

*Распространяется в электронном виде*

**ОРГАНИЗАЦИЯ СОТРУДНИЧЕСТВА ЖЕЛЕЗНЫХ ДОРОГ (ОСЖД)**

I издание

Разработано совещанием экспертов Комиссии ОСЖД по транспортной политике и стратегии развития  
11-13 февраля 2003 г., Варшава

Утверждена совещанием Комиссии ОСЖД по транспортной политике и стратегии развития 14-17 октября 2003 г., Варшава, Комитет ОСЖД

Дата вступления в силу с 17 октября 2003 г.

Примечание:

**Р  
006**

**РЕКОМЕНДАЦИИ  
ПО ЛИКВИДАЦИИ ОТХОДОВ ОТ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ  
ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНОГО ТРАНСПОРТА**

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>I. Рекомендации по обезвреживанию и утилизации нефтешламов, твердых бытовых отходов, отработанных деревянных шпал, различных древесных отходов</b>	
<b>Введение .....</b>	<b>4</b>
1. Методы обезвреживания твёрдых и пастообразных отходов .....	5
2. Разработка технологии термического обезвреживания бытовых и производственных углеродсодержащих отходов железнодорожных предприятий .....	10
2.1. Общие технические требования к технологии термического обезвреживания бытовых и производственных углеродсодержащих отходов .....	10
2.2. Основные технические требования к отходам железнодорожных предприятий, подлежащим термическому обезвреживанию .....	12
2.3. Технология термического обезвреживания бытовых и производственных углеродсодержащих отходов железнодорожных предприятий.....	13
3. Технико-экономическая оценка технологических схем термического обезвреживания бытовых и производственных углеродсодержащих отходов железнодорожных предприятий.....	27
4. Список использованных источников.....	32
<b>II. Экологически чистая технология очистки грунтов и отсева балласта, загрязненного нефтепродуктами и ионами тяжелых металлов</b>	
<b>Введение .....</b>	<b>33</b>
1. Методы очистки грунтов от нефтепродуктов и ионов тяжёлых металлов .....	34
2. Технологии и оборудование для очистки грунтов от нефтепродуктов и тяжёлых металлов .....	39
2.1. Технология термического обезвреживания .....	39
2.2. Технологии, основанные на химических методах обезвреживания.....	46
2.3. Технологии биологического обезвреживания.....	47
2.4. Технологии, основанные на электрохимических методах.....	49
3. Выбор оптимальной технологии очистки грунтов железнодорожных предприятий.....	53
4. Описание экологически безопасной технологической схемы очистки засорителя балласта и грунтов территорий железнодорожных предприятий .....	59

5.	Обоснование необходимости очистки и обработка технологии очистки грунта в лабораторных условиях.....	61
6.	Технико-экономическое обоснование выбранной технологии.....	71
	Список использованной литературы .....	76

### **III. Рекомендации по утилизации отработанных кислотных аккумуляторов**

	<b>Введение</b> .....	80
1.	Методы утилизации свинцовых аккумуляторов.....	80
2.	Выбор оптимальной технологии утилизации свинцовых аккумуляторов.....	85
3.	Технологические схемы очистки сточных вод от соединений свинца и сульфатов .....	90
3.1.	Описание технологической схемы очистки сточных вод фирмы “Варта” .....	90
4.	Оптимизация технологической схемы очистки сточных вод от соединений свинца и сульфатов.....	93
4.1.	Выбор необходимых реагентов и определение эффективности очистки.....	94
4.2.	Описание разработанной технологии очистки сточных вод с краткой характеристикой устанавливаемого оборудования.....	94
	Литература .....	99

### **IV. Рекомендации по утилизации отработанных щелочных аккумуляторов**

	<b>Введение</b> .....	100
1.	Современные технологии утилизации отработанных щелочных аккумуляторов.....	101
2.	Технологии утилизации отработанных щелочных аккумуляторов.....	105
2.1.	Принципиальная схема технологии утилизации отработанных никель-кадмиевых аккумуляторов.....	105
2.2.	Принципиальная технологическая схема утилизации железоникелевых отработанных аккумуляторов.....	111
3.	Регенерация электролита щелочных аккумуляторов.....	115
3.1.	Описание технологической схемы регенерации щелочного электролита и утилизации сточных вод аккумуляторного цеха.....	116
4.	Эффективность внедрения рекомендуемой технологии.....	119
	Литература.....	120

## **V. Рекомендации по утилизации отходов гальванических производств предприятий железнодорожного транспорта**

<b>Введение .....</b>	<b>122</b>
1. Рекомендации по регенерации электролитов для нанесения гальванических покрытий.....	123
2. Современные технологии утилизации тяжелых металлов из сточных вод гальванических производств .....	125
2.1. Реагентные методы очистки сточных вод гальванических производств.....	125
2.2. Ионообменные методы очистки сточных вод гальванических производств.....	131
2.3. Физико-химические методы очистки сточных вод гальванических производств.....	132
3. Современные технологии утилизации осадков очистки сточных вод и отходов гальванических производств .....	134
4. Способы и технологии, рекомендуемые для утилизации отходов гальванических производств на предприятиях железнодорожного транспорта стран - членов ОСЖД.....	137
Литература .....	139

# **I. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОБЕЗВРЕЖИВАНИЮ И УТИЛИЗАЦИИ НЕФТЕШЛАМОВ, ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ, ОТРАБОТАННЫХ ДЕРЕВЯННЫХ ШПАЛ, РАЗЛИЧНЫХ ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ**

## **Введение**

Основные принципы государственной политики и правовое регулирование в области обращения с отходами производства и потребления стран-членов ОСЖД способствуют всемерному предотвращению вредного воздействия отходов на здоровье человека и окружающую среду, а также вовлечению таких отходов в хозяйственный оборот в качестве дополнительных источников сырья.

Железнодорожный транспорт оказывает существенно меньшее негативное воздействие на природную среду, чем, например, автомобильный транспорт, однако его доля в загрязнении остается достаточно высокой в результате выброса вредных веществ как от подвижного состава, так и от многочисленных производственных и подсобных предприятий, обслуживающих перевозочный процесс. При этом происходит загрязнение атмосферного воздуха, воды и почвы.

На железнодорожном транспорте ежегодно образуется миллионы тонн твердых бытовых и производственных отходов, значительная часть которых накапливается на собственных территориях железнодорожных объектов.

Твёрдые отходы железнодорожных предприятий состоят на 67% из деревянных шпал, не годных к укладке в путь, на 18% из нефтешламов, на 8% из твёрдых бытовых отходов, на 5% из загрязнённых грунтов, на 1% из отработанных смазок и масел, на 1% из осадков биологических очистных сооружений.

В основе процесса консервации древесины шпал, в основном составляющих отходы железнодорожных предприятий, лежит пропитка каменноугольным пропиточным маслом, которое содержит нафталин 12%, фенантрен 5%, флуорантен 3%, пирен 2%, аценафтен 2%, хри zen 2%, флуорен 2%, антрацен 2%, карбазол 1,5%, крезолы 0,8%, фенолы 4%, бензол 0,4%, бифенил 0,4%, толуол 0,3%, хиолин 0,3%, ксиленолы 0,2%, ксилолы 0,2%, 1,2-безпирен 1%, 3,4-бензпирен 0,01-1,5%. Нефтешламы, отработанные смазки и масла наряду с предельными углеводородами содержат канцерогенные вещества, что удорожает их регенерацию и затрудняет их дальнейшее использование.

Таким образом, в настоящее время задача разработки экологически безопасной технологии и создания комплекса для обезвреживания и утилизации производственных и бытовых отходов, в частности деревянных шпал, своевременна и может быть отнесена к ряду первоочередных задач.

## **1. МЕТОДЫ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ТВЁРДЫХ ОТХОДОВ**

К *термическим методам* обезвреживания отходов относятся сжигание, газификация и пиролиз.

*Сжигание* - наиболее отработанный и используемый способ. Этот метод осуществляется в печах различных конструкций при температурах не менее 1200°C. В результате сгорания органической части отходов образуются диоксид углерода, пары воды, оксиды азота и серы, аэрозоль, оксид углерода, бензапирен и диоксины. Зола, имеющая в своём составе неподвижную форму тяжёлых металлов, накапливается в нижней части печи и периодически вывозится на полигоны для захоронения или используется в производстве цемента. Сжигание - наиболее распространенный способ

термического обезвреживания промышленных отходов как низкокалорийного топлива в печах и топках различных конструкций на основе быстропротекающего окислительного процесса. Слоевые топki применяют для сжигания кускового топлива (твердые бытовые отходы), камерные топki - для сжигания газообразных и жидких отходов, а также твердых отходов в пылевидном и мелкодробленном состояниях, барботажные и турбобарботажные топki - для сжигания жидких отходов.

Процесс сжигания отходов в слоевых топках разделяется на три основные стадии: подготовка отходов к горению, собственно горение и дожигание горючих остатков.

Для централизованного сжигания твердых и пастообразных производственных отходов в основном используют барабанные печи. Для термического обезвреживания производственных отходов широкое применение получили печи с псевдоожиженным (кипящим) слоем. В таких печах порошкообразные или дробленые отходы переводятся потоком воздуха во взвешенное состояние в камере сгорания. Печи с кипящим слоем менее универсальны, чем барабанные, и требуют особых условий работы. Жидкие производственные отходы (нефтедержащие сточные воды, растворители и т.п.) сжигают в распыленном состоянии с подачей в зону реакции через форсунки различных конструкций, что ограничивается возможностью засорения форсунок инородными механическими включениями, попаданием воды. Обезвреживание жидких горючих отходов осуществляют также методом надслоевого горения, когда зона горения находится над слоем жидкого отхода, нагретого до кипения. Установки такого типа достаточно просты, не требуют сложной предварительной обработки отходов и могут применяться в местах их централизованного сжигания. Они мало чувствительны к загрязненности и обводненности горючего отхода, однако громоздки, а при вскипании воды над слоем отходов процесс сжигания становится неуправляемым. В последние годы для сжигания жидких горючих отходов стали применять барботажные топki с продувкой газа через слой отходов, а также турбобарботажные установки с распылением жидких горючих отходов.

*Газификация* - широко используемый в металлургии способ переработки некоксуемых углей - осуществляется в вихревых реакторах или печах с кипящим слоем при температурах 600-1100°C в атмосфере газифицирующего агента (воздух, кислород, водяной пар, диоксид углерода или их смесь). В результате реакции образуются синтез-газ ( $H_2$ , CO), туман из жидких смолистых веществ, бензапирена и диоксинов. Реакция газификации протекает в среде с восстановительными свойствами, поэтому оксиды азота и серы практически не образуются. Масса тумана при 600°C может достигать до 30% от массы синтез-газа. При увеличении температуры газификации доля тумана в массе синтез-газа падает и при температуре более 1100°C близка к нулю.

Горючая смесь водорода и оксида углерода сжигается на горелках при 1400-1600°C или на катализаторе из синтез-газа получают метиловый спирт. Зола, остающаяся после газификации, может содержать остаточный углерод и соли тяжелых металлов, растворимые в воде. После проверки золы на отсутствие бензапирена, диоксинов и тяжелых металлов в подвижной форме она может быть отправлена на захоронение.

*Пиролиз* - наиболее изученный процесс - широко используется для производства активированного угля из древесины. Пиролиз нефтедержащих отходов проводят при температуре 600-800°C с вакуумированием реактора. При этом протекают реакции коксо- и смолообразования, разложения высокомолекулярных соединений на низкомолекулярные, жидкую и газообразную фракции, а если углеводородные отходы содержат серу, то образуются также сероводород и меркаптаны. Оксиды азота и серы практически не образуются. Пиролизной обработке могут подвергаться твердые производственные отходы, отходы пластмасс, резины и другие органические отходы.

При пиролизе по сравнению с сжиганием образуется меньший объем отходящих газов, требующих очистки, а также меньшее количество твердого остатка. В настоящее время известно более 50 систем по пиролизу, отличающиеся по виду обрабатываемого отхода, температуре процесса и по технологическому решению переработки. При высокотемпературном (свыше 800<sup>0</sup> С) пиролизе происходит более интенсивное преобразование исходного продукта, большая скорость реакции, более полный выход летучих и уменьшение количества твердого остатка. В мировой практике для утилизации и обезвреживания ПО и ТБО используют термические, химические, биологические и физико-химические методы.

*Химические методы* обезвреживания жидких и твердых нефтесодержащих отходов заключаются в добавлении к нейтрализуемой массе химических реагентов. В зависимости от типа химической реакции реагента с загрязнением происходит осаждение, окисление-восстановление, замещение, комплексообразование.

*Биологические методы* обезвреживания отходов находят все более широкое применение. Они основаны на способности различных штаммов микроорганизмов в процессе жизнедеятельности разлагать или усваивать в своей биомассе многие органические загрязнители. В процессе биообезвреживания происходит вторичное загрязнение атмосферного воздуха продуктами гниения клеток микроорганизмов – сероводородом и аммиаком.

Биологическая очистка чаще всего используется для нейтрализации органических токсикантов и тяжелых металлов, а также азотных и фосфорных соединений в почвах и грунтах. Биологические методы можно условно подразделить на микробиодеградацию загрязнителей, биопоглощение и перераспределение токсикантов.

Микробиодеградация - это деструкции органических веществ определенными культурами микрофлоры, внесенными в грунт. Процесс биоразложения протекает с заметной скоростью при оптимальной температуре и влажности. Микробиодеградация может быть использована во всех случаях, где естественный микробиоценоз сохранил жизнеспособность и видовое разнообразие. Хотя процесс идет крайне медленно, его эффективность высока.

*Физико-химические методы* образуют наиболее представительную группу методов обезвреживания отходов. При создании физических полей в пористых средах начинают протекать одновременно множество физико-химических процессов.

Электрохимическое окисление применяется для очистки грунтов от хлорированных углеводородов и фенола. Эффективность окисления фенола 70-92%.

Электродеструкция осуществляется при электрохимическом разложении токсичных органических соединений на электродах с образованием нетоксичных веществ. Преимущество метода в низкой стоимости и высокой эффективности.

Под действием напряжения, приложенного к электродам, которые погружены в скважины, вода и экотоксиканты в коллоидном состоянии перемещаются к электродным резервуарам, из которых затем вода с загрязнениями извлекается на поверхность и очищается одним из физико-химических методов. Эффективность очистки может достигать до 99%.

Отдельную группу составляют *электромагнитные методы*, основанные на термическом эффекте при взаимодействии электромагнитного излучения с веществом.

В сверхвысокочастотных полях происходит быстрый и равномерный прогрев грунта, и при этом протекают дегидратация, диссоциация карбонатов, окисление и даже плавление. Десорбирующиеся органические соединения обезвреживаются, например, каталитическим методом.

**Механическая обработка твердых отходов** (измельчение, компактирование) подготавливает твердые отходы к дальнейшему обезвреживанию частиц нужного размера и обеспечивает удобство транспортирования к местам утилизации.

Для **механического обезвоживания осадков промышленных сточных вод** наиболее производительными являются непрерывно действующие центрифуги со шнековой выгрузкой осадков. В практике сгущения и обезвоживания осадков из очистных сооружений транспортных предприятий наибольшее распространение получили гидроциклоны в комбинации с расположенными ниже бункерами-уплотнителями, а также напорные конические гидроциклоны.

Обезвоживание трудноразделяемых суспензий осадков сточных вод с применением реагента в виде флокулянтов для железнодорожных предприятий является достаточно перспективным, однако их применение затруднено из-за низкого объема выпуска, малого ассортимента и высокой стоимости.

На современном этапе экологически безопасная технология термического обезвреживания и утилизации производственных и бытовых отходов включает совокупность методов сбора, транспортирования, подготовки, сжигания отходов и очистки отводимых газов с накоплением нейтральных шлаков и регенерацией теплоты сгорания. С инженерной точки зрения схема обезвреживания представляет собой технологическую линию, состоящую из накопителя, загрузочного устройства, камеры сжигания, котла-утилизатора, шлакоудалителя, аппаратуры очистки газов, дымохода, параметры которых зависят от объема переработки отходов, эффективности сжигания и утилизации тепла, степени очистки дымовых газов. В настоящее время технологическая концепция энергетического использования твердых бытовых отходов выдвигает принцип получения энергии на базе ископаемого топлива с добавлением топлива из отходов, т.е. с помощью комбинированного топлива. При этом главными критериями по-прежнему являются: соблюдение экологических требований; минимум капитальных затрат; высокий коэффициент энергоиспользования топлива; достижения в части социального аспекта; надежность работы установки и простота ее обслуживания. Согласно этому принципу сжигание топлива из отходов происходит в так называемой топке-сателлите со сбросом газов при температуре 800 ... 900<sup>0</sup> С непосредственно в топку энергетического котла, в котором поддерживается температура 1250 ... 1400<sup>0</sup> С. Тепловая энергия топлива из отходов здесь используется в несколько раз эффективнее, чем при обычном мусоросжигании под котлом-утилизатором. Технология подготовки топлива из отходов состоит из их сортировки с разделением на фракции и последующей транспортировки на электростанцию.

В общем случае обработка осадков может быть представлена следующей схемой: уплотнение или сгущение, кондиционирование, обезвоживание, утилизация или обезвреживание. Стадия уплотнения осадков является наиболее экономичным и эффективным процессом снижения влагосодержания осадков. Применяют четыре метода уплотнения и сгущения осадков: гравитационный, флотационный, сгущение в центробежном поле и фильтрованием. Обезвоживание осадков может осуществляться в естественных условиях (шламовые площадки, накопители и т.п.) и в искусственных - на вакуум-фильтрах, центрифугах, виброситах, сепараторах и др. После термической сушки осадки, в отличие от исходного состояния, не обладают адгезией к металлам и другим материалам и не слипаются. Это значительно облегчает их транспортирование и дальнейшую переработку. Сушильные установки состоят из сушильного аппарата и вспомогательного оборудования (топки, подогреватели-теплообменники, питатели, циклоны, скрубберы, дутьевые устройства, а также транспортеры и бункеры). В практике термической сушки осадков широкое распространение как наиболее экономичный получил способ сушки топочными газами. Анализ теплофизических характеристик различных типов осадков сточных вод показывает, что по составу горючей массы и ее теплоте сгорания осадки близки к торфу, кроме того, по требованиям СНиП "Канализация. Наружные сети и сооружения" необходимо обеспечить прогрев всей массы осадка до температуры на менее 60<sup>0</sup> С. Последующая обработка осадков при более высоких температурах позволяет уничтожить не только



патогенные микроорганизмы, но и вирусы. В связи с этим в настоящее время практическое применение получили в основном термические методы обезвреживания осадков сточных вод.

В качестве топочных устройств для сжигания осадков сточных вод в основном применяют многоподовые печи и печи с кипящим слоем инертного носителя, а также барабанные печи, слоевые и камерные топки. Склонность обезвоженных осадков к комкованию вызывает значительный недожог органических веществ, поэтому на выходе из печи устанавливают камеры дожигания. Процесс сжигания осадков в условиях псевдоожиженного слоя значительно эффективнее, чем в стационарном слое, т. к. обрабатываемый материал, попадая в инертный слой (песок различных фракций), смешивается с ним, налипает на частицы слоя и удерживается до высыхания и частичного сгорания. Интенсификация процесса сжигания осадков может быть реализована путем применения топочных устройств циклонного типа. При применении в одной схеме оборудования для термической сушки и последующего сжигания осадков монтажные схемы существенно упрощаются вследствие объединения некоторых транспортных систем, камер сгорания, подачи воздуха и топлива, устройств для очистки отходящих газов. В последние годы применяют агрегатированные установки - печи с кипящим слоем и котлом-утилизатором. Такая установка обеспечивает возможность сжигания различных отходов совместно с обезвоженными осадками сточных вод.

С учетом изложенных обобщенных данных методов и схем обезвреживания углеродсодержащих, твердых бытовых и производственных отходов, а также осадков сточных вод очистных сооружений в целях снижения их загрязняющего воздействия на окружающую среду предложены технологические процессы термического обезвреживания в местах образования и накопления таких характерных для предприятий железнодорожного транспорта отходов, как нефтешламы, твердые бытовые отходы из пассажирских вагонов, деревянные шпалы, переводные и мостовые брусья, не годные к повторной укладке, древесные отходы очистки полос отвода от кустарников, а также осадки сточных вод.

## **2. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМИЧЕСКОГО ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ БЫТОВЫХ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ**

2.1. Общие технические требования к технологии термического обезвреживания бытовых и производственных углеродсодержащих отходов

2.1.1. Технология термического обезвреживания бытовых и производственных углеродсодержащих отходов (далее - технология) должна разрабатываться в соответствии с общей политикой в сфере управления отходами, определенной законами "Об охране окружающей природной среды", "Об отходах производства и потребления", другими законодательными и нормативными документами, регламентирующими обращение с отходами.

2.1.2. Все элементы технологии должны обеспечивать экологическую, санитарную и эпидемиологическую безопасность, заключающуюся в соблюдении законодательных норм, регламентирующих природоохранную деятельность и снижение техногенной нагрузки на окружающую среду.

2.1.3. Технологические и конструкционные решения должны обеспечивать эффективность и надежность работы установок, входящих в состав разрабатываемой схемы.

2.1.4. Технология должна обладать минимальными технико-экономическими показателями по капитальным и эксплуатационным затратам.

2.1.5. Технологическая схема должна содержать оптимальное количество стадий, быть гибкой, обладать универсальностью. Необходимость и последовательность стадий (транспортировки, подготовки, условий временного хранения и т.д.) должна определяться в каждом отдельном случае в зависимости от конкретного вида отхода.

2.1.6. При комплектации технологической линии предпочтение должно отдаваться, в основном, оборудованию отечественных разработок.

2.1.7. В технологическом процессе должен быть предусмотрен качественный учет рассортированных отходов на пунктах сбора и сортировки. Из процесса переработки должны быть исключены экологически опасные и балластные фракции (отработанные люминисцентные лампы, элементы питания бытовых электроприборов, камни, взрывоопасные предметы).

2.1.8. Рассортированные компоненты отходов должны по возможности подвергаться прессованию и брикетированию, после чего в зависимости от своего состава направляться по назначению - на переработку, теплообезвреживание, захоронение.

2.1.9. Способы интенсификации процесса обезвоживания осадков сточных вод могут быть выбраны как конструктивные (использование конструктивных особенностей аппарата без изменения условий фильтрования и свойств суспензии), так и технологические (увеличение давления фильтрования, концентрации суспензии), а также физико-химические (уменьшение удельного сопротивления осадка) в зависимости от свойств осадков и местных условий.

2.1.10. Сжигание осадков может быть применено в тех случаях, когда их утилизация невозможна или экономически нецелесообразна.

2.1.11. В технологической схеме должны быть установлены наиболее выгодные с точки зрения минимизации времени цикла места сбора отходов и пункты выгрузки собранных отходов.

2.1.12. Оборудование для сбора отходов должно иметь маркировку, соответствующую каждому виду отхода.

2.1.13. Технологические процессы должны обеспечивать защиту от загрязнения потенциального вторичного сырья с целью сохранения его качества, что упрощает дальнейшую его переработку.

2.1.14. При выборе конкретных объектов для переработки отходов необходимо предусмотреть максимальное использование существующих мощностей:

- предприятий по переработке потенциального вторичного сырья, выделенного из общей массы отходов;
- мусороперерабатывающих и мусоросжигательных заводов;
- мест захоронения остаточных отходов.

Возможно создание новых мощностей, в т.ч. непосредственно на площадях предприятий.

2.1.15. Комплекс термического обезвреживания отходов должен находиться вблизи от мусоросортировочного пункта и включать в себя систему очистки отходящих газов, систему рекуперации тепла.

2.1.16. В технологическом процессе должна быть оговорена организация работы обслуживающего персонала по правильному обращению с отходами.

2.1.17. Балластные фракции и опасные компоненты, выделенные в процессе сортировки отходов, а также зольный остаток, образующийся в процессе сжигания отходов, подлежат вывозу с территории предприятий для захоронения на специальных полигонах. Полигоны должны быть оборудованы в соответствии с экологическими требованиями, принятыми в международной практике обращения с отходами (не

загрязнять поверхностные и грунтовые воды, контролировать выпуск газов и загрязненность грунтовых вод, соответствовать правилам и планам землепользования, распределять и компактировать слои отходов, ежедневно перекрывать отходы слоями грунта, предотвращать раздувание легких частей отходов, не допускать несанкционированного складирования отходов).

## 2.2. Основные технические требования к отходам железнодорожных предприятий, подлежащим термическому обезвреживанию

2.2.1. Экономически целесообразно подвергать термическому обезвреживанию отходы, содержащие более 14 % углеводов при влажности менее 70 %.

2.2.2. При термическом обезвреживании отходов методом совместного сжигания их теплотворная способность должна находиться в пределах 900 ... 10 000 ккал/кг отхода.

2.2.3. Виды отходов предприятий железнодорожного транспорта, подлежащие совместному термообезвреживанию, и их теплота сгорания:

■ *нефтепродукты плавающие* (жидкие) очистных сооружений производственных сточных вод, ..... 9 000 ... 10 000 ккал/кг;

■ *нефтешламы* (тяжелые осадки) отстойников, нефтеловушек, приемков моечных машин и т.п., ..... 1 000 ... 3 000 ккал/кг;

■ *нефтеотходы твердые* (нефтезагрязненные древесные опилки, ветошь, щебень, грунт, бумага, смеси), ..... 1 000 ... 4 500 ккал/кг;

■ *шламы химчистки* (хлорорганические), ..... 2 500 ... 3 000 ккал/кг;

■ *осадки станций очистки воды* (смесь осадка отстойников и уплотненного избыточного активного ила), ..... 1 800 ... 4 400 ккал/кг;

■ *отходы древесные* (опилки, тара, шпалы), .... 4 500 ... 5 500 ккал/кг;

■ *твердые бытовые отходы*, ..... 1 000 ... 3 000 ккал/кг.

2.2.4. Каждая шпала на специальной установке должна быть покрыта защитной полиэтиленовой плёнкой.

2.2.4. Штабеля деревянных шпал укладываются в клетку по 100 шт. Верхнему ряду придается наклон для стока вод.

Штабеля располагаются вплотную друг к другу с разрывом не менее 1 м через каждые 4 штабеля.

2.2.5. Переводные и мостовые брусья должны быть уложены в штабеля комплектами или по размерам.

2.2.6. Штабеля деревянных шпал и брусьев должны быть выложены на крытой бетонной или асфальтовой площадке, оснащённой лотками для сбора ливневых сточных вод по периметру площадки и колодцем.

## 2.3. Технология термического обезвреживания бытовых и производственных углеродсодержащих отходов железнодорожных предприятий

2.3.1. Структурные схемы технологии термического обезвреживания бытовых, производственных, углеродсодержащих отходов и осадков сточных вод железнодорожных предприятий, представленные на рис. 1, построены с учетом современных требований совместного процесса обезвреживания отходов.

Из структурных схем (рис. 1) видно, что все предприятия железнодорожного транспорта, в основном, обладают одинаковыми видами отходов за исключением путевых машинных станций и дистанций пути, которые в своей структуре обезвреживания отходов должны иметь дополнительное оборудование для подготовки

(измельчения) невозстановливаемых деревянных шпал, переводных и мостовых брусьев, отходов очистки полос отвода от кустарников.

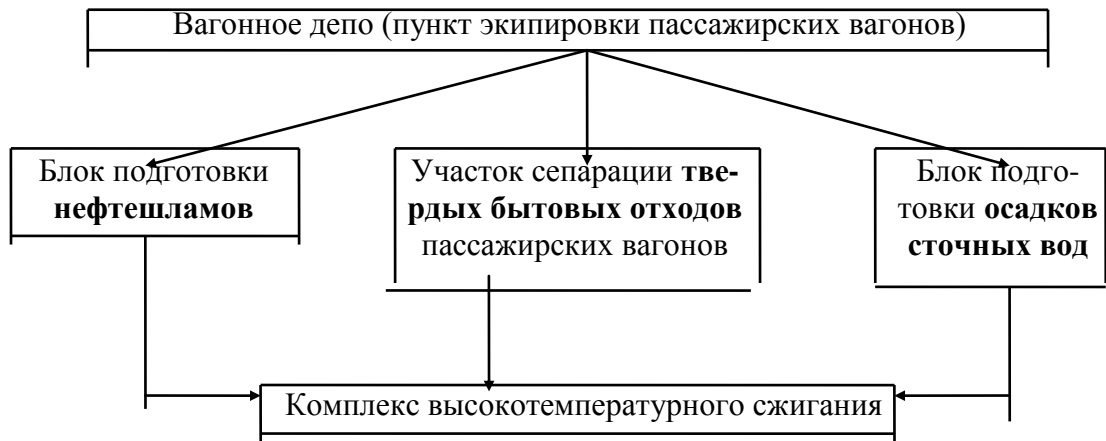
**Блок подготовки жидких нефтешламов** включает в себя:

- промежуточный отстойный бак с циркуляционным насосом;
- шламоборник нефтеотходов моечных машин со шнековым насосом тяжелых нефтешламов;
- резервуар-отстойник со шламовым насосом;
- резервуар для нефтешлама машин химчистки со шнековым шламовым насосом;
- резервуар-накопитель с теплообменником подогревателя;
- смеситель-измельчитель;
- насос-дозатор со шламовой форсункой.

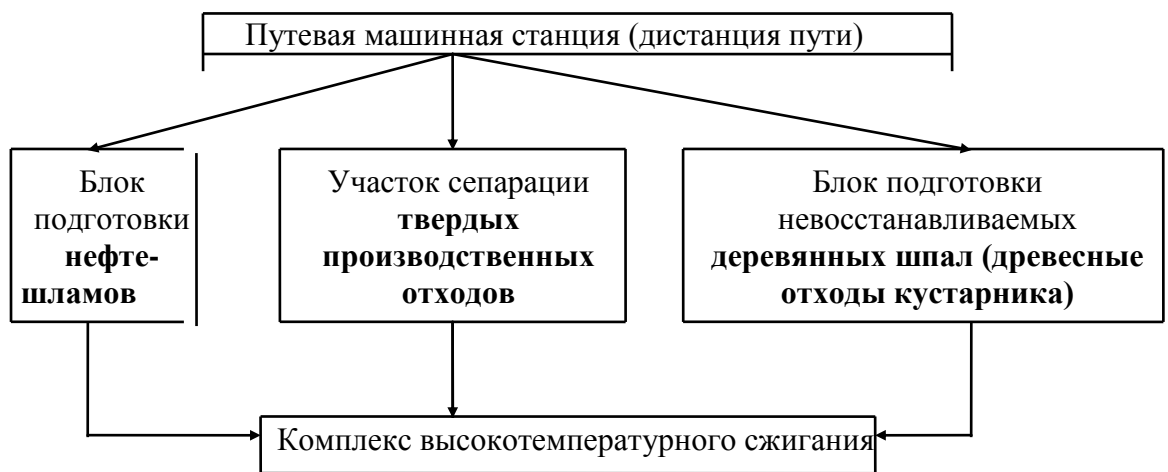
**Блок подготовки твердых нефтеотходов** (занефтянная земля, щебень, ветошь) включает в себя:

- приемный бункер;
- пластинчатый питатель;
- гидросепаратор с решетчатым контейнером и шнековым шламовым насосом;
- контейнер для твердых нефтеотходов.

а)



б)



в)

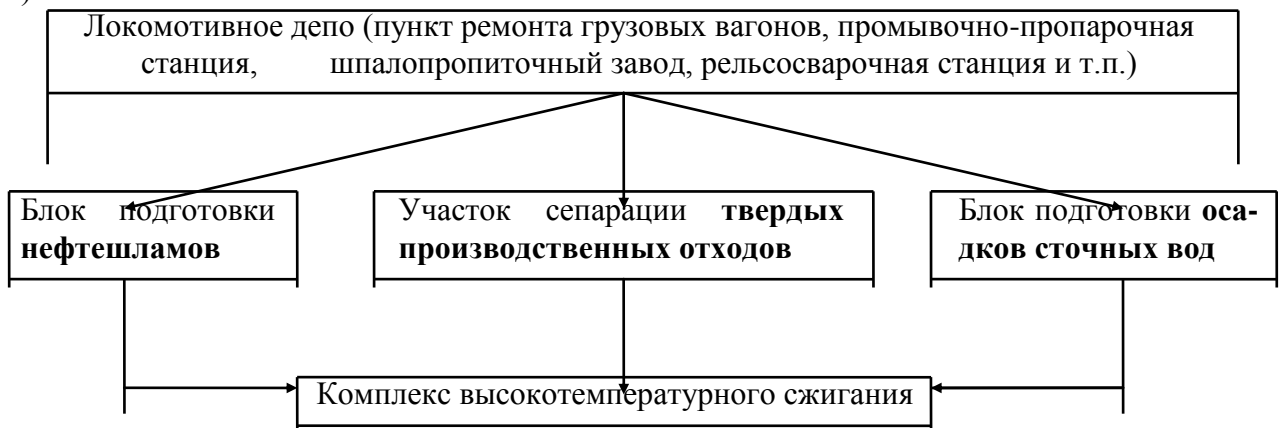


Рис. 1.

**Участок сепарации твердых бытовых отходов пассажирских вагонов** включает в себя:

- дополнительный контейнер (до 100 л) для сбора алюминиевых банок, полиэтиленовых и стеклянных бутылок;
- штатный контейнер пассажирского вагона для сбора пищевых отходов;
- дополнительный контейнер (5 ... 50 кг) для сбора бумаги, одноразовой посуды, упаковочных материалов;
- герметичный контейнер (0,2 ... 1.0 м<sup>3</sup>) временного хранения ТБО;
- транспортные тележки, электрокары, мусоровозы.

**Участок сепарации твердых производственных отходов** включает в себя:

- контейнерную площадку закрытого типа с приемными мусоросборниками;
- тихоходный конвейер (до 0,1 м/с), оборудованный лотками и устройствами магнитной и электродинамической сепарации для извлечения из отходов фракций черных и цветных металлов;
- малогабаритный пресс, обеспечивающий степень уплотнения отходов в пределах 800 ... 1400 кг/м<sup>3</sup> и уменьшения первоначального объема отходов в 5 ... 10 раз.

**Блок подготовки деревянных шпал и брусьев, не годных к повторной укладке**, включает в себя:

- площадку закрытого типа с роликовым стеллажом (рольгангом) подачи шпал к приемному окну рубительной машины;
- рубительную машину с накопительным контейнером и устройствами защиты от разрушения при попадании в зону резания металлических предметов и камней;
- выгрузной конвейер подачи щепы к приемному окну пресса-брикетера;
- пресс-брикетер;
- термоупаковочный станок герметизации брикетов щепы для длительного хранения;
- лоток подачи щепы в загрузочное устройство камеры сжигания.

**Блок подготовки древесных отходов** включает в себя:

- площадку закрытого типа с контейнером-питателем пирамидальной формы для подачи фрагментов кустарника к приемному окну перерабатывающего станка;
- пресс специальный, переоборудованный для продольного двустороннего расщепления деревянных шпал, не годных к повторной укладке, с роликовым стеллажом подачи шпал к приемному окну перерабатывающего станка;
- станок для переработки древесных отходов стационарный со встроенным вентилятором выгрузки щепы на высоту до 5 м;
- бункер-накопитель конусной формы для подачи щепы к приемному окну пресса-брикетера для упаковки брикетов щепы при длительном хранении;
- пресс-брикетер;
- термоупаковочный станок герметизации брикетов щепы для длительного хранения;
- лоток подачи щепы к загрузочному устройству камеры сжигания.

**Блок подготовки осадков сточных вод** включает в себя:

- приемник осадка (бункер-накопитель);
- смеситель с добавлением кондиционирующего реагента;
- первичный отстойник;
- шламоуплотнитель с механическим перемешиванием осадка;
- вторичный отстойник;
- пресс-осушитель;

- транспортер подачи обезвоженного осадка к загрузочному устройству камеры сжигания.

**Комплекс высокотемпературного сжигания** включает в себя:

- загрузочное устройство;
- камеру сжигания инсинератора с топливной и шламовой форсунками;
- камеру дожигания;
- теплообменник водяной;
- скруббер с баком раствора щелочи;
- циклон;
- дымосос с дымовой трубой.

2.3.2. Технологический процесс обезвреживания и утилизации отходов железнодорожных предприятий осуществляется следующим образом.

Твердые бытовые и производственные отходы локомотивных и вагонных депо, пунктов экипировки пассажирских вагонов, шпалопропиточных заводов, промывочно-пропарочных станций, путевых машинных станций и дистанций пути, размещенные на контейнерной площадке, устанавливаются в загрузочное устройство и после розжига инсинератора механически через специальный шибер подаются в камеру сжигания (рис. 2).

Нефтешламы из шламонакопителя, загрязнённая земля, щебень выгружаются в приемный бункер, откуда пластинчатым питателем подаются в гидросепаратор. Сопловая система гидросепаратора размывает нефтеотходы, интенсивно перемешивает и частично размельчает их, образуя пульпу. Крупные механические примеси (более 5 ... 10 мм) задерживаются в решетчатом контейнере, а мелкие примеси оседают на дно гидросепаратора. Жидкие нефтеотходы, скапливающиеся в верхней части гидросепаратора, улавливаются и отводятся в промежуточный резервуар для предварительного отстаивания, откуда подаются в резервуар жидких нефтеотходов. В него также поступают жидкие нефтеотходы, уловленные в шламосборнике, нефтеловушке, флотаторе.

Тяжелые нефтешламы и донные осадки из нижней части гидросепаратора и шламосборника моечных машин и очистных устройств отводятся шнековым насосом в отдельный контейнер для твердых нефтешламов и сжигаются в инсинераторе вместе с твердыми отходами. Более легкие нефтешламы подаются в шламовый резервуар инсинератора для подогрева и смешивания с жидкими нефтеотходами, после чего они сжигаются в инсинераторе через шламовую форсунку.

