будут рассмотрены наиболее эффективные методы обработки смешанных стоков.

4.1. Пути снижения водопотребления при промывке деталей

Промывка деталей - важная технологическая операция. Ее цель - удалить с поверхности деталей следы технологических растворов для обеспечения коррозионной стойкости и других функциональных свойств деталей при их эксплуатации и хранении (окончательная и финишная промывка); предотвращения загрязнения ванн примесями, захваченными деталями на предшествующих операциях (промежуточная промывка). При расчете расхода количества воды, необходимого для промывки деталей до требуемого качества, предполагается, что если длительность и другие технологические параметры этой операции (интенсивность перемешивания, температура - при погружном способе промывки; структура струй и их интенсивность - при струйном) выбраны правильно, то на заключительном этапе промывки концентрации загрязняющих веществ в шенке, прилегающей к детали, и в объеме промывно-

го раствора становятся одинаковыми. Поэтому о качестве промывки можно судить по концентрации лимитирующего компонента (вещества, от которого детали надо отмывать тщательнее всего) в объеме промывного раствора.

Природа веществ, являющихся лимитирующими для конкретных процессов, и максимально допустимые их концентрации $C_{\text{пред.}}$ в промывной воде на конечной стадии промывки приведены в табл. 5.

Таблица 5

Допустимые концентрации примесей в промывной ванне*)

Компонент или ион электролита	Операция или характеристика электролита (раствора), перед которым проводится промывка	Предельно допустимая концентрация основного компонента в воде после операции промывки ($C_{\text{пред.}}$), г/дм ³
Общая щелочность в пересчете на едкий натр	щелочной	0,8
	кислый или цианистый; сушка	0,1
Красители	перед анодным окислением алюминия и его сплавов	0,05
	межоперационная промывка, сушка	0,005
Кислота в пересчете на серную	кислый	0,1
	щелочной	0,05
	цианистый	0,01
Cr, Sn, Sb, Zn, Cr, Pb	наполнение и пропитка покрытий, сушка	0,01
	межоперационная промывка, сушка	0,01
CuS, Cd	межоперационная промывка, сушка	0,015
Cu, Cu	никелирование,	0,002
	сушка	0,01
Ni	меднение	0,02
	хромирование, сушка	0,01
Fe	сушка	0,3
Соли драгоценных металлов в пересчете на металл	сушка	0,001

*) См. также /8, с. 63; 2, с. 660/.

Отношение концентрации этого компонента в основной ванне C_0 к величине $C_{\text{пред.}}$ называется критерием промывки и обозначается K . Расход воды на промывку зависит от количества лимитирующего компонента, выносимого деталями из ванн, предельно допустимой концентрации этого компонента в промывной воде и системы промывки.

Количество выносимых солей - и в том числе лимитирующего компонента - может быть рассчитано из данных о концентрации и удельном выносе электролита с деталями - g (dm^3/m^2).

Виды выноса электролита с покрываемыми деталями и технологической оснасткой (подвесками, барабанами и т.п.) рассмотрены в /3/ (рис. 2). Они включают смачивающую пленку (1), висящие капли (2), сидящие капли (3), зачерпнутый электролит (4 - 6), висящую пленку (7). Статистическими исследованиями было установлено, что в зависимости от конфигурации деталей, обуславливающей интенсивность стекания электролита (условно подразделенную на хорошую, удовлетворительную и плохую), а также от типа оснастки (подвески, колокола, корзины) и времени стекания τ удельный вынос составляет от 0,1 до 0,7 л/м² обрабатываемой поверхности / VI / (табл. 6). В качестве усредненной величины используют 0,3 л/м² /9/.

Таблица 6

Удельный вынос электролита из ванны
($g, dm^3/m^2$)

Интенсивность стекания электролита с поверхности деталей	Детали на подвесках, $\tau_{\text{ст}} = 6c$	Детали в колоколах, корзинах, сетках, $\tau_{\text{ст}} = 15c$	После обработки деталей в агрессивных растворах насыпью
Хорошая	0,1	0,2	-
Удовлетворительная	0,2	0,4	-
Плохая	0,4	0,5	0,7

В /9/ рассчитан удельный вынос тяжелых металлов в промывные воды и степень полезного использования их солей. С учетом усредненной концентрации ионов металлов в традиционно применяемых в гальванотехнике электролитах хромирования, никелирования и меднения в этой работе показывается, что с 1 кв. м деталей в промывные

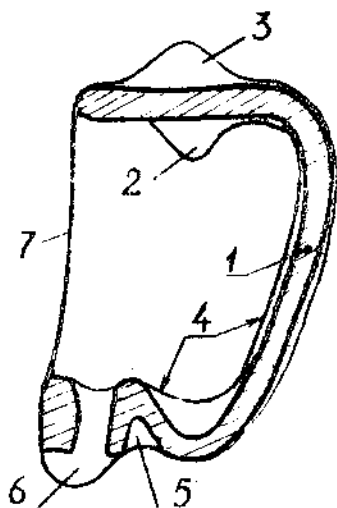


Рис. 2. Схема выноса электролита деталями /3/.
Пояснение в тексте (с. 19).

воды переносится при хромировании 48 г хрома, при никелировании 27 г никеля, при меднении 10 г меди (помимо других компонентов). При толщине покрытия 1 мкм количество металла, выносимого изделием, превышает полезный расход на покрытие при хромировании в 6 раз, при никелировании в 3 раза. В среднем, согласно /3/, в промывные воды уносится треть всех используемых в гальванотехнике солей.

Очевидно, что сокращения эмиссии тяжелых металлов и повышения степени их использования в технологическом процессе можно добиться прежде всего уменьшением удельного количества электролита, выносимого с деталями. Это достигается, во-первых, простыми и эффективными мерами /3, 8/: удлинением до технологически возможных пределов периода выдержки деталей над ванной для более полного стекания электролита, обдувом и стряхиванием электролита с де-

талей, обработкой их в насыщенном водяном паре, вакуумным отсосом из барабанов /38/ и т.п. Второй способ предусматривает использование низко-концентрированных электролитов для нанесения покрытий /3, 7, 8/. Для поддержания необходимой скорости осаждения металлов из таких растворов прибегают к энергичному перемешиванию, повышению температуры и другим методам интенсификации процессов. К осаждению, оба способа еще слабо применяются. Обычно это связывают либо с повышением трудоемкости процесса, либо с необходимостью конструктивных доработок оборудования и тщательного контроля состава раствора и режима электролиза.

Второй аспект в уменьшении удельного выноса солей из электролита и повышении коэффициента полезного их использования связан с улавливанием тяжелых металлов и других компонентов из промывных ванн. Очевидно, что проблема решается тем легче, чем более концентрированными будут соответствующие растворы. Поэтому данный путь неразрывно связан с оптимизацией систем промывки.

Выше уже упоминалось, что в СССР широко используется архаичная проточная одностадийная промывка. Из удельного выноса электролита g и материального баланса легко рассчитать количество воды Q , необходимое для промывки 1 кв. м деталей /31/: $Q = g \cdot C_0 / C_{II}$. Примем $g = 0,3 \text{ л/м}^2$ и $C_0 / C_{II} > 10000$ (например, для хромирования, когда $C_0 > 100 \text{ г/л}$, а $C_{II} < 0,01$, табл. 5). Тогда удельный расход воды на промывку превысит 3000 л/м^2 покрываемых изделий. В среднем по СССР расход воды составляет до 2000 л/м^2 /31/, а на мелких предприятиях Украины - до $6,9 \text{ м}^3/\text{м}^2$ /39/. Очевидно, что из столь разбавленных (менее $0,01 \text{ г/л}$) растворов при таких больших расходах осуществить рекуперацию ценных компонентов очень трудно. Необходимо резкое сокращение расхода воды с одновременным концентрированием отмываемых ионов металлов, но без снижения качества промывки.

Известны весьма эффективные методы решения этой задачи. Простейшим является установка ванн улавливания, позволяющая уменьшить удельный сброс токсикантов и сократить расход воды в 3 - 4 раза /2, 3, 8, 9, 31, 40, и др./. Концентрирующийся в уловителе раствор можно использовать для возмещения потерь воды в основной ванне при испарении и сэкономить таким образом ценные реактивы. Наиболее целесообразные пути эксплуатации таких ванн описаны в /8/.

Ванны-уловители под названием "экономбаков" повсеместно использовались в нашей стране 40 - 50 лет назад /27, 37/, но посте-

ленно под предлогом нехватки площадей были вытеснены из гальванических цехов (за исключением операций, связанных с покрытиями благородными металлами и некоторыми другими процессами).

Более эффективна организация каскадной системы с применением различных методов промывки (погружного, струйного или комбинированного) и переработкой получаемого при этом концентрата. Расчетная формула для удельного расхода воды q для N -каскадной промывки выглядит следующим образом: $q = \sqrt[N]{C_0/C_n}$. Следовательно, для трехкаскадной системы ($N = 3$) и прежних значений $\epsilon = 0,3 \text{ л/м}^2$ и $K = 10000$ удельный расход воды составляет около 10 л/м^2 , т.е. в 300 раз меньше, чем при использовании одноступенчатой промывки. Соответственно, концентрация отмываемого электролита в воде, вытекающей из головной ванны каскада, будет в 300 раз больше, или для рассматриваемого случая примерно 5 г/л. Дополнительные возможности экономии воды на промывке открывает ее повторное использование /38/: например, вода при промывке деталей после покрытия может применяться для промывки деталей после декапирования перед электроосаждением металла и т.п.

По /41/, для минимизации расходов на охрану окружающей среды прежде всего следует уделить внимание организации противоточной промывки, установке накопителей, строгой дозировке воды в соответствии с требуемой степенью отмывки деталей и реальным содержанием солей в промывных растворах. Эти мероприятия тем более эффективны, что они не требуют сложного оборудования, существенного повышения квалификации персонала и больших капитальных вложений.

При реализации каскадной схемы вода после промывки представляет собой разбавленный в 30 – 100 раз электролит основной ванны. Подлежащая смене вода в ваннах улавливания обычно бывает еще более концентрированной. Тогда её целесообразно перерабатывать с получением ценных компонентов, а на очистные сооружения сбрасывать лишь отходы операций регенерации.

4.2. Методы утилизации ценных компонентов, содержащихся в промывных водах

Выше был приведен обзор способов, позволяющих уменьшить расход воды на промывку и, соответственно, получить более концентрированные по отмываемым компонентам промывные воды. Здесь мы рас-

смотрим методы, используемые при переработке таких вод с целью рекуперации содержащихся в них ценных компонентов, включая воду.

Эти методы условно можно разделить на две группы. К первой относятся те, которые позволяют непосредственно сконцентрировать по возможности все содержащиеся в промывных водах полезные компоненты и одновременно получить пригодную для использования воду. К ним относятся упаривание раствора (с одновременным получением конденсата), электродиализ, обратный осмос и, с некоторыми оговорками, ионный обмен. Очевидно, что для реализации возможности возврата получаемых при этом концентратов в рабочую ванну указанные методы можно применять только в режиме локальной регенерации конкретных промывных растворов. Но и в этом случае получающийся концентрат, как правило, нуждается в дополнительной очистке и корректировке по некоторым компонентам, а также в других подготовительных операциях, что в совокупности не всегда делает экономичным его прямое использование для возврата в рабочую ванну.

Методы другой группы связаны с процессами, позволяющими извлечь из промывных растворов наиболее ценные компоненты, в первую очередь ионы тяжелых металлов, а также обезвредить другие приоритетные токсиканты и тем самым резко снизить требования к дальнейшему обезвреживанию этих растворов. К таким методам относится электрохимическое извлечение металлов (возможно в сочетании с анодным окислением цианидов, органических веществ и других подобных токсикантов), электрохимическое регулирование pH с выделением гидроксидов, реагентные, ионообменные, экстракционные методы и др.

Поскольку получающиеся при этом в концентратах соединения металлов не применяются непосредственно в технологическом процессе (исключение составляет электролиз, с помощью которого, в принципе, можно получить металл, пригодный для использования в качестве анода в основном процессе), а перерабатываются на соответствующих предприятиях или на месте, при использовании этой группы методов возможно объединение однотипных потоков сточных вод либо таких потоков, которые содержат разные компоненты в комбинациях, не препятствующих дальнейшей переработке концентратов.

В зарубежной литературе последних лет признается, что смешение разнотипных сточных вод без учета особенностей последующей переработки концентратов практически исключает возможность рационального извлечения ценных компонентов и достаточно экономичного

и полного обезвреживания стока. Тем не менее такой прием все еще широко используется в отечественной практике. Методы обезвреживания обших стоков описаны в разделе 6.

4.2.1. Метод регулируемого испарения воды и восполнения ее потерь в основной ванне за счет промывных вод

Одним из наиболее перспективных методов утилизации концентрированных промывных растворов является использование их для восполнения потерь воды из основной ванны при испарении /8, 42, 43/. Это достигается при каскадной промывке. Выше был приведен расчет, свидетельствующий, что трех-четырёхступенчатая противоточная промывка позволяет осуществить эту операцию с заданным критерием $K > 10000$ при расходе воды около 10 л/м^2 . В табл. 7, заимствованной из /8/, приведены усредненные данные о потере воды при испарении с 1 кв.м зеркала электролита для различных процессов. Если взять для примера электролиты хромирования или никелирования и положить, что ванна с поверхностного зеркала электролита 1-кв.м имеет производительность около 5 кв.м поверхности обрабатываемых деталей в сутки, то при упомянутой величине расхода промывной воды 10 л/м^2 все промывные воды могут быть использованы для восполнения потерь на испарение в основной ванне, и процесс будет безотходным в отношении воды и химикатов. Очевидно, что для устойчивой работы такой системы требуются средства регулирования баланса потерь воды при испарении и объема промывных вод.

Таблица 7

Удельные потери воды из электролитов при их эксплуатации

Процесс	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Тип перемешивания	Удельные потери, л/м^2 в сутки
Меднение кислое	25 - 28	Сжатый воздух $0,2 \text{ л/м}^2$ С	10 - 15
Меднение цианистое	50 - 60	(без перемешивания)	20 - 24
Никелирование	60 - 65	Сжатый воздух	40 - 45
Хромирование	50 - 55	Механическое	35 - 50
Цинкование щелочное	20 - 30	(без перемешивания)	7 - 8

Для регулирования данного процесса фирмами США рекламируются специальные испарители /44/. В этом случае для промывки требуется деионизованная вода или конденсат, получающийся в испарителе, а концентрат перед подачей в ванну необходимо подвергнуть очистке. Метод позволяет полностью исключить сброс промывных вод и тяжелых металлов. Он успешно эксплуатируется за рубежом в процессах, требующих подогрева электролитов: при никелировании, хромировании, меднении и др. /45/. Подобный опыт есть и в СССР /8, 46, 47/. Для электролитов, не выдерживающих длительного нагрева (например, цианистых), используется вакуумное испарение /8/.

Схема отечественной установки (рис. 31 приведена в /8/. В ней используется принцип испарительного концентрирования промывного раствора, вытекающего из последней ванны каскадной промывки (14) перед подачей его в основную ванну хромирования (I) для восполнения в ней потерь воды в процессе эксплуатации (испарение, унос брызг в вентиляцию и т.д.). При четырехкаскадной противоточной промывке расход воды составляет около $10 \text{ дм}^3/\text{м}^2$ (из них $0,1 - 0,15 \text{ дм}^3$ свежей), что обуславливает небольшие габариты испарителя (площадь, занимаемая установкой, - $0,5 \text{ м}^2$). Установка работает следующим образом. После прохождения каскада вода через обратный клапан (12) стекает в корпус пневматического насоса (II). По достижении определенного уровня раствор замыкает электрические контакты блока управления (13), который включает сжатый воздух через пневмоэлектроклапан (15). Давление в корпусе насоса возрастает, обратный клапан закрывается, раствор подается в приемную камеру испарителя (10) и далее в корпус испарителя (7). Здесь находится подвесной трубчатый нагреватель (9) с системами подвода пара и отвода конденсата. Раствор кипит, вторичный пар проходит через сепаратор (8), обеспечивающий отделение брызг и аэрозоля, и попадает в зону конденсатора (6). Конденсат вторичного пара стекает в приемник и самотеком возвращается в последнюю ванну каскада. Скопиритованный раствор перетекает в емкость (5), откуда направляется на распределительное устройство (4), оснащенное переворачивающейся пластиной. Если уровень в рабочей ванне (I) недостаточен, электроды датчика (2) разомкнуты, и пластина отклоняет поток концентрата в сторону патрубка, ведущего в рабочую ванну. Когда достигается необходимый уровень, пластина направляет поток раствора через насос обратно в испаритель. Блок управления (3) позволяет датчику не реагировать

на слой пены, покрывающей зеркало электролита при хромировании.

Подобная установка успешно эксплуатируется на Запорожском автотомоде в течение 5 лет.

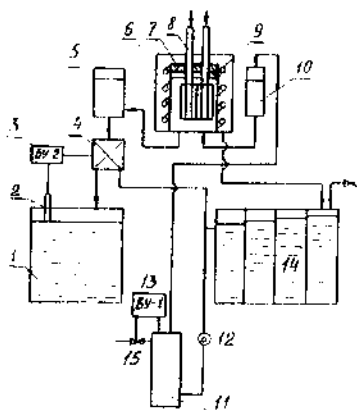


Рис. 3. Схема установки для утилизации промывного раствора методом упаривания /8/. Пояснения в тексте.

