

ричного» забруднення етим металлом об'єктів оточуючої середовища. Катионообмінна сорбція в значно більшій ступені характерна для кадмія, значуща частка якої поглинається в формі міграційно здатних форм металу. Отримані дані можуть бути використані для оцінки екологічних ризиків забруднення свинцем і кадмієм об'єктів оточуючої середовища.

Бібліографічні посилання

1. Алексеев В. А. Екологічна геохімія. – М., 2000. – 627 с.
2. Карякин А. В. Методи оптичної спектроскопії та люмінесценції в аналізі природних та стічних вод / А.В. Карякин, І.Ф. Грибовська. – М., 1987. – 304 с.

Надійшло до редакції 19.12.07

УДК 577.4.546.212

Г. А. Кроїк, О. А. Толкач

Дніпропетровський національний університет

ЗНЕШКОДЖЕННЯ СТОКІВ ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА: ТЕХНІКО-ЕКОЛОГІЧНИЙ АНАЛІЗ

Запропонована схема екологічної оцінки різних технологічних процесів знешкодження стоків гальванічного виробництва. Відповідно цієї схеми надана оцінка реагентним, електролізним, іонообмінним способам очищення гальванічних стоків на прикладі процесів хромування.

Вступ. Гальванічне виробництво, яке входить до структури машинобудівного підприємства, є одним із джерел утворення стічних вод, причому обсяг стічних вод гальванічного виробництва досягає 30% від обсягу стічних вод усього підприємства. Вода в гальванічному виробництві є необхідним компонентом практично всіх операцій, пов'язаних з нанесенням покриттів: підготовкою поверхні, промиванням та коректирою електролітів, профілактикою обладнання, миттям готових виробів та виробничих площ. Вид та концентрація забруднень стічних вод гальванічного цеху змінюються у широкому діапазоні залежно від характеру виробництва та технологічних операцій, що використовуються. Основними складовими стічних вод, не дивлячись на їхню різноманітність, є неорганічні сполуки високої токсичності, яка зумовлена, насамперед, іонами важких металів та ціаністими сполуками.

Постановка проблеми. Сучасні принципи екологічної безпеки потребують оптимізацію процесів очищення стічних вод не тільки з точки зору економічності, дешевизни, доступності й простоти технології, але і екологічних критеріїв. В якості таких критеріїв може слугувати мінімум супутніх вторинних забруднень, які пов'язані з самим процесом очищення або знезараження первинних забруднень, що надходять у воду за рахунок виробничої діяльності. Їх природа і кількість залежать від технології виробництва, в якій можливо використання більш ніж 500000 хімічних сполук, у тому числі 12000 токсичних. [1; 2]. У порівнянні з первинними, вторинні забруднення менш токсичні, і в цьому сутність процесу очищення або знезараження, але й вони нормуються за значеннями гранично-допустимих концентрацій (ГДК) у воді. Принцип нерозривності докільця визначає необхідність урахування

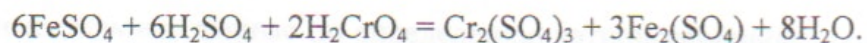
вторинних забруднень не тільки за місцем очистки води, але й тих забруднень які утворюються у виробництві енергії та реагентів, які використовуються в технології очистки води.

Серед джерел вторинних забруднень перше місце займає теплоенергетика, яка за даними [3] постачає до атмосфери більш ніж 50% забруднень. У кінцевому підсумку всі водорозчинні сполуки, в тому числі сірчана та азотна кислоти у вигляді кислих дощів опиняються у підземних і поверхневих водах [4]. Другим, після енергетики, джерелом вторинних забруднень докільця, які виникають у процесах очистки або знезараження води є необхідні для цього реагенти, які за сутністю є матеріалізованою енергією. Забруднення від виробництва реагентів локалізуються за місцем їхнього одержання. Забруднення, які виникають при одержанні реагентів частково зосереджуються навколо енергетичних підприємств. А газові викиди вільно переміщуються в межах континенту. Шляхи міграції водорозчинних забруднювачів достатньо складні, але в кінцевому підсумку, відбувається безперервний ріст мінералізації водоймищ та водотоків. Третім джерелом забруднення середовища у процесах очистки є водорозчинні продукти очистки або знезараження вихідних (первинних) забруднювачів.