Нефтешламы машин химчистки из специального резервуара подаются шнековым насосом в шламовый резервуар инсинератора. В нем при помощи насоса-измельчителя и циркуляционного насоса происходит перемешивание всех поступивших нефтешламов. Подготовленный таким образом нефтешлам, пройдя через самоочищающийся фильтр, подается насосом-дозатором в шламовую форсунку камеры сжигания инсинератора. Для обеспечения устойчивого процесса горения в системе шламоподдачи предусмотрена возможность смешивания нефтешламов с дизельным топливом с автоматической регулировкой расхода дизтоплива для поддержания требуемой температуры рабочего режима.

Забор осадка из водоема очистки сточных вод производится через воронку посредством грунтового насоса с подачей осадка в накопительный бункер. Из бункера шнековым насосом осадок поступает на измельчитель, который фильтрует и перемалывает опасные и твердые включения, и далее подается в пресс-осушитель.

Установка содержит систему приготовления и дозировки флокулянта, состоящую из бака с флокулянтом, циркуляционного насоса, фильтра и регулятора расхода флокулянта (рис. 2).

При подготовке снятых с эксплуатации деревянных шпал, переводных и мостовых брусев к термическому обезвреживанию на звеносборочных базах ПМС они

транспортируются от штабеля с площадки закрытого типа и устанавливаются на роликовый стеллаж, совмещенный с приемным окном рубительной машины. По роликам каждую шпалу или брус подают в окно до полного измельчения. Образовавшаяся при этом техническая щепа из накопительного контейнера рубительной машины порционно подается выгрузным конвейером к приемному окну прессы, который уплотняет порцию щепы, соответствующую объему загрузки в камеру сжигания. Полученный брикет помещают в полиэтиленовый пакет и подают к упаковочному станку, который герметизирует пакет для длительного хранения щепы.





Во время термического обезвреживания пакеты вскрываются по линии герметизации, щепа высыпается на лоток и подается в загрузочное устройство инсинератора, в котором сжигается, а порожние пакеты используются вторично (рис. 3).

При подготовке древесных отходов к термическому обезвреживанию на базе дистанции пути фрагменты кустарников, собранные при очистке полосы отвода, выгружаются на площадке закрытого типа в основание контейнера-питателя пирамидальной формы, вершина которого совмещена с приемным окном перерабатывающего станка. Станок измельчает фрагменты кустарников и выгружает техническую щепу в бункер-накопитель конусной формы, откуда щепа порционно подается к приемному окну пресса. Пресс уплотняет порцию щепы, соответствующую объему загрузки в камеру сжигания. Полученный брикет помещают в полиэтиленовый пакет для длительного хранения щепы без герметизации пакета.

Во время термического обезвреживания щепа высыпается из пакетов на лоток и подается в загрузочное устройство инсинератора, в котором сжигается, а порожние пакеты используются вторично.

При подготовке к термическому обезвреживанию на базе дистанции пути древесных отходов в виде деревянных шпал и брусьев, снятых с эксплуатации при их единичной смене и собранных в штабель, последние поочередно устанавливаются в специальный пресс, переоборудованный для продольного двустороннего расщепления шпал или брусьев. Расщепленные шпалы и брусья загружаются в контейнер-питатель, откуда подаются к приемному окну перерабатывающего станка. Дальнейший технологический процесс аналогичен подготовке фрагментов кустарников (рис. 4).

Отходящие из камеры дожигания газы с температурой порядка  $1000^{\circ}\text{C}$  через котел-утилизатор нагревают воду котла, которая используется для отопления или технологических нужд, в частности, подогрева исходного нефтешлама перед его подачей в инсинератор для сжигания.

Для очистки и удаления из отходящих газов  $\text{SO}_2$  и  $\text{HCl}$  при сжигании отходов с высоким содержанием хлора и серы предусматривается система газоочистки, состоящая из пылеуловителя циклонного типа и щелочного скруббера. Очищенные газы с химическим составом, соответствующим принятым нормам выходят в атмосферу через дымовую трубу.

2.3.3. Выбор основных параметров вспомогательного и базового оборудования основан на анализе производительностей оборудования.

Так, по усредненным данным Департамента пути и сооружений МПС России на 2001 г. путевые машинные станции (ПМС) капитально ремонтируют 60 км пути в год. При этом прямой подсчет количества снимаемых с эксплуатации невосстанавливаемых деревянных шпал, содержащих защитную пропитку и наносящих вред окружающей среде, не представляется возможным из-за отсутствия данных по соотношению железобетонных и деревянных шпал на каждом километре пути.

Технологическая схема подготовки, обезвреживания и утилизации нефтесодержащих шламов, твердых производственных отходов и деревянных шпал, мостовых и переводных брусьев, не годных к повторной укладке

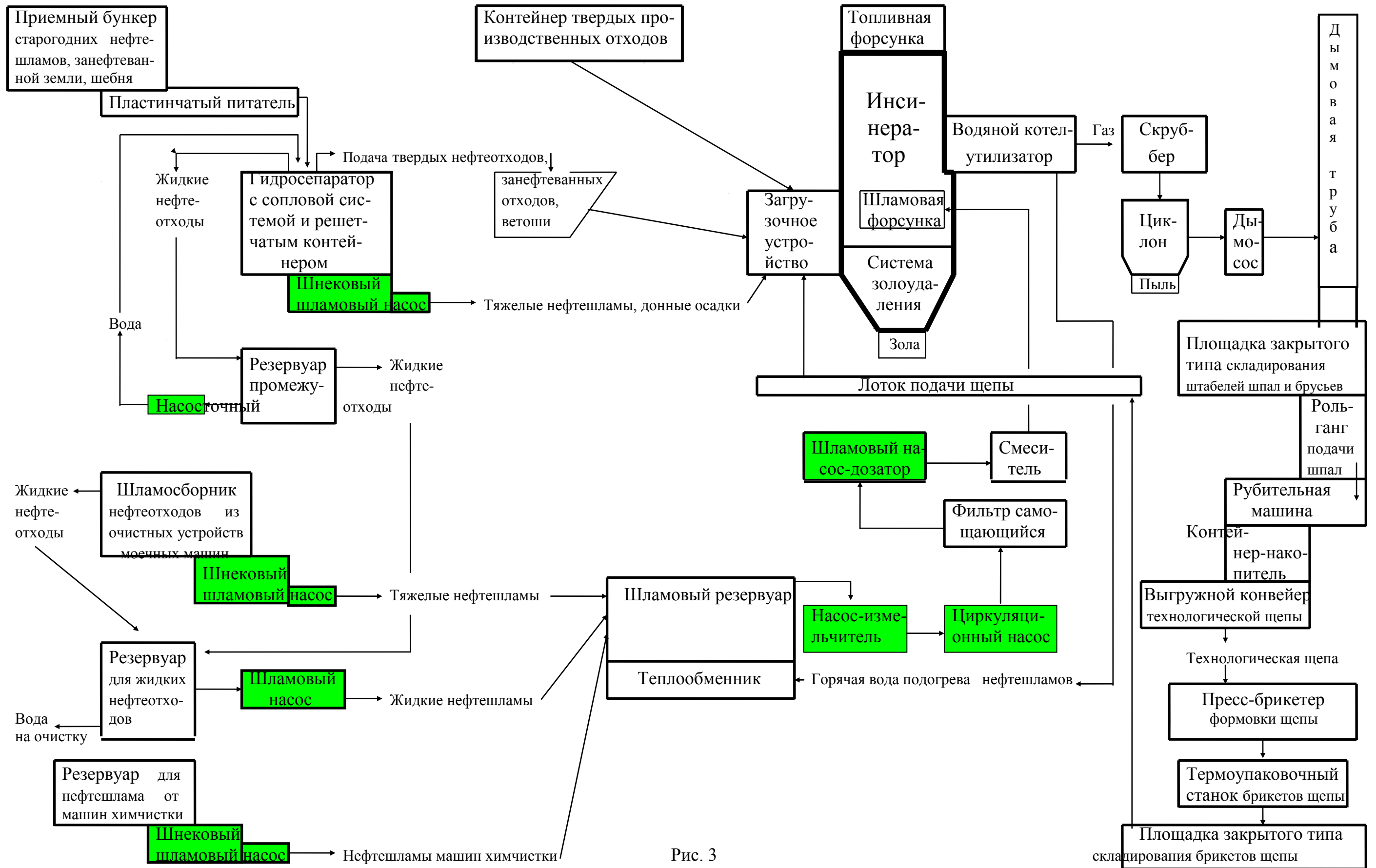


Рис. 3

Ориентировочный подсчет количества деревянных шпал на одном километре пути показывает, что при общей развернутой протяженности сети железных дорог страны в 123 910 км общее число деревянных шпал, переводных и мостовых брусьев составляет 144 228 078 шт. или 61,2 % от общего числа шпал главного пути. Тогда, исходя из эпюры в 1 900 шпал / км, каждый километр пути содержит 1 163 деревянных шпалы или бруса, а ПМС ежегодно снимает их с эксплуатации до 70 000 шт. Учитывая то, что капитальный ремонт проводится как на главных, так и на малоделятельных путях, восстановлению не подлежит указанное общее число снимаемых с эксплуатации шпал и брусьев. В связи с этим так называемый темп поступления на звеносборочные базы ПМС невосстанавливаемых деревянных шпал и брусьев составляет 192 штуки в сутки.

Таким образом с учетом объема одной шпалы или бруса в 0,13 м<sup>3</sup> темп их поступления составляем 25 м<sup>3</sup> в сутки. Отсюда для измельчения шпал или брусьев наиболее приемлемой по производительности можно считать рубительную машину БРП 6223 МА.

Для высокотемпературного сжигания твердых бытовых и производственных отходов, в том числе инфицированных, в качестве мобильных средств обезвреживания отходов на местах образования (без транспортирования) широко применяются инсинераторные установки. Сравнительные испытания инсинераторов ИН-50.2 (изготовитель АОЗТ "ТД "Турмалин" (Россия), OG-200 (изготовитель GOLAR (Швеция), RCO (изготовитель IMEF (Италия), проведенные во ВНИИЖГ МПС, показали, что отечественные инсинераторы экологически более безопасны, чем зарубежные образцы.

2.3.4. Основные технические характеристики приведены для базового и вспомогательного оборудования, составляющих модульные технологические линии обезвреживания отходов железнодорожных предприятий.

### **Инсинератор ИН-50. 1**

- средняя производительность сжигания твердых бытовых и нефтесодержащих отходов при средней калорийности 2500 ккал/кг отходов	до 50 кг/час
- удельный расход топлива форсуночными агрегатами:	
дизельное топливо	0,15 кг/кг отх.
природный газ	0,20 м <sup>3</sup> /кг отх.
- потребляемая мощность в комплекте со скруббером и циклоном	9,0 кВт
- объем разовой загрузки	0,35 м <sup>3</sup> (50 кг)
- темп поступления отходов, не более	1000 кг/сутки

### **Инсинератор ИН-50. 2**

- средняя производительность сжигания твердых бытовых и нефтесодержащих отходов при средней калорийности 2500 ккал/кг отходов	до 100 кг/час
- средняя производительность сжигания твердых	

нефтесодержащих отходов при средней калорийности 1500 ккал/кг отходов	до 50 кг/час
- удельный расход топлива форсуночными агрегатами:	
дизельное топливо	0,15 кг/кг отх.
природный газ	0,20 м <sup>3</sup> /кг отх.
- потребляемая мощность в комплекте с водяным теплообменником, скруббером, циклоном	25,0 кВт
- объем разовой загрузки	0,7 м <sup>3</sup> (100 кг)
- темп поступления отходов, не более	2000 кг/сутки

### Инсинератор ИН-50. 4М

- средняя производительность сжигания твердых бытовых и нефтесодержащих отходов при средней калорийности 2500 ккал/кг отходов	до 150 кг/час
- средняя производительность сжигания твердых нефтесодержащих отходов при средней калорийности 1500 ккал/кг отходов	до 90 кг/час
- удельный расход топлива форсуночными агрегатами:	
дизельное топливо	0,15 кг/кг отх.
природный газ	0,20 м <sup>3</sup> /кг отх.
- потребляемая мощность в комплекте с водяным теплообменником, скруббером, циклоном	30,0 кВт
- объем разовой загрузки	1,4 м <sup>3</sup> (150 кг)
- темп поступления отходов, не более	3000 кг/сутки
- режим работы	1, 2, 3 смены
Содержание вредных веществ в отходящих газах в мг/куб. м, не более	
Диоксид серы SO <sub>2</sub>	10,0
Оксид углерода CO	10,0
Оксиды азота NO <sub>x</sub>	20,0
Хлористый водород HCL	8,0
Фтористый водород HF	5,0
Взвешенные вещества SiO <sub>2</sub>	20,0
Содержание вредных веществ в зольном остатке в мкг/куб. м, не более	
Бенз(а)пирен	0,002
Полихлорбифенилы	2,2
Диоксины	Следы

### Машина рубительная БРП 6223 МА

- размеры загрузочного окна	200 x 550 мм
- мощность привода	47 ... 77 кВт
- производительность по объему щепы	12 ... 18 м <sup>3</sup> /ч
- размер основной фракции	10 ... 35 мм
- масса	3500 кг
- габаритные размеры	2400x1800x1400 мм

### Станок для переработки древесных отходов ДОС-1

- наибольший размер перерабатываемых отходов в комле или отдельных сучьев	100 мм
- производительность	10 ... 20 м <sup>3</sup> /ч
- размер получаемой щепы: длина толщина	10 ... 60 мм не более 30 мм
- мощность электродвигателя	45 кВт
- габаритные размеры	2200x1900x3400 мм
- масса	1155 кг

### Циклон ПРП - 4,5

- производительность по очищаемому газу	3500 ... 4500 м <sup>3</sup> /ч
- температура очищаемой среды	20 ... 200 <sup>0</sup> С
- гидравлическое сопротивление	500 ... 1600 Па
- степень очистки	80 ... 93 %

### Скруббер

- производительность по очищаемому газу	до 4000 м <sup>3</sup> /ч
- расход жидкости	до 1 м <sup>3</sup> /ч
- объем расходной (чистой) емкости	0,375 м <sup>3</sup>
- объем накопления осадка	0,025 м <sup>3</sup>

### Установка обезвоживания осадков сточных вод

- концентрация илистых осадков (по сухой массе)	до 10 %
- влажность конечных брикетов	до 50 %
- длительность цикла прессования (осушения)	0,5 ... 1,0 ч
- объем обрабатываемых осадков за цикл	до 3 м <sup>3</sup>
- усилие прессования	1,6 мПа
- установленная мощность	15,1 кВт
- масса комплекта	2000 кг

Представленное оборудование позволяет в сочетании с рациональной технологией обеспечить высокую эффективность, экономичность и экологическую чистоту процесса совместного обезвреживания и утилизации нефтесодержащих шламов, твердых бытовых и производственных отходов, а также осадков сточных вод предприятий железнодорожного транспорта.

### 3. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ТЕРМИЧЕСКОГО ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ БЫТОВЫХ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

3.1. Капитальные и эксплуатационные затраты модульных вариантов технологического процесса сбора, накопления и обезвреживания отходов по однотипным группам железнодорожных предприятий

- 3.1.1. Вагонное депо;  
 локомотивное депо;  
 шпалопропиточный завод;  
 промывочно-пропарочная станция;  
 рельсосварочная станция:
- средняя производительность сжигания твердых производственных и нефтесодержащих отходов инсинератором **ИН 50.2** ..... П = 100 кг в час;
  - стоимость инсинератора в комплекте со скруббером, циклоном и водяным теплообменником..... С<sub>инн</sub> = 1 416 000 руб.;
  - потребляемая мощность ..... М<sub>инн</sub> = 25 кВт;
  - цена расхода электроэнергии ..... Ц<sub>э</sub> = 0,4 руб./кВт-час;
  - расход дизельного топлива ..... Р<sub>т</sub> = 0,15 кг/кг отх.;
  - цена дизельного топлива ..... Ц<sub>д</sub> = 6,5 руб./кг;
  - суточный режим работы инсинератора ..... Т<sub>с</sub><sup>н</sup> = 20 часов;
  - годовой режим работы ..... Т<sub>г</sub> = 365 сут.;
  - годовая производительность ..... П<sub>г</sub> = 730 000 кг отходов;
  - мощность **установки обезвоживания**

- осадков сточных вод .....  $M_{об} = 15,1$  кВт;  
 - суточный режим работы установки .....  $T_c^y = 20$  часов;  
 - срок амортизации .....  $A = 10$  лет.

Ориентировочные годовые затраты на эксплуатацию оборудования с учетом дисконтирования определяются по формуле

$$Z_1^r = 1/A * C_{ин} + П_r * P_r * Ц_d + M_{ин} * T_c * T_r * Ц_э + M_{об} * T_c * T_r * Ц_э = 1/10 * \\ * 1\ 416\ 000 + 730\ 000 * 0,15 * 6,5 + 25 * 20 * 365 * 0,4 + 15,1 * 20 * 365 * 0,4 = \\ = 970\ 442 \text{ руб./год.}$$

### 3.1.2. Путевая машинная станция:

- средняя производительность сжигания твердых производственных и нефтесодержащих отходов инсинератором **ИН 50.4М** .....  $П = 150$  кг в час;  
 - стоимость инсинератора в комплекте со скруббером, циклоном и водяным теплообменником.....  $C_{ин} = 1\ 701\ 000$  руб.;  
 - потребляемая мощность .....  $M_{ин} = 30$  кВт;  
 - цена расхода электроэнергии .....  $Ц_э = 0,4$  руб/кВт-час;  
 - расход дизельного топлива .....  $P_r = 0,15$  кг/кг отх.;  
 - цена дизельного топлива .....  $Ц_d = 6,5$  руб./кг;  
 - суточный режим работы инсинератора .....  $T_c^y = 20$  часов;  
 - годовой режим работы .....  $T_r = 365$  сут.;  
 - годовая производительность .....  $П_r = 1\ 095\ 000$  кг отходов;  
 - установленная мощность рубительной машины типа **БРП** .....  $M_{рм} = 47$  кВт;  
 - производительность БРП .....  $П_{рм} = 12$  м<sup>3</sup>/час;  
 - суточный режим работы БРП .....  $T_c^p = 2,1$  часа;  
 - стоимость БРП .....  $C_{рм} = 387\ 400$  руб.;  
 - стоимость рольганга **НР (2,5 м)** .....  $C_{рлг} = 15\ 500$  руб.;  
 - стоимость пресса-брикетера **ПВС-1Ш** .....  $C_{бр} = 4\ 100$  руб.;  
 - стоимость оборудования упаковки щепы в термоусадочную пленку **ТПЦ -450** ...  $C_{тп} = 25\ 980$  руб.;  
 - срок амортизации .....  $A = 10$  лет.

Ориентировочные годовые затраты на эксплуатацию оборудования с учетом дисконтирования определяются по формуле

$$Z_2^r = 1/A * C_{ин} + П_r * P_r * Ц_d + M_{ин} * T_c * T_r * Ц_э + M_{рм} * T_c * T_r * Ц_э + 1/A * C_{рм} + 1/A * C_{рлг} \\ + 1/A * C_{бр} + 1/A * C_{тп} = 1/10 * 1\ 701\ 000 + 1\ 095\ 000 * 0,15 * 6,5 + \\ + 30 * 20 * 365 * 0,4 + 47 * 2,1 * 365 * 0,4 + 1/10 * 387\ 400 + 1/10 * 15\ 500 + \\ + 1/10 * 4\ 100 + 1/10 * 25\ 980 = 1\ 383\ 033 \text{ руб./год.}$$

### 3.1.3. Пункт экипировки пассажирских вагонов:

- средняя производительность сжигания твердых бытовых отходов и осадков сточных вод инсинератором **ИН 50.4М** ...  $П = 150$  кг в час;  
 - стоимость инсинератора в комплекте со скруббером, циклоном и водяным теплообменником.....  $C_{ин} = 1\ 701\ 000$  руб.;  
 - потребляемая мощность .....  $M_{ин} = 30$  кВт;  
 - цена расхода электроэнергии .....  $Ц_э = 0,4$  руб/кВт-час;



- расход дизельного топлива .....	$P_T = 0,15$ кг/кг отх.;
- цена дизельного топлива .....	$\Pi_d = 6,5$ руб/кг;
- суточный режим работы инсинератора .....	$T_c^H = 20$ часов в сутки;
- годовой режим работы .....	$T_T = 365$ сут.;
- годовая производительность .....	$\Pi_T = 1\ 095\ 000$ кг отходов;
- мощность установки обезвоживания осадков сточных вод .....	$M_{об} = 15,1$ кВт;
- суточный режим работы установки .....	$T_c^y = 20$ часов;
- срок амортизации .....	$A = 10$ лет.

Ориентировочные годовые затраты на эксплуатацию оборудования с учетом дисконтирования определяются по формуле

$$\begin{aligned}
 Z_3^r &= 1/A * C_{ин} + \Pi_T * P_T * \Pi_d + M_{ин} * T_c * T_T * \Pi_3 + M_{об} * T_c * T_T * \Pi_3 = \\
 &= 1/10 * 1\ 701\ 000 + 1\ 095\ 000 * 0,15 * 6,5 + 30 * 20 * 365 * 0,4 + 15,1 * 20 * 365 * 0,4 = \\
 &= 1\ 369\ 417 \text{ руб./год.}
 \end{aligned}$$

### 3.1.4. Дистанция пути:

- средняя производительность сжигания твердых производственных и нефтесодержащих отходов инсинератором <b>ИН 50.1</b> .....	$\Pi = 50$ кг в час;
- стоимость инсинератора в комплекте со скруббером и циклоном .....	$C_{ин} = 978\ 000$ руб.;
- потребляемая мощность .....	$M_{ин} = 9$ кВт/час;
- цена расхода электроэнергии .....	$\Pi_3 = 0,4$ руб./кВт-час;
- расход дизельного топлива .....	$P_T = 0,15$ кг/час;
- цена дизельного топлива .....	$\Pi_d = 6,5$ руб./кг;
- суточный режим работы инсинератора.....	$T_c^H = 20$ часов;
- годовой режим работы .....	$T_T = 365$ сут.;
- годовая производительность .....	$\Pi_T = 365\ 000$ кг отходов;
- мощность <b>установки обезвоживания</b> осадков сточных вод .....	$M_{об} = 15,1$ кВт;
- суточный режим работы установки .....	$T_c^y = 20$ часов;
- стоимость дробилки <b>ДЭС - 1</b> .....	$C_d = 112\ 000$ руб.;
- суточный режим работы дробилки .....	$T_c^d = 8$ часов;
- потребляемая мощность дробилки .....	$M_d = 45$ кВт;
- стоимость пресса специального типа <b>ПС-250</b> .....	$C_{пр} = 43\ 600$ руб.;
- стоимость <b>рольганга</b> .....	$C_{рлг} = 15\ 000$ руб.;
- стоимость пресса-брикетера типа <b>ПВС-1Ш</b> ...	$C_{бр} = 4\ 100$ руб.;
- стоимость оборудования для упаковки в термоусадочную пленку <b>ТПЦ -450</b> .....	$C_{тп} = 25\ 980$ руб.;
- срок амортизации .....	$A = 10$ лет.

Ориентировочные годовые затраты на эксплуатацию оборудования с учетом дисконтирования определяются по формуле

$$\begin{aligned}
 Z_4^r &= 1/A * C_{ин} + \Pi_T * P_T * \Pi_d + M_{ин} * T_c * T_T * \Pi_3 + M_{об} * T_c * T_T * \Pi_3 + 1/A * C_d + M_d * T_c^d \\
 &\quad * T_T * \Pi_3 + 1/A * C_{пр} + 1/A * C_{рлг} + 1/A * C_{бр} + 1/A * C_{тп} = \\
 &= 1/10 * 978\ 000 + 365\ 000 * 0,15 * 6,5 + 9 * 20 * 365 * 0,4 + 15,1 * 20 * 365 * 0,4 + \\
 &\quad 112\ 000 + 45 * 8 * 365 + 43\ 600 + 15\ 000 + 4\ 100 + 25\ 980 =
 \end{aligned}$$

$$+1/10*112\ 000 +45*8*365* 0,4 +1/10*43\ 600 +1/10*15\ 000 +1/10*4\ 100 + +1/10*25\ 980 = 596\ 675 \text{ руб./год.}$$

**3.2. Техничко-экономическое сравнение вариантов технологического процесса сбора, накопления и обезвреживания отходов железнодорожных предприятий**

3.2.1. Базовый вариант комплекса по централизованному обезвреживанию твердых бытовых и производственных отходов, углеродсодержащих и древесных отходов, а также осадков сточных вод организован в масштабе отделения дороги с радиусом сбора отходов 50 км и характеризуется такими параметрами, как:

- средняя производительность сжигания твердых производственных и нефтесодержащих отходов инсинератором **ИН 50.6** .....  $P = 500 \text{ кг в час;}$
- стоимость инсинератора в комплекте со скруббером, циклоном и водяным теплообменником.....  $C_{ин} = 6\ 000\ 000 \text{ руб.;}$
- потребляемая мощность .....  $M_{ин} = 50 \text{ кВт;}$
- цена расхода электроэнергии .....  $C_э = 0,4 \text{ руб/кВт-час;}$
- расход дизельного топлива .....  $P_T = 0,15 \text{ кг/кг отх.;}$
- цена дизельного топлива .....  $C_д = 6,5 \text{ руб./кг;}$
- суточный режим работы инсинератора .....  $T_{с^и} = 20 \text{ часов;}$
- годовой режим работы .....  $T_г = 365 \text{ сут.;}$
- годовая производительность .....  $P_г = 3\ 650\ 000 \text{ кг отходов;}$
- установленная мощность рубительной машины типа **БРП** .....  $M_{рм} = 47 \text{ кВт;}$
- производительность БРП .....  $P_{рм} = 12 \text{ м}^3/\text{час;}$
- суточный режим работы БРП .....  $T_{с^р} = 8 \text{ часа;}$
- стоимость БРП .....  $C_{рм} = 387\ 400 \text{ руб.;}$
- стоимость рольганга **НР (2,5 м)** .....  $C_{рлг} = 15\ 500 \text{ руб.;}$
- стоимость пресса-брикетера **ПВС-1Ш** .....  $C_{бр} = 4\ 100 \text{ руб.;}$
- стоимость оборудования упаковки щепы в термоусадочную пленку **ТПЦ -450** ...  $C_{тп} = 25\ 980 \text{ руб.;}$
- мощность **установки обезвреживания** осадков сточных вод .....  $M_{об} = 15,1 \text{ кВт;}$
- суточный режим работы установки .....  $T_{с^у} = 20 \text{ часов;}$
- стоимость дробилки **ДОС - 1** .....  $C_д = 112\ 000 \text{ руб.;}$
- суточный режим работы дробилки .....  $T_{с^д} = 10 \text{ часов;}$
- потребляемая мощность дробилки .....  $M_д = 45 \text{ кВт;}$
- стоимость пресса специального типа **ПС-250** .....  $C_{пр} = 43\ 600 \text{ руб.;}$
- стоимость **рольганга** .....  $C_{рлг} = 15\ 000 \text{ руб.;}$
- стоимость пресса-брикетера типа **ПВС-1Ш** ...  $C_{бр} = 4\ 100 \text{ руб.;}$
- стоимость оборудования для упаковки в термоусадочную пленку **ТПЦ -450** .....  $C_{тп} = 25\ 980 \text{ руб.;}$
- транспортные расходы .....  $T_p = 20 \text{ руб./т-км;}$
- расстояние перевозок отходов .....  $L = 100 \text{ км;}$
- срок амортизации .....  $A = 10 \text{ лет.}$

Ориентировочные годовые затраты на эксплуатацию оборудования с учетом дисконтирования определяются по формуле

$$\begin{aligned}
Z_B^r = & 1/A * C_{ин} + П_r * P_r * Ц_d + M_{ин} * T_c * T_r * Ц_3 + M_{рм} * T_c * T_r * Ц_3 + \\
& + 1/A * C_{рм} + 1/A * C_{рлг} + 1/A * C_{бр} + 1/A * C_{тп} + M_{об} * T_c * T_r * Ц_3 + 1/A * C_d + \\
& + M_d * T_c^d * T_r * Ц_3 + T_p * L * П_r / 1000 = 1/10 * 6\,000\,000 + \\
& + 3\,650\,000 * 0,15 * 6,5 + 50 * 20 * 365 * 0,4 + 47 * 8 * 365 * 0,4 + 1/10 * 387\,400 + + 1/10 * 15\,500 \\
& + 1/10 * 4\,100 + 1/10 * 25\,980 + 15,1 * 20 * 365 * 0,4 + 1/10 * 112\,000 + + 45 * 10 * 365 * 0,4 \\
& + 20 * 100 * 3\,650 = 11\,823\,644 \text{ руб./год.}
\end{aligned}$$

3.2.2. При сравнении вариантов организации комплексов по термическому обезвреживанию отходов очевидно, что  $Z_B^r > \sum Z_i^r$ , где  $i$  - железнодорожное предприятие, входящее в состав отделения дороги.

Таким образом, анализ расчетных данных капитальных и годовых эксплуатационных затрат при организации и функционировании комплексов по обезвреживанию отходов железнодорожных предприятий показывает, что комплексы централизованного обезвреживания отходов в масштабах отделений дорог экономически менее целесообразны, чем комплексы, установленные непосредственно на каждом предприятии.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Федеральный закон “Об отходах производства и потребления”. Экологический вестник Москвы. № 10, 11. М.: 1998 г. С. 4...120.
2. Зубрев Н. И., Шарпова Н. А. Охрана окружающей среды и экологическая безопас.ность на железнодорожном транспорте. М.: Транспорт. 1999. С. 27-49.
3. Левин Б. И., Матросов А. С. Термические методы обезвреживания и энергетического использования твердых бытовых отходов. М.: Из-во УРАО. 1999. С. 4...6.
4. Яковлев С.В., Волков Л. С. и др. Обработка и утилизация осадков производственных сточных вод. М.: Химия. 1999. С. 107...324.
5. Евилевич А. З. Разработка системы предварительной обработки и подачи осадков сточных вод к термообезвреживающей установке. М.: 1999. РИА. 41 с.
6. Инструкция по содержанию деревянных шпал, переводных и мостовых брусьев железных дорог колеи 1520 мм. (Утверждена заместителем министра путей сообщения 11.12.96 г. за № ЦП / 410). М.: Транспорт. 1997. 37 с.

## II. ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ ГРУНТОВ И ОТСЕВА БАЛЛАСТА, ЗАГРЯЗНЁННОГО НЕФТЕПРОДУКТАМИ И ИОНАМИ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ

### Введение

При хозяйственной деятельности железнодорожных предприятий, перевозке грузов и пассажиров происходит загрязнение земель территорий железнодорожных предприятий и перегонов железных дорог. Жидкие углеводороды, попадая на поверхность грунта, легко проникают в верхние слои почвы или грунта по механизму капиллярного поглощения.

Воздействие их на окружающую природную среду имеет разносторонний характер. Часть углеводородов остается в почве за счёт смачивания и адсорбции и затем, мигрируя, поступает в корневую систему растений вместе с влагой и питательными веществами, необратимо угнетая развитие растений при концентрации свыше 2 г на 1 кг почвы (порог фитотоксичности).

Разливы жидких углеводородов при авариях с нефтепродуктами на железнодорожном транспорте приводят к задержанию или полному выпадению фенофаз в развитии растений, вызывают морфологические изменения растений, задерживают на 20 – 30 дней начало вегетации.

Часть углеводородов испаряется из почвы (лёгкие фракции нефтепродуктов) или разлагается в результате сложных биохимических реакций. Токсичные пары поступают в атмосферу, а остальные вторичные углеводороды вымываются ливневыми водами и поступают в реки, водоёмы и подземные воды, загрязняя последние.

Опасность углеводородов как загрязнителей окружающей природной среды обусловлена не только их биохимической активностью, но и чрезвычайной подвижностью жидких и газообразных углеводородов, способствующих их распространению далеко от источника загрязнения.

Распространению углеводородов сопутствуют такие явления, как смачивание порового пространства пород и растекание по поверхности грунтовых вод, адсорбция на поверхности пор, фильтрация через пористые материалы, диффузия, суффозия и т.п. Знание закономерностей поведения углеводородов в поровом пространстве грунтов необходимо для их эффективной очистки от углеводородных загрязнений. Однако расчёт поведения реальных углеводородов в различных условиях является чрезвычайно сложной задачей. Поэтому возможно лишь построение некоторых частных приближенных моделей - физико – химической гидродинамики углеводородов в пористых средах.

Одной из главных причин загрязнённости территорий железнодорожных путей и предприятий являются утечки нефтепродуктов из цистерн во время заправки, перевозок и отстоя из-за неисправности котлов и сливных приборов цистерн, попадание смазочных материалов во время заправки букс колёсных пар на приёмо - отправочных и экипировочных пунктах, попадание масла при экипировке локомотивов, попадание нефтепродуктов на территории складов горюче – смазочных материалов. В результате поверхностный сток с железнодорожных путей и территорий предприятий является одним из основных источников загрязнения водоёмов и грунтовых вод.

К производственным отходам железнодорожной отрасли относятся отходы, образующиеся при ремонте пути. Объём засорителя балласта составляет десятки и сотни тысяч тонн в год. Засоритель балласта содержит до 0,5 г/кг нефтепродуктов, до 30 мг/кг солей тяжёлых металлов (ПДК для меди = 3 мг/кг) и до 1,4 мг/кг бенз(а)пирена

(ПДК = 0,2 мг/кг) и диоксины. Засоритель балласта на некоторых дорогах, кроме перечисленных выше экотоксикантов, содержит также асбест.

По технологии, применяемой при проведении ремонта пути, засоритель балласта щебнеочистительные машины выгружают после операции грохочения на обочину дороги или частично вывозят на склад путевой машинной станции для продажи строительным организациям, что делать категорически нельзя.

На предприятиях железнодорожного транспорта недостаточно уделяется внимания очистке территорий от нефтепродуктов, а также обезвреживанию загрязненных почв и грунтов. Не проводятся очистные работы в местах заправки локомотивов горючим. В результате систематических проливов дизельного топлива на глубине 5-15 метров под площадками экипировки локомотивов образуются жидкие топливные линзы объемом до сотен тонн и более, что приводит к загрязнению грунтовых вод в радиусе до нескольких десятков километров. Во многих странах Европы уже давно проводится очистка грунта под площадками заправки локомотивов.

## **1. Методы очистки грунтов от нефтепродуктов и ионов тяжёлых металлов**

В мировой практике для очистки грунтов от нефтепродуктов и тяжёлых металлов используют термические, химические, биологические и физико-химические методы.

К *термическим методам* обезвреживания отходов относятся сжигание, газификация и пиролиз.

*Сжигание* - наиболее отработанный и используемый способ. Этот метод осуществляется в печах различных конструкций при температурах не менее 1200°C. В результате сгорания органической части грунта образуются диоксид углерода, пары воды, оксиды азота и серы, аэрозоль, оксид углерода, бенз(а)пирен и диоксины. Зола, имеющая в своём составе неподвижную форму тяжёлых металлов, накапливается в нижней части печи и периодически вывозится на полигоны для захоронения или используется в производстве цемента.

Газификация - широко используемый в металлургии способ переработки некоксующихся углей - осуществляется в вихревых реакторах или печах с кипящим слоем при температурах 600-1100°C в атмосфере газифицирующего агента (воздух, кислород, водяной пар, диоксид углерода или их смесь). В результате реакции образуются синтез-газ (H<sub>2</sub>, CO), туман из жидких смолистых веществ, бенз(а)пирена и диоксинов. Реакция газификации протекает в среде с восстановительными свойствами, поэтому оксиды азота и серы практически не образуются. Масса тумана при 600°C может достигать до 30% от массы синтез-газа. При увеличении температуры газификации доля тумана в массе синтез-газа падает и при температуре более 1100°C близка к нулю.

Горючая смесь водорода и оксида углерода сжигается на горелках при 1400-1600°C или на катализаторе из синтез-газа получают метиловый спирт. Зола, остающаяся после газификации, может содержать остаточный углерод и соли тяжёлых металлов, растворимые в воде. После проверки золы на отсутствие бензопирена, диоксинов и тяжёлых металлов в подвижной форме она может быть отправлена на захоронение.

*Пиролиз* – наиболее изученный процесс - широко используется для производства активированного угля из древесины. Пиролиз нефтесодержащих отходов и грунта, содержащего нефтепродукты, проводят при температуре 600-800°C с вакуумированием реактора. При этом протекают реакции коксо- и смолообразования, разложения

высокомолекулярных соединений на низкомолекулярные, жидкую и газообразную фракции, а если углеводородные отходы содержат серу, то образуются также сероводород и меркаптаны. Оксиды азота и серы практически не образуются.

**Химические методы** обезвреживания жидких и твердых нефтесодержащих отходов заключаются в добавлении к нейтрализуемой массе химических реагентов. В зависимости от типа химической реакции реагента с загрязнением происходит осаждение, окисление-восстановление, замещение, комплексообразование.

Методы осаждения основаны на ионных реакциях с образованием малорастворимых в воде веществ и особенно эффективны при нейтрализации тяжелых металлов и радионуклидов. Метод осаждения органических загрязнений основан на двух типах реакций: комплексообразовании и кристаллизации. Осаждение используют для очистки грунта от полихлорированных бифенилов, пентахлорфенолов, хлорированных и нитрированных углеводородов. Реагенты могут быть как в жидкой, так и в газообразной фазах. Однако при этом происходит увеличение объема обезвреженной массы.