4.2.2. Электродиализ

Метод основан на принципе электромиграционного переноса ионов через ионообменные мембраны, собранные в пакет таким образом, что образуют камеры концентрирования и обессоливания (рис. 4). Обессоливаемый раствор подают в соответствующие камеры, при этом под воздействием электрического поля катионы перемещаются через катионообменную мембрану в камеру концентрирования, расположенную в направлении катода, а анионы - через анионообменную мембрану - в другую камеру концентрирования, расположенную уже в сторону анода. Теоретические и прикладные аспекты метода изложены в /48/, характеристики ионообменных мембран описаны в /49/. Электродиализ широко используется при обессоливании соленоватых и жестких вод с целью получения пресной воды.

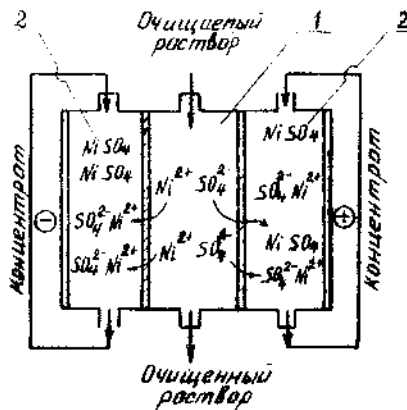


Рис. 4. Принципиальная схема очистки промывных вод методом электродиализа: 1 - камера обессоливания, 2 - камера концентрирования.

Катионы (Ni^{2+}) под действием электрического поля мигрируют через катионитовую мембрану в камеру концентрирования, расположенную в сторону катода (-), анионы (SO_4^{2-}) - через анионитовую мембрану в камеру концентрирования, расположенную в сторону анода (+). На рисунке схематически представлен один из повторяющихся фрагментов электродиализатора: левее и правее показанных на рисунке камер концентрирования располагаются камеры обессоливания, затем снова камеры концентрирования и т.д., а пакет завершается слева катодной, а справа анодной камерами.

Хотя преимущества его применения для переработки промывных вод гальванических производств хорошо известны, промышленное использование пока ограничено. Это, по-видимому, связано с тем, что традиционные аппараты с межмембранными расстояниями 2 мм и выше могут применяться для обессоливания растворов лишь до солесодержания 0,5 - 1 г/л, что недостаточно для получения воды, пригодной для финишной промывки деталей. При более низких концентрациях омические потери возрастают настолько, что делают процесс неэкономичным.

Этот недостаток удалось обойти в результате разработки аппаратов с малым (0,3 - 0,5 мм) межмембранным расстоянием, которые могут эффективно извлекать компоненты электролита до содержания 0,01 г/л (удельное сопротивление порядка 100 ком/см). В /50/ показано, что такие аппараты с успехом могут быть использованы для организации оборотного водоснабжения при промывке деталей после никелирования и хромирования. Аналогичный вывод был сделан позже в /51/. Перспективны для этих целей и аппараты, содержащие в межмембранном пространстве токопроводящие элементы-зерна ионитов или ионообменные волокна. Следует отметить, что аппараты традиционной конструкции могут быть использованы для поддержания в ваннах улавливания среднего соледержания на уровне 1 - 2 г/л, что обеспечит снижение сброса тяжелых металлов и других солей на очистные сооружения в 5 - 10 раз и сократит водопотребление на финишной промывке.

Исследования показали перспективность применения электродиализа не только для указанных выше процессов, но и для очистки промывных вод после кадмирования, цинкования, анодирования, лужения. Однако при расширении сфер приложения мембранного метода следует учитывать возможность "отравления" мембран в присутствии некоторых многозарядных катионов, их гидроксидов и других веществ, что требует постановки соответствующих исследований в каждом конкретном случае, а также разработки новых типов мембран. В последнее время использование электродиализа в гальванотехнике за рубежом расширяется.

Широкому применению этого метода для очистки промывных вод гальванических производств у нас в стране препятствует дефицит серийно выпускаемых высокопроизводительных аппаратов, аппаратов для предочистки - микрофильтров и разнообразных химически стойких мембран.

Себестоимость электродиализной обработки сточных вод колеблется в пределах 12 - 160 коп/м³ в зависимости от концентрации загрязнений в обрабатываемых растворах /31/.

4.2.3. Обратный осмос

Очистка растворов этим методом достигается путем фильтрации через мембраны, поры которых (диаметром около 10 ангстрем) пропускают молекулы воды, но непроницаемы для гидратированных ионов или

молекул недиссоциированных соединений. Растворы прокачиваются через мембрану под давлением порядка 30 - 60 кг/см². Принцип метода поясняется на рис. 5.

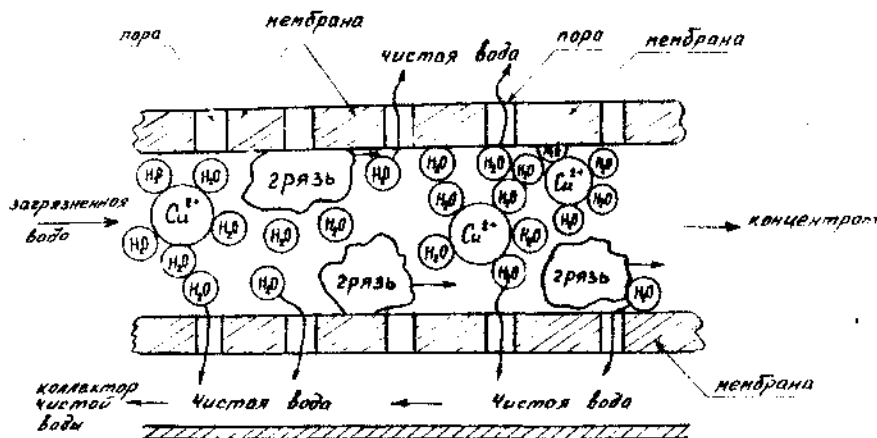


Рис. 5. Принцип действия обратнoсмотических установок

Загрязненная вода подается под давлением в пространство между субмикropористыми мембранами, пропускающими молекулы воды, но не пропускающими гидратированные ионы, крупные молекулы и "грязь". Поток очищаемой воды направляется вдоль мембран, что способствует удалению "грязи" с их поверхности и удлинению срока службы мембран до их закупоривания. Чистая вода попадает в соответствующие коллекторы и удалится из аппарата.

Задерживающая способность мембран возрастает с увеличением зарядности ионов с 90 - 95% для однозарядных до 96 - 98% для трехзарядных, а также с ростом молекулярной массы и размера органических веществ. Наибольшее распространение получили аппаратные модули с полыми волокнистыми мембранами из полиамида (внешний диаметр волокна - 80 мкм, внутренний - 20 мкм), которые отличаются высокой механической прочностью и стойкостью к действию биологических и химических агентов /52, 53/.

В установках обратного осмоса используются полупроницаемые мембраны трех типов, отличающиеся химической стойкостью. Область их применения ограничивается чаще всего значением pH обрабатываемого раствора. В табл. 8 представлены данные по использованию в установках обратного осмоса различного типа мембран при создании замкнутых систем водопользования в гальванотехнике /54/.

Таблица 8

Характеристики обратноосмотических установок при создании замкнутых схем водопользования в гальванотехнике

Тип мембран	Объект использования	Ограничения по применению	Поведение мембран: хор. (+), удовл. (+ -), неудовл. (-)
Полиэтилен-амидные	цианистое меднение	-	+
	цианистое цинкование	выпаривание для создания замкнутой системы	+
	кислое хромирование	pH должен быть 1,0	+ -
	кислое меднение	pH должен быть 1,0	+ -
Полиамидные	цианистое меднение	$pH < 11,0$	+ -
	цианистое цинкование	$pH < 11,0$; выпаривание для создания замкнутой системы	+ -
	сернокислое никелирование	$pH > 2,5$; борная кислота селективно проходит через мембрану	+
Ацетатцеллюлозные	кислое меднение	$pH > 2,5$	-
	кислое хромирование	$pH > 2,5$	-
	сернокислое никелирование	борная кислота селективно проходит через мембрану	+

В цехах нанесения покрытий установки обратного осмоса применяют для подготовки производственной воды, извлечения металлов, вносимых в промывные ванны, повторного использования ценных компонентов обезжиривающих и других растворов, а также очищенной во-

ды. Метод пригоден и для очистки сточных вод смешанного состава с целью оборотного использования воды и уменьшения объема шлама, требующего дальнейшей обработки /55/.

Хотя обратный осмос является эффективным способом очистки промывных вод гальванических производств /56/, ему присущи определенные недостатки. Одна из наиболее существенных проблем – снижение эффективности обратноосмотических установок из-за закупоривания мембран суспендированными частицами растворов. Для предотвращения этого явления обрабатываемые растворы необходимо предварительно пропускать через ультратонкие фильтры (10 – 25 мкм). Они тоже состоят из модулей с трубчатыми, плоскими или волокнистыми мембранами. Другая проблема – осаждение на мембранах растворенных веществ при их концентрировании. Избежать этого удастся введением в исходный раствор растворяющих компонентов /54/. Следует также отметить, что обратноосмотическая очистка сточных вод по эксплуатационным и капитальным затратам не может еще конкурировать с другими методами, когда речь идет об очистке сравнительно больших масс воды /56/.

Приведенные выше примеры характеризуют состояние дел по обратноосмотической очистке растворов за рубежом. В нашей стране метод обратного осмоса еще не получил широкого распространения для очистки промывных и сточных вод гальванических производств из-за дефицита высококачественных мембран и аппаратуры.

Себестоимость обратноосмотической очистки составляет 2 – 3 руб./м³ загрязненной воды /57/.

4.2.4. Ионный обмен

Очистка воды методом ионного обмена основана на выделении из стоков катионов и анионов сорбцией на ионообменных смолах. Принципы метода описаны в /58/ и поясняются на рис. 6. После насыщения катионообменных смол металлами их регенерируют минеральными кислотами (серной, соляной); регенерация насыщенных анионообменных смол производится растворами щелочи или соды. Характеристики отечественных ионитов описаны в /59/.

Во всех случаях использования ионного обмена необходимо предотвращать попадание в аппарат взвешенных частиц, поверхностно-активных и иных органических и неорганических веществ, способных

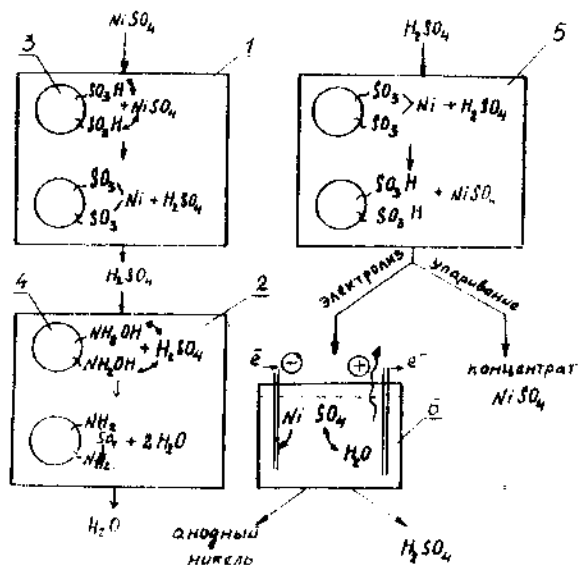


Рис. 6. Принцип действия ионообменных установок для обессоливания промывных вод и регенерации смол: 1, 5 - катионообменные фильтры; 2 - анионообменный фильтр; 3 - катионообменная и 4 - анионообменная смолы; 6 - электролизер.

Очищаемая промывная вода, содержащая, например, сульфат никеля, пропускается через катионо- и анионообменные фильтры и таким образом обессоливается (на рис. слева). Насыщенный ионами никеля катионообменник обрабатывается серной кислотой, при этом катионообменник регенерируется в H-форму и получается раствор сульфата никеля, который можно либо подвергнуть электролизу (6), либо упарить и вернуть в производство. Регенерацию анионообменника производят раствором щелочи (на рисунке не показано).

“отравить” ионообменник. Необходимо также учитывать общую минерализацию воды и правильно выбирать смолу с учетом ее селективности к тем или иным из присутствующих в очищаемой воде ионов. Такие

требования трудно реализовать при обработке смешанных стоков. Принимая во внимание эти соображения, а также сложность последующего использования смешанных элюатов, авторы /6/ делают вывод о том, что прямое ионитное обессоливание смешанных стоков неперспективно. Экономически выгодно его использовать для финишной деминерализации стока, прошедшего предварительную реагентную очистку от ионов тяжелых металлов, а также для организации локальных циклов, когда глубокая очистка не требуется и возможно эффективное использование элюата. Так в основном поступают за рубежом, где ионный обмен применяют для сточных вод строго однотипного состава. Только в этом случае появляется возможность получения продуктов, пригодных после упаривания для добавления в рабочие ванны, и воды для промывных операций. Так, в /60/ предложено использовать замкнутую систему промывки на автоматизированных линиях цинкования. Применение трехкаскадной промывки изделий после цианистого цинкования с включением в третий каскад ионообменной установки позволило вернуть 95% реактивов в основную ванну, а очищенную воду — на промывку.

Об эффективном крупномасштабном использовании в СССР ионообменного метода для организации переработки разделенных потоков промывных растворов сообщается в /61/. Метод разработан в Воронежском государственном университете и внедрен на одном из предприятий Ижевска. Сточные воды подразделены на кислотно-щелочные ($1010 \text{ м}^3/\text{час}$), никельсодержащие ($100 \text{ м}^3/\text{час}$), два вида хромосодержащих ($45 \text{ м}^3/\text{час}$), медьсодержащие ($30 \text{ м}^3/\text{час}$), цинксодержащие ($280 \text{ м}^3/\text{час}$) и обрабатываются ионообменным методом отдельно. В результате в производство ежегодно возвращается около 230 т сернистого никеля, 100 т хромового ангидрида, 70 т сернистой меди, 140 т сернистого цинка, 5 млн. куб.м воды. Себестоимость очистки сточных вод в этом случае для разных стоков колеблется от 14 до 36 коп./ м^3 (для смешанных вод — 50 — 90 коп., см. ниже).

Промышленные установки, выпускаемые за рубежом, обычно имеют блочную конструкцию, включают сменные патроны, содержащие ионообменные материалы. Распространено использование установок кассетного типа с последовательным включением этих элементов с небольшим количеством смолы. Когда головная кассета насыщается, ее извлекают, а в "хвост" аппарата добавляют кассету со свежерегенерированной смолой. Этим достигается высокое использование обменной емкости наполнителя. Регенерация смол осуществляется либо на предприятии, либо централизованно. Другие примеры использования ионо-

обменного способа для очистки промывных и сточных вод от ионов тяжелых металлов представлены в /62 - 65/.

Как упоминалось выше, к недостаткам ионообменного метода относят трудности регенерации - на нее требуется затратить в 3 - 5 раз больше химикатов, чем по стехиометрии, а получающиеся элюаты не всегда легко переработать в полезные продукты. Для устранения этих недостатков предложен метод электроэлюирования, то есть последовательная циркуляция элюата между регенерируемым ионитом и электролизером (см., например, /66/). Элюируемый металл извлекается из раствора, на аноде регенерируются ионы водорода, таким образом в элюате постоянно поддерживается низкая концентрация ионов металла и высокая кислотность, что способствует высокой скорости регенерации. Оптимальная организация такого процесса рассмотрена в /67/. Возможно и раздельное (последовательное) осуществление процессов элюирования - электролиз. В настоящее время электрохимическая регенерация элюатов рассматривается как наиболее целесообразный путь /41, 61, 68, 69/. Так, в /41/ сообщается, что такая установка стоимостью в 100 тысяч долларов позволяет улучшить параметры регенерации смол и экономить ежегодно от 60 до 130 тысяч долларов.

Вопросы регенерации смешанных стоков ионообменным способом будут рассмотрены в разделе 7.

4.2.5. Электролиз

Перспективность электролиза, в частности, связана с тем, что он является привычным для гальванотехники методом, позволяет извлекать металлы в наиболее компактном и чистом виде и практически не требует затрат при их повторном использовании (в качестве анодов) /8/.

Применению электролиза в промышленности для извлечения металлов из промывных растворов до последнего времени препятствовала низкая производительность электролизеров с плоскими электродами. Для повышения удельной производительности электролизеров перспективно использовать аппараты с проточными объемно-пористыми электродами большой удельной поверхности. Простейшие объемно-пористые электроды выполняются из гранул графита, макропористого угля, кокса а также из других электропроводных материалов (например, стружки из титана). Наиболее эффективными являются электролизеры с катодами

из волокнистых углеграфитовых материалов, впервые предложенные в /70/. Принцип действия таких аппаратов поясняется на рис. 7.

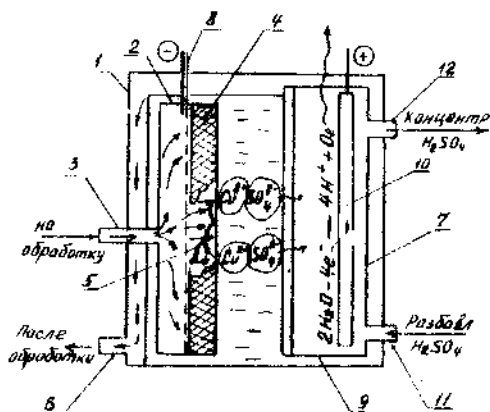


Рис. 7. Принцип действия электролизеров с волокнистыми объемно-пористыми углеграфитовыми катодами:

Промывной раствор, содержащий, например, сульфат меди, через штуцер 3 подают в катодную камеру 2 и фильтруют сквозь углеграфитовый материал 4, подсоединенный к катодной шине 8. Медь осаждается на нитях углеграфитового войлока (показано на "разрезе" катодного материала), эквивалентное количество анионов через анионитовую мембрану мигрирует в анодную камеру, где накапливается серная кислота.

