УДК 628.543:504.064.36

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВОДОЕМКИХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ПРИБОРОСТРОЕНИЯ

Корнев А.В., Федорова Е.А.

ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет», Нижний Новгород, e-mail: elenafea@mail.ru

Выполнена оценка экологической опасности сточных вод водоемких технологий гальванического производства, характерных для Нижегородской промышленной зоны. Проведен экологический мониторинг водоемких технологических процессов обработки поверхности деталей и корпусов радиоэлектронной аппаратуры, рассмотрены и проанализированы составы сточных вод, поступающих на локальные очистные сооружения предприятий, оценена экологическая опасность компонентов производственных сточных вод. На основании проведенных расчетов сформулированы рекомендации по снижению отрицательного воздействия водоемких технологических процессов гальванического производства, а также предложены технологии локальной очистки сточных вод и утилизации гальваношлама.

Ключевые слова: производственные сточные воды (ПСВ), ионы тяжелых металлов (ИТМ), гальваношлам, приборостроение, коэффициент экологической опасности

ECOLOGICAL ASSESSMENT OF WATER CAPACIUS TECHNOLOGICAL PROCESSES AT THE INDUSTRIALS OF INSTRUMENT MAKING

Kornev A.V., Fedorova E.A.

Nizhny Novgorod State University of Architecture and Civil Engineering (NNGASU), Nizhny Novgorod, e-mail: elenafea@mail.ru

The assessment of ecological danger of sewage of the applied water capacious technologies characteristic for the Nizhny Novgorod industrial zone is executed. Environmental monitoring of water capacious technological processing of a surface of details and cases radio-electronic – equipments is carried out, compositions of the sewage arriving on local treatment facilities of the enterprises are considered and analysed, ecological danger of components of production sewage is estimated. On the basis of the carried-out calculations recommendations about decrease in negative impact of water capacious technological processes of galvanic production are formulated, and technologies of local sewage treatment and utilization of a galvanoshlam are also offered.

Keywords: production sewage, ions of heavy metals, galvanoshlam, instrument making, coefficient of ecological danger

В современной промышленности реальную опасность представляет большое количество водоемких технологических процессов, сопровождающихся образованием токсичных производственных сточных вод (ПСВ), содержащих вредные примеси соединений тяжелых металлов, органических добавок, неорганических кислот и щелочей. Такие стоки могут оказывать вредное, в том числе канцерогенное, воздействие на организм человека, а также привести к нарушению экологического баланса окружающей среды (ОС). Чтобы избежать вредных последствий хозяйственной деятельности предприятия, необходимо проводить экологическую оценку воздействия на ОС, ужесточать контроль по соблюдению действующих предельно допустимых концентраций (ПДК) на сброс [2, 3], принимать соответствующие меры по их устранению.

Нижегородская промышленная зона характеризуется большим количеством промышленных предприятий приборостроения и точного машиностроения, ПСВ которых несут потенциальную экологическую опасность загрязнения бассейна реки Волги – источника питьевого водоснабжения для более чем 20 млн человек [7].

Разнообразная номенклатура защитно-декоративных и функциональных покрытий, наносимых на поверхность деталей и корпусов изделий радиоэлектронной аппаратуры (РЭА), обуславливает накопление на предприятиях приборостроения концентрированных сточных вод, содержащих широкий спектр высокотоксичных загрязняющих веществ. К ним в первую очередь относятся ионы таких тяжелых металлов (ИТМ), как хром, олово, медь, висмут, никель, а также высокоопасные органические примеси (уротропин) в составе производственных стоков (табл. 1, 2).

В настоящее время на предприятиях приборостроения и точного машиностроения ужесточаются требования к созданию замкнутых ресурсных оборотов, повышению эффективности очистки ПСВ и снижению отрицательного воздействия производственных сбросов и неорганизованного складирования гальванических отходов на водные

объекты. Возникает необходимость разработки новых модулей локальной очистки моностоков, модернизации действующих локальных очистных сооружений (ЛОС) предприятия, утилизации и переработки гальваношламов, образующихся в процессе обезвреживания промышленных стоков гальванических производств (ГП).

Целью данной работы явилась оценка экологической опасности сточных вод применяемых водоемких технологий ГП, характерных для Нижегородской промышленной зоны. Был проведен экологический мониторинг водоемких технологических процессов обработки поверхности деталей и корпусов РЭА, рассмотрены (табл. 1, 2) и проанализированы (табл. 2, 3) составы сточных вод, поступающих на ЛОС предприятий, оценена экологическая опасность компонентов ПСВ. На основании проведенных расчетов сформулированы рекомендации по снижению отрицательного воздействия водоемких технологических процессов гальванического производства, а также предложены технологии локальной очистки сточных вод и утилизации гальваношламов.