Методы управления окислительно-восстановительной реакцией среды позволяют переводить соединения тяжелых металлов и радионуклидов в трудно растворимые в воде гидроксиды, а также разрушать цианиды, нитраты, тетрахлориды и другие хлорорганические соединения.

Для химической иммобилизации или комплексообразования используют неорганические вяжущие типа цемента, золы, силикатов калия и натрия, извести и гелеобразующих веществ (бентонит или целлюлоза). Иммобилизацию используют для связывания тяжелых металлов, радиоактивных отходов, полициклических и ароматических углеводородов, трихлорэтилена и нефтепродуктов.

Недостатком комплексообразования является неустойчивость вяжущих веществ к атмосферной и грунтовой влаге, быстрым изменениям температуры, что приводит в результате к разрушению композиционного материала. Объем отходов после комплексообразования уменьшается только в 2 раза.

**Биологические методы обезвреживания производственных, твердых бытовых отходов и очистки грунтов находят все более широкое применение. Они основаны на способности различных штаммов микроорганизмов в процессе жизнедеятельности разлагать или усваивать в своей биомассе многие органические загрязнители. В процессе биообезвреживания происходит вторичное загрязнение атмосферного воздуха продуктами гниения клеток микроорганизмов – сероводородом и аммиаком.**

Биологическая очистка чаще всего используется для нейтрализации органических токсикантов и тяжелых металлов, а также азотных и фосфорных соединений в почвах и грунтах. Биологические методы можно условно подразделить на микробиодеградацию загрязнителей, биопоглощение и перераспределение токсикантов.

Микробиодеградация - это деструкции органических веществ определенными культурами микрофлоры, внесенными в грунт. Процесс биоразложения протекает с заметной скоростью при оптимальной температуре и влажности. Микробиодеградация может быть использована во всех случаях, где естественный микробиоценоз сохранил жизнеспособность и видовое разнообразие. Хотя процесс идет крайне медленно, его эффективность высока.

Биопоглощение - это способность некоторых растений и простейших организмов ускорять биодеградацию органических веществ или аккумулировать загрязнения в клетках.

**Физико-химические методы** образуют наиболее представительную группу методов очистки и обезвреживания грунтов, загрязнённых нефтепродуктами и

тяжёлыми металлами. При создании физических полей в пористых средах начинают протекать одновременно множество физико-химических процессов.

При наложении поля механических напряжений загрязненный грунт интенсивно перемешивается и происходит очистка частиц грунта от поверхностных загрязнений.

Гидродинамическое воздействие на грунт или почву прокачиванием воды через пласт сопровождается суффозией, выщелачиванием, адсорбцией, диффузией и выносом загрязнений из порового пространства грунтов.

Близким к гидродинамическому методу являются экстракция и продувка углекислым газом в сверхкритическом состоянии.

Постоянное электрическое поле, приложенное к водонасыщенному грунту или почве, вызывает протекание электрохимических и электрокинетических процессов. К электрохимическим процессам относятся электролиз, электрофлотация, электрокоагуляция, электродеструкция, электрохимическое обеззараживание, ионный обмен, электрохимическое окисление и выщелачивание, электродиализ, а к электрокинетическим – электроосмос, электрофорез и электромиграция.

Электролиз порового раствора загрязнённых грунтов и почв – это окислительно-восстановительный процесс, в результате протекания которого происходит разложение химических соединений. Он используется для очистки грунтов от микроорганизмов и называется электрохимическим обеззараживанием. Эффективность метода достигает до 99%.

При электрофлотации удаление нефтепродуктов происходит пузырьками газа, образующимися при электролизе и поднимающимися к поверхности.

Электрокоагуляция – это процесс агрегации микрочастиц минерального происхождения и органических молекул. В методе электрокоагуляции используют железные и алюминиевые электроды, при растворении которых образуются гидроксиды, адсорбирующие загрязнения и выпадающие затем в осадок.

Электрохимическое окисление применяется для очистки грунтов от хлорированных углеводородов и фенола. Эффективность окисления фенола 70-92%.

Электрохимическое выщелачивание – это метод очистки грунтов, основанный на выщелачивании загрязнений или переводе тяжелых металлов в подвижную форму. Однако метод требует внесения дополнительных химических реагентов.

Электродеструкция осуществляется при электрохимическом разложении токсичных органических соединений на электродах с образованием нетоксичных веществ. Преимущество метода в низкой стоимости и высокой эффективности.

При электродиализе порового раствора грунтов и почв происходит очистка от загрязнений в коллоидной форме, обессоливание в средней части межэлектродного пространства.

Электрокинетические методы начали широко применяться с 60-х годов. Электрокинетическая обработка применяется для очистки глинистых и суглинистых грунтов. Электрокинетические явления, наблюдающиеся в пористых средах при протекании постоянного электрического тока, подразделяются на электроосмос и электрофорез.

При электроосмосе ионы, содержащиеся в жидкости, перемещаются относительно неподвижной заряженной поверхности минеральных частиц грунта, увлекая при этом загрязнения в растворенном или жидком состоянии. Электроосмотическая скорость потока пропорциональна произведению силы потока на величину дзетта - потенциала и на удельную поверхность пористой среды.

При протекании электрофореза в поровом пространстве грунта, заполненном полностью или частично водой, перемещаются минеральные частицы. Это явление имеет крайне незначительную роль в электрокинетическом переносе загрязнений в

диссоциированной форме, но определяющую в переносе коллоидных и заряженных минеральных частиц. Электрофоретическое перемещение коллоидных и микрочастиц наблюдается в макропористых грунтах (песчаник, супесь).

Под действием напряжения, приложенного к электродам, которые погружены в скважины, вода и экотоксиканты в коллоидном состоянии перемещаются к электродным резервуарам, из которых затем вода с загрязнениями извлекается на поверхность и очищается одним из физико-химических методов. Эффективность очистки может достигать до 99%.

Отдельную группу составляют *электромагнитные методы*, основанные на термическом эффекте при взаимодействии электромагнитного излучения с веществом.

В сверхвысокочастотных полях происходит быстрый и равномерный прогрев грунта, и при этом протекают дегидратация, диссоциация карбонатов, окисление и даже плавление. Десорбирующиеся органические соединения обезвреживаются, например, каталитическим методом.

Обезвреживание замазученных грунтов с помощью ультрафиолетового и лазерного излучения относится также к электромагнитным методам. Активация ароматических молекул УФ и лазерным излучением приводит к диссоциации молекул с образованием радикалов и активных комплексов, быстрому окислению и полимеризации.

Эффективен для очистки грунта от нефтепродуктов *ультразвук*. Начиная с критического значения звукового давления акустических волн, в жидкости возникает кавитация. При схлопывании кавитационных полостей образующиеся микроструи с линейными скоростями 300-800 м/с срывают с поверхности твердых частиц нефтяные загрязнения. Эффективность очистки может достигать 99,5-99,8%. При кавитационных разрывах жидкости происходит ионизация и активация молекул, стимулирующая окисление и полимеризацию углеводородных молекул.

Рассмотренные выше методы являются базой для уже созданных технологий обезвреживания экотоксикантов в грунтах или разрабатываемых в настоящее время. Каждый метод обезвреживания отходов и технология на его основе имеют определенную нишу, т. е. совокупность физико-химических параметров экотоксиканта и возможностей метода, оптимальное сочетание которых позволяет достичь наибольшей эффективности или минимальных затрат на обезвреживание определенного вида загрязнений.

## **2. Технологии и оборудование для очистки грунтов**

Для правильного выбора технологии очистки определенного вида экотоксиканта необходимо знание основных характеристик и экономических показателей существующих технологий обезвреживания отходов.

### **2.1. Технологии термического обезвреживания**

Фирмы многих стран мира, занимающиеся сжиганием замазученных грунтов и опасных отходов, сталкиваются с проблемой превышения содержания оксидов азота, серы и углерода, а также диоксинов и бензопирена в газовых выбросах над предельно допустимыми выбросами.

Вредные выбросы появляются в основном при загрузке новой порции отходов и резкого понижения концентрации кислорода в реакторе или из-за плохого перемешивания горючей массы и, следовательно, низкой теплопередачи.

Для борьбы с эффектом резкого понижения концентрации кислорода в реакторе печи оборудуют системами остановки подачи отходов до момента восстановления



концентрации кислорода до оптимальной или быстрой инъекции кислорода в зону горения (инсинераторы фирмы Prex Qir, Ash Groove Cement, USA).

Камеры сгорания имеют либо устройство жидкого впрыскивания, либо предназначены для сжигания только твердых отходов.

В печи утилизации с жидким впрыском отходы, смешанные с воздухом, подаются через струйные форсунки в камеры сгорания. Размер капель, вылетающих из форсунок, не превышает 40 мкм. Уменьшение размера капель увеличивает скорость испарения с их поверхности и перемешивание с воздухом, что повышает эффективность горения. Для обеспечения оптимального распыления жидких отходов их сдвиговая вязкость не должна превышать 0,7 Па·с [4]. Отходы с большей сдвиговой вязкостью подогревают или смешивают с жидкими отходами, обладающими низкой сдвиговой вязкостью. Разработаны специальные типы струйных и вращающихся форсунок [4]. Простые струйные форсунки используются редко, так как часто засоряются.

Конструкции камеры сгорания современных инсинераторов предусматривают горизонтальную или вертикальную организацию горения с турбулентным закрученным потоком [5,6]. Камеры с закрученными потоками могут утилизировать тепловыделение на уровне 1 Гкал/ч с одного кубического метра камеры сгорания, что в 4 раза больше, чем при горении без закручивания потока. Конструкция камеры сгорания такова, что исключает прямое воздействие пламени на термостойкую облицовку печи. Рабочий температурный диапазон инсинераторов 850-1650°C.

Примером крупной установки (штат Нью-Джерси, США) по сжиганию пастообразных отходов является инсинератор производительностью 4 м<sup>3</sup> отходов в час, сжигание осуществляется при 1000-1200°C, время пребывания в зоне горения не менее 2,5 секунд. Установка оборудована скрубберным блоком типа Вентури, охладительным скруббером и уловителем аэрозоля [7]. Стоимость утилизации жидких отходов в вышеописанной установке доходит до 65 долл. США за одну тонну жидких отходов [7].

В России для сжигания пастообразных отходов используют турбобарботажные установки "Вихрь" производительностью до 1 т/ч. Температура сжигания 800-1100°C. Установка снабжена системой утилизации тепла и очистки дымовых газов от аэрозоля и тумана из жидких нефтепродуктов и смол. Стоимость сжигания 30 – 50 долларов США за одну тонну.

Для обезвреживания нефтесодержащих грунтов используют вращающиеся печи, позволяющие организовать перемешивание отходов. Вращающаяся печь представляет собой цилиндрическую конструкцию, стенки которой облицованы термостойким материалом. Они монтируются горизонтально с небольшим уклоном. Обычно отношение длины к диаметру составляет от 2:1 до 10:1, а скорость вращения 1-5 об./мин, температура горения 850-1650°C, время пребывания молекул загрязнений от нескольких секунд до нескольких часов в зависимости от вида химических отходов. Негорючие отходы (зола, металл) перемещаются вдоль наклонной печи, и после охлаждения водой выводятся в специальные контейнеры. Фирмой "Waste Utilization Technologies" (г. Ливерпуль, штат Огайо, США) и "Three M" (г. Святой Пол, штат Миннесота, США) построены вращающиеся печи с длиной реактора 11 метров. Сжигаемый материал подается в бочках емкостью 150 м<sup>3</sup>.

Вращающаяся печь имеет дополнительную камеру сгорания, в которой поддерживается температура 820-890°C и дожигается несгоревшая часть углеводородов. Воздушный поток, проходящий через обе камеры сгорания, создается вентилятором, который устанавливается за влажной скрубберной установкой очистки продуктов сгорания.

Система очистки продуктов сгорания состоит из пяти основных устройств: камеры предварительного охлаждения газов методом впрыска воды, скруббера типа Вентури, системы отделения мелких капель воды, вытяжного вентилятора и трубы рассеивания высотой 60 м. Внутренние поверхности вышеперечисленных устройств покрываются коррозионно-стойкими материалами, так как в отходящих газах содержится хлорид водорода [8]. Примером установки, уровень выбросов которой удовлетворяет современным европейским стандартам, является мусоросжигатель фирмы "Duron" (Франция) производительностью 20 тыс. тонн /год. Низкий уровень вредных газовых выбросов достигнут дополнительным введением каталитического блока дожигания бенз(а)пиренов и диоксинов. Однако и при этом концентрация диоксинов превышает норматив, установленный в Европе, несколько лет назад.

Сжигание в псевдоожиженном слое – это относительно новая технология обезвреживания активного ила и нефтесодержащих грунтов [3, 5, 9]. Основными операциями переработки отходов являются:

- удаление крупных частиц из отходов,
- обезвоживание до 50% влажности,
- измельчение отходов, сушка,
- сжигание,
- очистка отходящих газов.

Камера сгорания представляет собой колонну с футеровкой, заполненную горячим песком или глиноземом с температурой 760-810°C (пирофлюидная технология). Ил вводится в печь потоком воздуха и при высыхании сгорает, передавая большую часть тепла песчаной насадке.

Для обезвреживания осадков биологических очистных сооружений немецкая фирма "Dorr – Oliver GmbH" (г. Висбаден) производит и продает установки по сжиганию в псевдоожиженном слое. Установки этой фирмы позволяют обезвреживать также отработанные масла, органические растворители и отсепарированные грунты.

В Санкт-Петербурге для обезвреживания активного ила очистных сооружений Водоканала Санкт-Петербурга в 1997 г. по лицензии фирмы "Dorr-Oliver GmbH" построена и пущена в эксплуатацию установка с псевдоожиженным слоем. Концентрация не сожженных органических веществ в золе не превышает 2%, производительность установки 10-50 т /сутки. Стоимость сжигания одной тонны ила - 50 долл. США [10].

Установки с псевдоожиженным слоем требуют в 2-3 раза более высоких капитальных вложений, чем вращающиеся печи. Поэтому в Европе они постепенно вытесняются газификационными печами.

Газификационная технология обезвреживания отходов была заимствована из металлургической промышленности, в которой для получения горючих газов из бурого высокозольного угля широко использовали газификацию в камерных, циклонных или надслоевых реакторах.

Отличительная особенность газификации от сжигания состоит в том, что в реакторе газовая фаза имеет восстановительные свойства. Поэтому образование оксидов азота и серы термодинамически невыгодно, и вредных газовых выбросов у газификаторов значительно меньше, чем у печей сжигания.

В Берлине в 1997 г. пущен завод по обезвреживанию осадков и нефтесодержащих грунтов производительностью 400 тыс. тонн в год. После газификатора синтез-газ направляется в каталитический блок синтеза метанола. Производительность каталитического блока 120 тыс. тонн метанола в год [11].

Интересен способ обезвреживания отходов с использованием доменной технологии [12]. В доменном процессе активно образуется оксид углерода, за счет

которого атмосфера домен имеет восстановительные свойства, препятствующие образованию оксидов азота и серы. Слой шлака позволяет обезвреживать любые химические отходы, вплоть до боевых отравляющих веществ, в любом агрегатном состоянии, нефтесодержащий грунт, строительный мусор, негодные железобетонные конструкции и ТБО.

Доменная мини-печь оборудуется газоочисткой, системами выпуска жидкого металла и шлака, участком изготовления из шлака гравия и облицовочной плитки. Горючий газ, образующийся в доменном процессе, может возвращаться в технологический процесс или использоваться для получения электроэнергии. Капитальных затрат на строительство установки производительностью 60 тыс. тонн в год составляют 20 млн. долл. США.

Процесс плавки железных руд в слое шлакового расплава РОМЕЛТ, разработанный учеными МГИСиС, был использован для обезвреживания отходов черной и цветной металлургии [13,14]. Процессы, протекающие в шлаковом расплаве печи РОМЕЛТ, те же, что и в доменном производстве [12]. Отличие состоит в том, что газовая фаза печи РОМЕЛТ имеет окислительные свойства, а домены – восстановительные. Поэтому доменный процесс экологически более безопасный.

Процесс РОМЕЛТ применен был для обезвреживания ТБО и закоксованной литейной земли. При финансировании фирмой "Samsung Heavy Industries" (Южная Корея) была построена установка производительностью 1 т ТБО /ч. На этой установке была опробована переработка отходов стеклянного боя, золы от сжигания угля, "горелой" (литейной) земли. В качестве топлива использовались измельченные изношенные шины. Общие капитальные вложения на строительство комплекса РОМЕЛТ для утилизации ТБО составляют 300 долл. на тонну годовой мощности [14].

В 1994 г. на заводе "Электростальтяжмаш" (г. Электросталь Московской области) была пущена в эксплуатацию установка экологически безопасного обезвреживания остатков закалочных масел. Технология и конструкция установки была разработана в Институте химической физики (г. Черноголовка Московской области). Реактор шахтного типа с наружным диаметром 2 м внутри выложен тремя рядами шамотного кирпича, внутренний диаметр 1,5 м, его высота 13 метров. Свободный объем реактора заполняется некондиционным (битым) шамотным кирпичом – инертным материалом для создания режима адиабатического горения. В процессе газификации, протекающей в узкой зоне в средней по высоте части реактора, инертный материал в смеси с отходами перемещается в нижнюю часть реактора, где после отсева золы и шлака вновь возвращается в верхнюю часть реактора, и через специальный люк загружается вместе с отходами.

В 1998 году такая же установка, но для утилизации ТБО, введена в эксплуатацию в Финляндии в городе Лаппсенранта. Синтез-газ, получаемый от установки, подается в один из котлов ТЭЦ. Зола после газификации вывозится на захоронение.

Рабочая температура в зоне газификации 1000-1100°C, температура на наружной стенке реактора не более 50°C, КПД использования тепла – 70%. Управление температурой в зоне газификации осуществляется подачей пара, а на случай перерыва в подаче пара установка оборудована аварийной автоматической системой продувки азотом для предотвращения расплавления инертного материала. Установка не имеет вредных газовых выбросов, и поэтому газоочистное оборудование не требуется. Производительность установки 2 - 4 тонн ТБО в час. Капитальные затраты без газоочистного оборудования – 2,5 млн. долл. США [15].

Процесс пиролиза нефтеотходов и иловых осадков активно исследовался, начиная с 1985 г. в России во Всероссийском научно-исследователь-

ском институте железнодорожного транспорта (ВНИИЖТ), а в Германии в Тюрингенском университете и научном секторе фирмы ALFA Laval (Франция). По технологии OFS, разработанной в Тюрингенском университете, осадки вначале высушиваются при температуре 100-120°C, а затем подвергаются пиролизу при температуре 450°C. В результате образуется масляная фракция, близкая по составу к дизельному топливу. Процесс экологически безопасный и рентабельный. Отходящие газы установок содержат в сотни раз меньше оксидов азота и серы, аэрозоля и легких углеводородов по сравнению с отходящими газами печей сжигания.

В Германии, Австралии и Канаде уже несколько лет успешно работают установки пиролиза (процесс OFS), перерабатывающие до 1 тонны сухого илового осадка в сутки в низкосортное топливо. Срок окупаемости установки 4-7 лет. Если построить установку на производительность 6 тонн сухого илового осадка в сутки, то срок окупаемости уменьшается до 1-2 лет, по мнению авторов, в технологии OFS.

Установка пиролизного обезвреживания нефтеотходов ВНИИЖТ оборудована гидросепаратором для сортировки нефтеотходов (мусор, загрязненный нефтепродуктами, ветошь, нефтешлам моечных машин, отработанные масла и смазки и т. п.). Производительность пиролизной установки 50 кг/ч по исходному сырью. Температура в первой секции реактора при приготовлении углеродного адсорбента 900°C. Выход нефтяного конденсата от исходного количества нефтешлама – 20%, выход пиролизного газа – 10%, выход адсорбента – 50%. Стоимость основного оборудования установки 50 тыс. долл. США. Срок окупаемости – 1,5 – 2 года [16].

В 1998 г. фирма ALFA LAVAL начала продавать пиролизную печь для регенерации загрязненных нефтью грунтов, аналогичную по технологии и близкую по конструкции установке ВНИИЖТ. Производительность по исходному сырью – 2,5 т/ч. Стоимость установки – 2,65 млн. долл. США, стоимость обезвреживания одной тонны загрязненного грунта – 50-70 долл. США [17].

На основе пиролиза фирма "Man Gutenjfhnungahutte AG" (г. Оберхаухаузен, Германия) разработала ряд установок для обезвреживания загрязненных нефтепродуктами грунтов. Загрязненный грунт после сушки и измельчения с помощью грузочного шнека подается в реактор, где при температуре 600-750°C образуется нефтяной газ и происходит коксование грунта. Остаток после пиролиза в зависимости от содержания кокса либо отправляется на захоронение, либо возвращается на участок, откуда был извлечён.

Многокамерные печи наиболее часто используются для сжигания отходов благодаря их простоте, надежности и легкости изменения режимов горения [4, 5,7]. Печь представляет собой стальную конструкцию, защищенную внутри термостойким материалом. Твердые отходы подаются сверху. Зола разгружается снизу. Рабочая температура в первой камере многокамерных печей составляет обычно 800-900°C, последовательно возрастая до 1100°C в третьей камере. При достижении температуры 1050-1100°C в первой камере печь автоматически переключается на режим охлаждения. Многокамерные печи оборудуются зональными горелками с автоматическим поддержанием рабочей температуры и форсунками с автоматической регулировкой подачи жидких ПО. Таким образом, многокамерные печи позволяют обезвреживать твердые и жидкие отходы. Влажность не должна превышать 60%. В табл. 3 приведены эксплуатационные параметры многокамерных печей различных фирм.

Таблица 1

## Эксплуатационные параметры многокамерных печей

№	Фирма-производитель, марка печи	Производительность, кг / ч	Потребление электроэнергии, кВт/ч	Масса в тоннах	Стоимость, Тыс. долл.
1	2	3	4	5	6
<b><u>ATLAS (Дания)</u></b>					
1.	ASI 402 (для жидких ПО)	100 (жидкие ПО)	17,2	3,2	150,0
2.	ASWI 402 A	100 (жидкие ПО) 35 (ТБО)	17,2	3,2	250,0
3.	ASWI 402 AS	100 (жидкие ПО) 50 (ТБО)	17,2	3,2	350,0
<b><u>Норвегия</u></b>					
4.	GOLAROG 200	100 ТБО	15,0	2,9	350,0
5.	VESTA MAX 25S	100 ТБО	15,0	3,0	320,0
<b><u>Италия</u></b>					
6.	RC/M IMEF	100	20,0	6,85	270,0
<b><u>Россия</u></b>					
7.	ИН-50.1	50	7	5	26,825
8.	ИН-50.2	100	10	6	31,250
9.	ИН-50.2к	100	10	6	49,230
1	2	3	4	5	6
10	ИН-50.3	80	8	8	31,500
11	ИН-50.4	150	10	7,5	31,750
12	ИН-50.4к	150	10	7,5	51,780
13	ИН-50.6	500-800	45	60	143,750

Рассмотренные выше технологии позволяют не только обезвреживать отходы, но и утилизировать образующееся тепло.

## 2.2. Технологии, основанные на химических методах обезвреживания

Технология химического осаждения или перевода в нерастворимое состояние ионов тяжелых металлов (Cr, Cu, Pb, Hg, Cd) и радионуклидов в грунтах осуществляется введением реакционноспособной смеси (100 ppm сероводорода в азоте) в реактор, заполненный загрязненным грунтом [18-21]. Технология химического осаждения применима для грунтов с разным химико-минеральным составом и

проницаемостью. После химической обработки фиксируется в породе более 90% тяжелых металлов.

Технология обработки загрязненных грунтов реагентами (известь, сульфат натрия, оксиды железа, органический углерод) [22-24]. Эффективность очистки зависит от реакционной способности реагента и экотоксиканта. В водный реагентный раствор подают измельченный грунт и перемешивают. В результате получается гидрофобный порошок. Преимущество технологии в разрушении хлорированной органики, нефтепродуктов и фиксации ионов тяжелых металлов.

Фирмой "Meissner Grundbau" разработана технология химической обработки нефтесодержащих отходов [25]. По технологии этой фирмы одновременно с обезвреживанием нефтепродуктов проводится рекультивация. Получаемый при обработке гидрофобный продукт используется в качестве строительного материала для создания дорожных покрытий. По данным фирмы стоимость обработки одной тонны нефтеотходов составляет 30 долл. США [25].

Компания " VEST ALPINE" разработала установку для химического отвержения нефтесодержащих отходов, лаков, красок, смол и т.д. В результате смешения отходов с реагентом на основе извести получается порошковый гидрофобный материал. Установка состоит из бункера для отходов, реактора-смесителя, ёмкости для реагента, дозатора и шнекового конвейера. Компания производит установки "Леко" в мобильном и стационарном исполнении. Стоимость обезвреживания одной тонны отходов – 30-40 долл. США [3].

Общий недостаток реагентных технологий – это зависимость степени обезвреживания от эффективности перемешивания и чистоты реагента. Образующийся порошок не обладает абсолютными гидрофобными свойствами, и при попадании в поровое пространство воды аборигенная микрофлора постепенно разлагает органические вещества, входящие в состав порошка, что может привести через три – четыре года к вторичному загрязнению окружающей природной среды.

В технологиях химического окисления экотоксикантов в почве используются следующие окислители: кислород, воздух, озон [25], перекись водорода [26] и перманганат калия [27,28]. Эта технология наиболее часто применяется для очистки грунтов от хлорированных углеводородов (трихлорэтилен, трихлорамин, полихлорэтилен) в диапазоне концентраций от 0,2 мкг/кг до 12 г/кг. Эффективность очистки почвы с исходным содержанием трихлорэтилена 250 мг/ кг достигает 74-79% при обработке 3,6 и 7,3 – ными растворами перекиси водорода и выше 98% - при применении 1,5; 3,0 и 6,0%-ных растворов перманганата калия.

Вышеописанные технологии химической иммобилизации (связывания) используют, кроме того, для связывания ионов тяжелых металлов, полициклических и ароматических углеводородов, хлорорганики. Недостатком метода является неустойчивость образующихся композитов к грунтовой и атмосферной воде. При иммобилизации происходит утрачивание нефтепродуктов как источника энергии.

**2.3. Технологии биологического обезвреживания органических экотоксикантов** основаны на активации аборигенной микрофлоры или внесении в грунт определенных культур микроорганизмов; создании оптимальной среды для развития микроорганизмов.

Простейшими способами активации микрофлоры являются механические: рыхление, вспашка, дискование [29]. Необходимым условием размножения микроорганизмов является создание оптимального температурного диапазона [31, 32].

Для ускорения миграции микроорганизмов в последние годы используют электрокинетическую активацию биодеградации [30]. Ультразвук также способствует ускорению биодеградации экотоксикантов [33].

Другим широко распространенным способом биоактивации является аэрация или продувка воздухом грунта. Эффективность биоразложения летучих углеводородов, дизельного топлива и других подобных загрязнителей составляет от 45 до 94% [35,36]. Стоимость обработки почвы не превышает 13-20 долл. США за 1 куб. м.

Необходимым условием биодegradации нефтяных загрязнений является внесение минеральных удобрений [29]. Идеальным рН для биоразложения является нейтральный.

Для нейтрализации щелочных грунтов вносят гипс [29], для нейтрализации кислых грунтов – известь [29].

Одним из методов, обеспечивающих диспергирование нефтяных загрязнений и улучшающих контакт с микроорганизмами, является внесение ПАВ [29, 33]. Моющие вещества вымывают из грунтов нефтепродукты вместе с водой. Сочетание применения ПАВ с внесением минеральных удобрений ускоряет биодеструкцию [29].

Внесение культур микроорганизмов используется только при аварийных загрязнениях или при отсутствии развитого естественного биоценоза. Однако иногда происходит вырождение микроорганизмов до достижения требуемого уровня очистки, а также их применение может нарушать естественные биоценозы [33]. Обычно для очистки используют сообщества бактерии *Bacterium*, *Actinomyces*, *Artrobactes*, *Thiobacterium*, *Desulfotomasilum* *Pseudomons*, *Hydromonas*, *Bacillus* и другие, а также низшие формы грибов [33].

Различные виды дрожжей *Candida* разлагают ароматические соединения концентрацией до 1% в грунтах за 120-200 суток. *Candida sp.* поглощает керосин [33], *Candida lipolytica* – сырую нефть [41].

Нефть на поверхности почвы уничтожают *Actinomyces elegans* и *Geotrichum marium* [33].

Использование *Actinebacter sp.* дает 80%-ный эффект очистки от ароматических соединений по истечении пяти недель [33]. Дegradацию ароматических углеводородов осуществляет *Tycobacterium* [29], также *Pseudomonus alcaligenes*, которые разлагают также галогенуглеводороды [40].

Для биоочистки почв и грунтов от хлорфенолов используют штаммы *Rhodococcus erythropolis* [37], *s. Rochei* [38]. Концентрация хлорфенолов не должна превышать 200 мг / кг.

Фенолы в почве разлагаются *Pseudomonas aureofacins*, *P. Fluorescens*, *Pseudomonas sp.* При эффективности около 70% [39], а также различными штаммами *Bacillus*, *Flavobacterium*, *Artrobacterium* [40]. Оптимальная температура 30-40°C.

Для разложения в почве мазута, дизельного топлива, керосина, бензина, фенолов и формальдегидов широко используют препараты "Naggies", "Hydrobac", снижающие концентрацию экотоксиканта на 60% за пять дней. Биопены фирмы "Biodetox" позволяют очистить слой почвы или грунта на 30-40 см вглубь, разлагая нефтепродукты, готовые биогены очень долго хранятся.

В России для очистки почв от нефтепродуктов используют бактериальные препараты "Деворойл" (РАН), "Биоприн (Олеоворин)" (ВНИИСинтезбелок), "Путидойл" (ЗапСибНИГНИ), "Руден" (НИИ Генетики), "Сойлекс" (фирма "Полиинформ" С.-Петербург).

Препараты эффективно окисляют нефтепродукты, ароматические углеводороды в температурном диапазоне от 15 до 45°C при значительных начальных концентрациях загрязнений в грунтах. Проведенные исследования препарата "Олеоворин" на промплощадках Северной железной дороги показали, что через 3 месяца грунт был очищен на 78%.

Препарат "Путидойл" эффективно очищает грунты от фенолсодержащих осадков шпалопропиточных заводов на 90%.

Бактериальный препарат "Сойлекс" обладает более широким спектром применения: рН = 4,5-8,5, температура 10-42°C. Через 20 дней грунт, содержащий до 1 % нефти, очищается на 90%.

Технологии биопоглощения используют способности бобовых и трав поглощать и способствовать биодegradации нефти. С этой целью выращивают сорго, кормовой горох, люцерну, донник, ячмень и овес [29] .

Показана достоверность снижения загрязнения почвы благодаря жизнедеятельности дождевых червей [29].

Биотехнологии имеют ряд недостатков. Биодеструкция – достаточно медленный процесс, кроме того, при гниении биомассы возникает вторичное загрязнение окружающей среды из-за выделения аммиака, сероводорода, выделяется значительное количество углекислого газа, вызывающего парниковый эффект, безвозвратно рассеивается тепловая энергия.

**2.4. Технологии, основанные на электрохимических методах**, используются для обезвреживания хлорированных углеводородов, фенолов и нефтепродуктов и обеззараживания грунта и почвы. При пропускании электрического тока через грунты одновременно протекают электролиз воды в поровом пространстве, электрофлотация, электрокоагуляция и электрохимическое окисление. Эффективность окисления фенола – 70-92 %. Однако при этом образуется до 40% продуктов неполного окисления фенола, правда менее токсичные, чем фенол. Эффективность обеззараживания – 95-99%.

Фирмы "Montana", "Dupon" и "General Electric" совместно с Департаментами энергии и защиты окружающей среды провели крупномасштабные испытания технологии Lasagna. Ряды электродов размещались в почве параллельно очищаемой зоне. Расход электроэнергии и стоимость обезвреживания зависят от начальной концентрации экотоксиканта, электропроводности грунта, водонасыщенности, количества и размеров электродов и конечной концентрации и обычно составляет соответственно 32 – 160 кВт · ч/т и 86 – 260 долл./ м<sup>3</sup> почвы.

Японская фирма "Обаяси" разработала электрохимическую технологию очистки грунта территорий демонтированных химических предприятий для введения в земли в оборот. Технология обеспечивает высокую степень очистки от токсичных органических веществ до 25 наименований. Для очистки участка площадью 15 м<sup>2</sup> требуется обработка постоянным током напряжением 50 В с общим расходом электроэнергии 5 кВт. Для удаления 90% кадмия, цианидов, свинца, хрома, ртути и мышьяка требуется три месяца.

Технологии электрокинетической обработки применяются для очистки глинистых и суглинистых грунтов при полной или неполной водонасыщенности. В переносе загрязнений в почвах и грунтах под действием постоянного электрического поля основную роль играют процессы электроосмоса и электрофореза.

Электрокинетические технологии применяют для очистки почв и грунтов от тяжелых металлов, цианидов, хлорорганики, нефти и нефтепродуктов [41-46]. Преимуществом электрокинетической технологии является высокая степень контроля и управления процессом очистки благодаря тому, что загрязнения перемещаются вдоль силовых линий электрического поля, распределение которых определяется расположением электродов, со скоростью, зависящей от напряженности поля [52]. Исходные концентрации экотоксикантов могут быть снижены с 10-50 мг / кг до 1-10 мг / кг [53].



Параметры электрокинетического процесса: напряжение на электродах 4-200 В, напряженность поля 20-200 В / м, плотность тока 0,5- 5,0 А / м<sup>2</sup>, расстояние между электродами 2-10 м, глубина их заложения 2-50 м[51]. Максимальный объем грунта, реально очищенный электрокинетической технологией на одном месте, - 5505 м<sup>3</sup>. Эффективность очистки - 80-99%. Добиться высокой очистки без применения химреагентов или растворов ПАВ невозможно. Стоимость очистки грунтов составляет от 120 до 170 долл. США за 1 м<sup>3</sup>.

Для очистки почв и грунтов от хлорорганики разработан метод сверхвысокочастотного нагрева [54]. СВЧ - оборудование позволяет быстро разогревать грунт и при этом происходит быстрое окисление органических молекул вплоть до оплавления пород[54]. Эта технология предназначена для обезвреживания небольших по объёму загрязнённых грунтов.

Импульсная ультрафиолетовая очистка эффективна для очистки грунтов, загрязненных трихлорэтиленом, тетрахлоридом, хлороформом и другими низкомолекулярными хлорированными углеводородами. При обработке загрязненного грунта неоновыми лампами происходит фотоокисление хлорорганики до HCL, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, и при этом возможно образование формилхлорида HCOCL. Поэтому эффективность метода удовлетворительна для невысоких содержаний хлорированных углеводородов в почве [51].

Энергия лазеров используется для расплавления грунта, содержащего экотоксиканты, и капсулирования загрязнения [52, 53].

Вышеперечисленные технологии используются редко, с их помощью обезвреживают небольшие количества загрязненного грунта и реализация электромагнитных методов крайне дорога.

Многообещающий метод сверхкритической экстракции углекислым газом позволяет извлекать из грунта и почвы любые органические соединения. Процесс экстракции проводят при давлении 350-400 кг /см<sup>2</sup> и температуре 35,5°С. Эффективность извлечения метода может достигать 100% при тщательном перемешивании загрязненного грунта в реакторе. Технология очистки на основе сверхкритической экстракции имеет низкую производительность (не более 100-200 кг / ч) и высокие капитальные затраты (500-700 долл. США на 1 кг отходов в час). Сверхкритическая экстракция – это универсальный, экологически безопасный процесс обезвреживания экотоксикантов из всех существующих [54,55].

В настоящее время распространено простое механическое удаление загрязненных грунтов с помощью различных машин и вывоз их для захоронения или обезвреживания [56].

Механическое перемешивание с вибросепарацией используется в путевых машинных станциях Российских железных дорог для очистки щебеночного балласта – верхней части железнодорожного пути от мелкой фракции и пыли, содержащей соли тяжелых металлов и нефтепродукты. Щебень при грохочении не очищается от пленочных нефтепродуктов. Степень очистки балласта от мелкой фракции и пыли не превышает 50%.

Для очистки грунта и щебня от тяжелых металлов и нефтепродуктов механическое перемешивание совмещают с промывкой водой [57]. Фирма "RAILPRO" (Nilversum, Голландия) производит очистку промывкой водой щебеночного балласта железнодорожных путей от нефтепродуктов и тяжелых металлов после глубокого капитального ремонта железнодорожного полотна. На заводе очищают до 95% засорителя балласта Голландии и до 60% засорителя балласта Дании. 12% очищенного балласта с размером фракций 64-32 мм возвращается в технологический процесс

восстановления балластной призмы, 70% с размером фракций 32-4 и 4-0,5 мм продают строительным организациям. Фракция размером менее 0,5 мм, аккумулирующая практически все загрязнения (нефтепродукты и соли тяжелых металлов), отправляется на полигон для захоронения. Стоимость очищенного балласта 10 долл. за 1 тонну.

Технология механической промывки грунтов водой разработана фирмой "Lurgi AG" (г. Франкфурт-на-Майне, Германия). Вначале грунт измельчают в дробильной установке до размеров кусков менее 100 мм и вместе с тонкой фракцией подают в промывной барабан. В промывном барабане за счет трения и ударов частиц друг о друга нефтепродукты и соли тяжелых металлов переходят в жидкость. После рассева промытого материала грубодисперсную фракцию повторно промывают в барабане. Тонкую фракцию (10-30%) грунта обезвоживают в гидроциклоне. Промывные воды очищают во флотаторе и используют вновь. Производительность установки 1 т грунта в час. Стоимость очистки одной тонны грунта 30-50 долл. США [58].