Оскільки гальванічне виробництво включає такі напрямки: цинкування, хромування, міднення, каднування і т. ін., то хімічний склад та концентрація забруднюючих речовин у стічних водах будуть досить різноманітні як за якісним, так і за кількісними характеристиками. У даній роботі розглянуто принципи порівняльної техніко-екологічної оцінки на прикладі хромвміщуючих стоків. Хромування дуже поширений процес оскільки електролітично осаджений хром має багато цінних властивостей: високу твердість, термостійкість, механічну, хімічну стійкість та високі видбівні властивості, він надає інструментам високу зносостійкість.

Мета роботи. Мета даної роботи полягає у підборі критеріїв екологічної оцінки різних способів технологічних процесів знешкодження стоків гальванічного виробництва, пов'язаного з хромуванням та вибір найбільш екологічно безпечних технологій.

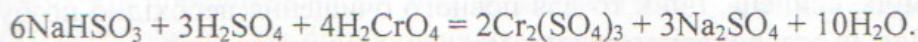
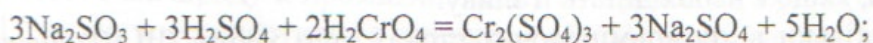
Виклад основного матеріалу. Найбільш відомий метод хімічного очищення стічних вод від хрому (VI), кількість якого може змінюватися від 5 до 200 мг/дм³, є відновлення хрому (VI) до хрому (III). Сполуки хрому (III) більше ніж у 100 разів менш токсичні та здатні до гідролізу в лужному середовищі, що дозволяє видаляти їх у вигляді гідроксиду за умов подальшого очищення. Для відновлення найбільш часто використовують сульфат заліза (II)



Незважаючи на те, що сульфат заліза – дешевий продукт, його використання пов'язане з низкою перешкод:

- за умов тривалого терміну зберігання реагент легко окиснюється до сульфату заліза (III), що утруднює правильне дозування розчину солі заліза;
- сіль заліза (II) необхідно додавати зі значним надміром;
- у процесі нейтралізації стічних вод вапняним молоком утворюється значна кількість осаду;
- в осаді затримується близько 98% води, що призводить до подорожчання переробки та транспортування осаду, який виділяється, і перевищує вартість закупки та використання інших відновників.

Як відновники, використовують бісульфіт натрію, сульфід натрію та газоподібний окис сірки:



Недоліком цих методів є те, що реакція відбувається в дуже кислому середовищі та при 200–250%-му надмірі окислювача реагентів, тим більшого, чим менша концентрація хроматів – іонів.

Реагентним методом ступінь очищення стічних вод від важких металів складає від 70 до 85%. Інша частина важких металів у кількості від 15 до 20% від вихідного сумарного їхнього вмісту залишається в «очищеній» воді, яка для відповідності нормам ГДК повинна бути розведена водою, що не містить важких металів. Такий підхід не відповідає головному принципу екології і не є повноцінним вирішенням проблеми захисту навколишнього середовища. Крім того, після реагентного очищення виробничих стоків на фільтр-пресах формується в'язкопластичний шлам, який включає гідроксиди важких металів та інші види токсичних речовин, здатних інтенсивно мігрувати до навколишнього середовища й забруднювати його. Тому шлами гідрометалургійних, гальванічних, фарбувальних, енергетичних та інших цехів машинобудівних підприємств відносять до речовин I, II і III класів небезпеки, це вимагає їхнього поховання на спеціальних полігонах, що пов'язане зі значними витратами. Таким чином, реагентний метод очищення не можна визнати таким, що цілком задовольняє зростаючим вимогам захисту природного середовища.