Экологическая оценка уровня опасности стоков, поступающих на ЛОС предприятий приборостроения, производилась с помощью программы *EcologyDanger* [5, 6]. Данная компьютерная программа основана на определении коэффициента экологической опасности ($К_{эк.оп}$) компонентов сточных вод. Физический смысл $К_{эк.оп}$ – объем воды, необходимой для разбавления ПСВ до требований предельно допустимых концентраций загрязняющих веществ в зависимости от условий сброса ПСВ.

$$K_{эк.оп} = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} C_i W_i}{ПДК_в Q}, \text{ м}^3/\text{м}^2 \qquad (1)$$

где C_i – концентрация вещества в i-ом стоке, кг/м^3; N – количество стоков, в которых присутствует данное вещество; $ПДК_в$ – допустимая концентрация данного вещества в водоеме, кг/м^3; W_i – объемный расход i-ого стока, м^2/год; Q – годовая программа выпуска продукции, м^2/год.

Таблица 1

Состав загрязняющих веществ водоемкого технологического процесса нанесения покрытия олово-висмут

№ п/п	Тип ванны	Число ванн	Вредное вещество	$ПДК_{р/х}$*, мг/л	Концентрация, г/л	Число сливов ванны в год	Объём сливов, л
1	Обезжиривание хим.	2	NaOH	50**	30	12	400
2	Обезжиривание хим.	2	Na_3PO_4	0,2	10	12	400
3	Обезжиривание хим.	2	Na_2SiO_3	10	20	12	400
4	Промывка	1	NaOH	50**	0,3	12	400
5	Промывка	1	Na_3PO_4	0,2	0,1	12	400
6	Промывка	1	Na_2SiO_3	10	0,2	12	400
7	Обезжиривание электрохим.	2	NaOH	50**	30	12	400
8	Обезжиривание электрохим.	2	Na_3PO_4	0,2	10	12	400
9	Обезжиривание электрохим.	2	Na_2SiO_3	10	20	12	400
10	Промывка	1	NaOH	50**	0,3	12	400
11	Промывка	1	Na_3PO_4	0,2	0,1	12	400
12	Промывка	1	Na_2SiO_3	10	0,2	12	400
13	Травление хим.	2	HCl	80**	200	6	400
14	Травление хим.	2	уротропин	0,5	40	6	400
15	Промывка	1	HCl	80**	2	12	400
16	Промывка	1	уротропин	0,5	0,4	12	400
17	Олово-висмут	2	$SnSO_4$	0,112	40	1	400
18	Олово-висмут	2	$BiSO_4$	0,1	1,0	1	400
19	Олово-висмут	2	H_2SO_4	100	100	1	400
20	Промывка	2	$SnSO_4$	0,112	0,4	12	400
21	Промывка	2	$BiSO_4$	0,1	0,01	12	400
22	Промывка	2	H_2SO_4	100	1	12	400

Таблица 2

Состав загрязняющих веществ водоемкого технологического процесса хромирования

№ п/п	Тип ванны	Число ванн	Вредное вещество	ПДК$_{р/х}$*, мг/л	Концен-трация, г/л	Число сливов ванны в год	Объём сливов, л
1–16	Аналогично данным табл. 1						
17	Меднение	2	$CuSO_4$	0,004	200	2	650
18	Меднение	2	H_2SO_4	100	60	2	650
19	Промывка	1	$CuSO_4$	0,004	2	12	650
20	Промывка	1	H_2SO_4	100	0,6	12	650
21	Никелирование блестящее	2	$NiSO_4$	0,01	250	2	650
22	Никелирование блестящее	2	$NiCl_2$	0,01	40	2	650
23	Никелирование блестящее	2	H_3BO_3	0,5	40	2	650
24	Промывка	1	$NiSO_4$	0,01	2,5	12	650
25	Промывка	1	$NiCl_2$	0,01	0,4	12	650
26	Промывка	1	H_3BO_3	0,5	0,4	12	650
27	Хромирование	2	CrO_3	0,002	350	1	650
28	Хромирование	2	H_2SO_4	100	3	1	650
29	Хромирование	2	NaOH	50**	50	1	650
30	Промывка	1	CrO_3	0,002	3,5	12	650
31	Промывка	1	H_2SO_4	100	0,03	12	650
32	Промывка	1	NaOH	50**	0,5	12	650

Примечание. ПДК$_{р/х}$* – предельно допустимая концентрация в водоемах рыбохозяйственного назначения [2]; ** – условия приема загрязняющих веществ со сточными водами предприятий в систему канализации города Нижнего Новгорода [3].