Остальные элементы аппарата не требуют пояснений.

На 1 кг углеграфитового войлока можно осадить до 10 кг меди, после чего использовать его в качестве анода и таким образом регенерировать как металл, так и углеграфитовый материал.

К преимуществам этого типа электродов относится не только высокоразвитая поверхность /107/, но и повышенная скорость массопередачи к тонким волокнам электродного материала /71/. В результате процесс ускоряется более чем в сто раз по сравнению с плоскими электродами. Научно-практические проблемы применения электро-

лизеров в составе гальванических линий с учетом необходимости поддержания уровня концентрации лимитирующих компонентов в нужных пределах изложены в /72/. В настоящее время с их использованием разработаны и внедрены процессы и аппаратура для извлечения золота и серебра из промывных растворов гальванических производств, ряд процессов извлечения тяжелых металлов прошел опытно-промышленную проверку /8/. Перспективно участие таких аппаратов и в электрохимическом восстановлении хрома (6) до хрома (3) перед его обезвреживанием в локальных установках или на мелких производствах, а также в совмещении процессов извлечения металлов и частичного анодного окисления цианидов при переработке цианистых стоков.

Метод разработан в ИХТТИМС СО АН СССР, аппаратура создана институтом совместно с СИБГОМ (Новосибирск).

В последнее время аналогичная аппаратура рекламируется фирмами США как оптимальная для извлечения меди, свинца и других металлов из промывных растворов в производстве микроэлектронной техники /41, 73/.

К другому типу объемно-пористых электродов относятся псевдооживленные, представляющие собой слои электропроводящих частиц размером от 1000 до 2000 мкм, находящихся под действием протока раствора во взвешенном состоянии /74/. Принцип действия таких аппаратов поясняется на рис. 8. Электролизеры с псевдооживленными электродами служат для извлечения золота, серебра, меди, олова, ртути и других металлов /75 - 77/, а также очистки электролитов от примесей /78, 79/. Обзоры по исследованию работы таких электродов и их применению в различных областях электрохимии представлены в /74, 79, 80/.

Есть и другие конструкции электролизеров. Одним из типов промышленно используемых электролизеров для удаления тяжелых металлов из промывных вод является "Chemelec", в котором реализуется оптимальный гидродинамический режим с помощью сеток - турбулизаторов, введения в раствор неэлектропроводных частиц (например стеклянных шариков), специальных форсунок и других приемов. Аппараты этого типа были использованы для извлечения серебра из цианистых, никеля из серноокислых и меди из пиррофосфатных промывных растворов непосредственно на автоматизированных линиях нанесения гальванических покрытий /82, 83/. Извлечение серебра составляло 99,8%, затраты на электроэнергию при получении 1 кг серебра - 1,5 фунта стерлингов.

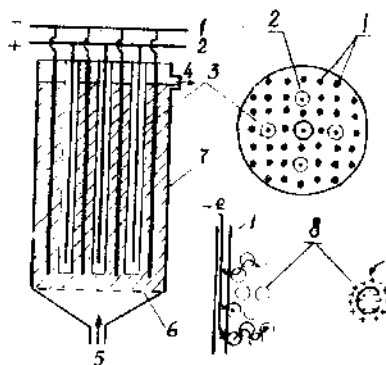


Рис. 8. Схема действия электролизера с псевдооживенными электродами:

1 - катодные токоподводы, 2 - аноды, 3 - диафрагмы, 4 - вывод обработанного электролита, 5 - ввод обрабатываемого электролита, 6 - сетка-турбулизатор, 7 - корпус электролизера, 8 - частички-катоды псевдооживленного электрода. Частички-катоды, непосредственно контактирующие с токоподводом, увеличивают рабочую поверхность катода. Частички, периодически "отрывающиеся" от катода, уносят на себе отрицательный заряд, аккумулированный в двойном электрическом слое, который тоже расходуется на разряд катионов, и таким образом дополнительно повышают эффективность процесса.

Никель извлекался из растворов с содержанием металла 500 - 1000 мг/л до остаточных концентраций 5 - 10 мг/л. Затраты на электроэнергию для получения 1 кг никеля составили 0,3 фунта стерлингов при стоимости самого металла 2,7 фунта стерлингов.

Извлечение меди осуществлялось из растворов с ее содержанием 250 мг/л, остаточная концентрация меди после переработки составляла 2,5 мг/л. Стоимость меди - 0,8 фунта стерлингов за 1 кг, затраты на получение 1 кг - 0,3 фунта стерлингов.

Для электрохимического извлечения металлов из сравнительно концентрированных (более 1 г/л) растворов (отработанные электролиты; растворы после промывки оборудования, элюаты ионообменного процесса и т.п.) могут быть использованы аппараты традиционного типа – с плоскими электродами.

Другие примеры электролитического извлечения тяжелых металлов из промывных растворов приведены в /81, 84 – 89/. Достоинства метода указаны выше. К числу его недостатков следует отнести то, что при его использовании в растворе остаются и постепенно накапливаются соли щелочных металлов.

4.2.6. Электрохимическое регулирование pH в сочетании с флотацией

Метод позволяет эффективно извлекать ионы металлов путем перевода их в гидроксиды и в виде пены удалять из промывной воды. До последнего времени этот метод (рис. 9) широко использовался в основном для отделения нефтепродуктов /90/. В последние годы он получил распространение и в гальванотехнике для извлечения никеля, олова, кадмия, свинца, меди, цинка, хрома /2, 91, 92/.

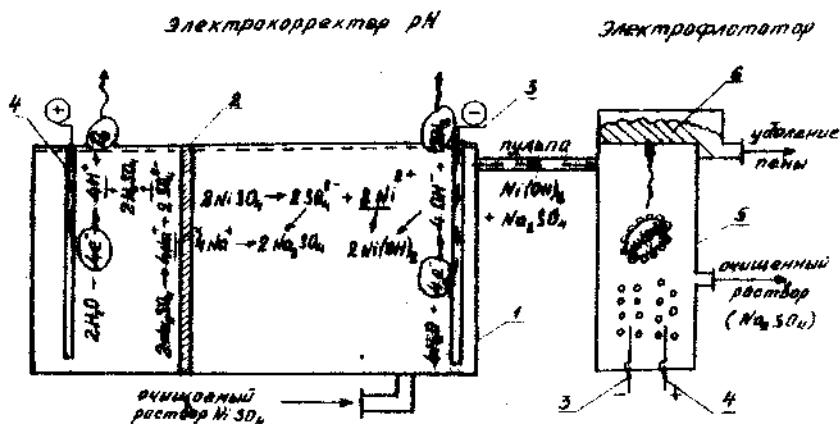


Рис. 9. Принцип действия электрокоррекции pH с последующим электрофлотационным отделением гидроксидов:
 1 – корпус электрокорректора, 2 – катионообменная мембрана,
 3 – катоды, 4 – аноды, 5 – корпус электрофлотатора, 6 – пена гидроксида металла.

Для образования гидроксидов металлов предпочтительно использовать электрохимический, а не химический способ регулирования pH, поскольку он не сопровождается дополнительным повышением содержания. Это осуществляют в диафрагменном электролизере при пропускании обрабатываемого раствора через катодную камеру. Теоретические и практические аспекты метода обобщены в /93/. Возможны различные варианты таких установок. Одна из них - "лоста", разработана в Украинском институте водного хозяйства (г. Ровно) /92/. В ней используется диафрагменный электролизер, флотатор, фильтры, сатуратор, накопительная емкость и циркуляционный насос. Исходная промывная вода направляется в диафрагменный электролизер, где за счет выделения водорода в катодной камере повышается pH и ионы тяжелых металлов в виде гидроксидов выделяются в твердую фазу. Гидроксиды металлов отделяются во флотаторе в пенный слой пузырьками воздуха. В качестве рабочей жидкости используют часть очищенной воды, которую после насыщения воздухом в сатураторе направляют во флотатор. Для флотации могут служить и электролизные газы. Окончательная очистка воды от взвеси производится на фильтрах из гранул пенополистирола. Очищенная вода возвращается в промывную ванну, а гидроксид металла направляется для приготовления электролита.

Установки "Лоста" имеют размер 1500x2000x1500 мм, производительность около 1 м³/час, размещаются рядом с гальванической ванной и потребляют электроэнергию до 4 квт при напряжении до 12 в. Концентрация ионов тяжелых металлов в очищенной воде - до 2 мг/л.

Поскольку первичной стадией отделения ионов металлов является образование их гидроксидов при повышении pH, успешному осуществлению метода часто препятствует присутствие комплексообразователей, повышение температуры и концентрации некоторых солей. В оптимальных условиях степень извлечения гидроксидов достигает 95 - 99%, а остаточные концентрации близки к ПДК. Флотационный процесс при концентрации 50 - 200 мг/л осуществляется, как правило, за 2 - 3 мин. (процесс отстаивания длится обычно несколько часов), что свидетельствует о его высокой эффективности.

Известны также аппараты чисто электрофлотационного принципа, когда флотация осуществляется исключительно электродными газами /94/.

Экономический анализ использования электрофлотации показывает, что затраты электроэнергии на извлечение 1 кг гидроксидов составля-

ют 0,1 - 0,3 квт/час, и она также может эффективно использоваться для создания локальных систем очистки промывных вод. Аппараты для этих целей разработаны на кафедре технологии электрохимических производств МХТИ им. Менделеева /94/.

4.2.7. Реагентные методы

Наиболее простым реагентным методом является осаждение гидроксидов, карбонатов или фосфатов металлов соответствующими реагентами. В /95/ рассмотрены теория и технология реагентной обработки сточных вод, химические основы процесса, вопросы, связанные с инженерной разработкой; проводится оценка затрат; обсуждается современное состояние проблемы регулирования свойств осадков, а также методы, применяемые для обработки и удаления шламов. Книгу можно рекомендовать в качестве руководства при организации процессов удаления ионов металлов из сточных вод нейтрализацией и осаждением труднорастворимых соединений.

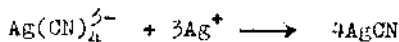
Если процесс осаждения применяется для обработки одноионных промывных вод или растворов из ванны улавливания, то последующей переработкой гидроксидов или карбонатов соответствующих металлов они вновь могут быть возвращены в процесс или сданы как вторичное сырье. Этот путь в США рассматривается как один из перспективных и рекомендуется при процессах меднения, никелирования и кадмирования /41/. Есть подобный опыт и в Советском Союзе. Например, на Запорожском автомобильном заводе никельсодержащий поток выделен в отдельную линию /8/, что позволяет после нейтрализации и обезвоживания получать шлам, содержащий до 40% гидроксида никеля, который используется для приготовления свежего раствора (при соответствующей очистке).

О раздельной химической обработке концентрированных растворов с получением утилизируемых осадков и о разрабатываемых для этих целей установках сообщается в /96/.

Перспективным направлением является также химическая промывка - промывка деталей в растворах, содержащих специальные реагенты (например, формальдегид, перекись водорода, боргидрид натрия или другие компоненты, восстанавливающие ионы металлов - золота, платины, палладия, иридия, родия, серебра, меди, цинка, кадмия, никеля, свинца, хрома и др.). Эти реагенты разрушают вредные соедине-

ния, например, цианиды. В /43/ описаны метод и аппаратура, обеспечивающие отделение выделившегося шлама металлов (а также их гидроксидов или карбонатов). При использовании этого метода достигается 30-кратное уменьшение расхода воды на промывку. Он позволяет осуществить замкнутое водоснабжение, при этом экономятся капитальные и эксплуатационные расходы.

В переработке цианистых растворов перспективным методом является дозирование в них растворов солей, способствующих выпадению в осадок нерастворимых цианистых соединений, например:



Полученный цианид металла может быть отфильтрован, затем растворен добавлением раствора KCN, а концентрат может быть использован для подпитки ванн. При этом утилизируется не только металл, но и цианид, а очистка идет сразу по двум токсичным компонентам.

Описаны также методы цементации металлов на алюминиевых или железных стружках или скрапе с применением получавшихся при этом растворов солей железа или алюминия в качестве коагулянтов /97/. Цементация представляет собой электрохимический процесс: на катодных участках поверхности выделяется цементирующийся металл, анодные участки растворяются. Поэтому цементирующийся металл (алюминий или железо) со временем покрывается "шубой" из выделяемого металла, и ее надо непрерывно отделять. Способствует этому использование барабанных цементаторов, успешно эксплуатирующихся в процессе извлечения меди из промывных растворов /8/. Расход железа на получение 1 кг меди составляет 1,1 - 1,2 кг при извлечении ее на 97 - 98%. Возможно применение и других конструкций цементаторов - тонкослойных полочных, типа "Пачук" и др.

5. МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ВЫШЕДШИХ ИЗ СТРОЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ЦЕЛЬЮ РЕГЕНЕРАЦИИ ИХ СВОЙСТВ ИЛИ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ И УТИЛИЗАЦИИ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ

Вторым по значимости после промывных вод источником токсикантов, поступающих в окружающую среду, являются вышедшие из строя "отработанные" электролиты. Занимая в балансе объема сточных вод небольшую долю (I - 2%), они несут в себе до 30% общего количества загрязнений.

По /3/, все используемые в гальванотехнике электролиты можно подразделить на две группы: загрязняемые и истощаемо-насыщаемые. Первые относятся к растворам многоразового использования, в крайнем случае, неограниченного применения, когда электролит служит лишь средой для транспортной электрохимической реакции. К ним относится большинство электролитов, служащих для электрохимического нанесения гальванических покрытий. Ко второй группе относятся растворы ограниченно-многократного применения, начиная с крайнего случая - растворов одноразового применения. Это растворы обезжиривания, травления, пассивирования, осветления и другие им подобные, а также электролиты для химического нанесения покрытий, в первую очередь никелирования и меднения.

Растворы неограниченного применения следует защищать от загрязнений и очищать от примесей. Методы и аппаратура, привлекаемые для этих целей, чрезвычайно разнообразны, они широко описаны в справочной и технологической литературе (см., например, /2, 6, 8, 27/, и здесь мы не будем их касаться. В основном при этом используются фильтрование, адсорбционная очистка электролитов от органических загрязнений на фильтрах из активированного угля (часто в сочетании с окислением перекисью водорода, перманганатом или другими окислителями), проработка раствора при низких плотностях тока для удаления электроположительных металлов, химическое осаждение примесей с использованием регуляторов pH или специальных реагентов, экстракция, ионный обмен и другие приемы. В большинстве случаев разработаны эффективные методы восстановления работоспособности этих ванн, и их ликвидация поэтому, как правило, недопустима.

Растворы ограниченного использования необходимо регенерировать, удаляя накопившиеся продукты, добавляя или восстанавливая израсходованные компоненты. К сожалению, в СССР эти операции осу-

ществляются в весьма ограниченном числе случаев, большей частью такие растворы ликвидируются путем сброса на очистные сооружения. Подобная практика недопустима не только в связи с безвозвратными потерями ценных компонентов, но и потому, что при разбавлении растворов потенциальные возможности их очистки резко падают /98/, а залповые сбросы обычно ухудшают работу очистных сооружений.

Между тем в литературе описаны эффективные методы регенерации таких растворов и утилизации содержащихся в них ценных компонентов. Ниже мы коснемся методов переработки растворов обезжиривания, травления, а также электролитов химического никелирования и меднения, входящих в широко используемую группу растворов ограниченного использования. Работы по регенерации электролитов и утилизации содержащихся в них ценных компонентов ведутся, в частности, в Горьковском и Новочеркасском политехнических институтах, МХТИ им. Менделеева, ИОНХ АН УССР, Украинском научно-исследовательском центре "Потенциал" при Украинском институте инженеров водного хозяйства, Институте химии и химической технологии АН ЛитССР и других учреждениях.

5.1. Регенерация обезжиривающих растворов

Отработанные растворы обезжиривания составляют до 30% общего объема концентрированных отходов гальваники /8/. Необходимость в их регенерации обуславливается потребностью в сокращении содержания сточных вод для обеспечения возможности их оборота, в уменьшении сброса на очистные сооружения синтетических поверхностно-активных веществ и масло-жировых загрязнений, осложняющих их работу, а также необходимостью экономии химикатов.

Отработанные растворы содержат большое количество жиров, масел, нефтепродуктов и других загрязнений в виде эмульсий и растворов. Для их отделения служат водомаслоотделители с коалесцирующими фильтрами, флотационными устройствами, центрифугами /90/. Широкое применение за рубежом находит ультрафильтрация, которую можно использовать и для регенерации современных обезжиривающих растворов, содержащих большие количества ПАВ, которые с трудом подвергаются обработке другими методами. Существуют и отечественные установки такого типа, например "Ультра-ор", разработанная в Кишиневском НПО "Технология" /99/. Ультра-фильтрация позволяет отделить до 80% органических веществ в концентрат, который затем может

быть обезврежен огневым методом, и вернуть более 90% раствора в производство.

Известны также химические методы регенерации обезжиривающих растворов /8/. Некоторые из них можно регенерировать добавлением сначала раствора, содержащего фосфат или силикат натрия (1 - 5 г/л), а затем раствора гидроксида кальция или магния (0,2 - 2 г/л). Фосфаты кальция или магния выпадают в осадок, а на поверхности образуется слой масла, который удаляют.