Відновлення хрому проводять також електрохімічним методом в апаратах проточного типу, в яких джерелом іонів двовалентного заліза служить анодне розчинення сталевих пластин. Електрохімічний спосіб також ускладнюється замуленням електродів. Досить стабільний процес електролізу відбувається лише при низьких концентраціях хромат-іонів (20–30 мг/л). Загальним недоліком усіх варіантів відновлення Cr(VI) до Cr(III) є, по-перше, безповоротня втрата хромової кислоти як у промивних водах, так й у відпрацьованому електроліті, в якому кількість невикористаного хромового ангідриду становить 80–85%, і по-друге, неможливість повторного використання знешкодженої води через її підвищену мінералізацію [5].

Для вилучення хрому зі стічних вод промислових підприємств застосовується осадження за допомогою електролізу у вигляді хромату заліза у присутності речовин, деполяризовуючих залізний анод, наприклад, у присутності хлористого натрію [6]. Процес електрохімічної регенерації хромового травника заснований на окисненні трьохвалентного хрому у шестивалентний на аноді. Розчин з травильної ванни безперервно прокачується крізь електролітичний осередок. На електроди (співвідношення площ анод: катод становить (30:1) подається постійний струм 5В. Електрохімічний процес підтримує концентрацію трьохвалентного хрому в межах 60–75 г/л. Концентрація шестивалентного хрому 1069–1137 г/л. Така технологія дозволяє повертати для багаторазового використання 45 т хромової кислоти на рік [6]. При всій своїй зовнішній привабливості (важкі метали виходять у чистому виді, немає відстійників і громіздкого реагентного господарства) метод прямого електролізу не одержав широкого практичного застосування. Це пов'язано з тим, що, по-перше, метал виходить у вигляді порошку на якому-небудь носії й для цілей утилізації потребує додаткової обробки. По-друге, в такий спосіб надзвичайно важко понизити концентрацію металу <500–1000 мг/л. У зв'язку із цим більш перспектив-

но застосовувати метод прямого електролізу для утилізації металу самої гальваної ванни, якщо є необхідність її зливу.

Оскільки в хромовміщуючих стоках крім хрому (III,VI) знаходиться залізо, мідь, свинець, цинк то для повного очищення необхідно позбутися цих металів. Для цього використовують методи осадження з використанням реагентів. При цьому досягається висока продуктивність, технологічність і відносно невисока вартість очищення завдяки використанню, в основному, недефіцитних нейтралізуючих реагентів, які забезпечують коагуляцію та флокуляцію забруднювачів (сірчаноокислий алюміній, рідке скло, хлорне залізо та ін.). Однак, незважаючи на зазначені переваги, цей метод не забезпечує високого ступеня очищення через можливість повного осадження одночасно всіх металів, які є у стоках (табл. 1).

Таблиця 1
Порівняльний екологічний аналіз методів очистки хромовміщуючих стічних вод

| Спосіб очистки | Витрати | | | Об'єм води, що забруднена до ГДК, м ³ | Об'єм води, що забруднена до ГДК, м ³ у підприємстві | | | Усього |
|---|----------------------|------------|------------|--|---|----------------|----------------|--------|
| | Електроенергія кВт/ч | Топливо | Всього МДж | | При знешкодженні стоків | у підприємстві | | |
| | | | | | | Реагентів | Електроенергія | |
| Реагентний | 17638 | 4,275 | 188883 | 7820 | 12156 | 3140 | 513 | 230 |
| Електрохімічний | 33751 | 3,311 1 | 218615 | - | 5229 | 6008 | 398 | 110 |
| Іонообмінний | 16079 | 1,216 | 93549 | 10763 | 2862 | 526 | 146 | 140 |
| Комбінований (електорхімічний і іонообмінний) | 21628 | 2,428 | 149074 | 683 | 3801 | 3850 | 292 | 860 |

Найбільш екологічно чистим, але й найбільш енергоємним є електрохімічний спосіб знешкодження хромовміщуючих стічних вод. Усі вторинні забруднювачовини, що супроводжують відновлення Cr(VI) у Cr(III), утворюються тільки в незначних затратах енергії й реагентів.