Таблица 3

Массы экологически опасных загрязняющих веществ в составе ПСВ

Вещество	Масса, кг	КЭО, ($м^3/м^2$)	ЛПВ*
При нанесении сплава олово-висмут			
Na_3PO_4	233,4	349,36	сан.
$SnSO_4$	116,6	204,14	токс.
уротропин	274,7	109,34	сан-токс.
При проведении технологии хромирования			
$CuSO_4$	939,6	46490,00	токс.
Na_3PO_4	707,9	1059,92	сан.
уротропин	707,9	282,38	сан-токс.
CrO_3	1216,6	118580,00	токс.
$NiCl_2$	187,9	3719,20	токс.
$NiSO_4$	1174,5	23245,00	токс.

Примечание. *Лимитирующий признак вредности (ЛПВ) – санитарно-гигиенический показатель, токс. – прямое токсическое воздействие на водные биологические ресурсы; сан. – нарушение экологических условий, ухудшение способности самоочищения водоемов рыбохозяйственного назначения; сан-токс. – действие вещества на водные биологические ресурсы и санитарные показатели водоемов рыбохозяйственного назначения.

При анализе полученных данных (табл. 3) установлено, что загрязняющими компонентами в составе ПСВ с наибольшими коэффициентами экологической опасности являются ионы металлов Cr^{6+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, органическая добавка уротропин и фосфат-ионы PO_4^{3-}.

Для повышения экологической безопасности и ресурсосбережения гальванических производств, содержащих водоемкие опе-

рации обезжиривания, химического травления, хромирования, покрытия олово-висмут и др., предлагаем проводить селективное извлечение ценных компонентов из ПСВ [6, 7] и дальнейшую комплексную доочистку на ионообменных фильтрах (рис. 1).

В предложенной схеме ценные металлы с положительным (ионы Cu^{2+}) и незначительным отрицательным (ионы Ni^{2+}) значением электродного потенциала локально выделяются из стоков на отрицательно заряженных электродах (Kt:) электролизеров (рис. 1, п. 6) и возвращаются в производство. Химический процесс электролиза включает

$$Kt: Me^{2+} + 2\,e^{-} \rightarrow Me^{0} \quad (2)$$

$$An: 2H_2O - 4\,e^{-} \rightarrow O_2 + 4H^{+} \quad (3)$$

$$2MeSO_4 + 2H_2O \rightarrow 2Me^{0} + O_2 + 2H_2SO_4 \quad (4)$$

Локальной очистки также требуют и соединения Cr^{6+}, поскольку являются высокотоксичным компонентом, при вдыхании паров которого возникает высокая опасность развития раковых опухолей. Перед общецеховой очисткой в составе ЛОС ионы Cr^{6+} необходимо локально восстановить до менее токсичных ионов Cr^{3+}, что осуществляется в электрокоагуляторе (рис. 1, п. 7).

Химический процесс электрокоагуляции:

при

$$ph < 5{,}5:\ Cr_2O_7^{2-} + 14H^{+} + 6e = 2Cr_{3+} + 7H_2O \quad (5)$$

при

$$ph > 5{,}5:\ Cr_2O_7^{2-} + 4H_2O + 3e = 2Cr(OH)_3\downarrow + 5OH^{-} \quad (6)$$

Прошедший электрохимическую очистку сток, совместно с нейтрализованными кислотно-щелочными сточными водами направляется на дальнейшую доочистку на ионообменных фильтрах (рис. 1, пп. 14, 15). Установки обессоливания на ионообменных фильтрах позволяют добиться качества воды, удовлетворяющего требованиям ГОСТ 9.314.90 к использованию в качестве промывных вод деталей и корпусов в ГП.

Гальванические отходы, образующиеся на различных стадиях очистки, являются многокомпонентными, качественный состав их может сильно изменяться (табл. 4). Как оптимальный метод для утилизации гальваношлама сложного состава предложен метод ферритизации [4] с последующим механическим обезвоживанием на вакуум-фильтрах. Данный метод позволяет не только полностью обезвредить гальваношлам, но и использовать его в качестве сорбента при очистке ПСВ, что обеспечит повышение эффективности процессов осветления при нейтрализации и сорбционной доочистке сточных вод (рис. 2).