Нашли применение и методы, основанные на малой растворимости кальциевых и магниевых мыл. Введение гидроксидов кальция или магния позволяет удалить омыленную органику в виде хлопьевидного хорошо флотуруемого осадка /8/.

В литературе отмечается /27/, что с экологической точки зрения для обезжиривания предпочтительны методы с использованием органических растворителей (хлорированных и фторхлорированных углеводородов) и герметичных установок, позволяющих включать их в цикл с дистилляцией. Потери в атмосферу в современных устройствах минимальны, а кубовые остатки в зависимости от их состава можно частично утилизировать или сжигать.

Работы по созданию малоотходных процессов обезжиривания ведутся, в частности, во ВНИИВОДРЕО /96/.

5.2. Регенерация растворов травления

5.2.1. Растворы травления черных металлов

На практике чаще всего используют травильные растворы на основе серной и соляной кислот. В процессе эксплуатации в них накапливаются соли железа и расходуются ионы водорода. Регенерация серно-кислых растворов может быть осуществлена, например, при диафрагменном электролизе с подачей отработанного раствора в катодную камеру. Железо осаждается на катоде в виде металла, а ионы сульфата мигрируют в анолит. Здесь на нерастворимом аноде (Pb, PbO₂ и т.п.) регенерируется кислота, которую можно получить с концентрацией до 200 г/л /8/.

Регенерация хлорсодержащих травильных растворов во избежание выделения на аноде хлора проводится в трехкамерном электролизере - между анионообменной мембраной и анодом ставится катионообмен-

ная мембрана, пропускающая из анолита ионы водорода, но препятствующая проникновению ионов хлора к аноду.

Работы по созданию малоотходных процессов травления также ведутся во ВНИИВОДГЕО /96/.

5.2.2. Растворы травления, применяемые в производстве печатных плат

Одна из важнейших стадий в производстве печатных плат - травление медной фольги с целью получения нужной топографии платы. В результате этой операции накапливаются отработанные высококонцентрированные растворы, содержащие соли меди и остатки травителей. Слив таких растворов в общий сток приводит не только к потерям ценных компонентов, но и к нарушению технологии очистки и интенсивному загрязнению водоемов.

В последнее время для большинства травителей разработаны эффективные методы их регенерации, которые, однако, слабо используются в производстве. Кардинальным решением проблемы можно считать лишь переход на безотходную технологию на базе замкнутого цикла "травление - регенерация" для ряда распространенных травителей. Распространение такой технологии сдерживается как малой доступностью необходимого оборудования, так и, главным образом, отсутствием экономической заинтересованности предприятий в ее осуществлении. Методы регенерации большинства травителей обобщены в обзоре /100/ и в /101/.

5.2.2.1. Травильный раствор на основе хлорного железа

Процесс травления меди в таких растворах в самом общем виде можно представить уравнением: $Cu + 2FeCl_3 \rightarrow CuCl_2 + 2FeCl_2$, соответственно, отработанный раствор регенерируется путем удаления накопившейся меди и окисления хлористого железа до хлорного. Выделение меди может осуществляться цементацией или вымораживанием ее солей, а окисление ионов двухзарядного железа - хлором (возможно, генерируемым на аноде), перекисью водорода или другими окислителями.

Эффективен электрохимический метод, основная трудность в осуществлении которого - достижение близких значений анодного и ка-

тодного выходов по току и минимизация обратного растворения катодного осадка. Обычно это реализуется выбором правильного соотношения площадей катода и анода ($S_K \ll S_A$) и оптимальной плотности тока, использованием диафрагм, специальных схем подачи растворов в катодные и анодные камеры, механизированным съемом катодного осадка, охлаждением раствора и другими приемами, осуществленными в конструкциях различных установок /8, 100, 101/.

Особенности электрохимической регенерации железо-медно-хлоридных растворов рассмотрены в /101/. Там же приведены технологические характеристики отечественной регенерационной установки УЭХР-2 (см. табл. 9). Известны также установки аналогичного назначения "ретра", сконструированные в Украинском институте инженеров водного хозяйства (г. Ровно, центр "Потенциал"), а также У-979 /2/. О зарубежных разработках аналогичного назначения сообщается в /102/. Они основаны на экстракционном и ионообменном методах регенерации таких растворов. О процессах "ЛИМЕДА", разработанных в ИХХТ АН ЛитССР, см. /3, 103, 104/.

Таблица 9

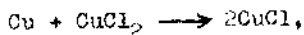
Характеристики регенераторов типа УЭХР-2

Параметр	Вид раствора	
	железо-медно-хлоридный	медно-аммонийный
Токовая нагрузка, А	3000	6000
Производительность по извлекаемой меди, кг/час	2,0	4,0
Источник питания	ВАК-3200	ВАК-6300
Напряжение постоянного тока, В	4	4
Габаритные размеры установок (мм)	1100x800x1300	1100x800x1300
Общая занимаемая площадь, м ²	12	12

5.2.2.2. Травильный раствор на основе хлорной меди

В практике наиболее часто употребляется раствор с исходной концентрацией $CuCl_2$ от 30 до 100 г/л и добавками HCl , KCl или

других компонентов. Процесс травления меди в этом растворе упрощенно может быть выражен уравнением:



поэтому восстановление его свойств возможно путем окисления образующейся в процессе травления однозарядной меди до двухзарядного состояния и удалением ее избытка, накопившегося при растворении.

Окисление однозарядной меди частично идет за счет кислорода воздуха. Для интенсификации окисления используется хлор, перекись водорода, гипохлориты, хлораты.

Утилизацию избыточного CuCl_2 можно осуществить цементацией железом или алюминием с последующим привлечением хлоридов этих металлов в качестве коагулянтов. Описаны и электрохимические способы выделения избыточного количества меди с одновременным окислением оставшейся части до двухзарядного состояния /101/ (характеристики отечественной установки УЭХР-2 см. выше).

5.2.2.3. Щелочные травильные растворы

Их преимущество - возможность использования для травления плат, защищенных металлическими резистами, особенно сплавом олово-свинец. В большинстве случаев такие растворы содержат аммиачные соли меди, и процесс травления может быть представлен уравнением:



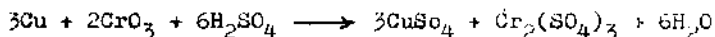
поэтому процесс регенерации таких растворов должен включать удаление растворенной меди, окисление оставшейся части до двухзарядного состояния и восполнение потерь других компонентов электролита (NH_3 , NH_4Cl).

Удаление избыточной меди можно осуществить гидролизом - путем разбавления, нейтрализацией до $\text{pH} = 7$ (при этом выделяется карбонат меди) или разрушением медно-аммиачных комплексов при обработке щелочью с выделением оксидов меди. Предложены для этих целей также цементация и экстракция. Однако наибольшее внимание уделяется электролитическому методу, который позволяет реализовать непрерывную регенерацию раствора /2, 101/. И в случае щелочных растворов при электрохимической регенерации на первый план выдвигается проблема выбора оптимального режима процесса и аппаратного оформления, обеспечивающих сбалансированность катодного и анодного выходов по

току, минимизацию обратного растворения катодного осадка в регенерируемом растворе и упрощение съема катодной меди. Этим вопросам в литературе посвящено много работ и, в частности, /101, 105, 106/.

5.2.2.4. Хромосодержащие травильные и другие растворы

Процесс травления в хромосодержащих растворах в случае растворения меди может быть описан суммарным уравнением:



Как и в предыдущих случаях, наиболее целесообразна их регенерация электрохимическим способом. Используются высокие катодные плотности тока ($S_A/S_K > 2$, чтобы избежать обратного процесса растворения меди), анодный материал - предпочтительно свинец, который в процессе работы покрывается пленкой PbO_2 , благоприятствующей окислению хрома (3) до хрома (6). Проверка метода электрохимической регенерации таких растворов показала /101/, что при концентрации травленой меди 15 г/л раствор регенерируется при плотности катодного тока 10 - 12 а/дм² и 40°C с выходом по току для меди 40% и для окисления хрома - 95 - 100%. Аналогичный по принципу метод рекомендован и для растворов хроматирования цинка, кадмия и для других подобных процессов /8/.

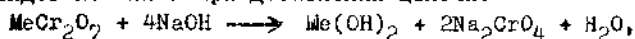
Часто для улучшения показателей процесса используют разделение катодного и анодного пространств диафрагмой. Так, в /108/ описан метод очистки хромосодержащих растворов травления и пассивирования в двухкамерной ванне с диафрагмой. В катодном пространстве в результате выделения водорода катодит подщелачивается, и накопившиеся на стадии травления катионы металлов выпадают в виде гидроксидов. На аноде выделяется кислород и окисляется хром, что приводит к регенерации хромовой кислоты. Аналогичный по химизму и аппаратуре метод описан в /11/.

Согласно /8/, использование керамической диафрагмы и насыпных электродов (катоды - гранулы графита, аноды - гранулы свинца, покрытого его двуокисью) в ряде случаев позволяет осуществить процесс регенерации с выходом по току, близким к 100%.

Разработка и применение стойких к окислению ионитовых мембран позволили существенно улучшить показатели регенерации таких растворов. Отработанный раствор подают в анодную камеру электролизера.

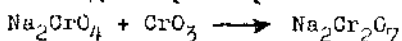
Катионы примесей (Cu, Zn, Cd или других металлов) переносятся через катионитовую мембрану в католит (раствор серной кислоты) и осаждаются на катоде, на аноде окисляются остатки хрома (З). Отмечается экономичность электрохимической регенерации таких растворов /6/.

Для регенерации хромовых электролитов используются и химические методы. Так, в /108/ описан метод регенерации отработанных растворов для пассивирования цинка, кадмия, меди и других металлов, приготовленных на основе бихроматов. Метод основан на осаждении гидроксидов металлов при добавлении щелочи:



(где, Me - Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+}), с последующим отделением нерастворимых гидроксидов.

После добавления к фильтрату хромового ангидрида и подкисления состав исходного раствора восстанавливается:



В /100, 101/ описаны методы регенерации и других травильных растворов (на основе перекиси водорода, персульфата аммония и смешанных травителей). Их авторы отмечают, что обычно при разработке технологии травления требования экологии не учитывались, что привело к необоснованному расширению ассортимента травителей и резкому осложнению проблемы их регенерации. Необходимо выбрать несколько наиболее эффективных травителей (по /100/, ими являются медно-аммиачные и железо-медно-хлоридные растворы), а технологию травления разрабатывать с учетом их свойств. Это позволит создать унифицированную аппаратуру для непрерывной регенерации травителей в процессе работы.

Пока же существует широкий набор травителей, в /100/ рекомендуется регенерацию проводить путем вывода части растворов на утилизацию меди цементацией, а другую часть подвергать окислению перекисью водорода, хлором или другими окислителями. Получающиеся после цементации растворы, содержащие хлориды железа или алюминия, можно применять в качестве источников коагулянтов.

5.3. Регенерация и утилизация растворов химического нанесения покрытий

В процессах химической металлизации чаще всего используются

растворы одноразового действия или, в лучшем случае, корректируемые ограниченное число раз. Поскольку все они концентрированные, требуются значительные затраты на нейтрализацию стоков. От многократного использования таких растворов (с соответствующей корректировкой) на производстве часто отказываются, поскольку в этом случае постепенно ухудшаются их свойства из-за накопления продуктов разложения восстановителей.

Однако большой сброс токсичных веществ при одноразовом использовании растворов (около 50 литров высококонцентрированных растворов на 1 м² покрываемой поверхности /101/) настоятельно требует разработки методов повышения коэффициентов полезного использования реагентов и их утилизации на конечной стадии процесса.

5.3.1. Растворы химического никелирования

Это наиболее распространенный процесс химического нанесения покрытий. При эксплуатации гипофосфитного раствора в нем уменьшаются концентрации солей никеля и гипофосфита, повышается содержание фосфитов и понижается pH.

Выпадение фосфита в твердую фазу вызывает ускорение саморазложения раствора. Затормозить наступление этого явления можно введением трилона В /101/. Другой причиной ускоренного разложения раствора может быть выделение гидроксида никеля в процессе корректировки раствора по Рн в результате возникновения местных флуктуаций щелочности. Это нежелательное явление устраняется введением в раствор добавки этилендиамина. По /109/, корректировку состава раствора химического никелирования следует проводить введением в хорошо перемешиваемый раствор трех корректировочных смесей следующего состава (в г/л): 1) сульфат никеля - 400; 2) гипофосфит натрия - 600; 3) гидроксид натрия - 60; тиомочевина - 0,1; трилон В - 25; ацетат натрия - 15, а также этилендиамин 70% - 15 мл/л. В процессе корректировки учитываются расходные нормы по растворам 1 и 2, добавление раствора 3 ведется с учетом pH, который должен быть в результате корректировки восстановлен до исходного значения в свежеприготовленном растворе. При этом длительность нормальной эксплуатации раствора достигает 35 - 36 час., коэффициенты использования никеля и гипофосфита повышаются до 90%, что помогает существенно уменьшить объем сбросов и затраты на их нейтрализацию.

5.3.2. Растворы химического меднения

Это более стабильный процесс, позволяющий при правильной эксплуатации и корректировке ванны использовать ее многократно в течение месяца и более. При этом расходуются соли меди, формалин и щелочь. Электролит корректируется введением трех растворов:

1) NaOH - 500 г/л; 2) формалина; 3) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 200 г/л.

Накапливающиеся в растворе по мере его эксплуатации сульфат натрия и метиловый спирт отрицательного влияния на процесс меднения не оказывают, но формиат натрия при концентрации выше 40 г/л способствует саморазложению раствора.

Отработанные электролиты подвергаются переработке для их обезвреживания и утилизации ценных компонентов (комплексообразователей - трилона В или сегнетовой соли), а также соединений меди. Для лучшего отделения трилона В при его регенерации путем подкисления раствора рекомендуется предварительно добавлять 1,5 - 2,5 г/л натриевой соли монохлоруксусной кислоты /101/.

6. СИСТЕМЫ ОЧИСТКИ СМЕШАННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

В этой части литературного обзора мы остановимся на основных методах обезвреживания смешанных вод гальванических производств. К ним относятся реагентные, физико-химические (ионообменные, электрокоагуляционные и др.), а также комбинированные схемы очистки. Отметим их особенности, основные достоинства и недостатки, области применения.

6.1. Реагентные методы

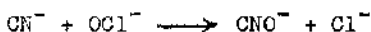
Это наиболее распространенная группа методов, включающая обработку стоков щелочами или кислотами – для их нейтрализации; окислителями – для удаления цианидов, органических и некоторых других веществ; восстановителями – для перевода хрома (6) в хром (3) с последующим осаждением гидроксидов. Именно эта группа в литературе обычно объединяется под понятием "реагентные методы", которые широко используются в СССР /110/ и рекомендованы к применению комиссией СЭВ. К реагентным методам следует отнести операции обработки стоков сульфидами (см., например, /5, 8/) и другими реагентами, которые, однако, еще не получили широкого распространения. Поэтому мы в основном коснемся первой группы реагентных методов.

Сточные воды цехов гальванопокрытий содержат различные токсичные вещества: цианистые соединения, соединения шестизарядного хрома, соли меди, цинка, никеля, кадмия и других металлов, а также комплексобразователи, кислоты, щелочи. В силу особенностей процесса обезвреживания цианистых соединений эти воды выделяют в отдельный поток. Необходимость их отделения диктуется и тем, что смешение цианистых соединений с кислыми водами может привести к выделению синильной кислоты.

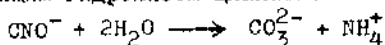
Нежелательно и смешение хромсодержащего стока с водами, образующимися при промывке деталей после других операций (травления, никелирования, меднения и т.п.) /31/, так как при изменении концентрации хрома ниже некоторого предела расход реагентов на его обезвреживание и время этого процесса возрастают (см. ниже). Поэтому сточные воды обычно делят на три потока: цианидсодержащий, хромсодержащий и смесь промывных вод, образующихся при других опе-

рациях, условно называемую кислотно-основным потоком. Третий поток имеет pH от 4 до 9, что определяется принятой технологией.

pH цианистых стоков от 8 до 11. Они образуются при промывке деталей в основном после цинкования, кадмирования и меднения и содержат до 300 мг/л простых и комплексных цианидов соответствующих металлов /31/. Их очистку обычно осуществляют обработкой реагентами, содержащими активный хлор (хлорная известь, гипохлорит кальция или натрия, жидкий хлор) в щелочной среде. В результате обработки происходит окисление содержащихся в сточных водах простых и частично-комплексных цианидов, а гидроксиды металлов выпадают в осадок. Процесс окисления гипохлоритом в общем виде может быть представлен схемой:



с последующим гидролизом цианата:



или его окислением:



Таким образом, на окисление 1 моля NaCN теоретически требуется 2,5 моля хлора. Фактически расходуется больше, поскольку наряду с цианидами окисляются ионы однозарядной меди, органические вещества и другие соединения.

Приведенная выше схема окисления является упрощенной. На самом деле в процессе окисления, особенно в слабокислой среде, в качестве промежуточного продукта образуется хлорциан. Между тем, именно слабокислая среда способствует окислению цианата до двуокиси углерода и азота. Поэтому в зарубежной практике /11/ окисление рекомендуют проводить в две стадии: на первой при pH около 11 цианиды окисляют до цианата, а на второй при pH около 6,5 последний окисляют до азота и двуокиси углерода. В СССР распространен одностадийный метод окисления цианидов. Для него оптимальным pH считается 10 - 11, однако есть рекомендации и в сторону расширения этого диапазона до 8,5 /31/ и 12 /2/.