Подобные промывные технологии используются и в России. Нефтеперерабатывающее предприятие "Шэрыкз" (г. Салават, Башкортостан) разработало технологию промывки загрязненных грунтов. Загрязненные нефтью песчаные почвы промывают растворами ПАВ, в качестве которых применяют ОП-10 или оксиэтилированные жирные кислоты (ОЖК). Соотношение грунт: раствор 0,02% ОП-10 равно 1: 16, степень очистки – 99,2%. При очистке дерново-карбонатных почв от нефтепродуктов раствором ОП – 10 концентрацией 0,02 % при соотношении грунт: раствор 1: 30 степень извлечения составляет 93,5%. После очистки грунт или почва возвращается на прежний участок и проводится рекультивация.

Для очистки несвязанных грунтов (песок, щебень) от нефтепродуктов и фенолов Научно-исследовательский центр " Экология" МПС России (г. Новосибирск) разработал технологию, изготовил и разместил на двух железнодорожных платформах мобильную установку, основанную на ротационном принципе перемешивания загрязнённого грунта и раствора ПАВ в воде. Стоимость очистки одной тонны грунта 10 – 30 долл. США [59].

Одна из крупнейших в мире и Европе компания "WATCO" (г. Grimbergern, Дания) специализируется на очистке грунтов и почв от нефтепродуктов, органических веществ и ионов тяжелых металлов. Благодаря огромному опыту и значительным мощностям компания перерабатывает более 300 млн. тонн загрязненных грунтов не только Бельгии, но и Голландии.

WATCO осуществляет очистку грунтов несколькими методами: промывкой водой, биообезвреживанием, проводит термообработку грунтов при 800°C и очистку водоносных пластов от ионов тяжелых металлов в адсорбционных колоннах. В зависимости от типа грунта и вида экотоксиканта в научно-исследовательском центре компании выбирают метод обезвреживания и технологическую линию нейтрализации загрязнений [60].

Российская компания «Чистые технологии» (г. Санкт – Петербург, Россия) разработала технологию отмывки грунтов на базе технического моющего средства. Грунт, загрязнённый нефтепродуктами, или нефтешлам транспортёром подаются в ёмкость установки УРТН. Далее обезвреживание или отмывка осуществляется смешиванием грунта с моющим раствором и интенсивным перемешиванием суспензии затопленными струями при температуре 45 – 55°C в установке УРТН. Время перемешивания определяется степенью загрязнения грунта и физико-химическими свойствами загрязняющего вещества и может составлять от 10 до 30 минут. После операции перемешивания следует операция отстаивания до наступления расслоения смеси на очищенный грунт – моющий раствор – всплывший нефтепродукт. Всплывшие нефтепродукты перекачивают в специальную ёмкость для хранения некондиционного продукта. Моющий раствор «О – БИС» сливают в резервную ёмкость и многократно

используют для отмывки загрязнённого грунта. Грунт после отделения моющего раствора дополнительно промывают водой, после чего его многократно используют для очистки грунта от нефтепродуктов. Потери моющего раствора определяются объёмом порового пространства грунта и обычно составляют 15% – 30%.

Технология и оборудование фирмы «Чистые технологии» позволяет очищать только песчаные грунты до остаточных концентраций нефтепродуктов 50 – 100 мг/кг. Растворимые соли тяжёлых металлов накапливаются в моющем растворе, частично взаимодействуют с двууглекислым натрием, входящим в состав технического моющего средства «О - БИС», и выпадают в осадок [63].

Использование кавитационных явлений для очистки поверхностей частиц от нефтепродуктов эффективнее механической очистки в ротационных узлах. Установка очистки грунта с механическим излучателем звуковых волн частотой 50 Гц и амплитудой колебаний 2-4 мм производительностью 1 тонна/час была продемонстрирована во Всемирных салонах изобретений, проходивших в Брюсселе (1996 г.) и Женеве (1997 г.), и получила золотые медали. Эффективность очистки 99,5%, стоимость очистки 5–10 долл. Однако технология кавитационной очистки ещё не доведена до широкого внедрения.

Во всём мире ведётся интенсивная работа по созданию новых технологий удаления загрязнений или их детоксикации, и по этой проблеме ежегодно публикуются десятки статей и патентов.

### **3. Выбор оптимальной технологии очистки грунтов железнодорожных предприятий**

Для успешного решения проблемы утилизации отходов выбранная технология должна отвечать следующим требованиям:

- экологическая безопасность применяемой технологии и отсутствие побочных, негативных экологических явлений;
- степень очистки отходов от экотоксикантов должна соответствовать законодательным требованиям, то есть ПДК;
- экономическая эффективность технологии (прибыльность, низкие затраты на капитальное строительство и эксплуатацию);
- минимизация транспортных расходов (обезвреживание отходов должно осуществляться вблизи мест их образования);
- мобильность установки, осуществляющей очистку грунта;
- малая площадь, требуемая для размещения установки (из-за насыщенности технологическим оборудованием территорий станций и депо);
- универсальность технологии (возможность переработки пастообразных и твёрдых отходов);
- высокая скорость обезвреживания отходов.

Для обоснования выбора технологии обезвреживания нефтесодержащих грунтов оценим тепловой эффект сжигания отходов при температуре 1100<sup>0</sup>С с учётом влажности и фазовых переходов. При обезвреживании углеродсодержащих отходов сжиганием важной физико-химической характеристикой является теплотворная способность сырья. Рассчитаем наименьшую концентрацию нефтепродуктов в отходах, при которой тепловой эффект реакции будет нулевым (неотрицательным) для различных значений влажности грунта. Минимальные концентрации или содержания углеводородов в отходах сведены в таблицу 2.

Таблица 2

**Минимальное содержание углеводов в отходах при нулевой энтальпии реакции горения отходов**

№ п.	Влажность грунта, % вес.	Содержание механических частиц, % вес.	Содержание углеводов, % вес.
1.	71,2	17,5	11,3
2.	60,8	28,1	11,1
3.	50,5	38,8	10,7
4.	40,1	49,6	10,3
5.	29,7	60,4	9,9
6.	19,3	71,2	9,5
7.	8,9	81,9	9,2
8.	0	91,2	8,8

В среднем, как следует из таблицы 2, для получения положительного теплового эффекта реакции горения отходов содержание углеводов должно быть выше 10%. КПД печей сжигания не превышает 70 – 75%, поэтому содержание углеводов в отходах не должно быть меньше 14%. Таким образом, если отходы содержат более 14% нефтепродуктов, то их рациональнее сжигать получая при этом тепловую или электрическую энергию, если менее 14%, то для обезвреживания таких отходов лучше использовать какой-либо другой метод.

Используя вышеприведённые требования, проведём сопоставительный анализ технологий утилизации нефтесодержащих отходов. Эколого - экономические показатели рассмотренных выше технологий сведены в таблицу 3.

Таблица 3

**Эколого-экономические показатели установок и технологий утилизации углеродсодержащих отходов**

№	Наименование установки/ технологии обезвреживания отходов	Производительность, т/ час	Стоимость обезвреживания, долл.	Капитальные затраты, долл./1 тонна утилизируемых отходов в год	Срок окупаемости, год		Степень очистки от	
					без оплаты обезвреживания	с оплатой обезвреживания	углеводородов	солей тяжёлых металлов
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.	Печь сжигания (Нью-Джерси, США)	4,0	60-100	1300	∞	3-4	Менее ПДК	Не обезвреживает
2.	Печь сжигания "Вихрь" (Россия)	1,0	25-40	450	∞	2	Более ПДК	Не обезвреживает
3.	Вращающаяся печь (Waste Utilization Technol., США)	1,0	100-200	1600	∞	2-3	Менее ПДК	Не обезвреживает

4.	Вращающаяся печь (Duroп, Франция.)	0,5	100-200	1600	$\infty$	2-3	Менее ПДК	Не обезвреживает
5.	1	50,0	100-200	4000	$\infty$	4-6	Менее ПДК	Не обезвреживает
6.	Печь Газификационная с каталитическим блоком (Берлин, Германия)	5,0	0	1600	2-3	-	Менее ПДК	Не обезвреживает
7.	Печь Газификационная (Molten Metal Technol., США)	3,0	0	1100	2	-	Менее ПДК	Менее ПДК
8.	Доменная мини-печь (Россия)	10,0	0	330	1	-	Менее ПДК	Менее ПДК
9.	Печь РОМЕЛТ (Россия)	1,0	0	300	1	-	Более ПДК	Менее ПДК
10.	Печь Газификационная (сверхдиабатного горения), Россия	4,0	0	90 + 100	1	-	Менее ПДК	Не обезвреживает
11.	Печь пиролизная (Alfa Laval, Австрия)	2,5	50-70	147	$\infty$	1,5-2	Менее ПДК	Не обезвреживает
12.	Печь пиролизная OFS (Германия)	1,0	0	200	4-7	-	Более ПДК	Не обезвреживает
13.	Печь пиролизная (Man Guten. AG, Германия)	0,5-2,5	0	150	3-4	-	Менее ПДК	Не обезвреживает
14.	Печь пиролизная (ВНИИЖТ, Россия)	0,05	50-70	1250	$\infty$	2-3	Менее ПДК	Не обезвреживает
15.	Инсинераторы ASI 402, ASWI 402, ASWI 402 AS фирмы ATLAS (Дания)	0,1	500	1500	$\infty$	4	Более ПДК	Не обезвреживает
16.	Инсинератор GOLAROG 200 (Норвегия)	0,1	500	3500	$\infty$	7-8	Более ПДК	Не обезвреживает
17.	Инсинератор VESTA MAX 25S 9 (Норвегия)	0,1	500	3200	$\infty$	6-7	Более ПДК	Не обезвреживает
18.	Инсинератор RC/M IMEF (Италия)	0,1	500	3000	$\infty$	6-7	Более ПДК	Не обезвреживает

19.	Инсинератор ИН-50.1 (Россия)	0,05	0	90	0,5	-	Менее ПДК	Не обезвреж ивает
20.	Инсинератор ИН-50.2 (Россия)	0,1	0	50	0,7	-	Менее ПДК	Не обезвреж ивает
21.	Инсинератор ИН-50.3 (Россия)	0,1	0	52	0,8	-	Менее ПДК	Не обезвреж ивает
22.	Инсинератор ИН-50.4 (Россия)	0,15	0	21	0,4	-	Менее ПДК	Не обезвреж ивает
23.	Инсинератор ИН-50.6 (Россия)	0,3-0,5	0	48	0,3	-	Менее ПДК	Не обезвреж ивает
24.	Технология химической обработки грунта фирмы Meissner Grundbau		30		$\infty$		Менее ПДК	Менее ПДК
25.	Технология химического отвержения грунта фирмы Vest Alpine		30-40		$\infty$		Менее ПДК	Менее ПДК
26.	Технология биообезврежив ания фирмы Heijmans (Бельгия)	-	15-20	150-200	$\infty$	2-3	Менее ПДК	Менее ПДК
27.	Технология биообезврежив ания грунта железнодорож ных предприятий (Россия)	-	5-10	50-100	$\infty$	2-3	Более ПДК	Не обезвреж ивает
28.	Технология обезвреживани я ТБО фирмы Vostok West Ltd.	-	10-15	150-200	$\infty$	2-3	Менее ПДК	Не обезвреж ивает
29.	Технология электрохимиче ского обезвре живания	-	70-150	-	$\infty$	1	Более ПДК	Менее ПДК
30.	Технология электрокине тической очистки	-	120-170	-	$\infty$	-	Более ПДК	Менее ПДК
31.	Технология сверхкритичес кой экстракции	0,15	0	100	2,0	-	Менее ПДК	Не обезвреж ивает
32.	Технология промывки грунта раствором ПАВ	1,0	30-50	120	$\infty$	2-3	Менее ПДК	Менее ПДК

33.	Технология кавитационной промывки грунта раствором ПАВ	1,0	30-50	80	$\infty$	1,5-2,5	Менее ПДК	Менее ПДК
34.	Технология безреагентной промывки загрязнённого балласта фирмы Railpro (Голландия)	3,0	2,5	120	$\infty$	2-3	Более ПДК	Менее ПДК

Примечание: \* Такие низкие капитальные затраты связаны с тем, что из печи синтез-газ направляется в ТЭЦ без очистки.

Как следует из анализа таблицы 3, наибольшей эффективностью обладают печи сжигания ИН-50, с использованием которых может быть построена универсальная технология обезвреживания грунтов, твёрдых бытовых отходов, старогодних шпал, пастообразных нефтешламов с утилизацией образующегося тепла. Для обезвреживания пастообразных отходов печи ИН-50 оборудуются специальной форсункой, системой усреднения состава, подачи и разогрева нефтеотходов. Однако термическое обезвреживание в печах ИН-50 не позволяет удалять из грунта соли тяжёлых металлов.

Использование доменной и свержадиабатной печей, несмотря на их экологические преимущества, требует перевозки и накопления углеродсодержащих отходов на месте установки оборудования, что резко снижает экономические показатели вышеуказанных процессов.

Большинство загрязнённых грунтов содержат менее 14% углеводов. Отходы, содержащие в своём составе менее 14% углеводов, можно обезвреживать с помощью биологических, электрохимических, электрокинетических и промывных технологий (табл.3).

Для очистки грунта методами биоразложения либо строят полигон площадью несколько гектар, организуют аэрацию, периодическое внесение минеральных удобрений и перепахивание грунта, либо проводят биообезвреживание в специальных реакторах с подогревом. Процесс разложения нефтепродуктов бакпрепаратами - медленный, в условиях полигона длится три летних месяца, в реакторах – 7 и более дней. Степень очистки грунта от нефтепродуктов не превышает 80-90%. Грунт от солей тяжёлых металлов с помощью биологических технологий не очищается.

Электрохимические и электрокинетические технологии эффективно очищают грунт от ионов тяжёлых металлов и значительно хуже от нефтепродуктов. Эффективность очистки от ионов тяжёлых металлов – 95-98%, от нефтепродуктов – 70-80%, обеззараживания – 95-99%. Стоимость очистки грунта от 70 до 170 долларов США за один куб. м грунта.

Содержание нефтепродуктов в грунтах железнодорожных предприятий, значительно меньше 14%. Поэтому прототипами для разработки технологии очистки грунтов железнодорожных предприятий от нефтепродуктов и солей тяжёлых металлов являются промывные технологии (см. табл.3). Эти технологии более эффективны и имеют меньшую стоимость очистки и капитальные затраты по сравнению с другими технологиями. Промывные технологии удовлетворяют всем требованиям, сформулированным выше.

Для железнодорожных предприятий будет разработана технология, позволяющая очищать нефтесодержащий грунт станций и депо, загрязнённый щебёночный и асбестосодержащий балласт.

#### **4. Описание экологически безопасной технологической схемы очистки грунтов территорий железнодорожных предприятий**

Принципиальная схема промывной технологии (мобильный вариант) представлена на рис. 1.

Загрязнённый грунт загружают грейдером в бункер 1, далее транспортёром 2 направляют в узел корытной шнековой мойки 4 секции 3. Узел корытной шнековой мойки используется в технологиях фирм Rail – Pro, Lurgi, WATCO и предприятия «Шэрык», в технологии мойки песка и щебня щебёночных заводов МПС России, вибромойка – в технологии НИИЦ «Экогеология» МПС России, гидроструйная технология – в установке фирмы «Чистые технологии». Шнековая мойка значительно эффективнее, чем гидроструйная, так как процесс очистки происходит в среде моющего раствора при механическом контакте загрязнённых частиц, сопровождающимся истиранием поверхности частиц. На вновь образованных поверхностях адсорбируются молекулы поверхностно-активного вещества, предотвращающие повторное загрязнение твёрдых частиц молекулами нефтепродуктов.

Суспензия из узла 4 с помощью шнеков направляется на вибрационные сита 5, где происходит разделение на фракции 60-1 мм, а загрязнённая вода и фракция грунта менее 1 мм с помощью грязевого насоса перекачивается в секцию очистки и подготовки моющего раствора. Очищенные фракции 60-20 мм, 20-5 мм, 5-1 мм транспортёрами направляются в бункеры для отгрузки потребителю.

Суспензия (загрязнённая вода – фракция грунта размером менее 1 мм) грязевым насосом 7 перекачивается в отстойники 9 секции очистки и подготовки воды 8, в которых происходит расслоение загрязнённого моющего раствора на всплывающие нефтепродукты, моющий раствор и осадок. Моющий раствор из отстойника 9 подогревается до 45-50°C и перекачивается по линии 1 в узел корытной мойки, всплывшие нефтепродукты самотёком поступают в ёмкость для хранения нефтепродуктов, осадок из нижней части отстойника 9 грязевым насосом подаётся в пресс-фильтр 10 для обезвоживания.

Фильтрат из пресс - фильтра 10 возвращается в отстойник 9, обезвоженный осадок шламовым насосом перекачивается в узел электрохимического обезвреживания остаточных нефтепродуктов и солей тяжёлых металлов.

При многократном использовании в моющем растворе происходит накопление растворённых солей тяжёлых металлов, ухудшающих его моющее действие. Для уменьшения концентрации солей тяжёлых металлов моющий раствор периодически прокачивается через гальванокоагулятор. Отходы гальванокоагулятора – осадок нерастворимых солей тяжёлых металлов – сдают специализированным предприятиям для переработки.

Объёмные углеродные электроды узла электрохимической очистки, заполненные осаждёнными тяжёлыми металлами, периодически заменяются новыми, а отработанные сдают специализированным предприятиям для переработки.

После обезвреживания грунта из узла электрохимической очистки 11 очищенный грунт с помощью транспортёра подается в бункер для хранения очищенного грунта 12, из которого грунт возвращается на прежнее место или используется для засыпки оврагов и болот в полосе отвода железных дорог.



Разработанная технология отличается от упомянутых в таблице 3 тем, что не имеет загрязнённых сточных вод и опасных отходов. В вышеописанной технологии очистки грунта используется замкнутая система водоиспользования и электрохимическая очистка грунта от нефтепродуктов и солей тяжёлых металлов, то есть технология является экологически безопасной.

Оборудование установки очистки грунта должно располагаться на двух железнодорожных платформах, возможно размещение установки меньшей производительности на автомобильных прицепах. Установка может размещаться и стационарно на территории производственной базы ПМС.

Выбор технического моющего средства (ТМС), его концентрации в воде и соотношения объёмов моющего раствора и загрязнённого грунта, степень загрязнения грунта, что важно для определения габаритов узлов, осуществлено на основании лабораторных исследований и литературных данных.

### **5. Обоснование необходимости очистки и отработка технологии очистки грунта в лабораторных условиях**

Для проведения расчётов массовых потоков в технологической линии очистки грунта следует определить количество загрязнений в грунтах железнодорожных предприятий и засорителя балластной призмы.

Данные по содержанию экотоксикантов в грунтах предприятий и железнодорожных путях приведены в таблицах 4 и 5.

Таблица 4

#### **Усредненные данные по общей загрязнённости территорий железнодорожных предприятий**

Наименование предприятия	Средняя площадь, га		Площадь загрязнённой территории, %	Содержание нефтепродуктов, мг/кг <sup>3</sup>
	общая	Загрязнённая		
Станции и пункты обслуживания вагонов	50	5	10	300
Депо локомотивные	5	1	20	400
Депо вагонные	4,5	0,9	20	200
Шпалопропиточные заводы	10	2,4	24	600
Промывочно-пропарочные станции	12	3	25	500
Пункты подготовки грузовых вагонов.	3	0,15	5	50
Пункты подготовки пассажирских вагонов	2	0,06	3	25

**Градации почв по загрязненности и содержание ионов тяжелых металлов в полосе отвода**

Элемент	Фон, естественный средний уровень для территории России, мг/кг	Группы почв и градации уровней загрязненности, мг/кг						Порядок наиболее высоких значений в технической полосе отвода, мг/кг
		1	2	3	4	5	6	
Марганец	< 50	50	100	150	200	250	300	250
Хром	< 10	10	20	30	40	50	60	150
Ванадий	< 10	10	20	30	40	50	60	15
Цинк	< 5	5	10	15	20	25	30	300
Никель	< 2	2	3	6	8	10	12	300
Медь	< 1	1	2	3	4	5	6	300
Свинец	< 0,8	0,8	1,5	2,3	3,2	4	5	300
Молибден	< 0,3	0,3	0,5	1	1,5	2,0	2,5	2
Кобальт	< 0,5	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	5
Кадмий	< 0,1	0,1	0,2	0,5	1,0	1,5	2,0	8 (ед. 24,5)

Основными источниками загрязнения полосы отвода железных дорог и прилегающих к ней территорий являются: потери перевозимых сыпучих грузов (удобрений, цемента, каменного угля, рудного сырья и т.п.), проливы (в том числе аварийные) жидких различных грузов, сбрасываемые на путь жидкие и твердые отходы пассажирского транспорта, работа ремонтной техники и т.д.

По результатам исследований, проведенных во ВНИИЖТе, наибольшее загрязнение почв и грунтов подвижными формами тяжелых металлов отмечается на земляном полотне дороги и в технической полосе земельного отвода, непосредственно примыкающей к рельсовой колее.

По суммарному показателю загрязнения тяжелыми металлами территорию, занятую земляным полотном и непосредственно примыкающую к нему, следует (в районах рудоперевозящих железных дорог) отнести к I категории опасности. Остальную часть технической полосы отвода (до 30-120 м от пути) можно отнести ко II категории опасности. Территорию, расположенную на расстоянии более 120 м от пути шириной примерно 30-40 м, можно отнести к III категории опасности.

Помимо загрязнения тяжелыми металлами следует отметить загрязнение примагистральных территорий органическими веществами. Анализ химического загрязнения грунтов трехметровой полосы у рельсового пути на железнодорожных станциях Колпино, Ижорский завод, Металлострой, Обухово и Сортировочная показал, что грунты загрязнены, по меньшей мере, десятью полициклическими ароматическими (ПАУ) и иными углеводородами, являющихся одними из наиболее опасных химических соединений. При этом содержание 3,4-бенз(а) пирена превышает ПДК в почвенном и грунтовом покрове до семидесяти раз.

Для определения содержания загрязняющих веществ образцы измельченного грунта и балласта отбирались на станциях и при производстве путевых работ в районе остановочных пунктов Фарфоровская (пикет № 60) и Бабино (между мостовыми переходами через ручей Вороньевский и реку Грядка, пикеты №№ 1023, 1024), а также из отвала загрязненного балласта на территории ОПМС-1 «Решетниково» (перегон «Подсолнечная – Клин»).

Глубина отбора проб при производстве путевых работ составила 0; 0,2; 0,2 – 0,4 м от подошвы шпалы.

Физико-химическая подготовка для дальнейших процедур состояла в сушке при комнатной температуре и ситования. При этом на дальнейший анализ поступали фракция < 1 мм и < 0,1 мм из районов остановочных пунктов Фарфоровская и Бабино.

В отобранных пробах определялись содержания нефтепродуктов (экстракционный спектрофотометрический метод), 3,4 –бенз(а)пирена (экстракционно-флуориметрический метод) и ряда тяжелых металлов: ртути (метод «холодного пара»), мышьяка (колориметрический метод по реакции мышьякового водорода с бромидом двухвалентной ртути (реакция Гутцайта)), свинца, кадмия, хрома, цинка, никеля, кобальта, меди, серебра, марганца и железа (атомно-адсорбционный пламенно-фотометрический метод).

Аналитические работы проведены лабораторией охраны природы отделения охраны природы, экологических материалов и технологий ВНИИЖТ и Аналитическим центром ГИН РАН.

Предел обнаружения применяемых методов анализа, разработанных для определения ингредиентов в широком диапазоне концентраций (в том числе фоновых) позволил надежно определить их содержания в отобранных пробах. Исключение составляют серебро и кадмий, содержание которых оказалось ниже предела обнаружения почти во всех пробах.

Пробы, отобранные в районе остановочных пунктов Фарфоровская и Бабино, отличаются по своему гранулометрическому составу от проб с перегона Подсолнечная - Клин, отобранных из отвала измельченного балласта на ОПМС-1 «Решетниково». Это связано с тем, что первые отбирались непосредственно на железнодорожном полотне с разных глубин балластной призмы и поэтому содержат только измельченный балласт без каких-либо инородных включений.

Гранулометрический состав именно этих проб приведен в таблице 6.

Таблица 6

<b>Размер частиц, мм</b>	<b>Весовые доли, %</b>
< 0,01	1 – 4
< 0,05	5 – 9
< 0,1	12 – 18
< 0,25	17 – 24
< 0,5	24 – 31
< 1,0	30 – 35
< 5,0	37 – 42
< 10,0	45 – 52
< 16,0	57 – 67
< 25,0	90 – 97
< 40,0	100

Пробы с перегона Подсолнечная - Клин имеют по своему механическому составу полное соответствие с измельченным балластом, который будет поступать на ОПМС-1 в период реконструкции железнодорожной магистрали Санкт-Петербург – Москва. В этих пробах, помимо собственно измельченного балласта, присутствует значительное количество включений, в частности частиц торфа.

При химическом анализе почвенных проб согласно существующим методикам обычно анализируется фракция с размером частиц менее 1 мм. При этом считается, что после удаления из анализируемых проб крупных включений щебня, гальки, корней растений и т.д. массовое содержание этой фракции близко к 100%. Измельченный балласт нельзя считать почвой, скорее его можно отнести к категории «мелкоземистых» грунтов.

Анализ гранулометрического состава валовых проб, отобранных в районах остановочных пунктов Фарфоровская и Бабино из отсевов щебня с максимальным размером частиц – 40 мм (табл. 6) показывает, что доля частиц размером < 0,1 и < 1 мм составляет 15 и 33 весовых % соответственно. Это означает, что для расчета концентраций ЗВ в валовой пробе измельченного балласта для проб из районов остановочных пунктов Фарфоровская и Бабино необходимо концентрации, определенные во фракции с размером частиц < 1 мм, уменьшить в 3 раза.

Для проб с перегона Подсолнечная - Клин (с большим содержанием почвы) концентрации загрязняющих веществ (ЗВ) во фракции с размером частиц < 1 мм можно считать верхней оценкой концентрации ЗВ в валовой пробе измельченного балласта.

Результаты определения ЗВ в отдельных фракциях измельченного балласта приведены в таблицах 7, 8 Для оценки степени химического загрязнения измельченного балласта с точки зрения санитарно-гигиенических показателей в тех же таблицах приведены значения ПДК для почв.

Таблица 7

#### Содержание нефтепродуктов в пробах измельченного балласта

№ п/п	Место отбора проб	№ пути	Глубина отбора*, м	Содержание			
				Нефтепродукты, мг/кг		3,4 –БП, мкг/кг	
				< 0,1 мм	< 1 мм	< 0,1 мм	< 1 мм
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Пикет № 60 + 0 м	2	0	2300	-	320	-
2	Пикет № 60 + 0 м	2	0,2 – 0,4	3400	-	395	-
3	Пикет № 60 + 50 м	2	0,2 – 0,4	3100	-	280	-
4	Пикет № 1023 + 87 м	1	0,2	1900	-	320	-
5	Пикет № 1024 + 95 м	1	0,2	1000	-	220	-
6	Перегон Подсолнечная - Клин		0 – 0,4	1700	580	93	86
7	Перегон Подсолнечная-Клин		0 – 0,4	-	650	-	45
8	Перегон Подсолнечная-Клин		0 – 0,4	-	700	-	42
ПДК (ОДК)				(1000)		20	

\* Глубина отсчитывается от подошвы шпалы.

Поскольку при анализе проб из районов остановочных пунктов Фарфоровская и Бабино анализировалась только фракция с размером частиц < 0,1 мм, для проведения оценок концентраций ЗВ в валовых пробах измельченного балласта необходимо принять во внимание возможное фракционирование ЗВ.

Фракционирование ЗВ, т.е. возрастание концентраций некоторых ингредиентов с уменьшением размеров анализируемых фракций одной и той же пробы хорошо известно. Он характерно для атмосферных аэрозолей, донных отложений, почв.

Химический анализ различных по размеру фракций проб измельченного балласта с перегона Подсолнечная – Клин показал, что и в этом случае фракционирование имеет место. При этом, как и следовало ожидать, степень фракционирования разных ЗВ различна.

Условно можно ранжировать определенные в пробах измельченного балласта ЗВ по величине коэффициента фракционирования  $k^i = C_{0,1}^i / C_1^i$  (где  $C_{0,1}^i$  и  $C_1^i$  концентрации  $i$  – го ингредиента во фракции с размером частиц менее 0,1 и 1,0 мм соответственно). Этот ряд выглядит следующим образом: бенз(а)пирен (1,1), ртуть (1,4), хром (1,6), марганец (2,0), кобальт (2,1), мышьяк (2,4), железо (2,5), медь (2,7), нефтепродукты (3,0), цинк (3,3), никель (4,2), свинец (5,0).

Анализ результатов определения концентрации ЗВ в отдельных измельченного балласта (табл. 7, 8) показывает, что помимо отмеченного обогащения мелких фракций отдельными ЗВ наблюдается равномерное проникновение всех исследованных ингредиентов на глубину до 40 см.

Основываясь на результатах определения концентраций ЗВ в отдельных фракциях (табл. 8), гранулометрическом составе (табл. 6) и коэффициентах фракционирования отдельных ЗВ, можно рассчитать концентрации ЗВ в валовых пробах измельченного балласта, получая как верхнюю, так и нижнюю границу значений концентраций ЗВ в валовых пробах.

Таблица 8

## Содержание тяжелых металлов в пробах измельченного балласта

№ п/п	Место отбора проб	№ пути	Глубина отбора*, м	Размер фракции и, мм	Hg	As	Cd	Pb	Cu	Ni	Cr	Zn	Co	Ag	Mn	Fe
1	Пикет № 60 + 0 м	2	0	< 0,1	0,19	38	< 0,5	140	580	77	180	340	17	< 1	1400	160000
2	Пикет № 60 + 0 м	2	0,2 – 0,4	< 0,1	0,14	30	< 0,5	95	550	75	180	280	15	< 1	1200	150000
3	Пикет № 60 + 50 м	2	0,2 – 0,4	< 0,1	0,36	55	0,5	130	580	84	200	540	18	< 1	1700	170000
4	Пикет № 1023 + 87 м	1	0,2	< 0,1	0,14	30	1,0	190	180	36	180	430	7	< 1	850	50000
5	Пикет № 1024 + 95 м	1	0,2	< 0,1	0,06	8	< 0,7	37	150	25	75	120	6	< 1	490	42000
6	Перегон Подсолнечная-Клин	*№1	0 – 0,4	< 0,1	0,14	34	< 1	200	270	140	130	600	15	-	850	75000
				< 1	0,10	14	< 0,5	40	100	33	80	180	7	< 1	420	30000
7	Перегон Подсолнечная-Клин		0 – 0,4	< 1	0,09	13	< 0,5	60	130	33	90	160	8	< 1	570	36000
8	Перегон Подсолнечная-Клин		0 – 0,4	< 1	0,09	15	< 0,5	130	120	34	75	180	7	< 1	450	34000
ПДК (ОДК)					(0,5)* *	(10)**	(1,5)	32	23	35	90***	85	50	-	1500	-

\* Глубина отсчитывается от подошвы шпалы

\*\* Приведены значения ОДК для песчаных и супесчаных почв

\*\*\* Приведены значения ПДК для трехвалентного хрома

Для этого, используя коэффициенты фракционирования  $k^i$  для всех проанализированных проб, необходимо привести полученные величины концентраций во фракции с размером частиц  $< 0,1$  мм к фракции с размером частиц  $< 1$  мм (как это принято при анализе почвенных проб), а далее, используя величину весовой доли фракции  $< 1$  мм в валовой пробе измельченного балласта (33%, см. табл.6) получить значения концентраций ЗВ в валовой пробе измельченного балласта.

Результаты представлены в табл. 9, 10.

Таблица 9

**Оценка содержания нефтепродуктов и 3,4-бенз(а)пирена в балласте различных участков железнодорожной магистрали Санкт-Петербург - Москва**

Участок магистрали	Содержание	
	Нефтепродукты, мг/кг	3,4 – БП, мкг/кг
Пикет № 60	440 – 980	110
Пикеты 1023, 1024	220 – 480	94
Перегон Подсолнечная - Клин	640	58
ПДК (ОДК)	(1000)	20

Примечание: приведены средние значения по каждому участку магистрали.

Таблица 10

**Оценка содержания тяжелых металлов в балласте различных участков магистрали**

Участок магистрали	Hg	As	Pb	Cu	Ni	Cr	Zn	Co	Mn	Fe
Пикет № 60	0,07	14	18- 40*	19 0	12- 26*	62	130	5,7	480	53000
Пикеты 1023, 1024	0,03	6	17- 38*	57	5- 10*	43	92	2,2	220	15000
Перегон Подсолнечная- Клин	0,09	14	77	12 0	33	82	170	7	480	33000
ПДК (ОДК)	(0,5) **	(10)**	32	23	35	90***	85	50	1500	-

\* разброс верхней и нижней оценок

\*\* , \*\*\* см. примечания табл. 8.

Пространственные вариации содержания ЗВ на обследованных участках относительно невелики. Следует выделить район пикетов 1023 и 1024, который по всем показателям, за исключением 3,4-БП оказался наименее загрязненным.

Проведение работы по исследованию уровня загрязнения балласта выполнены для фракций с размером частиц менее 40 мм, которые отсеиваются щебнеочистительной машиной. Уровень химического загрязнения крупного щебня с размером частиц  $> 40$  мм не определялся. Однако поверхность крупных частиц щебня может быть загрязнена

углеводородами. Поскольку крупный щебень (от 25 до 60 мм), получаемый в результате работы щебнеочистительных машин, повторно попадает на железнодорожное полотно, необходимо предусмотреть его очистку перед использованием, особенно в районах крупных станций.

Следует ожидать увеличения содержания всех ЗВ в грунтах территорий железнодорожных станций, где степень воздействия на подстилающую поверхность может быть значительно выше, чем на обследованных перегонах.

Сравнение полученных оценок содержания ЗВ в балласте с соответствующими значениями ПДК (ОДК) показало, что содержание нефтепродуктов, ртути, никеля, хрома, кобальта и марганца на обследованных участках магистрали не превысило ПДК. Для остальных ЗВ верхние оценки их содержания превышают ПДК. По степени превышения ПДК эти вещества можно расположить в следующий ряд: медь (8,3), 3,4-БП (5,5), свинец (2,4), цинк (2,0), мышьяк (1,4).

Основными отходами, которые образуются при работе ПМС в ходе капитального ремонта пути, являются загрязненные балластные материалы – щебень, песок, которые по «Классификатору промышленных отходов предприятий железнодорожного транспорта» можно отнести к почве загрязненной нефтепродуктами с третьим классом токсичности.

Наиболее сильно загрязненным является верхний слой толщиной 3 – 5 см, менее загрязнен балласт в шпальных ящиках. В состав загрязнения входят взвешенные вещества, механические примеси, уголь, нефтепродукты, окислы металлов, металлическая пыль, органические загрязнения фекалиями, соединения азота и фосфора и остатки перевозимых грузов. На магистрали Санкт-Петербург – Москва в состав загрязнителей щебеночного балласта помимо нефтепродуктов входят торф и минеральные удобрения.

Были также определены концентрации нефтепродуктов на станциях и полосе отвода Московской железной дороги. В табл. 11 приведены концентрации нефтепродуктов на трёх станциях и в полосе отвода.

Таблица 11

### Содержание нефтепродуктов в усредненных пробах

Место отбора	Вещества эфирорастворимые, г/кг	Нефтепродукты, г/кг
Реутово		
<b>Полотно</b>	10,11	2,35
10 м от полотна	8,27	2,01
10 м от полотна на глубине 0,5 м	1,78	0,43
20 м от полотна	0,42	0,1
Павлово-Посад		
Полотно	12,06	2,95
10 м от полотна	8,86	2,10
20 м от полотна	0,45	0,10
Петушки		
<b>Полотно</b>	8,06	1,90
10 м от полотна	6,96	1,67
20 м от полотна	0,40	0,10
Эталонная проба (120 км от Москвы)	1,62	0,45

В качестве моющих средств были испытаны следующие вещества: РИК, ФОН, Алкалин, Темп – 100Д, УБОН, БОК. Для определения моющего действия ТМС загрязнённый



грунт помещали в химический стакан и заливали раствор ТМС, концентрацией рекомендуемой в паспорте на моющее средство. Стакан закрывали, нагревали до 45°C и устанавливали на столик вибро - встряхивателя. Затем определяли остаточное содержание нефтепродуктов в грунте при мойке проб грунта 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 30 и 45 минут.

Наилучшую эффективность показало ТМС «РИК». Однако из-за отсутствия в его составе деэмульгатора раствор не расслаивался на моющий раствор и плавающие нефтепродукты.

По моющему действию ТМС располагались в следующем порядке: РИК (не расслаивается), УБОН (расслаивается), БОК (не расслаивается), Темп – 100 Д (расслаивается), Алкалин (не расслаивается), ФОН (расслаивается). На рис.2 – 5 можно наблюдать процесс расслоения моющего средства. Более технологичным ТМС показал себя УБОН, его эффективность моющего действия не ниже 93 – 95% . Можно использовать в качестве ТМС «РИК», но на последней стадии очистки моющего раствора в отстойник необходимо добавлять деэмульгатор.

## **6. Технико – экономическое обоснование выбранной технологии**

6.1. При проведении расчета использованы положения «Методических рекомендаций по оценке инвестиционных проектов на железнодорожном транспорте», утвержденных указанием МПС России от 31 августа 1998 г. № В-1024у.