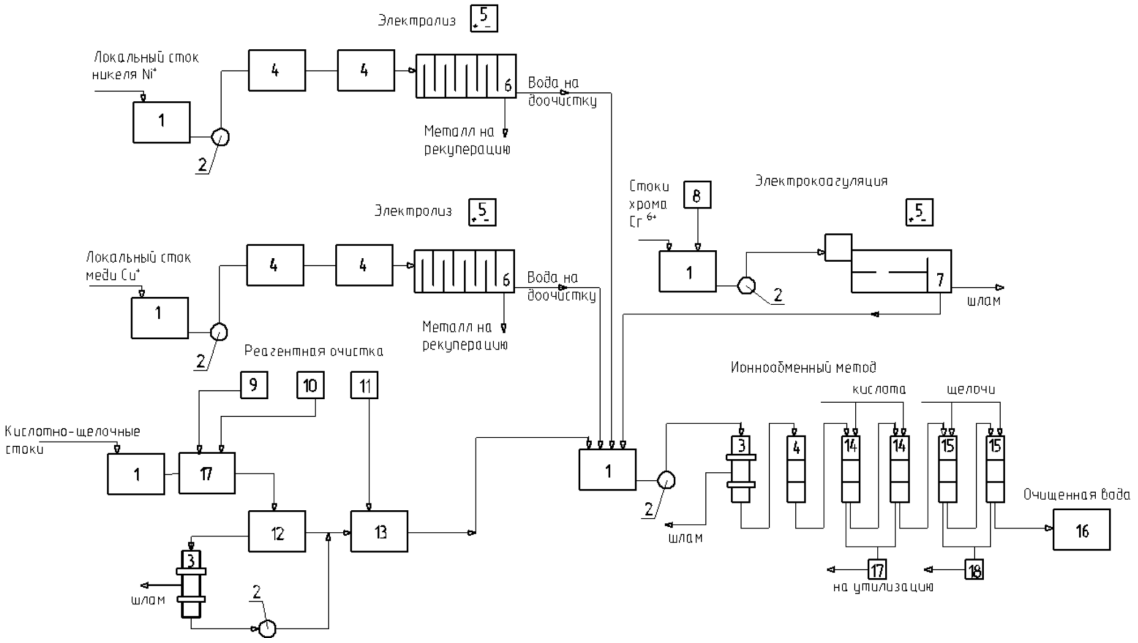

Рис. 1. Технологическая схема очистки ПСВ предприятия приборостроения:
1 – накопитель стоков, 2 – насос, 3 – механический фильтр, 4 – сорбционный фильтр, 5 – выпрямитель, 6 – электролизер, 7 – электрокоагулятор, 8 – дозатор р-ра хлорида натрия, 9 – дозатор щелочного р-ра, 10 – дозатор флокулянта, 11 – дозатор р-ра кислоты, 12 – отстойник, 13 – осветлитель, 14 – катионитовый фильтр, 15 – анионитовый фильтр, 16 – резервуар чистой воды, 17 – реактор нейтрализации

Таблица 4

Усредненный состав гальваношламов [1]

Показатель	Содержание, г/кг	Соотношение в%		Показатель	Содержание, г/кг	Соотношение в%
Влажность	800	80%		Медь (II)	81	0,81%
Железо (общее)	77,5	7,75%		Цинк (II)	21	0,21%
Кальций (II)	68,4	6,84%		Алюминий (III)	1,7	0,17%
Хром (III)	25,8	2,58%		Др. металлы	5	0,50%
Никель (II)	11,4	1,14%		Размер частиц, d*	0,7–1,4 мкм	–

Примечание. * – размер твердых частиц осадка соответствует диаметру гидроксидов после электрохимического или реагентного осаждения.