Стремление снизить pH объясняется потребностью в ускорении окисления цианатов (при pH > 10 этот процесс сильно замедляется, что вызывает перерасход хлорсодержащих реагентов и необходимость последующего дехлорирования стока), а стремление повысить этот показатель - желанием обезопаситься от выделения хлорциана и сильной кислоты.

Метод обработки цианосодержащих стоков активным хлором не лишен недостатков. К ним относятся необходимость тщательного удаления избытка активного хлора,*) не менее ядовитого, чем CN^- ; возможность образования токсичных хлорорганических соединений; увеличение содержания в растворе солей, препятствующее возвращению очищенной воды в оборот, и др. Поэтому в промышленности для этой цели используют и другие методы. К ним относятся: обработка растворов перекисью водорода /8, II2, II3/, озоном /31/; отгонка цианида с возвращением его в цикл /II4, II5/; электроокисление /III/; обработка формальдегидом /III/ и др. Окисление перекисью водорода (об использовании этого метода в СССР см., например, /96/) проводят при pH, равном 10. При такой обработке исключается образование хлорциана и других токсичных хлорпроизводных, а также избыточное засоление вод. Окисление обычно требует присутствия катализатора, но в сточных водах они присутствуют обязательно - это ионы меди и других тяжелых металлов. Аналогичные преимущества имеет обработка озоном /31/. Однако оба эти метода дороже хлорирования. К электрохимическому окислению обычно прибегают в случаях, когда нужно очистить сточные воды с высоким содержанием цианидов (0,5 г/л и выше). Этот способ служит для разрушения большей части токсиканта и сочетается с доисточной очисткой остатков реагентным методом. Очистку ведут с использованием анодов из графита, магнетита, нержавеющей стали /31/, чаще всего с добавлением в раствор до 10 г/л хлористого натрия для генерирования на аноде гипохлорита. К электрохимическому методу следует отнести и анодное получение гипохлорита непосредственно на месте применения с последующим дозированием его как реагента в обрабатываемый сток. Установки для получения гипохлорита изготавливаются серийно и выпускаются на предприятии "ГОСНИИХЛОРИПРОЕКТ".

Обработка цианистого стока формальдегидом проводится при pH, равном 8 - 12, образующийся при этом циангидрин превращается затем в аммонийные соли органических кислот /6/. Время реакции - около 1 часа, концентрация цианидов снижается до 0,1 мг/л. С ростом pH скорость реакции резко возрастает. Преимуществом метода является возможность одновременного обезвреживания хрома (6).

Очистку хромсодержащих сточных вод проводят в две стадии:

*) Обычно для полноты окисления необходимо обеспечить избыточную концентрацию активного хлора в пределах 15 - 35 мг/л.

1) восстановление шестизарядных ионов хрома до трехзарядного состояния; 2) осаждение последних в виде гидроксидов.

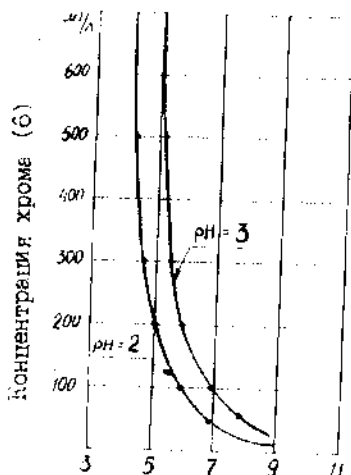
В качестве восстановителей на первой стадии обычно применяют сульфит, бисульфит натрия, газообразный SO_2 или соли двухзарядного железа. Реакции восстановления сульфитами эффективно протекают только в кислой среде ($pH = 2,0 - 2,5$). Подкисление сточных вод обычно производят серной кислотой. В процессе восстановления кислотность стока понижается. Расход сульфита или бисульфита натрия зависит от исходного содержания хрома, повышается с его уменьшением и ростом pH и может быть намного больше теоретического расхода (см. рис. 10). Последнее, помимо удорожания процесса, ведет к повышению солесодержания стока. Поэтому данный метод целесообразно применять для сравнительно концентрированных стоков (до 500 мг/л) /31/. Снижению солесодержания способствует использование для восстановления газообразной двуокиси серы, подачу которой контролируют по величине окислительно-восстановительного потенциала. Длительность процесса составляет 10 - 15 мин. Метод может быть применен и к стокам с более высоким содержанием хрома (6).

Восстановление шестизарядного хрома двухзарядным железом протекает как в кислой, так и в нейтральной среде, а также в слабощелочной. Для полного восстановления шестизарядного хрома до трехзарядного состояния сульфатом железа требуется не менее чем 25-процентный избыток реагента. Преимуществом метода является то, что сульфат железа является отходом металлургической промышленности и служит при дальнейшей нейтрализации хорошим коагулянтом. Достоинством метода является и возможность его осуществления в нейтральной и слабощелочной средах, при этом сокращается расход щелочи. К его недостаткам следует отнести значительное (более чем в 4 раза /2/) увеличение массы твердой фазы в образующемся после нейтрализации осадке, а также его объема.

Возможно и восстановление хрома (6) с использованием железного скрапа или стружки во вращающихся барабанах или других аппаратах.

После восстановления шестизарядного хрома до трехзарядного состояния сточные воды нейтрализуют гидроксидом или карбонатом натрия или известковым "молоком" (в виде 2 - 2,5-процентного раствора CaO). В результате выпадает осадок гидроксида хрома.

Как указывается в /95/, гидроксид кальция при осаждении ионов



Доза бисульфита натрия на 1 вес. часть Cr^{6+}

Рис. 10. Зависимость расхода бисульфита натрия от концентрации хрома (г) /31/

хрома, особенно в присутствии карбонатов и сульфатов, является более эффективным осадителем, чем гидроксид натрия. Это может быть связано как с осаждением кальцием анионов, дающих комплексы с хромом, и более эффективным влиянием двухзарядных противоионов как коагулянтов, так и с тем, что гидроксокомплексы хрома захватываются осадком карбоната и сульфата кальция. Для интенсификации процесса осаждения добавляют флокулянты.

Основные тенденции очистки и утилизации промышленных хромосодержащих стоков, а также возможности извлечения из них хрома с целью обезвреживания вод и утилизации металла и его соединений, изложены в обзоре /116/.

Обезвреженные цианистые и хромосодержащие сточные воды соединяют с потоком кислото- и щелочесодержащих вод, после чего производят их окончательную нейтрализацию.

Кислые сточные воды образуются при промывке гальванопокрытий,

травлении и пассивировании металлических изделий и содержат наряду с ионами различных металлов (меди, никеля, цинка, кадмия, железа и др.) также ряд комплексообразователей, оказывающих вредное влияние на процесс осаждения соединений металлов /95/. Щелочные сточные воды образуются в основном при обезжиривании изделий. Они часто содержат фосфаты и, как правило, карбонаты, оказывающие вредное влияние на процессы коагуляции и флокуляции. Некоторые авторы предлагают вообще отделять фосфаты и карбонаты от потоков сточных вод, содержащих металлы, чтобы свести к минимуму диспергирование осадков солей металлов /95/. Как правило, в балансе сточных вод гальванических цехов преобладают кислые воды.

Смешанные сточные воды нейтрализуют. Научные подходы к реализации процессов нейтрализации и осаждения гидроксидов, а также описание используемой аппаратуры, приведены в /20, 95/. Нейтрализация сточных вод достигается добавлением различных растворимых в воде щелочных реагентов (оксид кальция, гидроксиды натрия, кальция, магния, а также карбонат натрия). В СССР для нейтрализации сточных вод чаще всего применяют известь, которую добавляют в виде суспензии - известкового молока.

Преимуществом оксида кальция в качестве осадителя является то, что он одновременно служит коагулянтом - веществом, нейтрализующим избыточные заряды коллоидных частиц гидроксидов (обычно они заряжены отрицательно). К хорошим неорганическим коагулянтам относятся и соединения двухзарядного железа и алюминия. Для интенсификации "слипания" микрохлопьев гидроксидов весьма эффективно применение флокулянтов - полиэлектролитов, "сшивающих" отдельные частички. Предпочтение при этом отдается катионным и амфотерным полиэлектролитам, поскольку мицеллы гидроксидов и других нерастворимых соединений металлов, как упоминалось выше, заряжены в основном отрицательно.

Осаждение индивидуальных гидроксидов происходит с максимальной полнотой, естественно, в различных интервалах pH (рис. II). По разным источникам, оптимальные значения pH осаждения для многих металлов сильно различаются. Так, оптимальные значения pH для выделения, например, хрома; по /6/ - 8 - 9; по /110/ - 4,5 - 7,5; по /2/ - около 6,8; для цинка: по /8/ - 10,2 - 11,2; по /110/ - 6,5 - 10; по /2/ - около 8; для никеля: по /8/ - больше 10,5; по /110/ - 6,5 - 9,4; по /2/ - около 9,5. По-разному определяются

Интервалы pH-образования гидроксидов тяжелых металлов

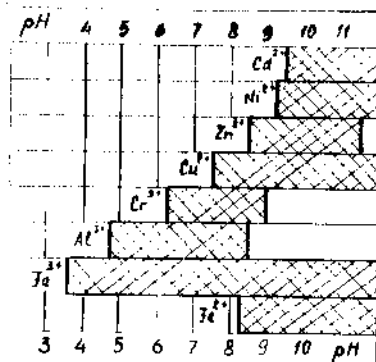


Рис. II. Интервалы pH образования гидроксидов металлов, обычно присутствующих в сточных водах гальванических производств /8/

оптимальные значения pH осаждения и для других металлов. Это связано, в частности, со склонностью их ионов к комплексообразованию со многими анионами, в том числе с ионами гидроксида, а также тенденцией к золеобразованию, на интенсивность которого оказывает влияние солевой состав, наличие ПАВ и других органических соединений. Поэтому трудно подобрать такое значение pH (особенно вблизи нейтрального значения, чего требует практика), чтобы значения остаточных концентраций были меньше ПДК. Этого можно добиться только с использованием значительного избытка некоторых коагулянтов, например солей железа, алюминия, кальция, образующих при их добавлении большое количество хлопьевидного осадка, сорбирующего на своей поверхности ионы тяжелых металлов и другие примеси. Часто результат значительно превышает теоретически рассчитанный из значений произведений растворимостей соответствующих гидроксидов. Однако это требует, естественно, большого перерасхода коагулянта,

что вызывает существенный рост веса и объема получающихся шламов. Для эффективного проведения флокуляции немаловажное значение имеет и правильный выбор условий перемешивания. Оптимальным является режим, при котором интенсифицируется контакт между частицами, но еще не проявляется действие сдвигающей силы, приводящей к разрушению хлопьев осадка.

Отделение суспендированных твердых материалов реализуется седиментацией (включая центрифугирование), фильтрацией либо флотацией. Последняя является в ряде случаев более предпочтительной /117/, поскольку образующиеся при химической обработке твердые частицы легки и обладают большой поверхностью. Седиментация проводится в резервуаре-отстойнике либо в специальном пруду; флотация может быть воздушной, напорной, вакуумной, электрофлотацией и проводится в соответствующей аппаратуре; центрифугирование осуществляется в центрифуге - корзиночной или тарелочной, корзины могут быть сплошными или перфорированными. Фильтрация проводится с использованием фильтров вакуумного, ленточного либо гравитационного типов, а также фильтрпрессов. Сушка осуществляется в барабанах, распылением либо в слое песка /95/.

Высокоэффективное разделение твердой и жидкой фаз каким-либо одним методом неосуществимо. Наиболее распространенной является следующая комбинация: первичное разделение твердой и жидкой фаз седиментацией или флотацией, доочистка отделенного потока, обезвоживание отделенного твердого продукта.

Для сточных вод сложного состава даже при использовании всего арсенала реагентных методов предельно допустимые концентрации все же не достигаются. Так, по /9/, в очищенных реагентными методами водах содержание металлов составляет (мг/л): хрома - 0,5 - 0,9; никеля - 0,35 - 0,95; цинка - 0,6 - 0,85; меди - 0,12 - 0,35; кадмия - 2,5 - 3,5. Эффективность такой очистки - не более 80% /9/. Поэтому нейтрализованные с помощью реагентного метода сточные воды, во избежание нанесения ущерба окружающей среде, необходимо перед сбросом подвергнуть дополнительной очистке. В качестве таковой чаще всего применяют ионообменный способ, который, однако, требует использования дефицитных смол и сложной их регенерации. Применяют также адсорбционные способы, главным образом фильтрацию через активированный уголь.

В последнее время в литературе все чаще появляются сведения о возможности удаления ряда токсикантов, в том числе тяжелых ме-

таллов, нефтепродуктов, растворителей и др., с помощью нетрадиционных сорбентов - специально обработанных торфов /120/, хвой /121, 122/, золы /123/, бурых углей /124/ и др.

Основными достоинствами реагентного метода являются его надежность при сложном составе сточных вод, незначительная чувствительность к примесям органического характера, маслам и механическим примесям. Однако, при достаточно высоких концентрациях комплексообразующих агентов очистка сточных вод путем осаждения становится неэффективной. В результате осаждения дополнительно повышается содержание сточных вод и устраняется возможность их многократного использования. Как правило, безвозвратно теряются содержащиеся в сточных водах ценные вещества, в том числе и металлы; возникает проблема рационального использования или захоронения полученных осадков; станции нейтрализации занимают много места; стоимость очистных сооружений достаточно велика и в среднем по стране достигает 8 - 10% стоимости всего предприятия. Себестоимость реагентной очистки без дополнительных затрат колеблется в пределах 50 - 80 коп./м³, а в расчете на 1 кг загрязнений составляет 3 руб. 40 коп. - 3 руб. 80 коп.

Несмотря на указанные недостатки, в настоящее время реагентный метод используется на 93% предприятий страны, имеющих цеха и участки гальванопокрытий.

6.2. Физико-химические методы

6.2.1. Ионнообменный метод

Химизм метода описан выше - в разделе, касающемся локальных циклов переработки стоков, а также в /119/; здесь технологическую схему переработки смешанного стока проиллюстрируем на примере крупной установки фирмы "Бласберг" производительностью 500 м³/час, работающей в г. Тольятти на Волжском автомобильном заводе /126/. Установка состоит из трех параллельных линий колонн производительностью по 250 м³/час, причем одна из них находится в резерве или подвергается регенерации. Промывные воды собираются в сборник, где отделяются жировые загрязнения с поверхности, а также частично оседает шлам. Из сборника вода сначала подается на гравийно-угольный фильтр, затем последовательно на сильноокислый катионит, слабоосновной анионит и в сильноосновной анионообменник.

В гравийно-угольном фильтре производится последовательная фильтрация раствора через гравий и активированный уголь с размерами частиц от 1,6 до 4 мм для предохранения смол от загрязнения. При этом сточные воды очищаются от механических загрязнений и веществ, адсорбирующихся на активированном угле (например, ПАВ). В сильнокислотном катионообменном фильтре из промывных вод удаляются ионы железа, меди, никеля, хрома, цинка и др., а также частично задерживаются неионогенные соединения. В слабоосновном анионообменном фильтре удаляются анионы сульфата, хлорида, хромата и других сильных кислот, а также некоторые другие органические и неорганические соединения. В сильноосновном анионообменном фильтре удаляются оставшиеся анионы (борной, синильной, кремниевой, угольной кислот).

После прохождения всего комплекса очистки через ионообменные колонны вода имеет высокую степень чистоты и направляется для повторного использования на промывку изделий.

Растворы, образующиеся после регенерации ионообменных смол, очищают химическим методом совместно с концентрированными стоками (от процессов регенерации основных электролитов).

Аналогичный процесс "Лимеда И.О." предлагается ИХТТ АН ЛитССР /103, 104/. Там же отмечается преимущество этого метода: несмотря на большую стоимость сооружения и эксплуатации такого оборудования, оно все же окупается в течение 2 - 6 лет (в зависимости от стоимости свежей воды) за счет возврата воды в производство.

6.2.2. Электрокоагуляция

Электрокоагуляционный способ очистки сточных вод от ионов хрома и других тяжелых металлов получил распространение в СССР в последнее время (рис. 12). Очищаемую воду пропускают через электролизер со стальными электродами. На катоде может восстанавливаться хром (6), но эта реакция не является основной. Превалирует выделение водорода, ведущее к подщелачиванию раствора и к созданию, таким образом, условий для выделения гидроксидов примесных металлов. На аноде образуются ионы железа (2), которые, с одной стороны, являются эффективными восстановителями для ионов хрома (6), с другой - коагулянтами. Восстановление хрома (6) происходит и с участием гидроксидов железа (2). Образующиеся гидроксиды железа являются

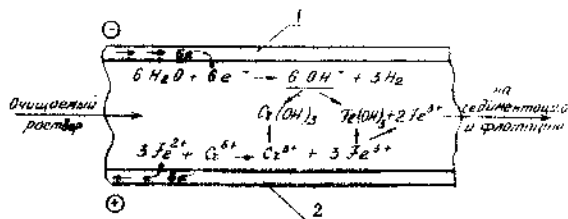


Рис. 12. Упрощенная схема электрокоагуляционного удаления хрома (6) из сточных вод: 1 - катод, 2 - анод из мнгоуглеродистой стали (или железа).

хорошими коллекторами для соосаждения гидроксидов примесных металлов и адсорбентами для других токсикантов.