6.2. Настоящий расчет экономической эффективности внедрения природоохранных мероприятий, разработанных в нормативно – технической документации по обеспечению экологической безопасности предприятий путевого хозяйства, проведен в целях уточнения фактического срока окупаемости природоохранных мероприятий и определения размера средств, начисляемых в фонд стимулирования и реинвестирования мероприятий программы ресурсосбережения.

Используемые в настоящем расчете объемные и стоимостные показатели подлежат уточнению при определении эффекта от внедрения природоохранных мероприятий в зависимости от конкретных условий внедрения и полученных результатов эксплуатации рассматриваемых природоохранных мероприятий.

6.3. При расчете экономической эффективности природоохранного мероприятия в целях установления лимитов эксплуатационных расходов (по элементам и статьям затрат, по которым достигается экономия за счет внедрения и последующего использования природоохранного мероприятия) должна учитываться инвестиционная составляющая данного мероприятия, связанная с приобретением и установкой природоохранного устройства.

6.4. В качестве источника для перечисления в Фонд стимулирования эффекта от внедрения природоохранного мероприятия за отчетный период (квартал, год) рассматривается величина прибыли, остающейся в распоряжении железной дороги.

6.5. При функционировании предприятий происходит образование загрязнённых сточных вод и опасных производственных отходов – загрязнённых грунта и засорителей балласта. В результате железнодорожная отрасль теряет значительные финансовые средства в виде экологических платежей.

Годовой экономический эффект или чистая прибыль (Пч) при внедрении средодозащитных мероприятий в отрасли определяется по формуле:

$$П_{ч} = \Delta Э_{г} - \Delta Н_{им.} - Н_{пр.}, \text{ руб.}, \quad (1)$$

где:

- $\Delta Э_{г}$ , годовая экономия экологических платежей при использовании средозащитных установок;
- $\Delta Н_{им.}$ , прирост налога на имущество при использовании средозащитных установок;

- $H_{пр.}$  – налог на прибыль, формирующаяся в результате экономии финансовых средств в виде уменьшения экологических платежей.

$$\Delta \mathcal{E}_r = \Delta \mathcal{E}_в. + \Delta \mathcal{E}_с. - \Delta \mathcal{E}_о. - \mathcal{E}_{эл.} - \Delta A.о. - M, \text{ тыс. руб.} \quad (2)$$

где:

- $\mathcal{E}_в.$ , снижение экологических платежей за вредные газовые выбросы, тыс. руб./год;
- $\mathcal{E}_с.$ , снижение экологических платежей за сброс загрязнённых сточных вод, тыс. руб./год;
- $\mathcal{E}_о.$ , снижение экологических платежей за размещение опасных производственных отходов, тыс. руб./год;
- $\mathcal{E}_{эл.}$ , годовые эксплуатационные расходы на электроэнергию, потребляемую средозащитными установками, тыс. руб./год;
- $M$ , стоимость монтажных работ, тыс. руб.
- $\Delta A.о.$ , прирост годовых амортизационных отчислений эксплуатирующей организации при внедрении средозащитных установок.

Годовые эксплуатационные расходы на электроэнергию ( $\mathcal{E}_{эл.}$ ), потребляемую средозащитными установками рассчитываются по формуле:

$$\mathcal{E}_{эл.} = C_{эл.} \times T \times 24 \times P \times n \times 10^{-3}, \text{ тыс. руб.}, \quad (3)$$

где:

- $C_{эл.}$ , стоимость электроэнергии, руб./кВт.ч;
- $T$ , средняя продолжительность работы установки в год, сутки;
- $P$ , потребляемая мощность одной, кВт.
- $n$ , количество установок.

Значения параметров, входящих в формулу (3), определяются по паспортным данным используемого оборудования.

#### 6.6. Расчет экономического эффекта от внедрения средозащитных мероприятий

В настоящем разделе определяется эффект от внедрения установки очистки загрязнённого грунта и засорителей балласта для путевой машинной станции.

На одном предприятии путевого хозяйства, например, ОПМС-1, в год образуется в среднем 36,0 тыс. куб. м за сезон или 7 тыс. куб. м за месяц, или 350 куб. м за «окно», или 44 куб. м за час работы опасных производственных отходов (засорителей балласта), имеющих в своём составе нефтепродукты, соли тяжёлых металлов, бенз(а)пирен и диоксины.

В расчётах использованы следующие параметры:

- производительность установки..... 15 куб. м в час;
- количество технической воды в обороте..... 300 куб. м в час;
- потери технической воды..... 3% в сутки;
- работа установки ..... круглосуточная;
- период работы..... апрель-октябрь;
- температура воды..... 45 – 50°C;
- концентрация моющего раствора..... 3%;
- стоимость электроэнергии..... 0,5 руб./кВт.час;
- стоимость воды..... 18 руб. за куб. м;
- стоимость сброса загрязнённой воды..... 15 руб. за куб. м;
- цена щебня в карьере..... 37,5 руб. за тонну;

- перевозка одной тонны щебня на 500 км..... 100 рублей;
- объём ремонта пути одной ПМС в год..... 40 км;
- глубина очистки..... 0,45 м;
- ширина захвата..... 5,0 м;
- период очистки балласта..... май-сентябрь;
- степень загрязнения балласта..... 40-50%;
- количество отсева фракции 20-5 мм..... 25%;
- количество отсева фракции 5-1 мм..... .25%.

При расчёте стоимости оборудования и здания выбраны стандартные, выпускаемые серийно узлы и агрегаты. Стоимость установки ориентировочно составляет 35 тыс. долларов США или 980 тыс. рублей, стоимость здания – 860 тыс. рублей. Текущее содержание установки – 25 тыс. рублей. Производительность установки – 15 куб. м. Срок амортизации – 10 лет. Стоимость очищенного балласта (фракция – 60-20 мм) – бесплатно передаётся ПМС. Стоимость фракции 20-5 мм – 120,0 руб./тонна, фракции 5-1 мм – 80,0 руб./тонна.

**Предприятие за размещение отходов на своей территории в среднем платит в год до 15 – 20 тыс. рублей. Вывоз одной тонны производственных отходов 2 класса опасности – 1500 руб. за одну тонну. Если засоритель балласта не очищать, а вывозить на полигон, то суммарные платежи одного предприятия за размещение и вывоз отходов на полигон составят 97 млн. рублей в год. При продаже фракций 20-5 мм и 5-1 мм строительным организациям в год ПМС получит 3,24 млн. рублей.**

Прирост годовых амортизационных отчислений ( $\Delta A.o.$ ) при использовании установки:

$$\Delta A.o. = (1 \times 980) \times 0,071 = 69,58 \text{ тыс. руб. ,}$$

где:

- 1, количество установок, устанавливаемых на одном предприятии;
- 980 тыс. руб., балансовая стоимость одного установки;
- 0,071, годовая норма амортизационных отчислений на вводимое оборудование.

Годовые затраты на электроэнергию, потребляемую электродвигателями установки составят в соответствии с формулой (3):

$$\mathcal{E}_{эл.} = C_{эл.} \times T \times 24 \times P \times n \times 10^{-3} = 0,5 \times 210 \times 24 \times 5,0 \times 10 \times 10^{-3} = 126,0 \text{ тыс. руб.}$$

Стоимость монтажных работ (3% от стоимости установки) – 29,4 тыс. рублей, транспортные расходы – 1,5 тыс. рублей на одну установку.

Годовая экономия экологических платежей при внедрении установки для очистки грунта на одно предприятие составит:

$$\Delta \mathcal{E}_r(o) = 97000 - 126,0 - 69,58 - 29,4 - 1,5 = 96772,52 \text{ тыс. руб.}$$

#### 6.7. Определение годового экономического эффекта ( $\Pi_ч$ ) (в расчете на одно предприятие)

$$\Pi_ч = \Delta \mathcal{E}_r - \Delta N_{им} - N_{пр} = 96772,52 + 3240,0 - 18,904 - 33410,0 = 66,59 \text{ млн. руб.}$$

где:

- $\Delta N_{им.} = 0,02 \times 980000 \times (1 + 0,929) / 2 = 18,904$  тыс. руб., прирост налога на имущество (в первый год эксплуатации) в расчете на один котел в связи с увеличением балансовой стоимости основных средств при внедрении;
- 0,02 (2 %), ставка налога на имущество;
- $980000 \times (1 + 0,929) / 2 = 942210$  руб., средняя за первый год эксплуатации балансовая стоимость установок с учетом начисленного износа, устанавливаемых на одном предприятии;

- $H_{\text{пр}} = 0,3 \times (97000 + 3240) = 33410$  тыс. руб., налог на прибыль, формирующуюся за счет сокращения экологических платежей и прибыли за счёт продажи фракций при внедрении установки;
- 0,3 (30 %) - ставка налога на прибыль.

#### 6.8. Определение годового экономического эффекта ( $\Pi_{\text{ч}}$ ) без учёта экологического ущерба (в расчете на одно предприятие)

$$\Pi_{\text{ч}} = \Delta \mathcal{E}_{\text{г}} - \Delta N_{\text{им}} - H_{\text{пр}} = 3240,0 - 18,904 - 972,0 = 2,249 \text{ млн.руб.}$$

где:

- $\Delta N_{\text{им}} = 0,02 \times 980000 \times (1+0,929) / 2 = 18,904$  тыс. руб., прирост налога на имущество (в первый год эксплуатации) в расчете на один котел в связи с увеличением балансовой стоимости основных средств при внедрении;
- 0,02 (2 %), ставка налога на имущество;
- $980000 \times (1+0,929) / 2 = 942210$  руб., средняя за первый год эксплуатации балансовая стоимость установок с учетом начисленного износа, устанавливаемых на одном предприятии;
- $H_{\text{пр}} = 0,3 \times 3240 = 972,0$  тыс. руб., налог на прибыль, формирующуюся за счет сокращения экологических платежей и прибыли за счёт продажи фракций при внедрении установки;
- 0,3 (30 %) - ставка налога на прибыль.

Даже без учёта экологического ущерба окружающей природной среде годовой экономический эффект превышает 3 млн. рублей на одну ПМС. Срок окупаемости не превышает 0,5 года. Очистка загрязнённого грунта железнодорожных предприятий с помощью технологической установки также позволит получить прибыль в первом году эксплуатации в размере 19 млн. рублей.

Таким образом, разработанная технология не только решает важную природоохранную проблему, но и позволяет получать уже в первом году эксплуатации значительную прибыль.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. О состоянии окружающей природной среды Российской Федерации в 1998 году. Государственный доклад, М., 1999.
2. Санитарная очистка и уборка населенных мест. Справочник. М.: Стройиздат, 1990, - 413 с.
3. Гамов В.И., Двинских С.В., Керин А.С. Обработка осадка поверхностного стока.- М.:
4. Состояние окружающей среды Московской области в 1997 году. Государственный доклад. - М., 1998.
5. Lund H.F. Industrial pollution control handbook.- New-York: McGraw – Hill, 1971.- 570 p.
6. Lewis C.R., Edwards R.E., Santora M.A. Incineration of industrial wastes. // Chemical Engineering, 1976, v. 83, №2, p. 115-121.
7. Gross F. L., Jr. Incineration of hazardous wastes. // Toxic Material News, 1981, v. 8, N 21, p. 323.
8. Gross F. L., Jr. Incineration of hazardous wastes. // The handbook of hazardous waste management, ed. A. A. Metry. – Westport: Techn. Publishing, 1980, p. 310-322.
9. Kanury A. M. Introduction to combustion phenomena. – New-York : Gordon & Breach, 1977.- 257 p.

10. Reed J.C., Moore B. L. Ultimate hazardous waste disposal by incineration. // *Toxic and hazardous waste disposal*, 1980, v. 4, p. 163-174. Ann. Arbor. Science Publishers.
11. Гумен С.Г., Трухин Ю.А., Гоухберг М.С. Научно-технический прогресс в " Водоканале Санкт-Петербурга". Тезисы докладов Третьего международного конгресса "Вода: экология и технология" ЭКВАТЭК –98, с. 391.
12. Лунгвитц Х. Удаление ила сточных вод. Тезисы докладов Третьего международного конгресса "Вода: экология и технология" ЭКВАТЭК –98, с. 426.
13. Рекламный листок фирмы "Molten Metal Technologies", 1998.
14. Способ переработки твёрдых бытовых и промышленных отходов. / А.В. Воловик. Патент Российской Федерации № 2086850. 10 августа 1997 г.
15. АС.1315738 СССР. Способ переработки отходов в барботируемом шлаковом расплаве./ А. Б. Усачев, В. А. Роменец и др., 1986 г.
16. Усачев А. Б., Роменец В.А., Баласанов А. В. и др. // *Экология и промышленность России*. – 1998, ноябрь, с. 27-30.
17. Рекламный проспект фирмы АО "Капитал", 1998.
18. Научно-технический отчёт ВНИИЖТ ИЗ74 – ВС – 74, 63 с.
19. Рекламный проспект фирмы ALFA LAVAL, 1998.
20. Thornton E. C. Selection of a field demonstration site for in Situ chemical treatment of soil testing activities. // Westinghouse Hanford Company, Richland: Washington, 1994.
21. Thornton E. C., Baechler M. A. Gas treatment of chromate-contaminated soils from a chromate-contaminated waste site. // Draft Report, Westinghouse Hanford Company, Richland: Washington, 1994.
22. Thornton E. C., Baechler M. A., Beck M.A. et al. Laboratory evaluation of the hydrogen sulfide gas treatment approach for remediation of chromate, uranium (VI), and nitrate-contaminated soils. //Draft Report, Westinghouse Hanford Company, Richland. – Washington, 1993.
23. Thornton E. C., Delegard C. H., Baechler M. A. et al. Gas treatment and column leach testing of chromate, uranium (VI) and nitrate-contaminated soil, test plan. // Westinghouse Hanford Company, Richland. – Washington, 1993.
24. Ho Sa V., Brodsky P. H. Remediation of contaminated heterogeneous soils. U. S. US 5476992 A, 1995, 19 Dec., 17 p.
25. Kawachi T., Kudo H., Uruchibara K. Etal. // *Soil Environ*, 1995, № 5, p. 1263.
26. Thoeming J., Calmano W. // *Soil Environ.*, 1995, № 5, p. 895.
27. Проспект фирмы "Meissner Grundbau", 1997.
28. Seibel F., Stiber M., Werner P., et al. // *Proceedings of SPIE. Int. Soc. Opt. Eng.* 2504, 1995, p. 86-97.
29. Gates D. D., Siegrist R. L. Laboratory evaluation of chemical oxidation using hydrogen peroxide // Report from The X-231 B project for in Situ treatment of physicochemical process coupled with soil mixing. – Tennessee, 1993.
30. Gates D. D., Siegrist R. L., Cline S. R. Laboratory evaluation of the in Situ chemical oxidation of volatile and semi-volatile organic compounds using hydrogen peroxide and potassium permanganate. – Tennessee, 1994.
31. Киреева Н.А. Микробиологические процессы в нефтезагрязненных почвах. – Уфа: БашГУ, 1994, - 172 с.
32. Lawrence A. W., Miller J. A. et al//Par. Int. In Situ on – site Bioreclam. Symp., 3-rd. – Ohio : Battelle Press, 1995, p. 581-592.
33. Brown R. A., Leonard W. C., Leahy M. C. // Pap. Int. In Situ on – site Bioreclam. Symp. , 3-rd. – Ohio : Battelle Press, 1995, p. 185-190.
34. Burke G. K., Rhodes D. K. // Par. Int. In Situ on –site Bioreclam. Symp. 3 –rd. – Ohio: Battelle Press., 1995, p. 527-534/
35. Strong – Gunderson J. M., Palumbo A. V. // Pap. Int. In situ on-site Bioreclam. Symp. , 3-rd. – Ohio : Battelle Press, 1995, p. 33-40

36. Куличевская И. С., Гусев В.С., Паников Н. С. // Микробиология, 1995, т. 64, № 5, с. 668-673.
37. Schneider J., Grosser R., Jayasimhulu K. et al. // Appl. Environ. Microbiol., 1996, v. 62 (1), p. 13-19.
38. Imamura T., Yano T. Bacterium KB 2, process for degrading at least one of aromatic compounds and haloorganic compounds using microorganism, and processor environment remediation // Eur. Pat. Appl. EP 714858 A 2, 1996, 5 June – p.23.
39. Головлева Л. А. // Биотехнология защиты окружающей среды. Конф. 18, 19 октября 1994 г. – Пущино, 1993, с. 3.
40. Заборина О. Е., Головлева Л. А. Здесь же, с. 27-28.
41. Головлева Л. А., Финкельштейн З. И., Баскунов Б. П. И др. //Микробиология, 1995, т. 64, № 2, с. 197-200.
42. Ягафаров Г. Г., Хметкин Р. Н. // Башкирский химический журнал., 1994, вып. 1 (3), с. 46, 47.
43. Королев В. А., Некрасова М. А. // Тр. Научн. Конф. "Новые идеи в инженерной геологии". – М.: Издательство МГУ, 1996, с. 114.
44. Королев В. А., Некрасова М. А. //1-я научно-практическая конференция по проблемам охраны геологической среды. – Минск : БГУ, 1995, с. 123.
45. Oscar Y. B., Alshawabken A. N. // Environ. Sci. Technol., 1993, № 27, p. 2638-2647.
46. US. US 5476992 a, 1995, 19 Dec. In-situ remediation of contaminated heterogeneous soil. // Ho Sa V., Brodaky P. H., p. 17.
47. Peters R. W., Enzien M. Y., Bouillard J. K. et al. // Hanford Symp. Health Environ., 33-rd, Ohio. In-situ remid. : Sci. Basis Curr. Future Technol., 1994 v. 2., p. 737-762.
48. Takujama I. R., Huang C. P. // Hazard. Ind. Wastes, 27-th, 1995, p. 835-846.
49. Oyler J. A. // An ecological remediation of a Superfund Site, 1995, p. 37.
50. Lagerman R. // Environ. Sci. Technol., 1993, № 27, p. 2648-2650
51. Гончаров Л. В., Баранова В. И., Егоров Ю. М. И др. // Труды Международной конференции "Эволюция инженерных условий Земли" / Под ред. В. Г. Трофимова, В. А. Королева. – М. : МГУ, 1997, с. 126.
52. Schneider J. // ANL/ESD/TM – 73, 1994.
53. Circeo L. J., Camacho S. L., Jacobs G. K. et al. //Hanford Symp. Health Environ., 33-rd. – Ohio . In – situ remid. : Sci. Basis Curr. Sci. Technol., p. 707-719.
54. Watson I. A., Yon A., Oon S. W. et al. // Review of /Laser Engineering, 1996, v. 24, p. 165-173.
55. Paulaitis M.E., Penninger G.M., Gray R.D., Davidson P., Jr. Chemical Engineering at Supercritical Fluid Conditions.// Ann. Arbor. Sci.,1983.
56. Model M., Paulaitis M.E.// Environ. Sci. Technol.,1982,v.16, p. 548.
57. Shaw R.W., Brill T.B., Clifford A.A. et al.// Chem. and Eng., 1991, v. 23, p. 26.
58. Skaarup J., Linds C., Oemig F. Et al. // Soil Environ., 1995, № 5, p. 1005-1012.
59. Саакян С. В. Содовые солонцы, солончаки – процессы расслоения, рассолонцевания и способы их ускорения. – Ереван : АрмСХИ, 1993. – 194 с.
60. Рекламный проспект фирмы " Lurgi AG" (Германия), 1998.
61. Информационное письмо " Установка по очистке нефтемаслосодержащих грунтов НЭ402.00". ГП Новосибирский научно-инженерный центр " Экогеология" ЦРБ МПС России, 1997.
62. Рекламный проспект фирмы " WATCO" (Дания), 1998.
63. Рекламный проспект фирмы " Чистые технологии" (Россия), 2000.

### **III. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ КИСЛОТНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

#### **Введение**

Работа предприятий железнодорожного транспорта связана с использованием химических источников тока (аккумуляторов) различных типов. Ежегодно накапливаемые отходы отработавших ХИТ являются ценным исходным сырьем для производства кислотных и щелочных аккумуляторов. Поскольку на территории многих стран-членов ОСЖД, в частности на Украине, отсутствуют свинец-, кадмий-, никельсодержащие полезные ископаемые отходы аккумуляторов и являются единственным источником этих компонентов.

Таким образом, представляется интересным изучение ситуации на предприятиях железнодорожного транспорта стран-членов ОСЖД по переработке отходов отработавших ХИТ. Результаты исследования, в целом, необходимы для разработки оптимальных технологий переработки и утилизации отходов аккумуляторов, очистки сточных вод, загрязненных соединениями свинца и других тяжелых металлов, кислот и щелочей, которые попадают в окружающую среду в результате неправильного хранения, эксплуатации и переработки аккумуляторов.

#### **1. Методы утилизации свинцовых аккумуляторов.**

Наибольший интерес к утилизации свинцовых аккумуляторов проявился в странах Европы в последнем десятилетии XX века.

Первые успехи по переработке использованных бытовых батарей были достигнуты в ФРГ, где после использования потребители складывают их в специальные боксы. Собранные и сортированные батареи подвергаются обработке на специальных мельницах с последующим разделением и регенерацией измельченного материала на отдельные компоненты и извлечения из них исходных веществ. Организованная сборка и утилизация использованных батарей снижает загрязнение окружающей среды; успех мероприятия обеспечивается простыми правилами его проведения [1]. В [2] обсуждены методы утилизации и регенерации свинца из отработанных аккумуляторов, наилучшим признан метод полного разрушения аккумулятора и превращения в крошку с последующим извлечением опасных компонентов по специальным технологиям. Описаны основы технологии регенерации свинца из скрапа свинцовых аккумуляторов с применением шахтных печей [3]. Освещены вопросы химии металлургических процессов, очистки отходящих газов, обработки шламов и сырого свинца.

Технические и экономические проблемы, связанные со сбором, переработкой, вторичным использованием активных компонентов аккумуляторных батарей различных типов и конструкционных исполнений впервые обсуждались на VI Международной конференции в Лондоне в октябре 1990 года [4], основной задачей которой являлось уменьшение вредного влияния химических источников тока (ХИТ) на окружающую среду и человека, в частности исключение попадания в окружающую среду свинца и его соединений, кадмия, ртути, кислот, щелочей, а также химических агрессивных компонентов, используемых в литиевых ХИТ для стран членов ЕЭС. Подобная переработка позволила бы повторно использовать от 60 до 95% свинца, заложенного в свинцовых аккумуляторных батареях и др. Как показали расчеты, проведенные фирмой Varta Batterie AG (Германия), только в ФРГ в результате переработки аккумуляторов и батарей можно было бы ежегодно дополнительно получать до 300 т кадмия, 200-300 т никеля, 350-500 т железа.

Нами рассмотрены передовые технологии промышленной переработки свинцовых аккумуляторов в Швейцарии, Германии, Англии, Франции, США с 1990 года по настоящее время.

В [5] рассмотрен способ очистки раствора серной кислоты, используемой в качестве электролита в свинцовых аккумуляторах. Метод регенерации серной кислоты состоит в жидкофазной экстракции солей железа (III) экстрагентом, который после экстракции обрабатывается раствором серной кислоты с концентрацией 30-50%, в которую и переходят соли железа (III). Заявлена [6] технология переработки отработанных гальванических элементов, включающая механическое дробление элементов размером  $< 1$  см, просеивание с отделением порошка от гранул. Гранулы подвергают флотации, флотационную жидкость вместе с порошкообразной фракцией обрабатывают серной кислотой и фильтруют. Тяжелую фракцию после флотации разделяют с помощью серно-нитратной обработки на растворимые и нерастворимые компоненты. Из кислого раствора выделяют с помощью меди электроположительные металлы, в том числе свинец и серебро.

Приведены электрохимические методы переработки свинцового аккумуляторного лома [7]. Пирометаллургическая обработка неразделенного аккумуляторного лома приводит к выделению в атмосферу смолистых органических веществ и серы, получаемых от сгорания эбонитовых корпусов. При электрохимическом методе регенерации свинца переработке подлежит оксидно-сульфатная масса, остающаяся после разделки аккумуляторов и выплавки сурьмяного сплава. Наиболее подходящим растворителем для этой переработки является расплавленный гидрат окиси натрия. В процессе электролиза расплава при  $550-600^{\circ}\text{C}$  с плотностью тока  $3-5 \text{ кА/м}^2$  выход по току составляет  $\approx 95\%$ . Однако в процессе электролиза идет накопление сульфатов в электролите, что ведет к повышению температуры плавления электролита. Авторы считают, что целесообразно предварительно переводить сульфат свинца в карбонат свинца раствором соды, а затем прокаливанием карбонат свинца переводить в оксид свинца (II).

Пирометаллургический и электрохимический методы переработки аккумуляторного лома обсуждены в [8].

Значительный интерес представляет способ разборки отработавших ресурс аккумуляторных батарей [9], заключающийся в том, что из отработанных батарей сливается электролит, отделяется дно и подключается к выпрямителю. Затем промывают водой, сушат и погружают в ванну с электролитом. Оба зажима аккумуляторной батареи присоединяют к положительному полюсу выпрямителя и подают ток, не превышающий  $40 \text{ А/кг}$  массы металлосодержащей части. В ванне может быть установлена диафрагма, разделяющая катодное и анодное пространства. Нерастворившиеся металлосодержащие остатки отделяют от моноблока и сепаратора.

Выпускающая более 100 лет свинцовые аккумуляторы фирма Exide Corp. Reading выработала стратегию их производства с целью повышения его экономической эффективности и обеспечения практического отсутствия загрязнений окружающей среды [10], основная идея которой заключается в создании замкнутого производства свинцовых аккумуляторов, а именно, изготовление основных узлов и деталей на одном производстве и возможно более полную регенерацию материалов использованных батарей, т.е. свинца и его соединений, полимерных материалов, используемых в изготовлении корпусов аккумуляторных батарей. В процессе регенерации свинцовые пластины вынимались из корпуса и размалывались на специальных мельницах. Полученный материал расплавляли, рафинировали и получали отливку чистого свинца. Для приготовления необходимого свинцового плава чистую отливку свинца плавляли и вносили в расплав необходимые добавки. Отдельно обрабатываемые корпуса батарей промывали от кислоты и других загрязнений и размалывали на грануляторе. Полученный гранулят отмывали от пыли, сушили горячим воздухом, пропускали через воздушную сепарацию и размалывали



вторично, в полученный порошок добавляли краситель и спрессовывали в брикеты; пропуская через экструдер получали пластины требуемой толщины. После контроля прочности пластины поступали на изготовление корпусов.

В [11-12] рассмотрены технологии извлечения свинца из скрапа аккумуляторных батарей. Все представленные технологии на этот период не были реализованы в широких производственных масштабах, т.к. технические решения, включающие электролитическое извлечение свинца, наталкивались на следующие проблемы:

- десульфуризация сульфата свинца;
- восстановление диоксида свинца в растворимый оксид свинца.

Отмечено, что гидрометаллургический и электролитический способы извлечения свинца весьма перспективны с точки зрения защиты окружающей среды от вредных выбросов.

В [13-14] описаны усовершенствованные методы извлечения свинца из вышедших из строя свинцовых батарей.

Метод [14] сочетает гидромеханический и химический способы обработки исходного свинецсодержащего материала. Свинцовые батареи измельчают до частиц определенного оптимального размера. Большая часть свинца отделяется от эбонита и пластмассы после обработки в первом скруббере. Дополнительное отделение загрязненного свинцового материала идет во втором скруббере большей мощности и завершается очисткой пластмассового материала от свинца с помощью 2%-ного щелочного раствора карбонатов. Работа ведется в режиме рецикла, что существенно снижает расход воды, загрязнение окружающей среды. Содержание свинца в эбоните и в пластмассе после обработки удовлетворяет существующим стандартам.

Предложена экологически чистая технология получения свинца из отработанных свинцовых аккумуляторов [15]. Рассмотренная технология рекомендуется для малых и средних объемов переработки вторичного свинецсодержащего сырья. Она позволяет многократно снизить экологический ущерб. Технология прошла экологическую экспертизу Свердловского областного комитета по охране природы.

Специалистами ФРГ предложена установка для утилизации изношенных автомобильных аккумуляторных батарей [16]. Установка монтируется в обычном контейнере, что позволяет ее транспортировать в виде монтажного модуля к месту эксплуатации, причем составляющие ее агрегаты также выполнены в виде отдельных модулей, обеспечивая тем самым простые операции по сборке и разборке. Описание технологии утилизации включает операции по механическому разрушению батарей, сбор кислоты, отмывку частей батарей от кислоты с использованием воды и негашеной извести, отделение частиц, содержащих свинец, от пластмассовых частей и их отдельного складирования. Предусмотрена возможность установки агрегатов для дополнительной очистки и измельчения пластмассовых частиц, а также для сбора и очистки кислоты.

Достижения Германии и Швеции в технологиях утилизации использованных аккумуляторных батарей приведены в [17].

Загрязнение окружающей среды отработанными первичными элементами и аккумуляторами и собранными из них батареями является серьезной экологической проблемой, особенно при наличии в батареях тяжелых металлов: Pb, Hg, Cd. Общее решение этой проблемы связано как с уменьшением использования тяжелых металлов (прекращение выпуска пуговичных элементов Zn|HgO, замена аккумуляторов Cd/Ni(OH)<sub>3</sub> на аккумуляторы гидрид металла/ Ni(OH)<sub>3</sub>, так и с созданием рациональных схем переработки отслуживших батарей с максимальным извлечением из них полезных веществ. В Германии в 1996г. было переработано 27000 т использованных батарей и это количество все время возрастает. Для

облегчения переработки использованных батарей потребителю рекомендовано собирать их в специальные боксы с эмблемой из 3 стрелок, замкнутых в треугольник. Первой стадией переработки батарей является сортировка. Вначале с помощью сит отделяют все пуговичные элементы и перерабатывают их отдельно, т.к. обычно в них входят соединения Hg. Такие элементы нагревают в специальной печи; Hg испаряется и конденсируется в приемнике, затем ее перегоняют и получают готовый продукт высокой чистоты. Из оставшейся смеси вручную отбирают аккумуляторы, которые измельчаются и затем подвергаются магнитной обработке для отделения Fe и Ni от немагнитных металлов (Cd, Zn). Немагнитная смесь нагревается в специальной вакуумной печи; из нее отгоняется чистый Cd, который используется в аккумуляторной промышленности. Смесь Ni с Fe используется в металлургической промышленности без предварительного разделения. В Швеции переработкой использованных батарей занимаются 2 фирмы, использующие различные схемы выделения отработанной смеси чистых металлов. Каждая из фирм перерабатывает 2000 т батарей; при этом фирма Vatrec AG получает в год 780 т ферромарганца, 400 т цинка и 3 т ртути. Общая стоимость переработки сравнительно высока, т.к. получающиеся продукты имеют высокую чистоту. В Германии используют более дешевую переработку использованных батарей (кроме свинцовых аккумуляторов), применяя их предварительное растворение в серной кислоте с последующим выделением чистых индивидуальных продуктов на ионообменных смолах. В Германии перерабатывается 95% всех используемых батарей. Отмечены трудности переработки и регенерации батарей с металлическим литием.

Сотрудниками Гинцветмета проанализирована и предложена технология гидроэлектрохимического извлечения свинца из вторичного сырья [18]. Аккумуляторный лом перерабатывают пирометаллургическими методами. Основными агрегатами в этих методах служат короткобарабанные, электро- и шахтные печи. Ни один из этих методов не обеспечивает нормальных экологических условий. Высокотемпературные процессы выплавки легкоплавкого и летучего свинца сопровождаются выделением больших объемов отходящих газов, содержащих высокотоксический свинец и его соединения, хлор, органическую составляющую, диоксид серы, оксид и диоксид углерода. При этом образуются жидкие свинецсодержащие штейны и шлаки, а также пыли, требующие специальных методов переработки или захоронения. Замена пирометаллургических методов извлечения свинца из вторичного сырья на гидроэлектрохимические позволяет решить многие экологические проблемы.

После предварительной разделки аккумуляторов производится обессеривание сульфатно-оксидной фракции путем обработки ее содовым раствором. При этом за счет взаимодействия сульфата свинца с содой сульфат ионы переходят в сульфат натрия. После упарки раствора получают сульфат натрия как готовый продукт. Эта операция позволяет исключить выделение сернистых газов в процессе восстановления и плавки при более низких температурах (800-900<sup>0</sup>C) и снизить количество потребляемых флюсов, но содержание паров свинца в отходящих газах при процессах его плавки остается еще высоким.

Процессы плавления удастся исключить из технологии извлечения свинца применением электролитического извлечения свинца из металлической и оксидно-сульфатной фракции.

## **2. Выбор оптимальной технологии утилизации свинцовых аккумуляторов.**

На предприятиях железнодорожного транспорта применяются кислотные аккумуляторы различной емкости и конструкций как отечественного так и иностранного производства. На грузовых тепловозах и маневровых тепловозах устанавливают свинцово-кислотные аккумуляторные батареи 40ТН-450, срок службы которых составляет от 2,5 до 5 лет. На

электровозах постоянного и переменного тока и электропоездах применяют свинцово-кислотные аккумуляторные батареи 24 ЭПВМ-80.

Для освещения и климатизации пассажирских вагонов применяют кислотные аккумуляторы типа ВНЦ-400, Х-ГО-50, ВП-45/Х1, ВП-50/Х, 2.11.ПАС-210, 2.9.ПАС-220, 2.9.ИК-50 (Тюдор), 3.13К 375Н, ДСЛА-ХИИ и др.

Кроме того для запуска применяют аккумуляторы типа 40ТН-450, 6МСТ-140 и пр.

Кислотный аккумулятор, на примере ТН-450, представляет собой конструкцию, имеющую в своем составе 19 положительных намазных пластин и 20 отрицательных пластин, разделенных друг от друга тройной сепарацией: к положительной пластине прилежит сепаратор из стекловолока, а к отрицательной – из гладкого мипластика. Между ними устанавливается винипластовый сепаратор. Положительный и отрицательный комплекты пластин имеют 2 выводных борна. Аккумулятор собирается в эбонитовом баке и закрывается фасонной эбонитовой крышкой. Вентиляционные пробки аккумуляторов препятствуют проливанью электролита при эксплуатации. Активная масса положительных пластин свинцового аккумулятора содержит  $\approx 90\% \text{PbO}_2$ ,  $\approx 7\% \text{PbO}$ ,  $\approx 3\% \text{PbSO}_4$ . Активная масса отрицательных пластин содержит  $\approx 98\% \text{Pb}$ ,  $\approx 1\% \text{PbO}$ ,  $\approx 1\% \text{PbSO}_4$ . В качестве электролита служит серная кислота плотностью 1,16 – 1,27 г/см<sup>3</sup>. В электролите и промывных водах содержатся ионы свинца.

В результате проведенного литературно-патентного поиска с учетом специфики железнодорожных предприятий нами рекомендуется сбор отработанных кислотных аккумуляторных батарей и переработка их в специально отведенных местах (в зависимости от объема образующихся отходов 1-2 места на все предприятия железнодорожного транспорта) по технологической схеме представленной на рисунке 2.1.

Из отработанных аккумуляторов серная кислота сливается и после отстаивания шлама, может быть реализована как товарный продукт или применена в производстве аккумуляторов для получения пасты (набойки).

Освобожденные аккумуляторы могут обрабатываться следующим образом:

*по первому варианту*

- срезание дна аккумулятора и электролитическое растворение реакторной части в крепком растворе тетрафтороборной кислоты, из которого в электролизере с нерастворимым катодом выделяют катодный свинец;
- далее выделяется сурьмяный свинец, органическая фракция и сульфатнооксидная фракция;

*по второму варианту*

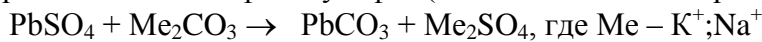
- аккумуляторы подвергаются дроблению, грохочению, гидросепарации, где промежуточными продуктами являются сурьмяный свинец, органическая фракция, оксидно-сульфатная фракция.

Органическую фракцию подвергают двухстадийной промывке. На первой стадии ведут промывку кислым раствором тетрафтороборной кислоты. На второй стадии избыточную кислотность на органической фракции нейтрализуют 0,5% раствором карбоната калия либо карбоната натрия. После этой операции органическая фракция содержит 0,1-0,2% свинца и после обезвоживания в сборнике с естественным водостоком может быть применена во вторичной переработке (вторичный полипропилен, поливинилхлорид).



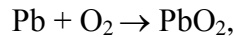
Рис.2.1 Блок-схема утилизации отработанных свинцовых аккумуляторов

Для исключения попадания серы в отходящие газы используют концентрированные растворы карбоната натрия либо карбоната калия. При взаимодействии карбонатов с сульфатом свинца образуется растворимый в кислом электролите карбонат свинца и растворимый в жидкой фазе сульфат (либо калия либо натрия).

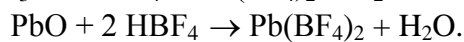
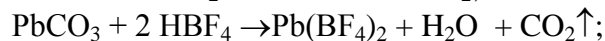
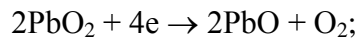


Свинец из шлама после его карбонизации выщелачивают обедненным по свинцу электролитом электролизных ванн.

Сюда же в пульпу вводят последовательно сначала воздух для окисления металлического свинца



а затем реагент для восстановления диоксида свинца до оксида свинца:



Оставшийся после фильтрования нерастворимый свинцово-сурьмяный кек является товарным продуктом. Выход кека составляет 2% (сух.) от массы разделанных аккумуляторов.