З погляду екологічної безпеки, найпоширеніші в цей час реагентні й електрокоагуляційні методи очищення гальваностоків тільки відтягають на якийсь час настання екологічної катастрофи. Дійсно, хоча концентрація, важких металів в очищеній цими методами, нижча ГДК, однак осад, що містять суміш важких металів, важко піддаються утилізації. У результаті, такі осад або відправляються на смітник, звідки з них надходять до ґрунту і поверхневих вод, токсичні речовини у вигляді важких металів. Якщо вони таємно скидаються в каналізацію, то викликають через кілька днів загибель мікрофлори на міських очистних спорудах.

Запропонована схема екологічної оцінки процесів очищення стічних вод від важких металів на прикладі гальванічного виробництва, пов'язаного з хромуванням, дозволила провести порівняльний аналіз і виявити найбільш екологічно безпечну технологію.

Висновки. В екологічному відношенні більш доцільний іонообмінний метод обробки. У порівнянні з реагентним, сумарний обсяг вдруге забрудненої води

рівно знижується за рахунок маловідходності цього процесу (повернення до виробництва хромового ангідриду й промивної води). З переходом від використання аніоніту АВ-17 до легкорегенеруючого аніоніту АН-251 екологічність іонообмінного методу може бути підвищена на 25–30%. Кращий ефект, з погляду збереження навколишнього середовища, дає сполучення електрохімічного знешкодження розведених промивних вод процесу хромування з іонітною рекуперацією відпрацьованих електролітів.

Такими найбільш екологічно чистими є методи локального очищення гальваностоків. При такому підході важкі метали не змішуються й можуть бути повернуті до виробництва. У принципі, реагентні, іонообмінні й електрокоагуляційні методи можуть бути застосовні й в установках для локального очищення. Однак громіздкість апаратурного оформлення цих методів (відстійники, фільтри, реактори й т. ін.) перешкоджає їхньому широкому застосуванню.

Бібліографічні посилання

1. Кульський Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. – К., 1983. – 560 с.
2. Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. – Л., 1983. – 288 с.
3. Ласкорин Б. Н. Проблемы развития безотходных производств / Б. Н. Ласкорин, В. В. Громов, А. П. Цыганков. – М., 1981. – 207 с.
4. Зайков Г. Е. Кислотные дожди и окружающая среда / Г. Е. Зайков, С. А. Маслов, Р. Л. Рубайло. – М., 1991. – 144 с.
5. Обработка и утилизация осадков сточных вод. – М., 1970
6. Анализ сточных вод и реагентов. – Юж. Уральск, 1966

Надійшло до редколегії 21.12.07

УДК 550.4: 502.175

Д. О. Зорін

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу

ЕКОЛОГО-ГЕОХІМІЧНА ОЦІНКА ГРУНТІВ ДНІСТРОВСЬКОГО КАНЬЙОНУ

Наводиться методика розрахунку фонових та аномальних умістів важких металів, нафтопродуктів та пестицидів у ґрунтах Дністровського каньйону для екологічної оцінки території майбутнього національного парку.

Ґрунтовий покрив досліджуваної території формувався протягом голоцену внаслідок взаємодії речовинних компонентів, які складають ландшафтну оболонку. Процес ґрунтоутворення можна сформулювати так: ґрунти утворюються під дією живих організмів (рослин, тварин, мікроорганізмів) на материнські породи за різних умов клімату та рельєфу. Розглянемо роль і властивості цих факторів-ґрунтоутворювачів на досліджуваній території (рис. 1).

Площа її невелика (2000 км²), кліматичні умови досить одноманітні і тому не впливають суттєво на ґрунтоутворення. Значно більшу роль відіграють експозиція схилів і пов'язані з нею мікрокліматичні особливості. Рослинний покрив у доагрокультурний період теж не відзначався великою різноманітністю та строкатістю.