Метод применим при исходной концентрации хрома (6) менее 100 мг/л, при большей концентрации наблюдается пассивация анода, которую, впрочем, можно устранить добавлением ионов хлорида /2/. Метод эффективен и для удаления других металлов. Согласно /127/, эффект очистки от никеля, цинка, меди достаточно высок. Хорошие результаты получены и при электрокоагуляционной обработке усредненных сточных вод (табл. 10) /125/.

В отсутствие хрома (6) в качестве анода могут использоваться алюминиевые сплавы.

Важным преимуществом метода является то, что в нем не применяются реагенты,* что облегчает повторное использование очищенной воды в технологическом процессе.

* Однако избежать участия реагентов при электрокоагуляции удается не всегда. Иногда приходится использовать щелочь для регулирования pH, вводить хлорид натрия для предотвращения пассивации анодов, регулировать электропроводность и т.п.

Характеристика усредненных сточных вод
и эффект их очистки электрокоагуляционным методом

Показатель	До очистки	После очистки
Расход, м ³ /сут.	350	350
Температура	15 - 20	15 - 20
Шестизарядный хром, мг/л	50	-
Трехзарядный хром, мг/л	30	0,3
Железо, мг/л	40	0,5
Свинец, мг/л	36	0,1
pH	3,0	8,0

В настоящее время примерно на 5% предприятий нашей страны реагентный метод очистки сточных вод заменен на электрокоагуляционный. Он требует меньших производственных площадей и упрощает эксплуатацию /31/, себестоимость электрокоагуляционной очистки сточных вод, по некоторым данным, ниже, чем при реагентной методике. Основными недостатками метода являются большой расход металла и электроэнергии, пассивирование анодов, а также наличие отходов осадков. Пассивацию анода стараются предотвратить с помощью асимметричного переменного тока /128/, переплюсовки или механической очистки электродов, добавлением депассиваторов, мерами конструктивного порядка. Часто коагулятор блокируется с флотатором, что повышает эффективность очистки и позволяет возвратить часть воды в цикл. Такие установки выпускаются отечественной промышленностью. Себестоимость очистки 1 м³ сточной воды в этом случае равна 60 - 70 коп. Известны и другие конструкции электрокоагуляторов /129, 130/.

Оригинальная конструкция аппарата типа ЭК-3 - ЭК-15 производительностью от 3 до 15 м³/час и эффективные режимы для электрокоагуляционной очистки стоков разработаны под руководством д-ра техн. наук Г.Р. Вочкарева в ИД СО АН СССР.

Близок по химизму к электрокоагуляции метод гальванокоагуляции /132/. Здесь очистка осуществляется пропусканием сточной воды сквозь струю железа, смешанную с деполаризатором выделения водорода, например, с графитом или медью. Железо растворяется в результате действия гальванопар. Высокая эффективность очистки сточных

вод методом гальванокоагуляции обусловлена одновременным действием многих механизмов, основными из которых являются катодное восстановление электроположительных катионов, образование ферритов металлов, шпинелей, сульфидов металлов, окисульфатов. Во всех случаях происходит коррекция pH. Серийное производство гальванокоагуляционных аппаратов организовано на "Востокмашзаводе" (г. Усть-Каменогорск), а с 1990 г. начнется на заводах "Прогресс" (г. Бердичев), "Комсомолец" (г. Тамбов), "Газоочистка" (г. Чимкент).

На базе гальванокоагуляционных аппаратов разрабатываются комплексные установки с законченным технологическим циклом (включая удаление примесей, осветление растворов и обезвоживание осадков) производительностью 0,5; 5; 15 и 50 м³/час. Модули, встраиваемые непосредственно в гальванические линии, разрабатываются совместно институтом Казмеханобр (г. Алма-Ата) и объединением Лита (г. Вильнюс).

6.2.3. Комбинированные схемы

В /33/ описана комбинированная замкнутая система водного хозяйства, позволяющая гибко перестраивать технологию очистки воды в зависимости от особенностей производства. Схема включает централизованную замкнутую систему цеха, в которую может поступать часть промывных вод технологических операций гальванического производства, а также при всех аварийных сбросах, ремонтах оборудования и т.п. Она базируется на комплексе установок типа "Элион", предназначенных для извлечения ионов тяжелых металлов, поверхностноактивных веществ, нефтепродуктов и других примесей. Схема сочетается с локальными установками для обезвреживания цианидсодержащих вод, которые затем смешиваются с общим потоком промывных вод. Для очистки промывных вод отдельных операций нанесения покрытий также могут быть организованы локальные циклы с извлечением ценных веществ и возвратом их в технологические ванны.

Отработанные концентрированные электролиты поступают на отдельные установки регенерации соединений металлов (меди, никеля, цинка и т.д.), направляемых на утилизацию, а вода после этого поступает на централизованную очистку.

Для исключения вторичного загрязнения воды в основном замкнутом цикле комбинированной системы целесообразно отказаться от реагентных методов и использовать электрохимические /93/.

Технологическая схема предусматривает процессы электрохимического восстановления хрома, флотацию, тонкослойное отстаивание, фильтрование, электрохимическое корректирование pH и др. Она выполнена в виде блочно-модульных установок "Элион" /91/ и включает блоки-модули: электролизер-реактор; флотатор-осветитель; флокулятор-фильтр; устройство сброса и транспортирования продуктов очистки; электрорегулятор pH, электроконцентратор, электрогенератор хлора, устройство газонасыщения; устройство обработки, утилизации и регенерации концентрированных суспензий и растворов.

Установки "Элион" разработаны в Украинском институте инженеров водного хозяйства. Они обеспечивают очистку воды до уровня содержания тяжелых металлов 0,2 - 1 мг/л (что достаточно для оборота воды на промывку), имеют производительность 2,5; 5; 10; 15 и 20 м³/час и дают экономический эффект в случае возврата воды в производство до 300 тыс. руб. в год /93/.

Установки внедряются на ста предприятиях страны /133/, в том числе на автомобильном заводе им. Лихачева.

6.3. Биологические методы

В литературе есть сообщения и об успешном использовании биологических методов для очистки сточных вод от хрома /134/ и других тяжелых металлов /135/. Для этого применяют микроорганизмы - хроматредукторы, восстанавливающие шестивалентный хром до трехвалентного состояния с последующим осаждением его в виде гидроксида, и микроорганизмы - сульфатредукторы, восстанавливающие сульфаты до сульфидов, в результате чего осаждаются сульфиды тяжелых металлов. При этом микроорганизмы используют в качестве доноров электронов органические вещества, присутствующие в стоках, а в качестве акцепторов - бихроматы и сульфаты. Здесь целесообразна иммобилизация микроорганизмов, например, на керамзите, пропитанном лигносульфонатом. Этим методом можно снизить остаточную концентрацию тяжелых металлов до 0,01 - 0,05 мг/л при расходе сточных вод до 15 м³/час. Метод опробован в процессе длительной (до 2 лет) эксплуатации /135/. Параметры биореакторов даны там же.

7. ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ ИЛИ ЛИКВИДАЦИИ ШЛАМОВ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Утилизация или ликвидация шламов, образующихся при работе очистных сооружений, являются одной из наиболее сложных экологических проблем гальванотехники.

Коагуляция соединениями железа дает шламы, содержащие в среднем в пересчете на сухое вещество 30 - 70% солей железа, 5 - 10% хрома, 2 - 5% никеля, 2 - 3% меди, 1 - 3% кальция, по 1 - 2% магния, натрия и калия. Они могут содержать кадмий, кобальт, свинец, органические соединения /136/. В соответствии с /137, 138/ их относят к классу особо токсичных отходов (2 - 3 классу опасности).

В настоящее время во многих странах мира все еще используется метод обезвреживания токсичных отходов путем захоронения на специальных полигонах. Эта временная и во многом вынужденная мера, вызванная отсутствием экологически оправданных технологий переработки таких отходов (в том числе продуктов обезвреживания смешанных сточных вод гальванического производства /139/). В то же время концентрирование токсичных соединений в одном месте является потенциально опасным, особенно с точки зрения возможности загрязнения грунтовых вод. Для повышения безопасности свалок обычно используют облицовку из глины, полиэтилена, поливинилхлорида. Устройство полигонов, минимизирующих вероятность попадания токсикантов в окружающую среду, описано в /137/.

Стоимость сооружения свалки для бытовых отходов в США составляет 1 000 - 2 200 долларов на 1 т/сутки. Эксплуатационные расходы составляют от 2,2 до 22 долларов за 1 т. Для отходов повышенной опасности, к которым относятся шламы очистных сооружений гальванических производств, эти расходы значительно выше. Например, согласно /140/, в Южной Каролине (США) стоимость захоронения опасных отходов составляет 109 долларов за 1 т, в данном случае используется контейнерный метод захоронения. Если осадки, содержащие вредные материалы, заключены в контейнеры, свалки для их хранения все равно должны иметь особые отделения, так как в противном случае не исключено, что они будут разрушены. Экономичным методом захоронения осадков многих типов является химическая фиксация (хранение в особых местах, а не на свалках бытовых отходов). Обычно фиксация осуществляется дозировкой в шлам специальных агентов - силикал натрия,

цемента и т.п., в результате чего токсичные вещества оказываются зафиксированными в твердой массе. Однако и в этом случае надо исследовать получающийся материал и установить, не вымываются ли из него с течением времени токсиканты.

Затраты на химическую фиксацию изменяются в широких пределах и составляют от 11 до 13 долларов на 1 т твердого фиксированного материала.

Следует отметить, что все перечисленные методы захоронения токсичных осадков не обеспечивают полной гарантии от проникновения вредных веществ в окружающую среду. Поэтому с 1988 г. данный метод ликвидации отходов гидроксидов металлов в некоторых штатах США запрещен /141/.

Единственно приемлемым на перспективу решением этой проблемы является резкое сокращение объема^{*)}, а затем и полное исключение производства этих отходов /131/. Это может быть осуществлено главным образом повсеместной организацией локальной регенерации металлов и их соединений непосредственно в технологическом процессе /141/. В этом случае при условии получения индивидуальных, ограничено-смешанных соединений металлов (гидроксидов, карбонатов, фосфатов, цианидов) или самих металлов и сплавов резко облегчается их дальнейшая переработка и утилизация. В странах ЕЭС создано специальное бюро (Waste Exchange), собирающее информацию об отходах и способствующее их использованию /137/. В качестве временной меры могут рассматриваться и процессы утилизации шламов обезвреживания смешанных вод в строительной индустрии /12, 136, 142/, в производстве керамики и других аналогичных производствах. Так, имеется опыт использования отходов гальванического производства при изготовлении гипсовых изделий, в производстве кирпича, облицовочных плиток, черепицы, а также керамзита и керамики /99, 136/. Во всех случаях необходима тщательная проверка возможности эмиссии токсикантов из этих изделий в процессе их эксплуатации. Для облегчения использования шламов в строительной индустрии требуется унификация методов их получения, как это сделано, например, в Литве /12, 136/.

*) В 1981 - 1985 гг. в США при росте поставок химической продукции со 160 до 214 млрд. долларов в год объем отходов химической промышленности сократился на 51,8%, количество засыпных свалок уменьшилось на 41,9%, а объем очищаемых сточных вод - на 21% /143/.

8. СОЦИАЛЬНО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ И ОРГАНИЗАЦИОННЫЕ АСПЕКТЫ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ ГАЛЬВАНОТЕХНИКИ

Во многих работах подчеркивается, что современные экологические проблемы вообще и гальванотехники в частности носят в первую очередь социально-экономический и лишь затем научно-технический характер. С одной стороны, в нашей стране они связаны с отношением к природным ресурсам как к неисчерпаемому источнику, способному к неограниченному "перевариванию" антропогенной нагрузки. В СССР эта проблема осложняется и повсеместным стремлением к выполнению плана любой ценой. По /144/, это - совокупность экологического невежества и экологической безнравственности. Сейчас такой взгляд постепенно преодолевается, но осознание критичности ситуации пока еще носит абстрактный характер и не стало общепризнанным. С другой стороны, экологические проблемы определяются состоянием экономики, поскольку связаны с уровнем и степенью "экологичности" технологии и с финансовыми возможностями в ликвидации последствий текущей и предстоящей деятельности общества. Между тем, последнее требует весьма значительных средств. В США, например, для ликвидации уже существующих свалок планируется потратить более 60 млрд. долларов.

Степень "экологичности" технологии в первую очередь определяется развитостью экологического законодательства и эффективностью его применения. Согласно законодательству США, для всех промышленных предприятий устанавливаются стандарты на токсичные выбросы, соответствующие уровню, достигаемому при использовании наиболее эффективных из существующих технологических методов /95/.

По-видимому, с социально-экономической точки зрения обоснован подход к производственному процессу, требующий чтобы в результате производства использованные компоненты природной среды, не вошедшие в полезный продукт (в том числе воздух, вода, земля), были, как минимум, восстановлены в количественном и качественном отношении. При любом другом подходе благосостояние существующего поколения достигается за счет будущих. Эта необходимость привела к тому, что в США, например, при строительстве новых тепловых электростанций не только добиваются максимально полного удаления из дымовых газов токсичных примесей, но одновременно высаживают лесные массивы, способные генерировать столько кислорода (и соответственно потреблять CO_2), сколько его расходуется при сжигании топлива.

В отношении гальванотехники это требование может быть реализовано в результате полной утилизации отходов и организации замкнутого цикла по воде либо путем ее очистки после использования до уровня свежей. Последнее с технической точки зрения сложнее /3/. Этот ориентир должен быть взят за основу при исчислении платы за сброс отработанной воды: она должна быть по меньшей степени равна затратам, необходимым для очистки до указанного качества. Только в этом случае предприятия будут реально заинтересованы в организации оборотного водоснабжения. Аналогичный подход должен быть и при исчислении платы за захоронение шламов и других отходов: нужно установить ее равной стоимости их переработки в полезные продукты.

По расчетам специалистов, стоимость очистки воды после ее использования в гальваническом производстве до уровня, необходимого для оборота, составляет до 10 руб./м³ /3/. Следовательно, только такая по масштабу цена за сброс загрязненных вод может побудить предприятия осуществить каскадную промывку в сочетании с локальной регенерацией компонентов концентрированных промывных вод для организации замкнутого водоснабжения, а, следовательно, и для исключения дальнейшего загрязнения водоемов.

Существующие же сейчас в СССР цены за сброс "нормативно-очищенных" и "нормативно-чистых" вод и штрафы за сверхнормативные сбросы, во-первых, основаны на порочной концепции допустимости загрязнения природной среды и, во-вторых, делают экономически невыгодными даже простейшие, но эффективные экологические мероприятия (например, установку экономбаков-ванн улавливателей).

В целом действующее в СССР экологическое законодательство и практика его применения носят в основном декларативный характер и никак не способствуют изменениям в лучшую сторону. Между тем в развитых капиталистических странах существует целая система административно-экономических мер, реально стимулирующих природоохранную деятельность предприятий. В эту систему входят регламентация мероприятий по охране окружающей среды; правовые, экологические нормы, стандарты и запреты, сопровождающиеся жесткими экономическими санкциями. В основу исчисления налога на все виды отходов производства положена стоимость мероприятий, обеспечивающих достижение экологических целей.

В отличие от журналов СССР, журналы США, ФРГ, Франции и других

развитых стран широко разъясняют экологическое законодательство, имеют специальные разделы, в которых из номера в номер публикуются нюансы содержания и применения этих актов, советы, как правильно их исполнять и как лучше всего подготовиться к их неизбежному ужесточению в будущем (см., например, журнал США "Plating and surface finish", разделы "Regulatory update", "Enviroscope", "Advice and counsel" и др.). Достаточно перечислить названия некоторых заметок из этих разделов: "Beware of Hidden Liabilities" (Vol. 75, № 3, p. 18). "Time is running out!" (Vol. 75, N 4, P. 14); "Hazardous waste Determination Statement" (Vol. 75, N 4, p. 16), - чтобы понять, как серьезно и конкретно обсуждается упомянутая проблема в этом ведущем научно-технологическом журнале.

Суммируя положительный опыт природоохранной деятельности передовых капиталистических стран в области экологических проблем гальванотехники, следует отметить, что он основан на реализации следующих мер:

1. Требование в законодательном порядке от всех предприятий представления сведений в виде файлов как минимум по следующим разделам /145/: а) перечень всех химикатов, материалов и растворов, используемых на производстве; б) перечень всех химикатов, материалов и растворов, которые расходуются в производственном процессе, не давая опасных отходов; в) перечень всех отходов; г) перечень всех отходов, возникших в результате производства и для которых нет данных об их степени опасности; д) перечень всех опасных отходов. Во всех случаях должно быть указано место их возникновения, способ ликвидации или переработки, место захоронения и т.д.

2. Жесткий контроль за реализацией этих требований; регламентируются сроки представления этих данных (не реже, чем ежегодно) и размеры штрафа за их нарушение (до 25 тыс. долларов) /146/. Социальное нарушение законодательства карается еще более крупным штрафом или заключением в тюрьму сроком на год.

3. Реализация широких экологических программ федерального и штатного уровня.

В качестве примера успешного осуществления подобных крупномасштабных программ можно привести программу оздоровления великих озер в США, Рейна в Европе и Темзы в Англии.

В журналах подчеркивается, что совокупность приведенной выше документации необходима для разработки региональных программ и, в

частности, мероприятий по переработке и ликвидации опасных отходов.