Насыщенный свинцом электролит направляют на электроосаждение в электролизер с нерастворимыми графитовыми анодами, где свинец осаждается на съемных катодах. Для улучшения качества осадка свинца на катодах и уменьшения брызгоуноса раствора при газовыделении из ванны в электролит вносят добавки – животный клей и поверхностно-активное вещество.

Раствор, содержащий сульфат калия или сульфат натрия, после очистки от свинца и сурьмы нейтрализацией серной кислотой до pH 7,5 упаривают до концентрации 16 – 20%. Затем после охлаждения до 25-30<sup>0</sup>С из него выделяют товарный продукт (сульфат калия, либо сульфат натрия). Маточный раствор возвращают в голову процесса.

Основные технологические показатели и режимы отдельных переделов.

#### 1. Отстаивание серной кислоты:

Температура	Комнатная
Скорость осаждения частиц, мг/ч	0,5
Концентрация твердой фазы в суспензии, %	1,38
Концентрация сгущенной суспензии, %	35,0
Содержание свинца в осветленной кислоте, мг/л	< 1,0

#### 2. Переплавка сурьмяного свинца:

Температура, <sup>0</sup> С	420
Расход NaOH, кг/т сплава	0,5
Извлечение свинца в сурьмяный свинец, %	48,5
Содержание сурьмы в свинце, %	6,3
Извлечение свинца на переделе, %	97,8

#### 3. Отмывка органической фракции:

Температура	Комнатная
Продолжительность, ч	1,5
Расход HBF <sub>4</sub> (1-я стадия), %	20
Расход K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (2-я стадия), %	0,5
Содержание свинца, %:	
исходное	1,7
конечное	0,2

#### 4. Переработка оксидно-сульфатной фракции:

1-я стадия – карбонизация:

Температура, °С	50
Продолжительность, ч	2
Т:Ж	1:5
Концентрация карбоната, г/л	100
Исходное содержание серы в шламе, %	4-7
Извлечение серы в раствор на переделе, %	95,0

2-я стадия – растворение свинца:

Температура	Комнатная
Продолжительность, ч	2
Расход воздуха, м <sup>3</sup> /т	5
Извлечение свинца на переделе, %	93,7
Выход кека, % к исходному шламу	5,6

5. Электроосаждение свинца:

Температура, °С	25-35
Плотность тока, А/м <sup>2</sup>	250
Напряжение, В	2,6
Аноды	Нерастворимые
Выход по току, %	96,0
Сквозное извлечение свинца в катодный, %	48,5
Концентрация свинца, г/л:	
начальная	62,5
конечная	15,0

6. Выделение сульфата калия:

Давление пара, 10 <sup>5</sup> Па	3
Температура кристаллизации, °С	30
Сульфат калия (ТУ 48-5-30-85), %	> 50
Содержание свинца, %	< 0,01

Промывные воды и смывы оборудования и помещений собираются в сборник-накопитель и подвергаются очистке от солей свинца [19].

### 3. Технологические схемы очистки сточных вод от соединений свинца и сульфатов

Известны методы очистки кислых сточных вод, содержащих ионы свинца путем их предварительной нейтрализации едким натром, содой; осаждением щелочными реагентами с применением коагулянта (раствора хлорида железа) или использованием сульфида натрия.

Для удаления из очищенных сточных вод ионов сульфата рекомендуется применять следующие методы:

- связывание сульфат ионов гидроксидом бария в сульфат бария;
- термическая дистилляция;
- гиперфльтрация;
- электродиализ.

#### 3.1. Описание технологической схемы очистки сточных вод фирмы “Варта”

Наиболее распространенной технологией очистки сточных вод от солей свинца является реагентный метод применяемый в технологических установках фирмы “Варта”.

Технологическая схема очистки и нейтрализации сточных вод фирмы “Варта” представлена на рисунке 3.1.

Сточные воды из сборника насосом с заданной производительностью подаются в реактор 2, туда же одновременно дозируют едкий натр, кальцинированная сода и сульфид натрия. Время пребывания обрабатываемых сточных вод в реакторе составляет около 12 минут при расходе 10 м<sup>3</sup>/час, что вполне достаточно для завершения химических реакций. Затем вода поступает в реактор 3, куда дозируется 10%-ный раствор хлорида железа из бака-дозатора 7 и раствор едкого натра из бака-дозатора 5 с контролированием рН в пределах 6-7. Из реактора 3 сток переливается в реактор 4, куда дозируется 0,1%-ный раствор флокулянта (полиакриламида) из расчета 1-2 мг/л для укрупнения взвешенных частиц, устранения коллоидов и увеличения скорости осаждения, улучшения качества осветления. Во избежание осаждения шлама в реакционных емкостях 2, 3, 4 и для перемешивания растворов, обеспечивающего более полное протекание реакции, осуществляется постоянное перемешивание с помощью мешалок. Из реактора 4 сточные воды поступают в сборник нейтрализованных стоков 14, откуда насосом подаются на ламинарные тонкослойные отстойники 10.

Из отстойников осветленная вода поступает на песчаный фильтр 11 и сливается в емкость очищенных стоков для последующего удаления сульфатов, а шлам насосом подается в шламонакопитель 12, откуда при помощи насоса – на камерный фильтр-пресс 13. Фильтрат из фильтр-пресса отводится в сборник сточных вод.

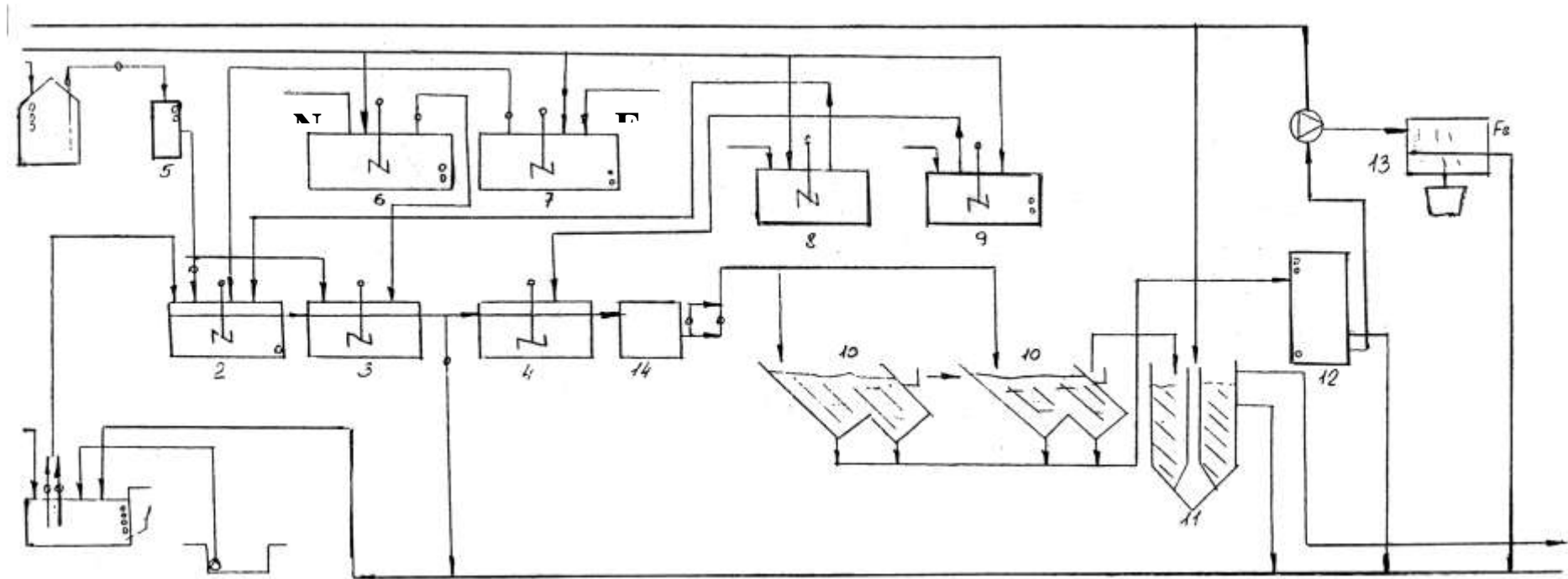


Рис.3.1 Технологическая схема очистки и нейтрализации сточных вод процесса утилизации кислотных аккумуляторов:

- 1- емкость накопитель; 2 – первый реактор; 3 – второй реактор; 4 – третий реактор;  
 5 – емкость дозатор NaOH – 10%-ный раствор; 6 – емкость дозатор NaOH – 8%-ный раствор;  
 7 – хлорное железо  $FeCl_3$  – 10%-ный раствор; 8 – резервный флокулянт;  
 9 – флокулянт магнофлок ЛГ-27 – 0,1%-ный раствор; 10 – тонкослойный отстойник; 11 – песчаный фильтр;  
 12 – шламонакопитель; 13 – фильтр-пресс; 14 – успокоитель-распределитель



Осветленная вода после фильтра сбрасывается в канализацию.

Образующийся в отстойниках шлам забирается насосом и подается в шламонакопитель 12, откуда затем поступает в камерный фильтр –пресс 13 на обезвоживание. Обезвоженный шлам содержит соединения свинца (в зависимости от введенных реагентов это могут быть гидрокарбонат или сульфид свинца) и гидроксид железа.

Фирма “Варта” гарантирует качество очистки сточных вод до ПДК по средневропейским нормам; т.е. остаточное содержание нормированных компонентов составляет:

- свинец – 0,5 мг/л;
- сульфаты – 3000 мг/л;
- взвешенные вещества – 0,3 мг/л;
- БПК<sub>полн</sub> – 25 мг О<sub>2</sub>/л.

Требования же к качеству очищенных сточных вод при сбросе в канализационные очистные сооружения городов Украины (вероятно России, Белоруссии, Молдавии) более жесткие. В частности, для Украины ПДК по нормируемым компонентам составляет:

- свинец – 0,05 мг/л;
- сульфаты – 100 мг/л;
- хлориды – 300 мг/л;
- взвешенные вещества – 275 мг/л;
- БПК<sub>полн</sub> – 270 мг О<sub>2</sub>/л.

Таким образом использование водоочистой установки фирмы “Варта” для очистки сточных вод процессов утилизации свинцовых аккумуляторов в странах СНГ возможно лишь при соответствующей доработке.

#### **4. Оптимизация технологической схемы очистки сточных вод от соединений свинца и сульфатов**

##### **4.1. Выбор необходимых реагентов и определение эффективности очистки.**

Набор реагентов для нейтрализации и технологическая схема фирмы “Варта” позволяют предположить, что использовав данное оборудование и применяя предложенные реагенты можно осуществить более глубокую очистку сточных вод от свинца.

Нами была проведена экспериментальная проверка следующих вариантов нейтрализации и осаждения:

- растворами едкого натра;
- растворами соды;
- совместным дозированием растворов NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>;
- растворами коагулянта и щелочными реагентами;
- растворами сульфида натрия.

Содержание свинца в очищенной воде определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

При осаждении свинца NaOH и содой или совместной обработкой, концентрация ионов свинца в стоке до 0,4 – 0,5 мг/л. При использовании NaOH наиболее полное осаждение достигается при pH 10,3, что влечет за собой необходимость дополнительного подкисления сточных вод и как следствие ведет к увеличению солесодержания.

Применение соды расширяет область pH необходимую для осаждения ионов свинца от 6,5 до 9,5. При такой обработке образующийся осадок является мелкодисперсным, что затрудняет дальнейшую обработку воды.

При обработке сточной воды сульфатом железа (10%-ный раствор) с последующим осаждением NaOH при pH 8,5-10,5 содержание ионов свинца в очищенной воде составляет

50-100 мкг/л. Аналогичные результаты получаются при дозировании коагулянта после введения в воду NaOH, но в этом случае хуже проходит осветление очищенной воды.

При применении для доосаждения сульфида натрия и в качестве коагулянта хлорида железа остаточное содержание ионов свинца составляет 5-20 мкг/л. Однако при этом методе обработки происходит выделение сероводорода, что влечет необходимость установки специальных газоочистных сооружений. Для ускорения процесса осаждения ионов свинца применяли 0,1%-ный раствор полиакриламида (ПАА) с дозой 1-2 мг/л, что увеличивало скорость осаждения более чем в 5 раз.

На основании проведенных экспериментов нами рекомендован следующая последовательность введения реагентов на установке фирмы “Варта”:

- 10%-ный раствор хлорида железа;
- раствор NaOH до pH 7;
- 10%-ный раствор соды;
- раствор едкого натра до pH 7,5-8,5;
- раствор ПАА.

Остаточная концентрация ионов свинца в очищенной воде при таком режиме обработки по технологической схеме представленной на рисунке 3.1 составляет 10-40 мкг/л.

#### 4.2. Описание разработанной технологии очистки сточных вод с краткой характеристикой устанавливаемого оборудования.

Для очистки сточных вод нами предложено дополнить технологическую схему фирмы “Варта” второй ступенью, предусматривающей частичную деминерализацию воды на электродиализаторах с рекуперацией кислоты и щелочи с последующей обработкой воды гидроксидом бария.

Технологическая схема второй ступени представлена на рисунке 4.1.

Очищенные сточные воды после песчаного фильтра установки фирмы “Варта” самотеком поступают в сборник сточных вод Б1, из которого насосом Н1 направляются в солевые камеры электродиализаторов Э1, где деминерализуются за счет миграции катионов натрия и сульфат анионов через ионитные мембраны соответственно в католитные и анолитные камеры и через перелив сливаются в сборник деминерализованной воды Б2. Образовавшиеся в католитных и анолитных камерах соответственно щелочь и кислота при достижении предельной концентрации равномерно сливаются в соответствующие баки, а католитные и анолитные камеры подпитываются обессоленной водой так, чтобы уровень заполнения камер оставался постоянным. Количество сливаемой из анолитных камер кислоты при номинальном расходе сточных вод составляет 300 л/ч, щелочи – 260 л/ч. По мере заполнения баков кислота и щелочь откачиваются на технологические нужды. Кислота может использоваться для регенерации катионитных фильтров установки деминерализации.

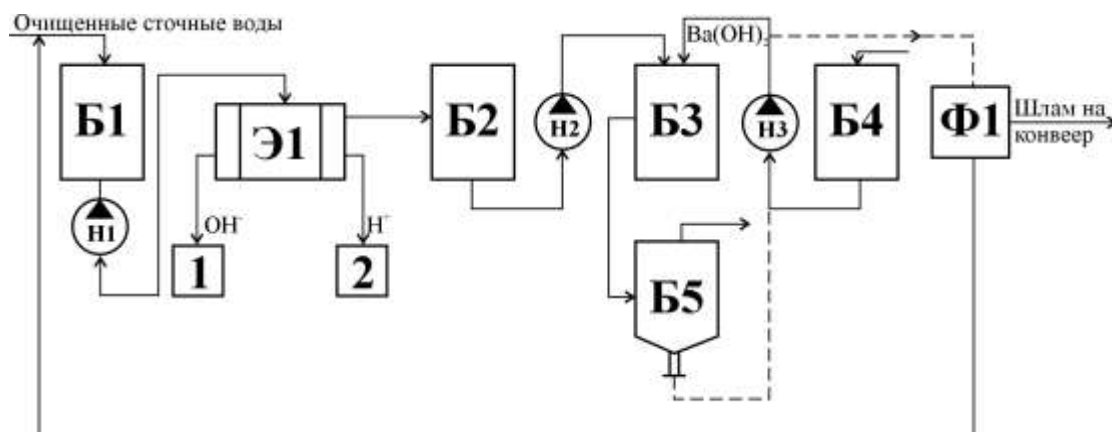


Рис. 4.1 Схема доочистки сточных вод от сульфатов  
 Б1 – сборник сточных вод; Н1, Н2, Н3 – насос 1, 2, 3;  
 Э1 – электродиализатор;  
 Б2 – сборник дименерализованной воды:  
 1,2 – баки для сбора щелочи и кислоты;  
 Б3 – реактор; Б4 – бак-дозатор суспензии гидроксида бария;  
 Б5 – отстойник-осветлитель; Ф1 – фильтр-пресс.

Частично деминерализованная вода из сборника Б2 насосом Н2 подается в реактор Б3, в который одновременно дозируется суспензия гидроксида бария концентрацией 200 г/л  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и расходом 65 л/ч из бака-дозатора Б4 насосом-дозатором Н3. Обработанная вода с образовавшимся осадком сульфата бария непрерывно переливается в отстойник-осветлитель Б5 в нижнюю его часть, вода поднимается вверх, осветляется, равномерно по сечению собирается через распределительную систему в сборный желоб, переливается из отстойника и направляется в канализацию или же используется на технические нужды.

Сульфат бария осаждается в конической части отстойника и отводится насосом Н3 на рамный фильтр-пресс на обезвоживание. Обезвоженный шлам сульфата бария сбрасывается в передвижной контейнер и направляется на утилизацию.

Количество шлама сульфата бария при остаточной влажности 40% ориентировочно составит 750 кг/сутки.

Фильтрат от обезвоживания осадка на фильтр-прессе сливается в сборник сточных вод Б1.

Вода после второй стадии очистки содержит:

- ионы свинца – 0,01-0,05 мг/л;
- сульфат ионы – 100 мг/л;
- взвешенные вещества – до 20 мг/л;
- БПК<sub>полн</sub> – 25 мг  $\text{O}_2$ /л

Для доочистки от сульфатов при производительности очистной установки 20 м<sup>3</sup>/ч рекомендовано использовать следующее оборудование:

1. Сборник очищенных сточных вод. Габаритные размеры, мм: 3000x2000x2000

Исполнение – коррозионностойкое. Устанавливается на отм. – 4,500. Назначение: сбор и накопление очищенных сточных вод от установки фирмы “Варта”.

2. Насос в химстойком исполнении. Производительность – до 20 м<sup>3</sup>/ч. Напор, МПа – 0,2 (20 м.вод.ст.), устанавливается на отм. – 4,500; назначение: подача сточных вод в электродиализаторы.

3. Электродиализатор. Габаритные размеры, мм:

длина – 1600

ширина – 500

высота – 900

количество изолированных камер, шт – 11, в т.ч.

катодитных – 3

аналитный – 3

солевых – 5

Размер мембранной перегородки, мм:

высота – 850

ширина – 450

Количество мембран, шт.

Катионообменных МК-40Л – 5

Анионообменных МА-41 – 5

Размер электродов, мм:

высота – 850

ширина – 100

толщина – 4

Один ряд электродов набирается из четырех. Материал катодов и нержавеющая сталь. Материал анодов – титан с активным поверхностным слоем диоксида марганца.

Корпус электролизатора выполняется из простой стали Ст.3. Внутренняя поверхность футеруется полихлорвиниловым пластиком. Катодитные камеры оборудуются односторонними бортовыми отсосами и вытяжной вентиляцией для удаления выделяющегося газообразного водорода. Количество отсасываемого воздуха от одного электролизатора, м<sup>3</sup>/ч – 500.

Устанавливаются на специальной площадке на отметке + 2,200. Назначение для частичной деминерализации воды с удалением сульфатов и рекуперацией кислоты и щелочи.

4.Источник постоянного тока. Выпрямительный агрегат типа ТВ-1-3150/12Т-2УХЛ4.

Количество, шт. – 6

Номинальная мощность, кВт – 41,58

Габаритные размеры, мм:

длина – 1400

высота – 1000

ширина - 600

Изготовитель: Быстровский электротехнический завод. Устанавливается на одной площадке с электролизатором на отм. + 2,200. Назначение: получение постоянного электрического тока для электролизаторов.

5.Сборник частично деминерализованной воды.

Количество, шт – 1

Габаритные размеры, мм: 1500x1000x2000

Выполняется из Ст.3 с антикоррозионной защитой внутренней поверхности.

Устанавливается на отм. – 4,500. Назначение: сбор и накопление воды.

6.Насос в химстойком исполнении.

Количество, шт – 1. Производительность – 20 м<sup>3</sup>/ч; напор – 0,32 МПа.

Устанавливается на отм. – 4,500. Назначение: подача сточных вод в реактор.

7. Реактор. Количество – 1 шт. Габаритные размеры, мм: 1500x1200x1500.

Выполняется из коррозионностойкого материала, оборудуется мешалкой для перемешивания. Устанавливается на отм. +0,200. Предназначен для осуществления реакции с дозируемым в него гидроксидом бария и образования сульфата бария.

8. Бак-дозатор. Количество – 1 шт. Габаритные размеры, мм: диаметр – 800; высота – 1200.

Выполняется из Ст.3. Оборудуется мешалкой для перемешивания суспензии гидроксида бария. Устанавливается на отм. 0.000. Предназначен для приготовления и запаса суспензии гидроксида бария для дозирования в реактор.

9. Насос-дозатор. Количество – 1 шт. Тип насоса НД-100/10 И, предназначенный для дозирования суспензии гидроксида кальция – известкового молока.

Максимальная производительность – 100 л/ч; напор – 1,0 МПа.

Насос оборудован устройством для регулирования производительности за счет изменения хода плунжера. Устанавливается на отм. 0.000. Предназначен для дозирования суспензии гидроксида бария в реактор.

10. Отстойник-осветлитель. Количество – 1 шт. Габаритные пазмеры, мм: диаметр – 2000; высота цилиндрической части – 3500; высота конической части – 1000.

Оборудуется центральной распределительной трубой для ввода обработанной воды в нижнюю часть отстойника и распределительной системой и сборным желобом в верхней части для равномерного сбора осветленной воды с зеркала отстойника и отвода осветленной воды в канализацию.

Исполнение Ст.3. Устанавливается на лапах на отм. – 4,500 и закрепляется в верхней части к полу на отм. 0,600. Верхний край отстойника выступает до отм. +0,800. Назначение: осаждение шлама сульфата бария и осветление воды. Получение воды необходимого качества.

11. Насос шламовый. Производительность – 5 м<sup>3</sup>/ч, напор – 0,8МПа. Устанавливается на отм. 0,000. Предназначен для подачи шлама из отстойника на фильтр-пресс для обезвоживания.

12. Бак кислоты. Количество – 1 шт. Габаритные размеры, мм: 2500x1600x1500.

Исполнение коррозионностойкое. Устанавливается на отм. 0,000 под площадкой электродиализных установок. Назначение: сбор рекуперированной кислоты от электродиализаторов.

13. Насос кислоты. Количество – 1 шт. Исполнение химстойкое. Производительность – 3,15 м<sup>3</sup>/ч, напор – 0,3 МПа.

Устанавливается на отм. 0,000. Предназначен для откачки кислоты из бака на технические нужды.

14. Бак щелочи. Количество – 1 шт. Габаритные размеры, мм: 2500x1600x1500. Исполнение Ст.3. Устанавливается на отм. 0,000 под площадкой электродиализных установок. Назначение: сбор рекуперованного раствора едкого натра от электродиализаторов.

15. Насос щелочи. Производительность – 3,15 м<sup>3</sup>/ч, напор – 0,3 МПа.

Устанавливается на отм. 0,000. Предназначен для откачки раствора едкого натра на технологические нужды – в качестве реагента в установке фирмы “Варта”.

16. Фильтр-пресс. Тип РЗМ25-1К-01. Размер плит и рам в свету, мм: 630x630. Поверхность фильтрования – 25 м<sup>2</sup>. Рабочее давление – 0,8 МПа. Габаритные размеры, мм: 4590x1400x1340. Масса – 5800 кг, устанавливается на отм.0,000. Установленная мощность – 3,3 кВт. Изготовитель: ПО “Прогресс”, г.Бердичев. Предназначен для обезвреживания осадка сульфата бария.

17. Контейнер. Предназначен для сбора и транспортировки обезвоженного шлама.

Предложенные технологии утилизации отработанных кислотных аккумуляторов экономически эффективны при переработке более 2000 штук аккумуляторов год. Поэтому железным дорогам стран-членов ОСЖД рекомендуется производить утилизацию отработанных аккумуляторов на собственных предприятиях только при наличии достаточных количеств, в противном случае – целесообразнее передавать накопившиеся аккумуляторы на переработку специализированным фирмам.

Вместе с тем, даже в случае небольших объемов переработки нами рекомендуется на всех типах предприятий создать участки по переработке электролитов кислотных аккумуляторов. Регенерация сернокислотного электролита заключается в его фильтровании и корректировке содержания серной кислоты в усредненном электролите.

Очистку сточных вод при этом рекомендуется производить фильтрованием через загрузку из природных минералов, содержащих коалинит, монтморилонит, гидрослюда, что позволяет освободиться от солей свинца и взвешенных частиц. Специальными опытами нами было показано, что остаточное содержание ионов свинца после фильтрования составляет 0,04 мг/л, что вполне соответствует существующим нормативным требованиям.

## ЛИТЕРАТУРА

1. "Erste Erfolge bei der Batterierückgabe"/Elek.Masch. – 1989-68, № 11. С.298-299.
2. Batteric – Recycling.Krafthand. –1990.- 63.№!7, с.1360-1361.
3. Lead recycling technology. Kircher J., J.Power Sources.1989-28.c.85-91.
4. Batteries and environment: Collection, disposal and recycling of used batteries. The actual situation in Europe [Kiehne H.A.// Gth Battery Conf.and Exhib., London, 4Oct.1990 – [Leatherhead], 1990-с.4/2/1-4/2/11.
5. Process of the extended use of strip acid employed in the reclamation, of battery acid fluid from expanded lead – acid batteries/ Пат.США № 5009868 /Shitz R.Q., Bricker M.;East Penn Manufacturing Co., 1991.
6. Переработка использованных гальванических элементов и извлечение из них регенерируемых металлов. Заявка 2658664 Франция, Zaoui Yasmine – Hassen. № 9001955, опубли. 23.08.91г.
7. Электрохимические методы переработки свинцового аккумуляторного лома. Марочевский А.Г., Демидов А.И., Вайсгант З.И., Коган М.С. "Физическая химия и электрохимия редких и цветных металлов". Тезисы докл. 7 Кол.семинара: РАН, Кол.научный центр. – Апатиты, 1992г. – с.85-86.
8. Recycling of batteries – f challenge for electrochemistry/ Plichth W., Stemmbach M., Egyсу J/- F.//43 rd Mect., Cordoba, Sept/20-25, 1992; Abstr./ Int. Soc. Electrochem.(ISE)- Cordoba, 1992/ -с.91.
9. Способ разборки отработавших ресурс аккумуляторных батарей. Пат. 1831737 СССР/Герасимов Р.А., Герасимов А.Г. - № 5044538/07, опубли. 30.7.93г.
10. Self-contained recyclers/ Bruening John C.// Recycl. Today.Scr.Market Ed..-1993-31, № 4- с.40-42, 44.
11. European Lead-acid battery outlook./Kellinghusen G.// Batteries Snt...-1993.-№17. – с.40-41,44.
12. Recovering Lead from batteries./ Prengaman R.David// JOM: J/Miner., Metals and Mater.Soc. – 1995- 47, № 1 – с.31-33.
13. Primary and secondary Lead/ Complements or competitions in the balance? /Crowson P.C/F.// Pb93: Ed.Proc. 11<sup>th</sup> Int.Lead Cont., Venice, 24-26 may, 1993/- London., 1993,-с.4.1/1-4.1/13.
14. Methods for processing battery waste and other lead-contaminated materials: Пат. 5248342 США./ Montgomery Alistair H., Kube Wolfram H.; NL. Ind.Inc.- № 760516, опубли. 28.03.93.
15. Экологически чистая технология получения свинца из отработанных свинцовых аккумуляторов./ Барбин Н.М., Казанцев Г.Ф.// Материалы междунар.семинара "Экология и бизнес: трансфер.технол.", Москва 4-6 дек. 1995г.-М., 1996-с.43-48.
16. Установка для утилизации изношенных автомобильных аккумуляторных батарей. Auto- and motorenbatteryenzerlegung: Заявка 19500001 ФРГ/Ascheri Peter, Mobmer Herbert; Ascheri Peter. -№ 19500001.3, Заявл. 2.1.95; опубли. 4.7.96г.
17. Успехи при регенерации батарей. Forschritte beim Batterie – Recycling./ Lemme Helmuth// Funkschan.-1997.-№5.-с.43-45.
18. Организация экологически чистого гидро-электрохимического производства свинца из вторичного сырья в России. М.П.Смирнов, В.С.Сорокина, Р.А.Герасимов, "Цветные металлы", 1996, № 9, с.13-17.
19. Пат № 28572 Украины, G CO2F 1/28, Спосіб очищення води. Опубли.16.10.2000 Бюл.№ 5-11.

## **IV. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО УТИЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ ЩЕЛОЧНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

### **Введение**

На предприятиях железнодорожного транспорта широко используются железо-никелевые и кадмий-никелевые аккумуляторы различной конструкции и емкости. В Украине и странах СНГ наибольшее распространение получили следующие типы щелочных аккумуляторов и батарей: ТНЖ-350, ТНЖ-25,0, 13ХЗ-13К 375Р, АКН – 2,25, НКН-10, НКН-45, НКН-100, 10ЖН-45, 2ФКН-81 и другие.

Кадмий-никелевые аккумуляторы представляют собой конструкцию, имеющую в своем составе стальной никелированный корпус, блоки отрицательных и положительных пластин, эбонитовые шайбы и пластиковые сепараторы.

Положительные пластины содержат активную массу - гидроксид никеля (III), лепестковый никель и графит. Гидроксид никеля (III) в процессе разряда аккумулятора переходит в гидроксид никеля (II). Отрицательные пластины представляют собой стальные рамки с активной массой из смеси порошкообразного кадмия, железа и их окислов. При разряде, аккумулятора металлический кадмий преобразуется в гидроксид кадмия (II)

Железо-никелевый аккумулятор имеет аналогичную конструкцию за исключением состава отрицательных пластин. Отрицательные пластины этого типа аккумуляторов содержат в составе активной массы смесь порошкообразного железа и его окислов с добавкой оксида ртути (II). При разрядке аккумулятора губчатое железо переходит в гидроксид железа (II).

В щелочных аккумуляторах электролитом служит концентрированный раствор едкого натра или едкого кали с добавкой 8-15 г/л гидроксида лития. В процессе работы щелочных аккумуляторов в электролите накапливаются соединения никеля, кадмия, железа.

Таким образом, отходы отработанных щелочных аккумуляторов содержат вредные компоненты, относящиеся к первой группе опасных (токсичных) отходов.

В ряде стран Европы для исключения попадания вредных тяжелых металлов в окружающую среду предприятия-пользователи обязаны передать отработанные аккумуляторы в разряженном состоянии с электролитом в полном сборе фирмам-изготовителям или же фирмам-переработчикам аккумуляторов.

### **1. Современные технологии утилизации отработанных щелочных аккумуляторов**

Впервые сообщения о технологиях утилизации щелочных (никель-цинковых) аккумуляторов появились в 1982 г [1]. В основе процесса переработки лежит выщелачивание никеля и его соединений раствором серной кислоты с последующим многоступенчатым осаждением чистого гидроксида никеля (II), пригодного для изготовления электродов. В растворе серной кислоты растворяли никелевый спек, гидроксид никеля (II) и примеси цинка, а также железа, образованного в результате коррозии токовыводов. Железо переводилось в ионную форму  $Fe^{3+}$  и селективно осаждалось при  $pH=4$ , цинк выделялся в виде  $Zn(OH)_2$  при  $pH=6$ , гидроксид никеля (II) извлекался при  $pH=8$ . Основным продуктом переработки этого типа аккумуляторов являлся сульфат никеля (II), применяемый в целлюлозно-бумажной промышленности. Установлено, что скорость выщелачивания никеля возрастает с увеличением концентрации серной кислоты и повышении температуры. Процесс выщелачивания не зависит от содержания твердой фазы в обрабатываемой взвеси. Оптимальные параметры процесса выщелачивания следующие:

- концентрация серной кислоты – 0,1÷1,0 М;

- температура выщелачивания – 90<sup>0</sup>С.

Скорость перехода железа в раствор из решетки электрода возрастает при уменьшении толщины электрода. Весь цинк, мигрирующий от анода к катоду во время циклирования аккумулятора, растворяется в течение 20 минут.

В Австрии запатентовано ряд технологий термообработки отработанных химических элементов [2] в печах с селективным извлечением тяжелых металлов, а также устройств для переработки пуговичных ХИТ, содержащих тяжелые металлы [3].

Заявлен ФРГ [4] метод утилизации небольших первичных элементов путем механического разрушения и последующей химической обработки. Лом батарей смешивается с твердыми хлоридами и нагревается до 580-700<sup>0</sup>С. Из паров плава выделяется ртуть. Твердый остаток подвергается выщелачиванию разбавленным раствором соляной кислоты, затем раствор фильтруется от нерастворимых остатков и из него добавлением цинка выделяется медь и драгоценные металлы. Способ обработки безвреден для окружающей среды и экономичен.

Заявлен способ [5] регенерации свинцовых и щелочных аккумуляторных батарей для восстановления, потерявших емкость вследствие образования пассивных осадков на электродах или из-за короткого замыкания пластин, не вызванного механическим повреждением. Способ позволяет восстановить старые аккумуляторы без их разборки. При этом применяемые вещества можно легко сохранить, дозировать прямо в электролит. Для восстановления аккумуляторных батарей в электролит добавляют пероксиды или персульфаты щелочных металлов или аммония. Дозирование пероксидов проводится малыми порциями из-за выделения газов.

Предложен способ [6] для восстановления аккумуляторных батарей, в которых произошли необратимые изменения в процессе длительного хранения или работы в нестандартном режиме, что привело к значительному снижению емкости или возникновению короткого замыкания пластин. Способ позволяет восстановить емкость батарей до значений близких к соответствующим количествам активной массы на пластинах, может применяться для профилактики снижения емкости. При этом регенерация производится между рабочими циклами аккумуляторной батареи. После регенерации уменьшается саморазряд батареи и убыль воды в электролите. Способ доступен, дешев, имеет малую трудоемкость. Старый электролит используется как часть регенерирующего раствора. Этот способ заключается в том, что в электролит добавляется малыми порциями водный раствор пергидроля в количестве ( в пересчете на 100% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ) от 0,01 до 3% от объема электролита аккумуляторной батареи. При этом аккумуляторная батарея должна быть частично заряжена и дозаряжаться при регенерации. В случае щелочных батарей электролит сменяется с прополаскиванием аккумуляторов дистиллированной водой или новым электролитом.

Большое внимание в странах Европы уделяется вопросам, связанным с организацией системы промышленной переработки никель-кадмиевых аккумуляторных батарей. В работах [7,8] показано, что технология извлечения никелевого и кадмиевого лома из отработавших свой срок службы аккумуляторных батарей существенно отличаются среди батарей различного конструкционного исполнения. Имеющиеся на тот период технологии утилизации не являлись в полной мере пригодными для реализации в крупномасштабном производстве. Основной целью работ в тот период являлось совершенствование подобных технологий, повышение их экономической эффективности, а также разработка проектов и строительство предприятий по утилизации никель-кадмиевых аккумуляторных батарей различных типов. Здесь также обсуждены проблемы, связанные со сбором, переработкой, вторичным использованием активных компонентов аккумуляторных батарей, первичных элементов различных типов и конструкционных исполнений, отработавших свой ресурс. Основной целью таких мероприятий является уменьшение вредного влияния ХИТ на окружающую среду и человека, в частности, исключение попадания в нее свинца и его соединений, кадмия, ртути, кислот, щелочей. Рассматривались возможные технологии



промышленной переработки свинцовых и никель-кадмиевых аккумуляторных батарей и экономическая эффективность этих технологий.

Агентство по защите окружающей среды признало отработанные никель-кадмиевые батареи как представляющие опасность объекты [9]. В соответствии с выработанными инструкциями никель-кадмиевые батареи должны собираться и подвергаться вторичной переработке с выделением металлов. В США разработана технология переработки никель-кадмиевых батарей, которая включает подготовку вторичного сырья, восстановление оксидов металлов углем во вращающейся печи, отливку чушек. Запатентован метод утилизации отработавших никель-кадмиевых аккумуляторов [10], в котором для повышения селективности процесса выделения никеля из растворов после растворения электродов аккумулятора в серной кислоте в растворы вводят 1-1,5 м/л  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  и в избытке сульфат аммония для выпадения двойной соли  $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Наиболее подробно приведена технология утилизации никель-кадмиевых аккумуляторов в [11]. На основе анализа литературных данных предложены экспериментальная лабораторная и крупномасштабная схемы утилизации никель-кадмиевых аккумуляторов и регенерации из них никеля и кадмия.

В лабораторной схеме выделенный из аккумулятора шлам, содержащий никель и кадмий, нагревают до 600-700<sup>0</sup>С и обжигают в течение часа до разложения и карбонизации в шламе органических соединений. Обоженную массу пропитывают серной кислотой в течение суток при нагревании и перемешивании. В процессе выщелачивания раствор содержит сульфаты кадмия, никеля, железа, а в осадке остаются сульфаты кальция, бария и свинца. Обработкой раствора гидрооксидом аммония до рН 10 сульфат кадмия и сульфат никеля переводят в комплексы  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$  и  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{SO}_4$ . Полученный раствор содержит  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , ионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{+4}$  и  $\text{Al}^{+3}$  переходят в осадок в виде гидроокисных форм.

При повторном "тонком" выщелачивании к образованному раствору добавляют серную кислоту понижая рН до 5-6 и выпавшие в осадок  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{MnO}(\text{OH})$  отфильтровывают. Из полученного фильтрата прибавлением избытка сульфата аммония при комнатной температуре выводят никель в виде двойной соли  $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

После выделения кристаллов диаммоний/никель/сульфата из фильтрата выделяют кадмий в виде карбоната кадмия добавлением гидрокарбоната аммония при нагревании до 70<sup>0</sup>С до рН 6-6,5. Карбонат кадмия отфильтровывают, нагревают до разложения с образованием оксида кадмия. Выход по никелю составляет 95%, а по кадмию больше 99,77%.