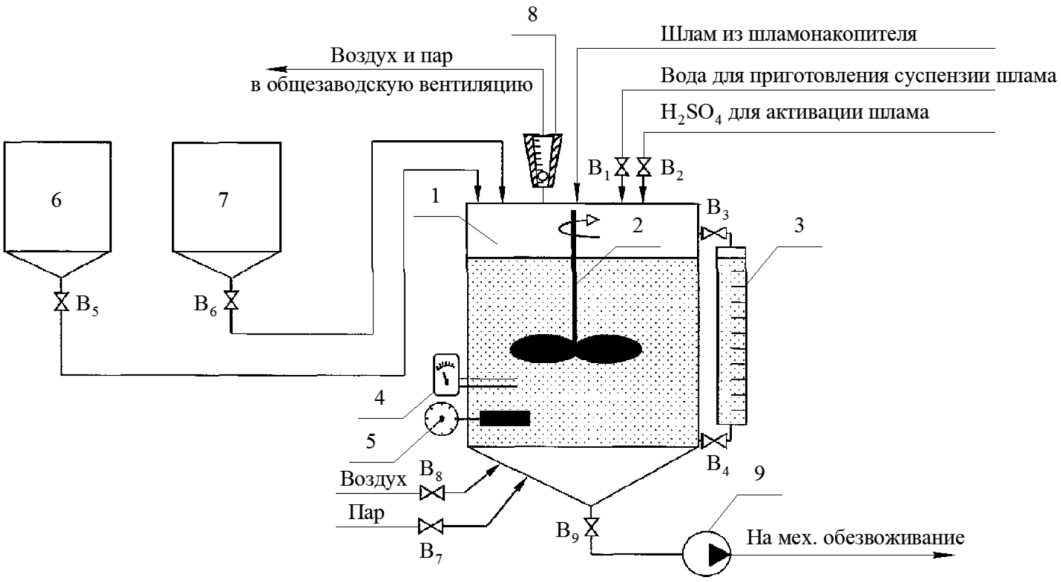

Рис. 2. Технологическая схема процесса ферритизации: 1 – реактор ферритизации, 2 – мешалка, 3 – уровнемерное стекло, 4 – pH-метр, 5 – термометр, 6, 7 – емкости с растворами сульфата железа (II) и едкого натра, 8 – ротаметр, 9 – насос, B_1...B_9 – вентили

Химический процесс ферритизации делится на 2 этапа:

– образование смешанных гидроксидов (при добавлении раствора соли Fe(II))

$$_{3-n}Fe^{2+} + {}_{n}Me^{2+} + 6OH^- \rightarrow Me_nFe_{3-n}(OH)_6 \quad (7)$$

– образование ферритов (при последующем окислении кислородом воздуха)

$$Me_nFe_{3-n}(OH)_6 + O_2 \rightarrow Me_nFe_{3-n}O_4 + 2H_2O + 2OH^- \quad (8)$$

Выводы

● Проведенная экологическая оценка потенциальной опасности сточных вод предприятий приборостроения и точного машиностроения обусловила необходимость разработки новых модулей локальной очистки моностоков, модернизации действующих локальных очистных сооружений, утилизации и переработки гальваношламов, образующихся в процессе обезвреживания промышленных стоков;

● применение локальных установок обезвреживания экологически опасных компонентов в стоках в составе ЛОС предприятия, систем замкнутого ресурсо- и водооборота и переработки отходов на промышленных предприятиях помимо улучшения экологической обстановки в Нижегородском регионе будет способствовать и уменьшению ресурсоемкости основных производств;

● обезвреживание гальваношламов сложного состава методом ферритизации позволит значительно уменьшить вымыва-

емость ионов тяжелых металлов из гальваношламов, что резко снижает их экологическую опасность для окружающей среды;

● реализация вышеперечисленных мероприятий позволит не только снизить существующие объемы опасных производственных стоков без глобального изменения схемы очистки и увеличения площадей, но и уменьшить потребление химических реагентов на очистку; на 25–40% сократить количество вновь образуемых твердых отходов после очистки ПСВ; утилизировать ценные компоненты из отходов с возвратом их в производство.

Список литературы

1. Найденко В.В., Губанов Л.Н. Очистка и утилизация промстоков гальванического производства: учеб. для вузов. – Н. Новгород: ДЕКОМ, 1999. – С. 305.

2. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения: Приказ Федерального агентства по рыболовству от 18.01.10 № 30. – М.: Росрыболовство, 2010. – 40 с.

3. Об утверждении условий приема загрязняющих веществ со сточными водами предприятий в систему канализации города Нижнего Новгорода: Постановление администрации города Н. Новгорода от 25.01.07 № 229. – Н. Новгород, 2007. – 24 с.

4. Семенов В.В. Снижение экологической опасности шламов гальванический производств методом ферритизации: автореф. дисс. ... канд. техн. наук: 03.00.16. – Ульяновск, 2004. – 19 с.

5. Федорова Е.А. Экологическая экспертиза водных объектов. // Междунар. журнал экспериментального образования. – 2011. – № 4. – С. 95–96.

6. Федорова Е.А. Экологическая экспертиза водных объектов: учебное пособие для вузов. – Н. Новгород: изд-во ННГАСУ, 2009. – 92 с.

7. Федорова Е.А. Экологический мониторинг и совершенствование работы локальных очистных сооружений предприятий Нижегородской промышленной зоны. // Приволжский научный журнал. – 2013. – № 4. – С. 136–143.