Следует отметить, что с 1988 г. в США законодательно запрещено захоронение на свалках гидроксидов металлов /14/. Между тем, в СССР только по Московскому промышленному району их захороняется около 750 000 тонн. Отсутствие подобного законодательства в СССР в сочетании со специфической гальванических производств делает борьбу против загрязнения природной среды ионами тяжелых металлов практически неразрешимой задачей /12/. Специфика экологических проблем гальванотехники состоит в том, что эти производства распланы по большому количеству экологически более или менее благополучных машиностроительных и приборостроительных предприятий, имеющих совершенно иные по своему характеру технологии, оборудование и кадры. Чужеродность проблем гальванотехники для основного производства, недопонимание со стороны руководства предприятий сложности используемых в гальванотехнике процессов привели к отставанию технического уровня гальванических цехов по сравнению с уровнем "основных", тоже не блещущих на фоне мировых достижений. Между тем, по существу используемых в производстве процессов, составу отходов, водному хозяйству и коммуникациям гальванический цех - самый сложный в машиностроении.

Одной из трудностей в решении экологических проблем гальванотехники является отсутствие единого системного подхода, во многом это объясняется многоотраслевым характером гальванотехнического производства, в результате чего в одном регионе сосуществуют предприятия, использующие совершенно различные технологические процессы для нанесения идентичных покрытий, а также разные способы обезвреживания отходов, отнюдь не обоснованные какой-либо спецификой производства. С учетом сказанного, согласно /12/, необходимыми условиями решения экологических проблем гальванотехники, помимо совершенствования экологического законодательства, являются:

1. Полная и оперативная информация об экологическом состоянии каждого производства и региона в целом.

2. Эффективные экономические и административные рычаги, регулирующие природоохранную деятельность предприятий, находящиеся в руках региональных органов.

3. Региональная инвестиционная политика в природоохранной деятельности: строительство предприятий по переработке отходов, по выпуску природоохранной техники и контрольных приборов; стиму-

лирование совершенствования и унификации технологических процессов и т.д.

Реализация этих мер позволит упорядочить процессы обезвреживания промывных растворов и вышедших из строя растворов с целью получения кондиционных осадков; организацию предприятий, перерабатывающих эти осадки и другие отходы в полезные продукты; строительство региональных полигонов для обезвреживания и захоронения отходов, не подлежащих переработке, и др.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ литературных данных о наиболее перспективных путях защиты окружающей среды от эмиссии тяжелых металлов гальванического производства свидетельствует о том, что в настоящее время разработан ряд технологических приемов и методов очистки отходов, комплексное использование которых позволяет резко сократить, а в некоторых случаях и практически исключить проникновение этих токсикантов в природные объекты. В большинстве своем методы сложные и дорогие. Они требуют комплексного применения и порознь кардинально решить проблему не могут.

С учетом литературных источников и зарубежной практики, по-видимому, наиболее перспективным следует признать следующий путь решения проблем:

1. В первую очередь реализовать мероприятия, не требующие больших капитальных вложений и сложной техники, но позволяющие резко сократить сброс токсикантов за счет более рациональной организации производства. К ним относятся:

а) меры по сокращению выноса электролита с деталями: увеличение времени стекания электролита после извлечения деталей из ванны; встряхивание и обдув подвесок; снижение концентрации рабочих растворов и т.п.;

б) меры, сокращающие расход воды на промывку: установка ванн улавливания; организация каскадной промывки с контролем расхода промывной воды по электропроводности (или по другому параметру); повторное использование промывных вод и т.п.;

в) регенерация (или утилизация металла при ликвидации) всех отработанных электролитов и других концентрированных растворов, исключение сбросов концентрированных растворов на очистные сооружения.

Совокупность этих мероприятий позволит сократить расход воды в гальваническом производстве не менее чем в 10 - 20 раз и сброс токсикантов на очистные сооружения в несколько раз.

2. Организация локальной регенерации промывных растворов с получением полезных продуктов (или концентратов для подпитки основных ванн) и оборотной воды для операций промывки. Этот этап требует существенных капитальных затрат и может быть реализован с использованием физико-химических (электролиз, обратный осмос, электролиз, электрофлотация, ионный обмен, экстратция и их сочета-

ние) либо реагентных методов. Он позволит дополнительно в несколько раз сократить сброс токсикантов в водоотведение гальванических цехов.

3. При резком сокращении объема стоков существенно облегчится проблема их обезвреживания, включая обезвреживание шламов. По-видимому, по-прежнему основными методами "черновой" очистки общих стоков в обозримом будущем останутся реагентная и электрохимическая коагуляция. Ни та, ни другая сами по себе не в состоянии надежно обеспечить требуемые значения ПДС для сброса ионов тяжелых металлов в канализацию на очистные сооружения города. Поэтому они должны быть дополнены адсорбционными (и, в частности, ионообменными) методами.

4. Реализация указанных мер возможна лишь в случае разработки эффективной системы экономических, правовых и административных рычагов давления на предприятия, делающей для них осуществление этих мер экономически выгодными (введение платы за расход воды и воздуха на рентной основе; введение налога на использование "грязных" технологий; плата и штрафы за сброс и захоронение токсикантов; контроль за расходом экологически опасных веществ; контроль за экологическим состоянием производства и т.п.).

5. Организация территориальных центров переработки отходов и выпуска экологического оборудования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тяжелые металлы в окружающей среде и охрана природы. Матер. 2 Всесоюз. конф. (28 - 30 дек. 1987 г., Москва). Ч. I. - М., 1988.
2. Гальванотехника: Справочник. - М.: Металлургия, 1987. - 736 с.
3. Шалкаускас М.И., Добровольскис П.П. Гальванотехника и экология // Журн. ВХО им. Менделеева. - 1988. - № 3. - С. 203 - 216.
4. Кантор И.Р. Перспективы очистки промышленных сточных вод в черной металлургии // Экологическая химия водной среды. II Всесоюз. школа. - М., 1988. - С. 304 - 317.
5. Оборудование цехов электрохимических покрытий: Справочник / Под ред. Вячеславова П.М. - Л.: Машиностроение, 1987. - 370 с.
6. Кудрявцев Н.Т. Электрохимические покрытия металлами. - М.: Химия, 1979. - С. 351.
7. Шалкаускас М.И. Проблема отходов в гальванотехнике // Малоотходные и ресурсосберегающие процессы в гальванотехнике. Материалы семинара. - М., 1988. - С. 3 - 6.
8. Запольский А.К., Образцов В.В. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства. - Киев: Техника, 1989. - 199 с.
9. Краснов И.С. Ресурсосберегающие технологические схемы промывок в гальваническом производстве // Журн. ВХО им. Менделеева. - 1988. - Т. 33, № 2. - С. 199 - 202.
10. О решении проблемы улучшения водоснабжения народного хозяйства страны. Отчет о заседании Президиума АН СССР // Вест. АН СССР. - 1988. - № 4. - С. 3 - 2б.
11. Колесников В.А., Кокарев Г.А., Варакин С.О. Возможности применения электрохимических методов в локальной очистке растворов, промывных вод и регенерации цветных металлов // Малоотходные и ресурсосберегающие процессы в гальванотехнике. - М.: МДНТИ, 1988. - С. 31 - 35.
12. Гринберг Ю.М., Будрейко Е.Н. О возможных путях решения проблемы обезвреживания, переработки и утилизации отходов гальванических производств в Московском промышленном районе // Малоотходные и ресурсосберегающие процессы в гальванотехнике. Материалы семинара. - М., 1988. - С. 17 - 23.

13. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I - LV групп / Под ред. Филова В.А. - Л.: Химия, 1988. - 511 с.

14. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов у - VIII групп / Под ред. Филова В.А. - Л.: Химия, 1989. - 592 с.

15. Davies P., Gorman W. Effects of chemical equilibria and kinetics on the bioavailability and toxicity of cadmium to rainbow // Abstr. Pap., 194 th ACS Nat. Meet. New Orleans. La. Aug. 30 - Sept. 4, 1987. - Washington, D.C., 1987. - P. 436 - 437.

16. Никандров А.М., Трунов Н.М., Жулидов А.В., Лапин И.А. Принципы и задачи экологического нормирования пресноводных экосистем // Экологическая химия водной среды. II Всесоюз. школа. - М., 1988. - С. 41 - 61.

17. Химия окружающей среды / Под ред. Бокриса Дж. - М.: Химия, 1982. - 672 с.

18. Koppe P., Stohr H., Kornatzki K.H. Schwermetallprofil im Ruhreinzugsgebiet // Git. - 1988. - Bd 32, N 9. - S. 973, 974, 976, 978 - 980.

19. Грушко Я.М. Ядовитые металлы и их неорганические соединения в промышленных сточных водах. - М.: Медицина, 1972. - 320 с.

20. Химия промышленных сточных вод / Под ред. Рубина А. - М.: Химия, 1983. - 359 с.

21. Скурлатов Д.И. Основы управления качеством вод // Экологическая химия водной среды. I Всесоюз. школа. - М., 1988. - С. 230 - 255.

22. Nath K., Kumar N. Hexavalent chromium: toxicity and its impact on certain aspects of carbohydrate metabolism of freshwater teleost // Sci. Total Environ. - 1988. - Vol. 72. - P. 175 - 181.

23. Евилевич А.Е., Евилевич М.А. Утилизация осадков сточных вод. - Л.: Стройиздат, 1988. - 248 с.

24. Грушко Я.М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах. - Л.: Химия, 1979. - 262 с.

25. Синельников В.Е., Скурлатов Д.И. Химические процессы и формирование качества вод // Экологическая химия водной среды. II Всесоюз. школа. - М., 1988. - С. 295 - 314.

26. Alfrey A.C. Aluminum metabolism and toxicity // Abstr. Pap. 194th ACS Nat. Meet. New-Orleans, La. Aug. 30 - Sept. 4, 1987. - Washington. DC, 1987. - P. 418.

27. Груев И.Д., Матвеев Н.И., Сергеев П.Г. Электрохимические покрытия изделий радиоэлектронной аппаратуры. - М.: Радио и связь, 1988. - 102 с.

28. Даллакян Г.А., Корсак М.Н., Никифорова Е.П. Исследование воздействия цинка, хрома и кадмия на продукцию фитопланктона // Вод. ресурсы. - 1988. - № 1. - С. 83 - 89.

29. Химические элементы в системе почва - растение. - Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1982. - С. 203.

30. Умаров М.М., Азиева Е.Е. Некоторые биохимические показатели загрязнения почв тяжелыми металлами // Тяжелые металлы в окружающей среде. - М.: МГУ, 1980. - С. 109 - 115.

31. Инженерная гальванотехника в приборостроении / Под ред. Н.М. Гинберга. - М.: Машиностроение, 1977. - 512 с.

32. Каминский В.С. Инженерные методы управления качеством вод // Экологическая химия водной среды. I Всесоюз. школа. - М., 1988. - С. 315 - 345.

33. Лемешев М. Экономические интересы и социальное природопользование // Гласность, демократия, социализм. Иного не дано. - М.: Прогресс, 1988. - С. 254.

34. Коптюг В. Экология: от обеспокоенности к действенной политике // Коммунист. - 1988. - № 7. - С. 24 - 33.

35. Предельно-допустимые концентрации вредных веществ в производственных сточных водах, принимаемых в городскую канализацию г. Новосибирска. - Решение горисполкома г. Новосибирска 7.12.87, № 541.

36. Беспаятнов Г.П., Кротов Д.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде: Справочник. - Л.: Химия, 1985. - 528 с.

37. Смирнов Д.Н., Генкин В.Е. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов. - М.: Металлургия, 1980. - 105 с.

38. Hunt J.E. Improved method of removing and reclaiming solution in barrel plating // Plat. and Surf. Finish. - 1987. - Vol. 74, № 10. - P. 38 - 39.

39. Згурский В.А. Оптимизация потребления и очистки воды в гальванических цехах. - Киев: Техника, 1974. - 68 с.

40. Гарбер М.И. Технология и эффективность гальванического производства // Журн. ВХО им. Менделеева. - 1988. - Т. 23, № 2. - С. 122 - 126.
41. Safranek H. Time is running out // Plat. and Surf. Finish. - 1988. - Vol. 75, N 4. - P. 14, 85.
42. Kuschner J.B. Water and waste control for the plating shop. - Cincinnati: Gardner Publ., 1976. - P. 181.
43. Тужник Ф.С., Лис А.А. Очистка сточных вод гальванических производств // Цв. металлы. - 1988. - № 3. - С. 79 - 82.
44. Plat. and Surf. Finish. - 1987. - Vol. 74, N 12. - P. 115; Plat. and Surf. Finish. - 1988. - Vol. 75, N 1. - P. 80.
45. Kiezkowski M., Wasiake R. // Galvano-Organ-Trait. Surf. - 1988. - Vol. 57, N 586. - P. 449, 450, 453.
46. Штейн В.Н. Опыт эксплуатации малоотходной схемы промывки деталей // Малоотходные и ресурсосберегающие процессы в гальванотехнике: Материалы семинара. - М., 1988. - С. 44.
47. Кохан А.А., Никуленко Н.П., Образцов В.А. Опыт регенерации электролитов гальванопокрытий на Запорожском автозаводе // Химия и технология воды. - 1981. - № 6. - С. 528 - 529.
48. Гребенюк В.Д. Электродиализ. - Киев: Техника, 1976. - 160 с.
49. Ионитовые мембраны. Грануляты. Порошки: Каталог / Под ред. Пашкова А.В. - М.: НИИТЭХИМ, 1977. - 31 с.
50. Электродиализ разбавленных растворов в аппаратах с профилированными ионообменными мембранами / Белобаба А.Г., Певницкая М.В., Козина А.А. и др. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. - 1980. - № 9, вып. 4. - С. 161 - 164.
51. Mastrovas V., Heller H.S. Engineering aspects of electro-dialysis for nickel plating rinswater // Plat. and Surf. Finish. - 1982. - Vol. 69, N 1. - P. 84 - 87.
52. Abwasser- und Recycling-Technik in der Metallindustrie // Galvanotechnik. - 1980. - Bd 80, N 2. - S. 466 - 471.
53. Lowin J. Achats et entretien // Equip. Ind. - 1988. - Vol. 37, N 409. - P. 45 - 49.
54. Crampton P., Wilmoth R. Reverse osmotic in the metal finishing industry // Metal Finish. - 1982. - Vol. 80, N 3. - P. 21 - 27.
55. Иксакова Е.И., Иванова М.М. Очистка сточных вод и извлечение ценных компонентов в цехах нанесения покрытий за рубежом // Черная металлургия. - 1983. - № 21. - С. 23 - 33.

56. Жуков А.И., Монтгейт И.Л., Родзимер И.Д. Методы очистки производственных сточных вод: Справочное пособие. - М.: Стройиздат, 1977. - 112 с.

57. Болтарович А.В., Ключков В.Я. Современные методы нейтрализации сточных вод гальванических производств в автомобилестроении // Технология автомобилестроения. - 1982. - № 5. - С. 22 - 26.

58. Гельферих Ф. Иониты. - М.: Иностран. лит., 1962. - 409 с.

59. Селективные иониты: Каталог / Под ред. Пашкова А.В. - Черкассы, 1981. - 24 с.

60. Bolto B.A., Pavlovski L. Reclamation of waste-water constituents by ion exchange // Effl. and Water Treatment J. - 1983. - N 4. - P. 157 - 164.

61. Зародин Г.С., Щеголева Т.Б., Щеголева Р.Ф. Ионнообменный комплекс очистки промышленных стоков гальванического производства. Экономика и экология // Методы очистки сточных вод и сокращения расхода воды в гальванических производствах; Тез. докл. науч.-техн. сем. - М.: ЦНИИЭКТ, 1989. - С. 17 - 19.

62. Reinhard F. Spulwasserbehandlung und schernmetallrecycling // Galvanotechnik. - 1982. - Bd 10. - S. 1089 - 1092.

63. Le traitement des residuaires sur resines // Galvano-Organ. Trait. Surf. - 1980. - Vol. 51, N 527. - P. 624 - 631.

64. Волоцков Ф.П. Очистка и использование сточных вод гальванических производств. Зарубежный опыт. - М.: Стройиздат, 1983. - 153 с.

65. Owen J. Economic effluent treatment and recovery techniques in metal finishing industry // Prod. Finish. - 1983. - Vol. 36, N 13. - P. 16, 18 - 20.

66. Гирдасов М.С. Авт. свид. СССР № 157493 (1962).

67. Бек Р.Д., Пирогов Б.Я. Закономерности электроолирования // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. - 1972. - № 12. - Вып. 6. - С. 36 - 42.

68. Dejak M. Ion exchange + electrowinning recovery at Hewlett Packard // Plat. and Surf. Finish. - 1988. - Vol. 75, N 4. - P. 35 - 38.

69. CSIRO to look at ion exchange process for treatment wastewater // Process Eng. - 1983. - Vol. 16, N 1. - P. 17, 19.

70. Бек Р.Д., Маслий А.И., Барышников И.Ф. и др. Авт. свид. СССР № 387605 (1971), 395497 (1973), 349758 (1972).