В крупномасштабной схеме основной стадией после прогрева, обжига шлама и удаления  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{MnO}(\text{OH})$  является электролитическое выделение металлического кадмия на катоде. Электролиз ведут при комнатной температуре и плотности тока 300-500 А/м<sup>2</sup>. Высадку кадмия прекращают когда концентрация кадмия в электролите составит  $\approx 20$  г/дм<sup>3</sup>. Дальнейшее разделение кадмия и никеля в растворе проводят осаждением карбоната кадмия добавлением гидрокарбоната аммония. При этом регенерация кадмия достигается 99,82%. Этот выделенный кадмий может быть использован в аккумуляторном производстве. При реализации крупномасштабной схемы вредные выделения в атмосферу практически отсутствуют; потребление реагентов снижается на 10% в сравнении с лабораторной схемой.

Проблема переработки никель-кадмиевых аккумуляторов рассматривалась в штатах Минесота и Нью-Джерси (США) [12]. При этом учитывалось, что из 300-400 млн. никель-кадмиевых аккумуляторов, проданных в США за 1992 г 80% приобретены потребителями вместе с изделиями, которые снабжаются электроэнергией от аккумуляторных батарей. Для решения экологических проблем, возникших при сортировке и промышленной переработке аккумуляторов, была создана в середине 1991 года Ассоциация фирм производителей, которая к концу 1992 года насчитывала 17 аккумуляторных фирм, 85 фирм, выпускающих необходимые комплектующие продукты, и 14 фирм, связанных с выпуском металла и торговлей аккумуляторными батареями. Эта Ассоциация составила планы организации систематического сбора отслуживших аккумуляторов в городских и сельских районах с

целью доставки аккумуляторов к месту их централизованной переработки и извлечения кадмия.

Швейцарией запатентована технология утилизации никельсодержащих и никель-кадмиевых аккумуляторов [13]. Отработанные аккумуляторы подвергаются предварительному грубому измельчению, а затем последующему тонкому измельчению полученного продукта. Тонкое измельчение производится одновременно с испарением размалываемого материала. Полученная масса просеивается на виброситах; грубая фракция, оставшаяся на сите, с помощью воздушной сепарации разделяется на легкую (мелкую) и более тяжелую фракцию, тяжелая фракция подвергается магнитному сепарированию. Легкая фракция и немагнитный остаток тяжелой фракции промывается, высушивается и снова просеивается. При этом масса порошка, состоящая из неметаллических материалов, освобождается от примесей тонких преимущественно немагнитных металлических частиц. Полученная практически безвредная масса удаляется в отвал. Масса магнитного материала механически стирается в специальном барабане и промывается; после промывки получается порошкообразная смесь никеля и железа, пригодная для дальнейшей переработки. Тонкая ситовая фракция растворяется в разбавленной соляной кислоте.

Из полученного раствора селективно выделяют никель или кадмий. Кислота после регенерации может использоваться повторно. Для воздушной сепарации используются стандартные циклоны; в качестве измельчителей – различные шаровые и вибромельницы, ножевые мельницы, для тонкого измельчения – рекомендуется использовать ультразвук.

Запатентован метод регенерации металлов из аккумуляторного скрапа [14]. Процесс регенерации начинают с расплавления скрапа в печи с добавлением в скрап аргона или азота и удаления влаги. Температуру печи повышают сначала до 500-800<sup>0</sup>С для удаления неметаллических веществ, и далее, выше 900<sup>0</sup>С для испарения кадмия. Пары кадмия переходят из печи в камеру, где при понижении температуры кадмий конденсируется, осажается в формы и поступает на дальнейшую переработку, также как и никель-железный остаток в печи.

Францией заявлено устройство для сортировки по размерам отработанных элементов и аккумуляторов [15]. Европейская комиссия по охране окружающей среды (ОС) в сентябре 1997 г призвала к запрету использования кадмия вследствие его предполагаемой токсичности и медленного восстановления [16]. Директор международной ассоциации по редким металлам R.Sempels возражает против утверждения, что никель-кадмиевые батареи являются угрозой для окружающей среды. Он указал, что организация сбора использованных батарей и их переработка может удовлетворить требования по предотвращению доступа кадмия в окружающую среду. В сравнении со свинцово-цинковыми батареями никель-кадмиевые батареи имеют лучшие характеристики и поэтому должны использоваться более широко. Многие из них используются более 10 лет. Наличие кадмия в окружающей среде из-за использования никель-кадмиевых батарей составляет 2% по данным текущих оценок. Наибольшие выбросы кадмия в окружающую среду происходят вследствие сжигания ископаемых топлив и при производстве чугуна и стали. R.Sempels считает, что производство кадмия будет продолжаться, поскольку кадмий является побочным продуктом в производстве цинка. Несмотря на увеличение использования литиевых ХИТ в компьютерах и мобильных телефонах, никель-кадмиевые батареи незаменимы для аварийного освещения.

Гамбургским сенатом разработана система сбора отработанных батарей, и в апреле 1998 года выпущено “Положение о порядке подготовки батарей к восстановлению, их транспортировке, сортировке, использованию и хранению”. Положение введено в силу с 1 октября 1998 года и имеет важное экологическое и хозяйственное значение [17].

Германские фирмы, выпускающие ХИТ, а именно Duracell, Panasonic, Philips, Saft-Nite, Sony, Warta основали учреждения по сбору и восстановлению батарей и с 1 октября 1998 года все использованные ХИТ должны возвращаться бесплатно в торговые точки.

Как видно из приведенного выше, проблема утилизации отработанных щелочных аккумуляторов актуальна и остра практически для всех стран мира. Решение этой проблемы

в каждой стране опирается на действующее законодательство по вопросам хранения, переработки, использования токсичных отходов и существующие технологии утилизации.

Для отдельных стран ОСЖД в настоящее время экономически более целесообразно передавать отработанные щелочные аккумуляторы для утилизации на предприятия-изготовители. Однако, для крупных потребителей щелочных аккумуляторов на железнодорожном транспорте мы рекомендуем организовать цеха по утилизации как аккумуляторов по предлагаемым нами технологическим схемам, так и по регенерации отработанного щелочного электролита.

## **2. Технологии утилизации отработанных щелочных аккумуляторов.**

### **2.1. Принципиальная схема технологии утилизации отработанных никель-кадмиевых аккумуляторов.**

Технология утилизации отработанных никель-кадмиевых аккумуляторов включает следующие операции (рис.2.1, 2.2.):

- подготовку аккумуляторов к переработке, а именно слив электролита и промывку внутренней части аккумуляторов;
- переработку корпусов;
- переработку реакторной части аккумуляторов;
- обработку промывных вод, отработанных растворов солей аммония и гидроксида аммония;
- передачу корпусов и нетравленных стальных пластин, оксидов железа на вторчермет;
- реагентную обработку солей кадмия, никеля, железа с выделением готовых продуктов – оксида кадмия и диаминосульфата никеля (II);
- очистку отработанных водных растворов и промывных вод от солей тяжелых металлов;
- очистку сточных вод на станции водочистки;
- регенерацию щелочного электролита.



Рис.2.1. Блок-схема утилизации никель-кадмиевых аккумуляторов

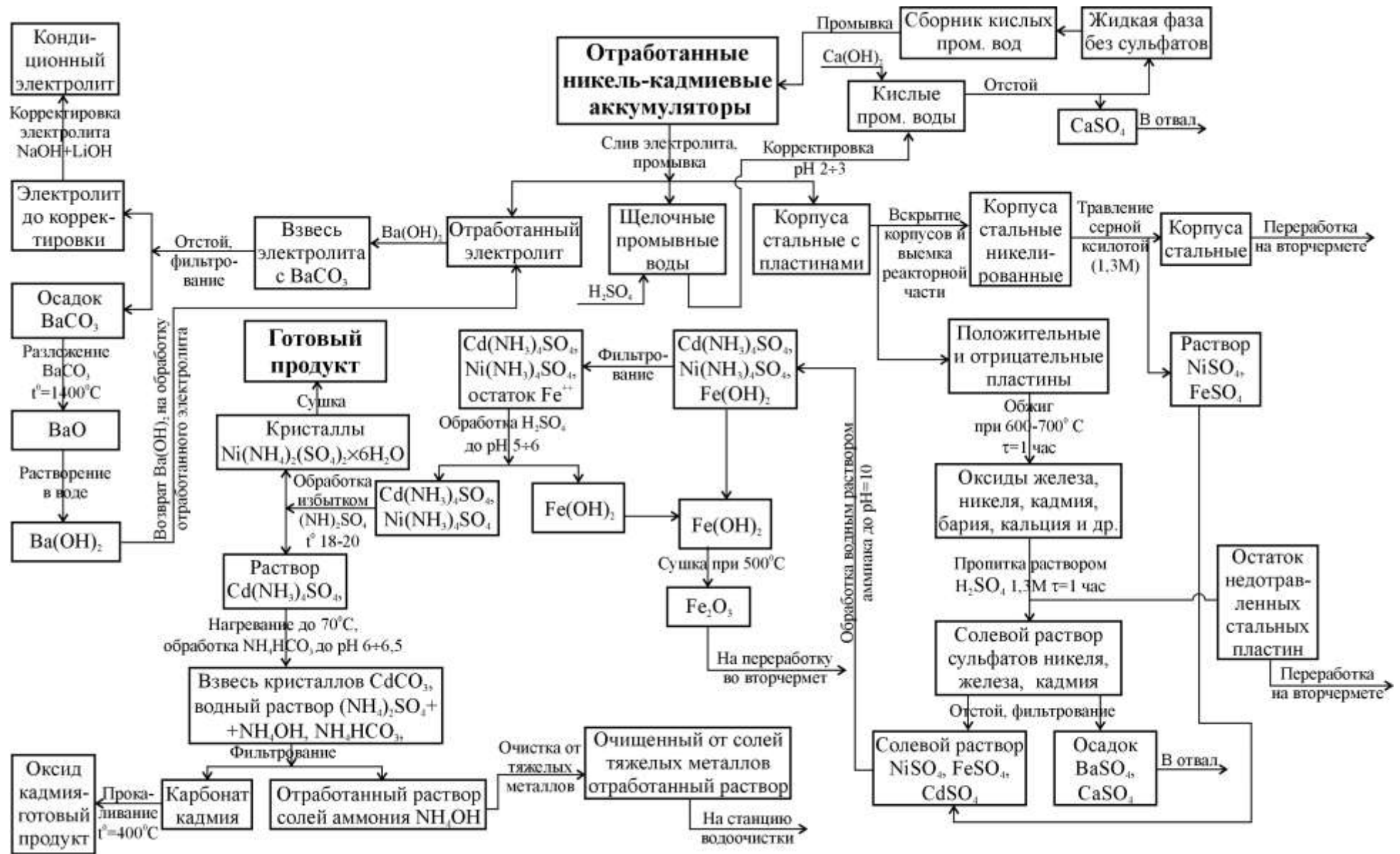
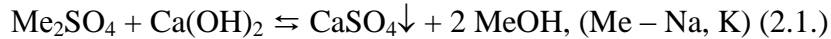


Рис. 2.2 Принципиальная технологическая схема утилизации отработанных никель-кадмиевых аккумуляторов

Подготовку к переработке никель-кадмиевых аккумуляторов начинают со слива щелочного электролита и накопления его в сборнике-накопителе. Здесь электролит усредняется и подвергается регенерации по схеме, предложенной нами далее (см.рис.3.1).

Освобожденные от электролита аккумуляторы промываются водой для обеспечения дальнейшей безопасной переработки. Щелочные промывные воды накапливают в другом сборнике, где их после усреднения обрабатывают раствором серной кислоты концентрацией 1,0 моль/л до рН раствора 2-3 или же по схеме рис.3.1. Далее отработанные промывные воды подают на промывку новых подготавливаемых аккумуляторов.

По мере накопления в промывных водах сульфатов натрия или калия их осаждают раствором гидроксида кальция по уравнению:



После отделения осадка сульфата кальция жидкая фаза подается на корректировку рН раствора и далее на промывку аккумуляторов, а сульфат кальция направляют в отвал.

Промытые аккумуляторы вскрывают, отделяют стальные никелированные корпуса от реакторной части (положительных и отрицательных пластин без сортировки) и передают на дальнейшую переработку.

Внутренние поверхности стальных корпусов подвергаются травлению 1,3 моль/л раствором серной кислоты во избежание потерь никеля. Процесс травления выражаем уравнением:



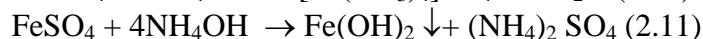
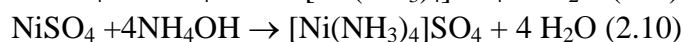
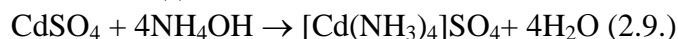
После травления корпусов солевой раствор сульфатов никеля и железа подается в сборник солевых растворов перед их реагентной обработкой, а корпуса направляют для переработки на Вторчермет.

Реакторная часть без разборки и сортировки подвергается обжигу при 600-700<sup>0</sup>С в течение часа. Продуктами этой обработки являются оксиды железа, никеля, кадмия, бария, кальция и продукты сгорания органической фракции. Полученная смесь оксидов металлов далее пропитывается раствором серной кислоты с концентрацией 1,3 моль/л с перемешиванием в течение 24 часов. В результате взаимодействия происходят следующие процессы:



Полученная взвесь сульфата бария и сульфата кальция в твердой фазе и растворов сульфатов никеля, кадмия, железа осветляется отстаиванием. Осветленный солевой раствор NiSO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub> и CdSO<sub>4</sub> подают в сборник сульфатных растворов перед операцией реагентной обработки, а осадок BaSO<sub>4</sub> и CaSO<sub>4</sub> направляют в отвал.

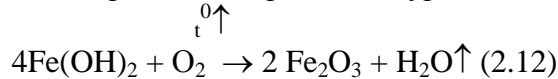
Водный раствор сульфатов никеля, кадмия и железа обрабатывают водным раствором аммиака, доводя значение рН до 10. После аммиачной обработки создаются благоприятные условия для выпадения в осадок гидроксида железа (II) и образования в растворе тетрааминсульфатов никеля и кадмия:



После фильтрования полученной взвеси растворы аммиаков кадмия и никеля с неполностью высаженным гидроксидом железа (II) подвергаются обработке серной кислотой с доведением pH раствора до 5-6.

В этих условиях достигается полнота осаждения гидроксида железа (II), аммиакаты кадмия (II) и никеля (II) остаются в сульфатном растворе.

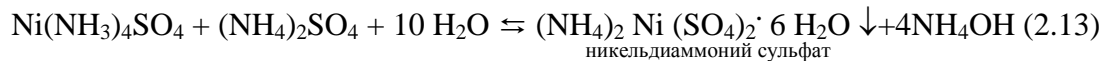
Полученная взвесь  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  отделяется от раствора тетрааминсульфатов кадмия и никеля фильтрованием. Выделенный гидроксид железа (II) направляется на сушку и отжиг при  $500^\circ\text{C}$ . Происходящие при этом процессы выражаются уравнением:



Сухой оксид железа (III) передают на переработку в Вторчермет.

Далее сульфатный раствор аммиаков никеля и кадмия обрабатывают избытком сульфата аммония для создания благоприятных условий выпадения кристаллов двойной соли никельдиаммоний сульфата  $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Никельдиаммоний сульфат отделяется от раствора аммиаката кадмия фильтрованием и после сушки является готовым продуктом.

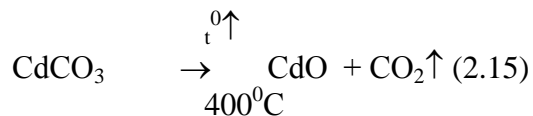
Происходящий процесс выражаем уравнением:



Оставшийся раствор тетрааминсульфата кадмия нагревают до  $70^\circ\text{C}$  и прибавляют гидрокарбонат аммония до pH 6-6,5. При этом из жидкой фазы выпадает карбонат кадмия:



Кристаллы карбоната кадмия отделяют от жидкой фазы фильтрованием, затем сушат и разлагают при  $400^\circ\text{C}$



Высушенный оксид кадмия (II) является готовым продуктом.

Отработанные растворы солей аммония и  $\text{NH}_4\text{OH}$  направляются на очистку от солей тяжелых металлов, а затем на станцию водоочистки.

## 2.2. Принципиальная технологическая схема утилизации железо-никелевых отработанных аккумуляторов.

Технология утилизации отработанных железо-никелевых аккумуляторов (рис.2.3 – 2.4) включает следующие операции:

- подготовка аккумуляторов к переработке;
- переработка корпусов;
- сортировка реакторной части;
- передача корпусов и отрицательных пластин во Вторчермет;
- переработка положительных пластин и реагентов, выделение  $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;
- регенерация щелочного электролита;
- очистка отработанных солевых растворов от солей тяжелых металлов;
- переработка сточных вод на станции водоочистки;
- применение очищенных вод для технологических нужд и частичный сброс в канализацию.

Подготовка к переработке железо-никелевых отработанных аккумуляторов заключается в сливе щелочного электролита и промывке внутренней части технической

водой. При этом отработанный электролит собирают в сборнике-накопителе и производят его регенерацию обработкой раствором гидроксида бария, как описано в разделе 2.1. Щелочные промывные воды после подкисления серной кислотой до pH 2-3 повторно используются для промывки новых подготавливаемых аккумуляторов. Накапливаемые сульфаты натрия или калия выводятся из промывных вод аналогично описанному в разделе 2.1.

Промытые аккумуляторы вскрывают, из корпуса извлекают положительные и отрицательные пластины, сортируют их и направляют на дальнейшую переработку.

Стальные никелированные корпуса подвергаются травлению изнутри раствором серной кислоты 1,3 моль/л. Полученный солевой раствор сульфатов никеля и железа соединяют с соевым раствором после пропитки обожженных оксидов никеля и железа. Травленные корпуса, отрицательные пластины после сушки при температуре 500<sup>0</sup>С отправляют для переработки во Вторчермет.





Рис.2.3 Блок-схема утилизации железо-никелевых аккумуляторов

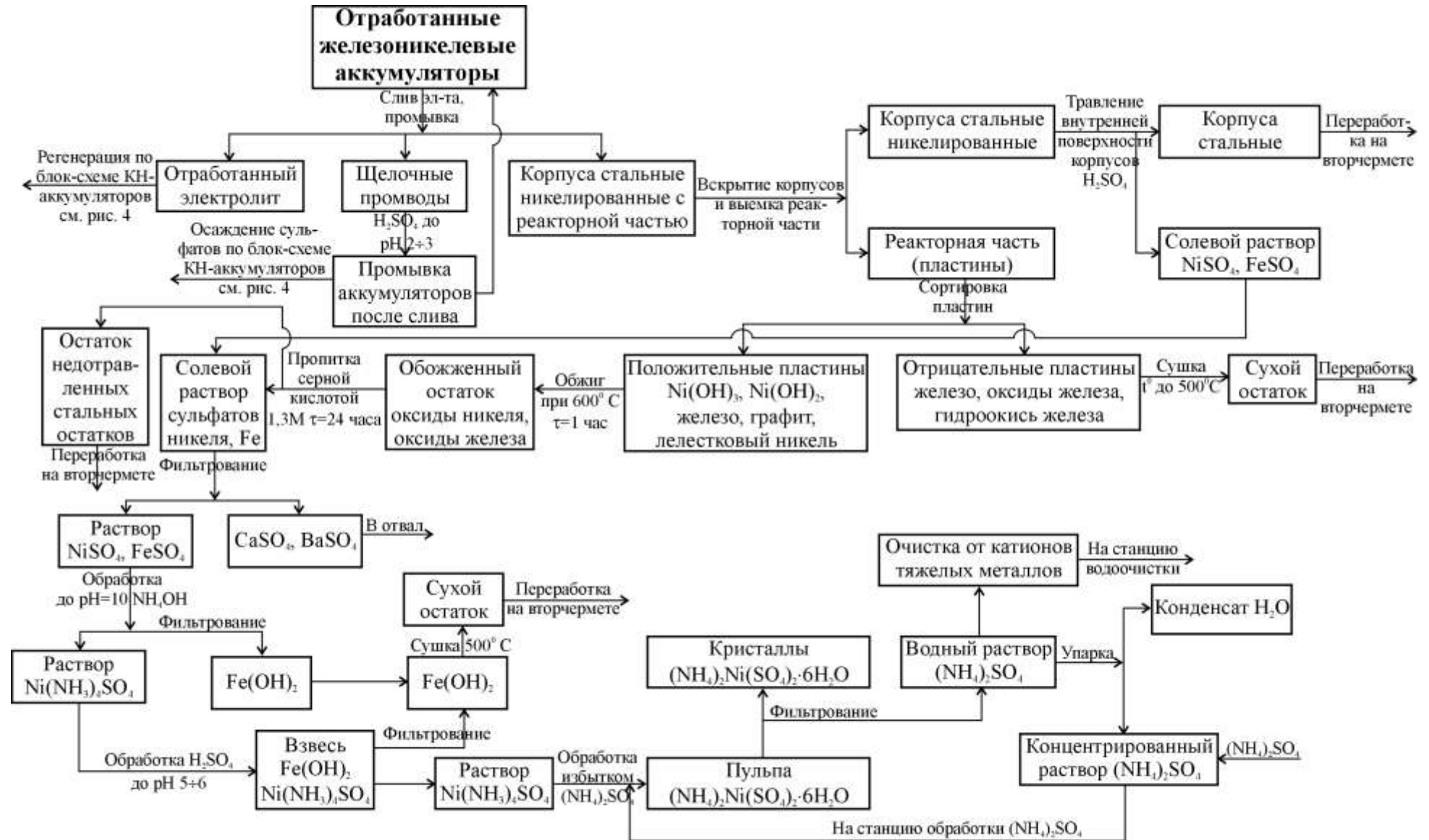
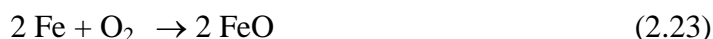
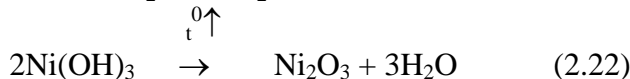
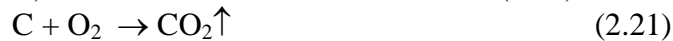
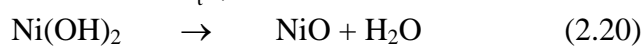
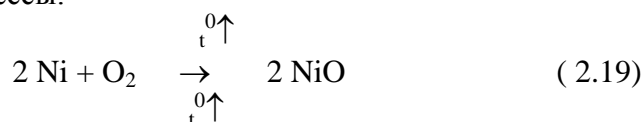
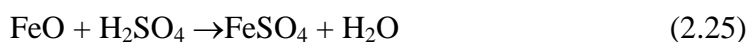
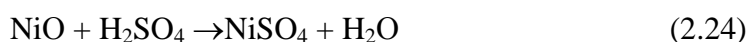


Рис. 2.4 Принципиальная технологическая схема утилизации отработанных железоникелевых аккумуляторов

Положительные пластины, содержащие гидроксиды никеля, железо, графит, лепестковый никель, отжигаются в течение часа при температуре 600<sup>0</sup>С. При этом происходят следующие процессы:



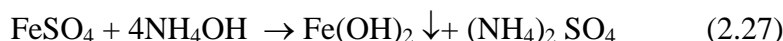
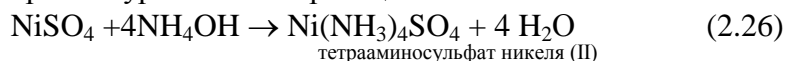
Обоженный остаток пропитывается серной кислотой 1,3 моль/л в течение 24 часов. За это время оксиды никеля и железа переходят в сульфаты:



После фильтрования недотравленный остаток стальных конструкций направляется во Вторчермет.

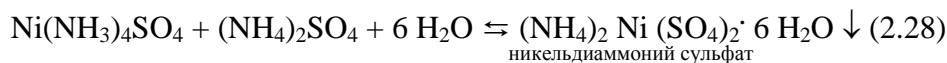
В солевом растворе сульфатов никеля и железа присутствуют сульфат кальция и сульфат бария, которые укрупняются и агрегируются в течение 10-15 часов. Кристаллы сульфатов бария и кальция после фильтрования убираются в отвал.

Солевой раствор сульфатов никеля и железа далее обрабатывают раствором гидроксида аммония до pH=10. При этом создаются условия благоприятные для выпадения гидроксида железа (II) и успешного комплексообразования никеля (II) с аммиаком. Процессы можно выразить уравнениями реакций:



Основную массу гидроксида железа (II) выделяют из раствора тетрааминосульфат никеля (II) фильтрованием. Для доосаждения гидроксида железа раствор обрабатывают серной кислотой до pH 5-6. Взвесь Fe(OH)<sub>2</sub> отделяют от раствора тетрааминосульфата никеля посредством фильтрования. Собранный гидроксид железа (II) после сушки при 500<sup>0</sup>С передают во Вторчермет.

Раствор тетрааминосульфата никеля далее обрабатывают избытком сульфата аммония для образования пульпы двойной соли (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Ni (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O. Процесс можно выразить уравнением:



Кристаллы диаммонийникель сульфата отфильтровывают от жидкой фазы, сушат. Водный раствор сульфата аммония упаривают, получая концентрированный раствор сульфата аммония и водный конденсат. Конденсат используют как техническую воду, а водный концентрированный раствор сульфата аммония подают на стадию приготовления пульпы. Все промышленные водные отходы собираются в накопитель для очистки от солей тяжелых металлов и далее подаются на станцию водоочистки.

### 3. Регенерация электролита щелочных аккумуляторов.

Слитый щелочной электролит имеет высокое содержание карбонатов калия либо натрия, примерно 15-70 г/л и содержит некоторое количество соединений никеля и кадмия. Поскольку после регенерации электролит заправляется в действующие новые щелочные аккумуляторы, очистку его от тяжелых металлов производить не целесообразно.

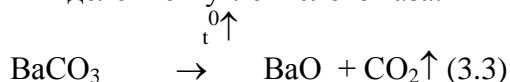
В результате проведения ремонта щелочных аккумуляторов на предприятиях железнодорожного транспорта образуются также сточные воды и шлам. Сточные и промывные воды представляют собой растворы с содержанием KOH - 18-200 г/л; LiOH - 3-10 г/л;  $K_2CO_3 + Li_2CO_3$  - 10-100 г/л. Шламы представляют собой железо-никелевые шпинели. Объемы этих стоков составляют в среднем для ВРЗ 7-8 м<sup>3</sup>/сутки. В настоящее время эти стоки чаще всего сливаются в канализацию, а шламы накапливают в шламонакопителях или захороняют, что приводит к потере ценных веществ и загрязнению окружающей среды солями тяжелых металлов.

Предлагаемая нами технология обеспечивает утилизацию сточных вод и шламов с получением регенерированного электролита, карбоната бария, воды на технологические нужды и 40%-ный KOH, а шламов в виде ферритных порошков.

Регенерация щелочного электролита заключается в обработке его гидроксидом бария. При этом происходит процесс:



Полученный в качестве побочного продукта при регенерации электролита карбонат бария можно использовать для получения оксида бария для чего его высушивают и прокаливают при 1400<sup>0</sup>С. При этой температуре карбонат бария разлагается с образованием оксида бария и выделением углекислого газа:



После прокаливания оксид бария может быть повторно использован для регенерации щелочного электролита.

#### 3.1. Описание технологической схемы регенерации щелочного электролита и утилизации сточных вод аккумуляторного цеха

Предложенная технологическая схема представлена на рис. 3.1. Отработанный электролит из аккумуляторов сливают в сборник с мешалкой (поз.1). Промывные воды и воды отстоя по мере накопления сливают в сборник с мешалкой (поз.2).

Из сборника (поз.2) промывные воды через дозировочный насос (поз.25) направляются на емкостной фильтр под давлением (поз.3), где отфильтровываются шламы. Затем шлам, содержащий 15% влаги, направляется в сушилку (поз.4), а в сухом виде - в бункер (поз.5).

Фильтрат промывных вод из емкостного фильтра через ресивер 6 поступает в сборник (поз.11), откуда дозировочным насосом (поз.23) подается на установку ионного обмена или адсорбер (поз.31) для удаления растворенных солей никеля и кадмия, затем в выпарную установку (поз.12). Вторичный пар конденсируется в теплообменнике (поз.13), и конденсат направляется в сборник конденсата воды (поз.14), откуда насосом (поз.30) подается на технологические нужды. Пульпа из выпарного аппарата (поз.12) поступает в сборник (поз.7).

Отработанный электролит из сборника (поз.1) дозируется насосом (поз.20) подается на емкостной фильтр (поз.3). Шлам направляется в сушилку (поз.4), а затем в бункер (поз.5). Фильтрат электролита поступает в сборник (поз.7), где смешивается с пульпой из выпарного аппарата. Смешанный раствор дозируется насосом (поз.27) в количестве 1 м<sup>3</sup>, подается в реактор (поз.8), куда из бункера (поз.9) весовым дозатором (поз.10) засыпается необходимое

количество сухого  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  при включенной мешалке. Затем суспензия подается насосом (поз.28) на фильтр-пресс (поз.15). Твердый остаток в виде  $\text{BaCO}_3$  с влажностью 15% поступает на сушку (поз.18) и далее в бункер (поз.19). Фильтрат осветленного раствора собирается в реакторе (поз.16) для корректировки. Плотность электролита должна составлять  $1,19 - 1,21 \text{ г/см}^3$ . При необходимости проводят корректировку содержания щелочи и гидроксида лития в регенерированном электролите, которая производится либо подачей воды из мерника (поз.21) до нужной концентрации  $\text{KOH}$  в электролите, либо добавлением определенного количества сухой щелочи  $\text{KOH}$  или  $\text{LiOH}$ , взвешенного на лабораторных весах (поз.22). Скорректированный электролит подается насосом (поз.29) в сборник (поз.17), откуда поступает на заправку аккумуляторов.

Для очистки промывных и технологических вод от растворимых солей никеля, кадмия и железа рекомендуется применять метод ионного обмена с передачей отработанного регенерационного раствора химическим предприятиям для извлечения солей тяжелых металлов или же адсорбцию на цеолитах с последующим захоронением отработанного цеолита (поз. 31).



## Подписи к рис.3.1.

- 1 - сборник электролита;
- 2 - сборник промывных вод;
- 3 - вакуум-фильтр;
- 4 - сушильная установка;
- 5 - бункер для шлама;
- 6 - ресивер;
- 7 - сборник фильтрата электролита;
- 8 - реактор;
- 9 - бункер  $Ba(OH)_2$ ;
- 10 - дозатор весовой;
- 11 - сборник фильтрата промывных вод;
- 12- выпарной аппарат;
- 13 - теплообменник;
- 14 - сборник конденсата;
- 15 - фильтр-пресс рамный;
- 16 - реактор корректировки;
- 17 - сборник электролита;
- 18 - сушильная установка;
- 19 - бункер  $BaCO_3$ ;
- 20 - насос дозировочный;
- 21 - мерник для воды;
- 22 - весы лабораторные равноплечие;
- 23-30 - насосы центробежные;
- 31 - ионообменный фильтр или адсорбер;
- 32-34 - насосы центробежные.

#### 4. Эффективность внедрения рекомендуемой технологии.

Разработанная технология обеспечивает утилизацию шлама в виде ферритных порошков, регенерацию электролита и возврат его на заряд аккумуляторов, утилизацию промывных вод, получение побочного продукта - карбоната бария. Феррит никеля представляет собой ценный продукт используемый в радиоэлектронной промышленности. Карбонат бария применяется в керамической промышленности, производстве стекла и эмалей, а также в качестве зооцида.

$$\mathcal{E} = П - З,$$

$$П = (Ц_1 + Ц_2 + Ц_3 + Ц_4) - (Ц_5 + Ц_6)$$

$$З = Ц_7 + Ц_8$$

Где:  $\mathcal{E}$  - эффективность внедрения установки, грн.;

$Ц_1$  - стоимость электролита, грн.;

$Ц_2$  - стоимость карбоната бария как товарного продукта, грн.;

$Ц_3$  - стоимость конденсата, грн.;

$Ц_4$  - стоимость шлама (феррит никеля), грн.;

$Ц_5$  - стоимость реагента - восьмиводного гидроксида бария, грн.;

$Ц_6$  - стоимость пара и электроэнергии, грн.;

$З$  - капитальные вложения для реализации технологии, грн.;

$Ц_7$  - стоимость оборудования, грн.;

$Ц_8$  - стоимость строительно-монтажных работ, грн.

При регенерации трех тонн электролита в смену и  $5 \text{ м}^3$  промывных вод срок окупаемости разработанной технологии 1 месяц.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Recovering nickel from zinc/nickel oxide batteries. Tiwari Basant L., Snyder Dexter D. // Proc. Symp. Nickel Electrode, Denver. Colo, 11-16 Oct. 1981 // Pennington., N.J., 1982, 297-312.
2. “Способ утилизации отработанных гальванических элементов”. Пат. 373731, Австрия, МКИ Н 01М 006/52. Заявл. 30.06.81 № 2911/81., опубл. 10.02.84.
3. “Устройство для утилизации отработанных химических источников тока”. Пат. 377124, Австрия. Заявл. 01.02.83 № 339/83, опубл. 11.02.85. МКИ Н01№010/54, Н01 № 006/52.
4. Способ утилизации элементов. Заявка 3402196, ФРГ. Заявл. 24.01.84г. № Р3402196.5, опубл. 25.-7.85г. МКИ Н01М 6/52.
5. Способ регенерации свинцовых и щелочных аккумуляторных батарей. А.с.262274 Чехословакия. МКИ Н01М10:42/ Rousar JVO, Mrazek Jan, Puchynski Karel, Liska Frantisek, Sauer Pavel, Eckert Egon, - № 7894-86; Заявл. 30.10.86, опубл.15.06.89.
6. Способ регенерации неповрежденных механически свинцовых и щелочных батарей. А.с. 260591 Чехословакия МКИ Н01М 10/42/ Mrazek Jan, Puchynski Karel. - № 7174-86. Заявл. 06.10.86, Опубл. 15.06.89.
7. Утилизация никель-кадмиевых аккумуляторных батарей. Horn G/// G-th Battery Conf. and Exhib., London, 3 jct., 1990 –[Leatherhead], 1990-с.4/4/1-4/4/6.
8. Проблемы переработки отработанных химических источников тока./Kiehne H.A.// 6<sup>th</sup> Battery Conf. And Exhib., London, 4 Oct.1990- –[Leatherhead], 1990-с.4/2/1-4/2/11.
9. “Утилизация никель-кадмиевых батарей”. Elec/World., 1991.- 205.№3-с.539. Англ.
10. Утилизация отработавших никель-кадмиевых аккумуляторов. Пат.290668 ГДР МКИ С 22В 3/44 /Pfrepper G., Grundig M., Wolf B./ Akademie der wissenschaften/-№ 3360111, Заявл. 21.12.89; Опубл. 6.06.91г.
11. Регенерация никеля и кадмия из использованных никель-кадмиевых аккумуляторов. /Xue Zhihuai, Hua Zongling // Separ. Sci. And Technol...- 1992, 27, № 2 – с. 213-221.
12. Переработка никель-кадмиевых батарей, отработавших свой ресурс. Recycling nickel-cadmium batteries/ Cohen Susan//Resour.Recycl.-1993-12,4.-с.47-54.-англ.
13. “Способ утилизации никель-кадмиевых или никель-гидридных аккумуляторов”. Пат. 684225, Швейцария, МКИ Н01М 10/54, Н 01М 6/52, В09 В3/00/ Alavi Kamal, Salams Bahman; Enter-Recucling AG- № 275092, Заявл. 2.9.92., опубл. 29.7.94.
14. “Регенерация кадмия и никеля из скрапа никель-кадмиевых аккумуляторов” Пат. 5437705 США, МКИ С 22В 7/00/ Delisle Ralph J., Martin Harold E., Wilkerson Amos; Eveday Battery Co. &nc. № 303126, Заявл. 7.9.94. Опубл. 1.8.95; НКИ 75/403.
15. Устройство для сортировки и размещения по размерам отработанных элементов или аккумуляторов./ Заявка 2736565 Франция, МКИ В 07 В 15/00, 1/14, 1/12; JEAN - № 9508759; Заявл. 13.7.95. Опубл. 17.1.97.
16. Организация переработки использованных никель-кадмиевых батарей – необходимое условие для их производства. Battery collection' key to prevent Cd ban// Metal Bull. – 1999. - № 8378.- с.17. –Англ.
17. Утилизация отработавших батарей.// Eltktrowirtschaft.-1998.- № 7. – с.35. – Нем.
18. Общая система возврата использованных батарей на восстановление.// Eltktrowirtschaft.-1998.- № 10. – с.28,30. – Нем.
19. Пат № 28572 Украины, G CO2F 1/28, Спосіб очищення води. Опубл. 16.10.2000 Бюл. № 5-11.