71. Бек Р.Ю., Замятин А.П. Коэффициент массопередачи и доступная электролизу поверхность проточных волокнистых углеграфитовых электродов // Электрохимия. - 1978. - Т. 14. - С. 1196 - 1201.
72. Бушков В.Н., Варенцов В.К. Электрохимическое извлечение металлов из промывных растворов гальванического производства. 1. Непроточная промывка // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. - 1984. - Вып. 1, № 2. - С. 131 - 135; Бушков В.Н., Варенцов В.К. Электрохимическое извлечение металлов из промывных растворов гальванического производства. 2. Проточная промывка // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. - 1984. - Вып. 2, № 5. - С. 133 - 137.
73. Bailey D., Chan M., Billings D. High-mass-transfer electrolytic recovery. A case study // Plat. and Surf. Treatment. - 1988. - Vol. 75, N 4. - P. 26 - 31.
74. Использование порошкообразных псевдооживленных электродов для электрохимического получения цветных металлов: Обзор. информ. / МДМ СССР, НИИЦВЕТМЕТ экономики и информации. - М., 1981. - Вып. 2. - 86 с.
75. Heiden G., Raat O., Boon H. Fluidised bed electrolysis for removal or recovery of metals and packed electrode // Chem. and Ind. - 1975. - N 6. - P. 465 - 468.
76. Kreysa G., Heitz E. Kinetic investigation in the silver deposition in fluidised and packed electrode // Chem. and Ind. - 1975. - N 5. - P. 332 - 333.
77. Bennion D., Newman J. Method and apparatus for electrochemical removal of metal ions. Пат. США 3804733 (1974).
78. Шваб Н.А. Электрохимическое разделение меди и цинка с помощью псевдооживленных электродов // Укр. хим. журн. - 1981, - Т. 47, № 4. - С. 447 - 448.
79. Fleischman M., Oldfield J. Fluidized bed electrode // J. Electroanal. Chem. - 1971. - Vol. 29, N 2. - P. 211 - 230.
80. Kreysa G., Pionteck S., Heitz E. Comparative investigation of packed and fluidised bed electrode with non-conducting and conducting particles // J. Appl. Electrochem. - 1975. - Vol. 5, N 4. - P. 305 - 312.
81. Варенцов В.К. Электролиз с трехмерными электродами в процессах регенерации металлов из промывных вод гальванических производств // Изв. СО АН СССР. - 1988. - № 7. Сер. хим. наук. - Вып. 3. - С. 124 - 138.

82. Plating effluent problem solved // Finishing. - 1983. - Vol. 7, N 2. - P. 36.
83. Nickel recovery cuts cost and protects environment // Corrosion prevention and control. - 1983. - Vol. 30, N 2. - P. 28, 35.
84. Ehdail S., Fleishman M., Jansson R. Application of the trickle tower to problem of pollution control. 1. The scavenging of metal ions // J. Appl. Electrochem. - 1982. - Vol. 12, N 1. - P. 59 - 67.
85. Immediate customer pay back scheme for precious metal recovery unit // Prod. Finish. - 1982. - Vol. 35, N 9. - P. 34, 36, 37.
86. Canning companies offer new three point plant for precious metal recovery // Prod. Finished. - 1982. - Vol. 35, N 5. - P. 39.
87. Precious metal recovery // Finishing. - 1982. - Vol. 6, N 8. - P. 12, 14.
88. Robertson P., Scholder B., Theis G.J., Ybl N. Construction and properties of the swiss-roll electrolysis and its application to waste water treatment // Chem. and Ind. - 1978. - N 7. - P. 459 - 465.
89. Recovery makes a hero out of cad // Ind. Finish. - 1982. - Vol. 58, N 7. - P. 32 - 33.
90. Очистка сточных вод от нефтепродуктов, жиров и белков / ВНИИТИ. Итоги науки и техники. Охрана природы и воспроизводство ресурсов. - М., 1988. - Т. 20. - 320 с.
91. Рогов В.М., Филипчук В.Л., Пластунов Д.Н. Установки ЭЛИОН для очистки воды в замкнутой системе водного хозяйства гальванических производств // Информационный листок № 65-85. - Ровно: ЦНТИ. - 1985. - Вып. 2.
92. Филипчук В.Л. Локальные замкнутые циклы водного хозяйства цехов гальванопокрытий // Методы очистки сточных вод и сокращение расхода воды в гальванических производствах: Тез. докл. науч.-техн. семинара. - М.: ЦНИИТИИПК, 1989. - С. 5 - 7.
93. Рогов В.М., Филипчук В.Л. Электрохимическая технология изменения свойств воды. - Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1989. - 126 с.
94. Колесников В.А., Кокарев Г.А., Вараксин С.О. Применение электрофлотации для извлечения ионов цветных металлов из промывных

растворов и сточных вод гальванического производства // Малоотходные и ресурсосберегающие процессы в гальванотехнике: Материалы семинара. - М., 1988. - С. 35 - 39.

95. Удаление металлов из сточных вод. Нейтрализация и осаждение / Под ред. Кушни Дж. - М.: Металлургия, 1987. - 175 с.

96. Туголуков С.Н., Волков Л.С., Мартенс Е.З. Совершенствование схем очистки сточных вод и утилизация образующегося осадка в гальванических производствах на предприятиях отрасли // Методы очистки сточных вод и сокращение расхода воды в гальванических производствах: Тез. докл. науч.-техн. семинара. - М.: ЦНИИТИИСК, 1989. - С. 10 - 11.

97. Определение основных параметров процесса регенерации меди из отработанных сернокислых электролитов меднения / Донченко М.И., Шутько А.П., Коротченко В.С., Волошина В.С. // Укр. хим. журн. - 1988. - Т. 54, № 5. - С. 500 - 504.

98. Ситтинг М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов. - М.: Металлургия, 1985. - 408 с.

99. Ковалев В.В. Локальные системы регенерации электролитов и очистки стоков // Методы очистки сточных вод и сокращение расхода воды в гальванических производствах: Тез. докл. науч.-техн. семинара. - М.: ЦНИИТИИСК, 1989. - С. 8 - 10.

100. Баранов Е.А., Шевченко С.Л., Капачик Т.С. Регенерация отработанных травильных растворов в производстве печатных плат: Обзоры по электронной технике. Сер. 7. - М.: ЦНИИЭлектроника, 1981. - Вып. 7. - С. 104.

101. Флеров В.Н. Химическая технология в производстве радиоэлектронных деталей. - М.: Радио и связь, 1988. - 103 с.

102. Рузин Л.Н., Шилин А.И. Безотходные процессы в гальванотехнике // Журн. ВХО им. Менделеева. - 1988. - Т. 33, № 2. - С. 192 - 199.

103. Новые гальванические процессы: Каталог / ИХХТ АН ЛитССР. Отд-ние НИИГЭХИМ. - Черкассы, 1979. - С. 29.

104. Гальванические процессы: Каталог / ИХХТ АН ЛитССР. Отд-ние НИИГЭХИМ. - Черкассы, 1983. - С. 32.

105. Варенцов В.К., Жеребилов А.Ф. Углеродистые волокнистые материалы - новые электроды для извлечения металлов из разбавленных растворов. I. Нетканые углеродистые волокнистые материалы // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. - 1984. - Вып. 6, № 17. - С. 120 - 127.

106. Базалей В.П., Бондаренко А.В. Электрокристаллизация меди из щелочных медноаммиачных отработанных травильных растворов. - Рук. деп. в ОНИИГЭХИМ, г. Черкассы № 863 ХП. Д 821. - С. 120-127.
107. Жеребилов А.Ф., Варенцов В.К. Углеродные волокнистые материалы - новые электроды для извлечения металлов из разбавленных растворов. 2. Тканые углеродные волокнистые материалы // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. - 1987. - Вып. I, № 2. - С. 110 - 116.
108. Афонский С.С., Терещенко А.Д., Михеева Т.Я. Пути создания мало- и безотходных технологий в гальваническом производстве // Малоотходные и ресурсосберегающие процессы в гальванотехнике. - М., 1988. - С. 13 - 17.
109. Макаров В.Ф., Прусов Ю.В., Флеров В.Н. Оптимизация химического никелирования в автоматической установке // Защита металлов. - 1980. - № 3. - С. 360 - 362.
110. Шутько А.П., Коротченко В.С. Очистка сточных вод гальванического производства. - Деп. в УкрНИИТИ 16.06.88, № 1525Ук.
111. Zabban W., Helwik R. Cyanide waste treatment technology - the old, the new and practical // Plat. and Surf. Finish. - 1988. - Vol. 67, N 8. - P. 56 - 59.
112. Cyanidentgiftung mit wasserstoffperoxid bewahrt sich // Galvanotechnik. - 1988. - Bd 79, N 4. - S. 1227 - 1228.
113. Knorre H. Automatisierte Entgiftung cyanidischer Abwasser mit Wasserstoffperoxid // Umwelt. - 1988. - Bd 53, N 3. - S. 448 - 450.
114. Pearson D.E., Bowers A.R. An air stripping method for treatment of electroplating solutions // Hazardous Waste and Hazardous Mater. - 1988. - Vol. 5, N 1. - P. 85 - 91.
115. Телепнев С.С. Современное состояние очистки сточных вод золотоизвлекательных фабрик от цианидов // Цв. металлургия. - 1980. - № 9. - С. 19 - 21.
116. Ширина Л.Г., Шварц З., Тауберт Д. К проблеме очистки сточных вод от хрома // Журн. прикл. химии. - 1965. - Т. 58, № 8. - С. 1734 - 1739.
117. Дерягин В.В., Духин С.С., Рулев Н.Н. Микрофлотация: водоочистка, обогащение. - М.: Химия, 1986. - 386 с.
118. Meyer H. Komplexbildner-Nutzen und Risiken // Galvanotechnik. - 1989. - Bd 80, N 1. - S. 284 - 285.
119. Алиров А. Ионнообменная очистка сточных вод, растворов и газов. - Л.: Химия, 1983. - 244 с.

120. Применение гранулированного торфа в процессах очистки сточных вод от тяжелых металлов / Чистова Л.Р., Рогач Л.М., Соколова Т.В., Пехтерева В.С. // Каустобилиты и экология / Ин-т торфа АН БССР. - Минск, 1989. - С. 200 - 217. - Деп. в ЦВНТИ Минтоппроиз. РСФСР 05.01.89, № 26-тп89.

121. Salim Radi. Removal of nickel from water using decaying leaves // J. Environ. Sci. and Health. - 1988. - Vol. A23, N 3. - P. 183 - 197.

122. Фузка Ж. Способ удаления ионов тяжелых металлов из водных растворов. А.с. 242324 ЧССР. Заявл. 28.01.85, № FV 564-85. МКИ С 02 F 1/26.

123. Свечина Н.Н., Гудзюк В.Л., Пикунова Е.А. Использование золы углей для интенсификации очистки сточных вод гальванических производств // Журн. прикл. химии. - 1988. - Т. 61, № 4. - С. 869 - 873.

124. Royston D., Perry G.J. The potential applications of Victorian brown coal for the removal of metals from aqueous solution by ion exchange // Chem. Eng. Austral. - 1987. - Vol. 12, N 3. - P. 16, 17, 20, 21.

125. Волтарович А.В., Дуда Я.В., Цинкало А.П. Очистка хромсодержащих сточных вод электрокоагуляционным методом // Технология и организация производства. - Киев, 1981. - № 3. - С. 54 - 58.

126. Макарова Н.А., Лебедева М.А., Набокова В.Н. Металлопокрытия в автомобилестроении. - М.: Машиностроение, 1977. - 294 с.

127. Сравнение эффективности осаждения тяжелых металлов реагентным и электрокоагуляционным методами / Савицкая И.В., Макаров В.М., Индейкин Е.А. и др. // Химия и технология воды. - 1980. - Т. 2, № 2. - С. 169 - 170.

128. Городовых В.Е., Образцов С.В., Каплин А.А. // Химия и технология воды. - 1988. - Т. 10, № 2. - С. 154 - 156.

129. Яковлев С.В., Краснобородько И.Г., Рогов В.М. Технология электрохимической очистки воды. - Л.: Стройиздат, 1987. - 214 с.

130. Желтоножка В.И., Селицкий Г.Л. Применение напорного электрокоагулятора с засыпными электродами для очистки сточных вод // Цв. металлургия. - 1988. - № 6. - С. 44 - 46.

131. Системы полного оборотного водоснабжения в цветной металлургии. - М.: Металлургия, 1978. - 143 с.

132. Муханин В.С., Феофанов В.Л., Жданович Р.А. Метод гальвани-

нокоагуляции для очистки хромсодержащих сточных вод // Цв. метал-
лургия. - 1988. - № 7. - С. 52 - 53.

133. Рогов В.М. Водное хозяйство цехов гальванопокрытий // Малоотходные и ресурсосберегающие процессы в гальванотехнике. - М.: МДНП, 1988. - С. 23 - 30.

134. Кореньков В.Н., Воробьева Л.Ф. Безотходный процесс биохимической очистки сточных вод от шестивалентного хрома // Методы очистки сточных вод и сокращение расхода воды в гальванических производствах: Тез. докл. науч.-техн. семинара. - М.: ЦНИИТИПК, 1989. - С. 23 - 24.

135. Серпокрылов Н.С., Семенов В.И. Безотходная технология очистки производственных сточных вод от ионов тяжелых металлов // Методы очистки сточных вод и сокращение расхода воды в гальванических производствах: Тез. докл. науч.-техн. семинара. - М.: ЦНИИТИПК, 1989. - С. 25 - 27.

136. Степанчикова И.Г., Макаров С.В., Зайцев В.А. Переработка шламов очистки сточных вод гальванических производств // Малоотходные и ресурсосберегающие процессы в гальванотехнике. - М.: МДНП, 1988. - С. 50 - 53.

137. Наркевич И.П., Печковский В.В. Утилизация и ликвидация отходов в технологии неорганических веществ. - М.: Химия, 1984. - С. 239.

138. Наркевич И.П. Классификация промышленных отходов // Хим. пром-сть. - 1988. - № 4. - С. 51 - 54.

139. Steward F.A. Sludge recycling // Plat. and Surf. Treatment. - 1988. - Vol. 75, N 4. - P. 24.

140. Hazardous waste news including superfund update // Hazardous waste news. - 1988. - Vol. 10, N 4. - P. 391 - 400.

141. Steward F.A., Glover C. Life is getting complicated. Change and trends in management of surface finish wastes // Plat. and Surf. Finish. - 1987. - Vol. 74, N 12. - P. 56 - 60.

142. Строительные материалы из попутных продуктов промышленности. - М., 1988. - 263 с.

143. Cox G.V. Waste minimization in the US chemical industry // Hazardous Waste: Detect., Contr., Treat. Proc. World Conf. Budapest, Oct. 29 - 31, 1987. - It. A. Amsterdam etc., 1988. - P. 352 - 368.

144. Яблоков А. Экологическое невежество и экологический аван-

юризм. Завалы на путях перестройки // Перестройка: гласность, демократия, социализм. Много не дано. - М.: Прогресс, 1988. - С. 238 - 253.

145. Nist D.L. The hazardous waste determination statement // Plat. and Surf. Finish. - 1988. - Vol. 75, N 4. - P. 16, 85.

146. Nist D.L. Small-quantity generators of hazardous waste // Plat. and Surf. Finish. - 1988. - Vol. 75, N 1. - P. 10, 21.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

ВВЕДЕНИЕ.....	3
I. ТРАДИЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ГАЛЬВАНОТЕХНИКЕ.....	5
2. ОБЩАЯ ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГАЛЬВАНОТЕХНИКИ.....	6
3. ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ, СТЕПЕНЬ ИХ ОПАСНОСТИ.....	II
4. ПУТИ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ ГАЛЬВАНИЧЕСКИМИ ПРОИЗВОДСТВАМИ.....	15
4.1. Пути снижения водопотребления при промывке деталей.....	17
4.2. Методы утилизации ценных компонентов, содержащихся в промывных водах.....	22
4.2.1. Метод регулируемого испарения воды и восполнения ее потерь в основной ванне за счет промывных вод.....	24
4.2.2. Электродиализ.....	26
4.2.3. Обратный осмос.....	28
4.2.4. Ионный обмен.....	31
4.2.5. Электролиз.....	34
4.2.6. Электрохимическое регулирование pH в сочетании с флотацией.....	38
4.2.7. Реагентные методы.....	40
5. МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ВЫШЕДШИХ ИЗ СТРСЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ЦЕЛЮ РЕГЕНЕРАЦИИ ИХ СВОЙСТВ ИЛИ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ И УТИЛИЗАЦИИ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ.....	42
5.1. Регенерация обезжиривающих растворов.....	43
5.2. Регенерация растворов травления.....	44
5.2.1. Растворы травления черных металлов.....	44
5.2.2. Растворы для травления, применяемые в производстве печатных плат.....	45
5.2.2.1. Травильный раствор на основе хлорного железа.....	45
5.2.2.2. Травильный раствор на основе хлорной меди.....	46
5.2.2.3. Щелочные травильные растворы.....	47
5.2.2.4. Хромсодержащие травильные и другие растворы.....	48
5.3. Регенерация и утилизация растворов химического нанесения покрытий.....	49
5.3.1. Растворы химического никелирования.....	50
5.3.2. Растворы химического меднения.....	51

6. СИСТЕМЫ ОЧИСТКИ СМЕШАННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ.....	52
6.1. Реагентные методы.....	52
6.2. Физико-химические методы.....	60
6.2.1. Ионнообменный метод.....	60
6.2.2. Электрокоагуляция.....	61
6.2.3. Комбинированные схемы.....	64
6.3. Биологические методы.....	65
7. ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ ИЛИ ЛИКВИДАЦИИ ШЛАМОВ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ.....	66
8. СОЦИАЛЬНО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ И ОРГАНИЗАЦИОННЫЕ АСПЕКТЫ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ ГАЛЬВАНТЕХНИКИ.....	68
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	73
ЛИТЕРАТУРА.....	75