## **V. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ ПРЕДПРИЯТИЙ ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНОГО ТРАНСПОРТА**

### **Введение**

На железнодорожном транспорте гальваническое производство используется прежде всего для повышения коррозионной стойкости и износоустойчивости деталей, а также для улучшения электропроводности, декоративного вида изделий, обеспечения пайки, восстановления изношенных размеров. Гальванические покрытия наносят из водных растворов или расплавов солей с помощью электролиза, подготовку поверхностей осуществляют обработкой кислотами (травление), щелочами или органическими растворителями. Анализ данных, представленных странами-участниками ОСЖД показывает, что наиболее распространенными видами электролитических (гальванических) покрытий на железнодорожном транспорте (локомотивные и вагонные депо, предприятия по ремонту подвижного состава) являются хромирование, никелирование, меднение, цинкование, кадмирование, лужение. Отходы гальванических производств в зависимости от концентрации токсичных ингредиентов ( $\text{Cr}^{+6}$ , Ni, Cd, Sn, Cu, Zn) относят к I-III классам опасности. Количество отходов гальванических производств в общем объеме отходов железнодорожного транспорта невелико  $\sim 0,4\%$  (I класс опасности – 2-3 тн/год, II-III классы опасности – 150-160 тн/год), но поступление в окружающую среду высокотоксичных тяжелых металлов даже в малых количествах наносит ей значительный ущерб, приводит к тяжелым заболеваниям внутренних органов, сердечно-сосудистым нарушениям, раку, мутагенным эффектам.

При нанесении гальванических покрытий образуются значительные объемы сточных вод, содержащих токсичные ингредиенты, которые не могут быть сброшены в водоемы или в коммунальные сети водоотведения без предварительной очистки. Очистка таких сточных вод, как правило, сложна и многоступенчата и приводит в свою очередь к образованию шламов, которые также подлежат дальнейшей утилизации.

Стоки, поступающие из гальванических отделений, по химическому составу и способу их дальнейшей очистки делятся на три типа: хромсодержащие, циансодержащие и кислотно-щелочные.

Кислотно-щелочные, содержащие кислоты – серную, хлороводородную, азотную, фтороводородную, фосфорную; щелочи; ионы тяжелых металлов (меди, железа, цинка, никеля, олова); поверхностно-активные органические вещества.

Цианосодержащие воды, состоящие из комплексных цианидов цинка, кадмия, меди, свободного цианида, блескообразующих органических добавок и др.

Хромсодержащие воды, в состав которых входят различные соли хромовых кислот, серная кислота, фториды, ионы железа, меди, никеля и др.

Обезвреживание этих трех видов сточных вод производится отдельно во избежание образования ядовитой синильной кислоты.

Шламы, получаемые на очистных сооружениях после обработки промывочных стоков, делятся на следующие основные группы: осадитель-известковое молоко (кальцийсодержащий), осадитель-щелочь, сода (натрийсодержащий) и шламы, получаемые в процессе электрокоагуляционной очистки и при использовании железосодержащих реагентов.

Отработанные растворы электролитов должны подвергаться регенерации, утилизации и обезвреживанию. Наиболее рациональной является регенерация отработанного раствора с восстановлением его работоспособности. Если регенерация экономически невыгодна или не решена технически, следует проводить обработку раствора электролита для утилизации

цветных металлов, либо производить его обезвреживание с целью исключения загрязнения окружающей природной среды. При извлечении и утилизации ценных веществ из отработанных электролитов применяются электрохимические методы, реагентные, ионообменные и другие.

Регенерация органических растворителей, применяемых для обезжиривания поверхностей перед нанесением гальванического покрытия, осуществляется путем дистилляции и методом реэкстракции (возвращение в исходное состояние), иногда – адсорбции. Водно-моющие растворы обезжиривания регенерируются реагентными, физическими и электромеханическими способами. Загрязненные растворители в большинстве случаев сжигаются.

### 1. Рекомендации по регенерации электролитов для нанесения гальванических покрытий.

Регенерация электролитов для нанесения гальванопокрытий осуществляется в основном непрерывной фильтрацией, селективной очисткой от примесей посторонних металлов и сорбционным удалением продуктов распада органических веществ или путем их окисления [1].

Ионы тяжелых металлов из электролитов цинкования удаляются длительной обработкой их электрическим током или цементацией. Для удаления примесей шестивалентного хрома используются восстановители. Ионы  $\text{Fe}^{+2}$  удаляются введением пероксида водорода, который используется и для окисления  $\text{Sn}^{+2}$  в  $\text{Sn}^{+4}$ . Ионы тяжелых металлов из циан-содержащих электролитов цинкования удаляются при помощи сульфида натрия. Органические примеси электролита цинкования окисляются пероксидом водорода или удаляются фильтрованием через механический фильтр с активированным углем. Избыток карбонатов в цианистых электролитах цинкования удаляется добавлением цианида, оксида бария или кальция. Иногда применяют вымораживание.

В сернокислых электролитах процесса меднения закисная медь удаляется путем обработки раствора в ваннах с нерастворимыми анодами. Некоторые примеси железа удаляются смесью  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$  или реверсивным током (As, Sb, Bi). Органические примеси окисляются пероксидом водорода или удаляются активированным углем. Избыток хлорид-ионов удаляется вместе с закисью меди в виде нерастворимого  $\text{CuCl}_2$ . Для перевода дицианата в цианат в цианистых электролитах применяется сульфид натрия. Железо может быть устранено в виде гидроксида после его предварительного окисления, медь – путем контактного осаждения на стальных листах или цементацией при помощи угольного порошка. Примеси цинка и алюминия могут быть удалены путем подщелачивания раствора до  $\text{pH} = 5,6-6,5$ .

Применяется метод очистки сульфатных электролитов никелирования от Cu, Fe, Zn, Pb, Cd при помощи триалкилбензиламмонийхлорида в полиалкилбензоле. Органические примеси удаляются также, как и в электролитах цинкования и меднения. Коллоидные частицы удаляются при помощи водорастворимых полимеров.

В электролитах лужения ионы  $\text{Sn}^{+4}$  восстанавливаются добавлением металлического олова, ионы хлора удаляются при помощи сернокислого серебра, а ионы  $\text{Cu}^{+2}$  – сульфоксилатом формальдегида натрия или под действием электрического тока. Избыток органических веществ удаляется фильтрованием через активированный уголь, избыток ионов щелочных металлов – путем электродиализной обработки.

Из электролитов никелирования ионы меди и свинца удаляют путем обработки электролита током низкой плотности. Процесс ведется при перемешивании раствора и нагревании до  $55^\circ\text{C}$ . Для более эффективного удаления растворенных металлических примесей pH раствора устанавливают в пределах 2,0-2,5. Такое снижение pH раствора существенно уменьшает выход никеля, не влияя на восстановление меди и свинца.

К известным и широко используемым методам регенерации отработанных травильных растворов [2] относят:

- кристаллизацию или вакуум-кристаллизацию сульфатов с целью выделения  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;
- нейтрализацию известью или известняком с последующим сбросом образующихся шламов;
- нейтрализацию аммиаком с целью получения сульфата аммония;
- двухступенчатую нейтрализацию с получением магнетита и гипса.

Промышленное распространение получил метод вакуумной кристаллизации, разработанный фирмой Лурги.

Также известны технологии, позволяющие получать желтый пигмент из отработанных травильных растворов, а также флокулянт, используемый при очистке сточных вод.

Регенерацию солянокислых травильных растворов можно проводить нейтрализационными, термическими, ионообменными и экстракционными методами. Наибольшее распространение в промышленной практике получили термические методы регенерации. Для этого используются печи или реактора распылительного типа различных фирм производительностью от 0,25 до 25 м<sup>3</sup>/час по травильному раствору.

## **2. Современные технологии утилизации тяжелых металлов из сточных вод гальванических производств.**

В гальванических производствах предприятий железнодорожного транспорта сточные воды образуются при промывке деталей после нанесения покрытий в электролитической ванне, и содержит взвешенных веществ 5-200 мг/л, рН 1,5-3,0, ионов тяжелых металлов (Cr, Ni, Zn, Cd, Cu) до 300 мг/л.

Выброс в водную среду отходов гальванопроизводств наносит ей экологический ущерб с долговременными последствиями. Соединения хрома изменяют окраску воды водоемов и тормозят процессы самоочищения. Накапливаясь в гидробионтах, по трофической цепи попадают в организм человека, вызывают аллергическое и общетоксическое действие, сердечно-сосудистые заболевания и способствуют канцерогенезу.

Цианосодержащие сточные воды разлагаются с выделением цианистого водорода, под действием кислот происходит выделение синильной кислоты – высокотоксичного органического соединения.

Соли тяжелых металлов в сточных водах содержатся в виде раствора, а также взвесей. Они способны восстанавливаться, окисляться, осаждаться, адсорбироваться в виде индивидуальных веществ и комплексов. По степени токсичности тяжелые металлы можно условно расположить в ряд:  $\text{Sb} > \text{Ag} > \text{Cu} > \text{Hg} > \text{Co} \geq \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cr} \geq \text{V} \geq \text{Cd}$ . Для удаления солей тяжелых металлов из сточных вод применяют реагентные и физико-химические методы.

### **2.1 Реагентные методы очистки сточных вод гальванических производств.**

Реагентные методы очистки наиболее эффективно применяются для удаления соединений цинка, меди, никеля, свинца, кадмия, кобальта, железа и др. Сущность реагентных методов заключается в переводе растворимых в воде соединений веществ в нерастворимые при добавлении различных реагентов с последующим отделением их от воды в виде осадков. Недостатком является безвозвратная потеря ценных веществ с осадками. В качестве реагентов для удаления сточных вод ионов тяжелых металлов используют гидроксиды кальция и натрия, карбонат натрия, сульфиды кальция и натрия, карбонат натрия, различные отходы, например феррохромовый шлак, который содержит (в %): CaO –

51.3; MgO – 9.2; SiO<sub>2</sub> – 27.4; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 4.13; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 7.2; FeO – 0.73. Наиболее широко используется гидроксид кальция.

Процесс осаждения отдельных металлов при этом происходит в определенных интервалах pH, приведенных в табл. 1 [3].

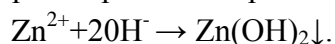
При одновременном осаждении двух или нескольких металлов образуются смешанные кристаллы, и происходит адсорбция на поверхности твердой фазы ионов металлов. Вследствие этого достигается более полная очистка от некоторых металлов. Каждое соединение тяжелых металлов, удаляемое из сточных вод, имеет свои особенности. Некоторые из них характеризуются общими физико-механическими свойствами, позволяющими извлекать их на основе одной технологической схемы.

Таблица 1

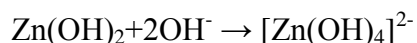
### Влияние pH среды на осаждение ионов металлов

Катион	Значение pH	
	Начало осаждения при исходной концентрации иона 10 <sup>-2</sup> моль/л	Полное осаждение при остаточной концентрации иона 10 <sup>-5</sup> моль/л
Fe <sup>+2</sup>	7,5	9,7
Fe <sup>+3</sup>	2,3	4,1
Zn <sup>+2</sup>	6,4	8,0-9,0
Cr <sup>+3</sup>	4,9	6,8
Ni <sup>+2</sup>	6,7	9,5
Cd <sup>+2</sup>	7,2	9,7

При обработке кислых вод оксидом кальция и гидроксидом натрия, содержащиеся в стоках ионы указанных тяжелых металлов связываются в труднорастворимые соединения. Состав солей зависит от pH среды. Так, например, при pH =7 осаждается гидроксидсульфат цинка ZnSO<sub>4</sub>\*3Zn(OH)<sub>2</sub>, а при pH < 8,8 состав осадка соответствует формуле ZnSO<sub>4</sub>\*5Zn(OH)<sub>2</sub>. В сильнощелочной среде твердая фаза представляет собой в основном гидроксид цинка. Выделение катионов Zn<sup>+2</sup> щелочами основано на переводе их в труднорастворимый гидроксид цинка:

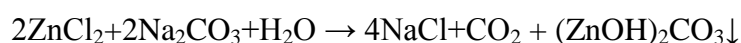


Произведение растворимости гидроксида цинка составляет 7,1\*10<sup>-18</sup>, началу выпадения в осадок соответствует pH=5,4. При pH=10,5 начинается растворение амфотерных гидроксидов цинка, а при достижении pH=12 происходит образование комплекса:



Исходя из этого, очистку следует проводить при pH=8-9. В этих условиях происходит максимальное осаждение гидроксида цинка.

При действии соды на сточные воды, содержащие соли цинка образуются гидрокарбонаты:



При значениях pH от 7 до 9,5 образуется основной карбонат состава 2ZnCO<sub>3</sub>\*3Zn(OH)<sub>2</sub>, начиная с pH=10 доля гидроксида возрастает.

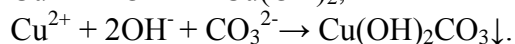
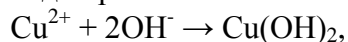
Хотя осаждение основных карбонатов начинается при более низких значениях pH, чем соответствующих гидроксидов, расход соды на осаждение выше, чем при использовании едкого натра или извести. Это объясняется тем, что при осаждении тяжелых металлов содой

процесс идет через стадию образования гидрокарбонатов и для завершения реакции требуется избыток реагента.

Выделение диоксида углерода в результате осаждения содой ведет к тому, что пузырьки газа обволакивают частицы осадка и поднимают их, способствуя всплыванию части осадка в отстойниках. Газ необходимо удалять продувкой воздухом по достижении  $\text{pH}=4,5$ .

К недостаткам едкого натра и соды как реагентов следует отнести также их относительно высокую стоимость и дефицитность.

Очистка сточных вод от меди связана с осаждением ее в виде гидроксида или гидроксид-карбоната:

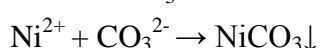
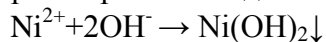


Лучшим реагентом для очистки от катионов меди является известь третьего сорта, содержащая «недожог» ( $\text{CaCO}_3$ ). Для удаления меди и кадмия разработан процесс контактирования их с диоксидом серы или сульфатами и порошкообразным металлом, например, цинком или железом. При этом металл восстанавливает сульфат-ионы до сульфид-ионов, которые с тяжелыми металлами образуют труднорастворимые осадки.

Возможен процесс извлечения меди из сточных вод осаждением ферроцианидом калия [4]. Этот реагент может быть использован и для осаждения других ионов тяжелых металлов.

Для удаления из сточных вод меди и кадмия разработан процесс контактирования их с диоксидом серы или сульфитами и порошкообразным металлом, например цинком или железом. При этом металл восстанавливает сульфиты до сульфидов, которые с тяжелыми металлами образуют труднорастворимые сульфиды. При  $\text{pH}=2$  и температуре сточных вод  $50^\circ\text{C}$ , при которых проводится процесс, достигается высокая степень очистки.

Очистка сточных вод от никеля основана на выделении его из раствора в виде труднорастворимых соединений:



Осаждение гидроксида никеля начинается при  $\text{pH}=6,7$ . Произведение растворимости  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  равно  $2,0 \cdot 10^{-15}$ . Так же как и для меди, концентрация катионов никеля чрезвычайно зависит от  $\text{pH}$ : при  $\text{pH}=8,0$  она составляет  $23,5$  мг/л, а при  $\text{pH}=9,5$  только  $0,5$  мг/л. Произведение растворимости карбоната никеля выше, чем гидроксида и равно  $6,6 \cdot 10^{-9}$ . Растворимость гидроксид-карбоната никеля практически равна нулю, поэтому для наиболее полного удаления никеля следует (так же как и для меди) применять известь III сорта, содержащую  $\text{CaCO}_3$ .

Концентрации ионов кобальта и кадмия в стоках обычно чрезвычайно малы по сравнению с содержанием катионов других тяжелых металлов. Произведение растворимости гидроксида кобальта равно  $6,3 \cdot 10^{-15}$ , а гидроксида кадмия  $2,2 \cdot 10^{-14}$ ,  $\text{pH}$  среды при выпадении этих гидроксидов в осадок соответственно равен  $6,7-7,7$  и  $7,2-8,2$ . Поэтому при обработке стоков известковым молоком они могут быть максимально очищены от растворенных солей кобальта и кадмия.

Несмотря на то, что в сточных водах обычно содержатся катионы нескольких металлов, применение для удаления каждого из них специфического осадителя метода невозможно. Поэтому сточную воду обрабатывают обычно гидроксидом кальция (известковым молоком), приготовляемым из извести III сорта;

При этом происходит одновременное осаждение катионов тяжелых металлов в виде гидроксосолей, гидроксидов и карбонатов. Установлено, что при совместном осаждении нескольких металлов достигаются лучшие результаты, чем при осаждении каждого из

металлов в отдельности. Это связано с образованием смешанных кристаллов и адсорбцией ионов металлов на поверхности твердой фазы.

Для повышения степени очистки сточных вод, содержащих тяжелые металлы, предложено после осаждения их гидроксидов известью при  $\text{pH}=8,5$  и отделения осадка вводить в осветленную сточную воду раствор  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  в количестве, в 5-30 раз превышающем стехиометрическую норму. После отделения осадка сточная вода с небольшим содержанием ионов тяжелых металлов может быть возвращена в систему оборотного водоснабжения.

Обработка сточных вод щелочными реагентами позволяет снизить содержание тяжелых металлов в растворе до величин, сопоставимых с ПДК для водоемов санитарно-бытового пользования. Однако когда требуется более глубокая очистка, например, при непосредственном сбросе в рыбохозяйственные водоемы, очистка щелочными реагентами не дает необходимого эффекта.

Более глубокая очистка от тяжелых металлов достигается при обработке сточных вод сульфидом натрия. Это связано с тем, что растворимость сульфидов тяжелых металлов значительно меньше растворимости любых других труднорастворимых соединений – гидроксидов и карбонатов.

Осаждение сульфидов происходит при более низком значении  $\text{pH}$ , чем гидроксидов и карбонатов. Например, сульфид цинка осаждается при  $\text{pH}=1,5$ , сульфиды никеля и кобальта при  $\text{pH}=3,3$ .

Для удаления небольших количеств ионов тяжелых металлов возможно использовать пирит [4]. Процесс можно проводить фильтрованием сточной воды через гранулированный пирит или непосредственным введением порошка в сточную воду. Кроме пирита для этой цели можно использовать сульфид любого другого нетоксичного металла, произведение растворимости которого больше произведения растворимости сульфида извлекаемого из сточной воды металла.

Поскольку гидроксиды и сульфиды тяжелых металлов образуют устойчивые коллоидные системы для интенсификации процесса их осаждения в сточные воды необходимо вводить коагулянты и флокулянты. Хорошими коагулянтами гидроксидов являются сульфат-ноны. Помимо электролитной коагуляции на практике часто используют взаимную коагуляцию коллоидных растворов с противоположным зарядом частиц.

Для ускорения процесса коагуляции используют флокулянты, в основном полиакриламид. Добавка его в количестве 0,01% от массы сухого вещества увеличивает скорость выпадения осадков гидроксидов металлов в 2-3 раза.

Схема реагентной очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов с отделением осадков показана на рис. 2.1.

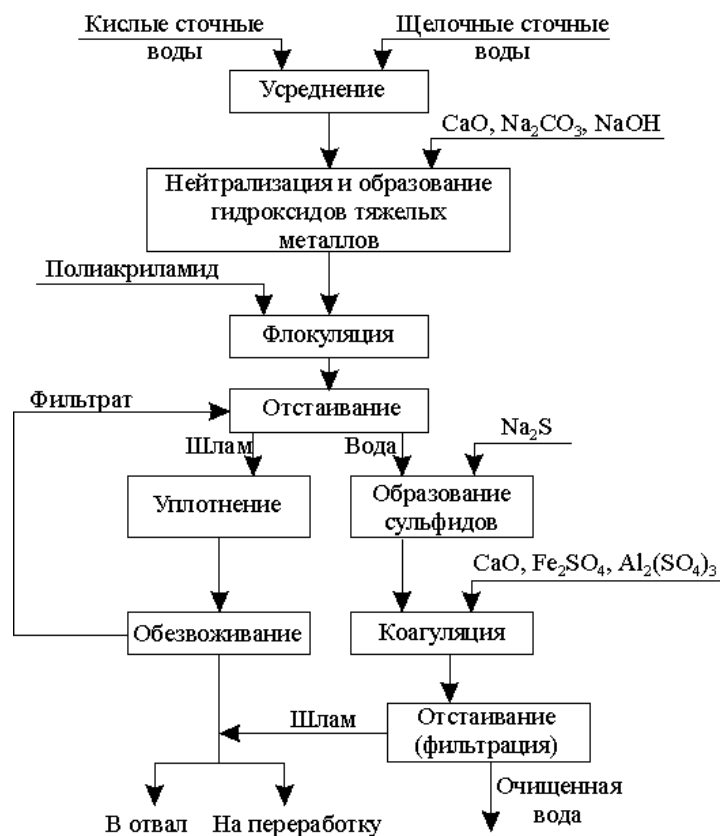
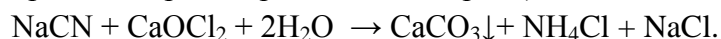


Рис. 2.1 Схема очистки сточных вод гальванопроизводств от ионов тяжелых металлов

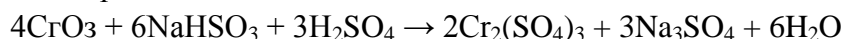
Недостатком такой очистки является образование большого количества труднообезвоживаемого шлама. Кроме того, очищенная вода содержит большое количество солей кальция, поэтому ее трудно использовать в оборотном водоснабжении. Исходя из этого, предложено обрабатывать слив после отстаивания последовательно хлоридом кальция и содой. При этом происходит соосаждение карбонатов металлов с карбонатом кальция. Образующиеся кристаллические осадки карбонатов металлов имеют незначительный объем и легко обезвоживаются. Одновременно происходит умягчение воды слива, что создает возможность использования ее в системе оборотного водоснабжения.

Обезвреживание цианидсодержащих сточных вод [6] заключается в окислении цианидов различными окислителями (хлорной известью, хлором, гипосульфитом или гипохлоритом натрия, пероксидом водорода) в щелочной среде, например:

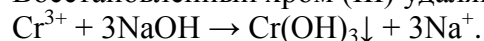


Обезвреживание хромосодержащих стоков производится в две стадии: восстановление соединений шестивалентного хрома до трехвалентного в кислой среде (pH = 3) и превращение его и сопутствующих металлов в малорастворимые гидроксиды. В качестве реагента-восстановителя чаще всего применяет: гидросульфит натрия, но

применяются также сульфит натрия, дымовые и топочные газы, содержащие диоксид серы, а также железный купорос, железо металлическое в стружке и др. Восстановление  $\text{Cr}^{+6}$  протекает по реакции



Восстановленный хром (III) удаляют подщелачиванием:



Растворимость  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  равна  $6,3 \cdot 10^{-31}$ , поэтому он выпадает в осадок.

От хрома сточные воды можно очищать в сооружениях непрерывного и периодического действия. В обоих случаях сточные воды, содержащие хром (VI), поступают в емкость-усреднитель, откуда самотеком или с помощью насосов подаются в реактор, где и происходит восстановление хрома. Вместимость накопителя определяют, исходя из графика почасового сброса сточных вод. При непрерывной работе сооружений вместимость усреднителя принимают из расчета не менее 2 ч притока сточных вод, а при периодическом действии сооружений – не менее 4 ч. Вместимость реакторов при непрерывной технологии очистки сточных вод от хрома следует рассчитывать на 30-минутный приток, а при технологической схеме периодического действия – на приток в деление 1ч [7].

Для очистки рекомендуется следующий состав очистных сооружений реагентное хозяйство, содержащее баки реагентов, устройства для перемешивания и дотирования растворов; баки для усреднения расхода сточных вод; реакторы, в которых протекает реакция восстановления хрома (VI); отстойники для отделения гидроксида хрома; вакуум-фильтры или фильтрпрессы для обработки осадка

Процесс осаждения хлопьев  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  протекает медленно, а полученный осадок занимает большие объемы и уплотняется слабо. Исходя из приведенных реакций, на восстановление единицы  $\text{Cr}^{6+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  необходимо три единицы  $\text{Fe}^{2+}$ . Изучение процесса очистки хромсодержащих сточных вод показывает, что это соотношение должно быть 1:4,5, что связано с наличием в сточных водах конкретного производства определенного количества окислителя.

Для интенсификации процесса очистки сточных вод от хрома предложено использовать внешнее магнитное поле, однако для этого необходимо, чтобы в растворе находилось соединение, обладающее ферромагнитными свойствами. Эффективной очистки воды от ионов хрома с использованием магнитного поля можно ожидать только в результате сорбции на магнетите, который образуется при соотношении  $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+} = 1:2$ . С учетом восстановления хрома железом (II) минимальное количество  $\text{Fe}^{2+}$  добавляют к раствору, содержащему ионы хрома (VI) в соотношении 1:6...1:7. Магнетит образуется при корректировке pH среды в диапазоне температур 5...80 °С.

## 2.2 Ионообменные методы очистки сточных вод гальванических производств.

**Для очистки сточных вод от ионов металлов (цинка, свинца, меди, хрома, никеля, кадмия), а также соединений мышьяка, фосфора, цианистых соединений применяют ионный обмен.**

Ионообменный метод может реально обеспечить водооборот в гальванических производствах. Его можно использовать для обессоливания промывных вод как от отдельных процессов, так и от смешанных.

**Для удаления металлов из сточных вод применяются катиониты, например КУ-2. Для регенерации меди применяют ионитовые установки типа ПП-379 с производительностью 300 л/ч при использовании катионита КУ-2 и анионита АМ-7.**

Процессы ионообменной очистки сточных вод проводят на установках периодического и непрерывного действия. Наиболее распространенным является непрерывный ионообмен, который позволяет уменьшить расход смолы, реагентов для регенерации, промывной воды, а также применять более компактное оборудование. Колонны непрерывного действия могут работать как с движущимся слоем смолы, так и с кипящим.



Для регенерации смолы используют колонны с движущимся слоем или пневмопульсационные. Сорбент подается через коническую трубу. При подаче воздуха смола в рабочем объеме аппарата движется навстречу раствору и удаляется сверху. При этом столб смолы в трубе действует как обратный клапан.

Предложена технологическая схема очистки от ионов никеля [11], включающая фильтрацию для удаления механических примесей и взвесей, сорбционную очистку от ПАВ, ионообменное извлечение никеля, фильтрацию воды от ионитовой пыли и электролиз элюата с выделением металла в виде фольги или порошка. Фильтрацию проводили с использованием полипропилена с порами диаметром 2-10 мкм, сорбцию – на активированном угле марки АГ-3.

Практический интерес для извлечения из сточных вод цветных металлов представляют жидкие ионообменные материалы – экстрагенты. В [12] описан процесс очистки сточных вод от тяжелых металлов карбоксил-содержащим экстрагентом – 5-20% раствором в керосине кубовых остатков производства синтетических жирных кислот. При  $pH = 5,0-6,5$  степень извлечения составляет 87-99% за одну ступень экстракции.

Сравнение экономической эффективности реагентного и ионообменного способов очистки показывает большую рентабельность последнего. Кроме того, применение ионообменного способа позволяет возвращать для повторного использования очищенную воду в производство и значительно уменьшить сброс загрязнений в водоемы.

К недостаткам этого метода относится высокая стоимость и небольшой ассортимент ионообменных смол.

### **2.3 Физико-химические методы очистки сточных вод гальванических производств**

Наиболее эффективными методами очистки воды от ионов тяжелых металлов являются электро- и гальванокоагуляция. При обработке малых объемов стоков на небольших предприятиях применяют электрокоагуляционный способ обезвреживания хромсодержащих стоков. Его применение целесообразно при расходе сточных вод до 50 м<sup>3</sup>/ч, содержании хрома до 100 мг/л, взвешенных веществ до 50 мг/л и  $pH$  стоков 4-7. Обработку стоков проводят в электролизерах проточного типа с пластинчатыми электродами из низкоуглеродистой стали. Для предотвращения пассивации электродов перед электрокоагуляцией в сточную воду добавляют раствор поваренной соли.

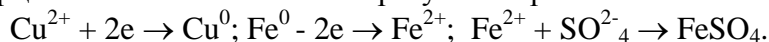
На ряде предприятий страны применяют гальванокоагуляторы барабанного типа КБ-1 и КБ-3. Они предназначены для очистки промышленных сточных, продувочных и оборотных вод от ионов цветных металлов, включая хром.

Сущность процесса очистки состоит в том, что при загрузке коагулятора железным скрапом и коксом или железным и медным скрапом в определенных соотношениях за счет разности электрохимических потенциалов загружаемых материалов возникает гальванопара. В результате этого без введения химических реагентов и без использования (или при незначительном использовании) внешних источников электроэнергии в рабочей зоне протекают электрохимические процессы с образованием магнитных форм соединений железа. Одновременное протекание нескольких электрохимических, химических и физических процессов в рабочей зоне коагулятора, а именно, катодного осаждения металлов, восстановления поливалентных элементов (хрома, молибдена, вольфрама, ванадия и др.), образования ферритов, коагуляции, сорбции на свежесформированных кристаллах магнетита и гетита обеспечивает высокую степень очистки воды и растворов от различных примесей. При этом происходит полное восстановление хрома до трехвалентного состояния.

Регенерация промывных вод электролизом затрудняется низкой концентрацией металла в промывной воде. При концентрации металла 100 мг/л на плоских электродах осаждается только 20%. Существуют электролизеры, позволяющие извлекать до 90% цветных металлов из разбавленных растворов.

Технология очистки воды от ионов меди восстановлением ее на железной стружке путем фильтрования сквозь сталестружечные фильтры разработана ВНИИВОДГЕО. Однако низкая скорость очистки воды, сложность извлечения меди из сталестружечных фильтров и наличие большого количества сточных вод, содержащих железо (II), привели к тому, что эта технология широкого применения не нашла.

Технология очистки сточных вод от ионов железа с получением магнетита позволила создать условия для удаления меди цементацией. Восстановление меди железом производят в кислой среде при подкислении сточных вод серной кислотой. В растворе в пропорциональном количестве образуется сернокислое железо:



В процессе очистки сточных от ионов меди наилучший эффект (98,5%) получен при использовании стружки из стали Ст.3. Температура воды была постоянной и составляла 20°C; время контакта стальной стружки со сточной жидкостью - 30 мин; pH среды в процессе работы установки оставался постоянным и равным 1,5. Стальную стружку загружали в реактор, работа которого регулируется частотой вращения электродвигателя, перемещающего стальную стружку, и временем пребывания в нем воды.

Фильтрам с загрузкой из стальной стружки характерны такие недостатки, как сложность удаления меди из конструкции, а также необходимость в большой высоте загрузки. Все это требует увеличение скорости движения (0,8 м/с и более) при высоте слоя стальной стружки 1 м и временем пребывания воды в фильтре 30 мин. Эти условия могут быть достигнуты только при многократной циркуляции воды. Поэтому был принят реактор цилиндрической формы с коническим днищем. Стружка перемешивалась в нем электродвигателем с регулируемой частотой вращения.

Наиболее перспективными, по мнению авторов [8-10] являются электрохимические методы, которые не требуют дополнительных реагентов, селективны к ионам отдельных металлов, могут быть автоматизированы и менее громоздки.

Электрохимические методы основаны на использовании следующих процессов:

- восстановление металлов на катоде или их осаждение вследствие взаимодействия с продуктами анодной реакции или вследствие смещения pH в катодной зоне;
- окисление примесей непосредственно на аноде;
- флотация примесей газами, образующимися на электроде;
- электродиффузия примесей через мембрану.

Наиболее экономичными являются разработки на основе сочетания нескольких методов, например, электролиз–электродиализ, ионный обмен–электролиз и т.д.

Одним из эффективных и экономичных методов очистки сточных вод гальванических производств от ионов тяжелых металлов является осадительная флотация, основанная на осаждении ионов тяжелых металлов специально подобранными поверхностно-активными веществами (ПАВ) и последующей флотации образующихся осадков. В качестве осадителей-собирателей используют алкилкарбоксилаты (мыла) щелочных металлов, в частности водорастворимую смесь алкилкарбоксилатов и алкилсульфатов натрия. В работе [13] приведены рекомендации по флотационной очистке гальваносточков от ионов меди.

Авторами [14] разработан комплекс очистки промывных вод с утилизацией ценных компонентов, включающих:

- электрофлотационное извлечение ионов тяжелых металлов в безреагентном химическом модуле до остаточной концентрации 0,5 мг/л;
- электрофлотационное извлечение ионов тяжелых металлов в модуле глубокой доочистки до остаточной концентрации 0,01 мг/л;
- обессоливание растворов в модуле электродиализного обессоливания до остаточной концентрации фоновых солей 1 мг/л.

При использовании локальной схемы флотоконцентрат, состоящий из гидроксидов меди, цинка, никеля и др. удаляется с поверхности специальным устройством, после чего направляется в вакуумфильтры. Его можно использовать для приготовления электролита, а также перерабатывать в металлический осадок, например электролизом.

Авторами [15] предложен способ очистки гальваностокков с применением реактора «Лотос». Реактор состоит из унифицированных модулей и заполнен малорасходуемым насыпным реагентом. Применение реактора «Лотос» позволяет обрабатывать гальваностоки в едином потоке, отказаться от специальных реагентов для очистки от ионов шестивалентного хрома и цианидов, а также щелочных реагентов, исключить необходимость подкисления стоков. Пропускная способность одного реактора –  $2 \text{ м}^3/\text{час}$ , очищенная вода используется в оборотном водоснабжении.

### **3. Современные технологии утилизации осадков очистки сточных вод и отходов гальванических производств**

В настоящее время большое внимание уделяется процессам обработки осадков (шламов) гидроксидов, образующихся в результате реагентной очистки сточных вод гальванических производств.

Осадки, содержащие гидроксиды металлов после реагентной обработки можно перевести в металлическое состояние (медь, цинк и др.), а также в оксиды железа и получить кислоты, которые в большом количестве используются при травлении металлов. В естественных условиях осадок уплотняют в шламонакопителях, где влажность может быть снижена до 95%. В искусственно созданных условиях осадок уплотняют следующими способами: в вакуумных фильтрах или фильтр-прессах – до влажности 70-80%; в центрифугах – до влажности 80-90%; обработкой давлением; термическим воздействием отрицательными или повышенными температурами [5].

Осадки после очистки сточных вод, содержащие гидроксиды металлов, обрабатывают известью и полиэлектролитом после чего они поступают на фильтр-прессы. Подготовка этих осадков для захоронения состоит в дополнительной обработке их силикатом кальция с добавкой адсорбентов в виде древесных опилок, целлюлозы, кокса и др. Образующаяся твердая, абсолютно нерастворимая в воде масса используется в строительстве или отправляется для захоронения.

Для интенсификации обработки осадка гидроксидов железа на первом этапе иногда предусматривают гравитационное перемешивание с периферийной частью вращения лопастей мешалки  $0,016...0,023 \text{ с}^{-1}$ . Это позволяет повысить скорость уплотнения осадка на 30...70 % и концентрацию твердой фазы в 1,4...2,2 раза. Эффективность гравитационного уплотнения осадка зависит от конструктивных особенностей перемешивающего органа. Для этого рекомендуется использовать стержневые и сетчатые лопасти.

По данным ВНИИВОДГЕО, АКХ им. К. Д. Памфилова и Киевского инженерно-строительного института [7], наилучшие результаты по уплотнению осадка достигаются при его перемешивании в течение 40...50 мин стержневой мешалкой при частоте вращения лопастей  $1,6...3,3 \text{ с}^{-1}$ . Концентрация уплотненного шлама в этом случае составляет 30...50 г/л, а влажность – 96...97 %.

Осадок обезвоживают на фильтрующих аппаратах — вакуум-фильтрах, производительность которых изменяется в широких пределах, достигая  $100 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$  при влажности обезвоженного осадка 65...70 %.

Наиболее эффективно процесс обезвоживания протекает при глубине разрежения 0,5...0,8 мПа. Для обезвоживания осадков наряду с вакуум-фильтрами используются фильтрпрессы типа ФПАКМ. Их использование позволяет снизить влажность осадка до 50 % при нагрузке на фильтрпресс 50...60  $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ . Нагрузка на фильтрпрессы и вакуум-фильтры может быть увеличена в результате применения предварительной обработки осадка, к

которой в первую очередь следует отнести обработку осадка нагреванием и замораживанием.

Тепловая обработка производится при температуре 40...150°C. Снижая вязкость воды и степень гидратации частиц, такая обработка приводит к увеличению производительности механических обезвоживающих устройств. Однако этот способ требует значительных энергетических затрат и поэтому не находит широкого применения.

Обработка замораживанием позволяет значительно интенсифицировать процесс, так как при вымораживании воды из осадка происходит адсорбция потенциалопределяющих ионов на поверхности ледяной фазы, а также фиксация поляризованной жидкости в прослойках между частицами и конденсация гидратных новообразований. Однако этот способ также требует значительных энергетических затрат для создания условий искусственного замораживания.

При очистке стоков гальванических производств образуются гальванические шламы, содержащие ионы тяжелых металлов. Для уменьшения экологической опасности отходов гальванических производств, в частности гальвано-шламов, используют методы химической фиксации, производимой путем ферритизации твердой фазы отходов, силикатизации, отверждения отходов с использованием неорганических и органических вяжущих веществ, спекания [1].

Метод химической фиксации применяют при утилизации хромсодержащих гальваношламов, которые после сушки до гигроскопической влажности (при значительном содержании в них органических составляющих – после прокаливания до озоления) могут использоваться в качестве красителя при производстве декоративного стекла. В зависимости от химического состава обработанного таким образом гальваношлама получают стекла яркосинего, сине-зеленого и от темно-коричневого до черного цветов. Установлена возможность добавления гальванических осадков в асфальтовую смесь в количестве до 20% без ущерба для окружающей природной среды. Шлам, обогащенный железом, при переработке стоков реагентом, полученным из отходов электролитическим методом, используется для получения высокоценных сложных ферритов, которые применяют в электротехнической промышленности, радиотехнике и в химической промышленности в качестве катализаторов.

Полностью исключая загрязнение окружающей среды является метод обжига гальваношламов в присутствии силикатов. При температуре выше 1100°C более 95% шестивалентного хрома превращается в трехвалентный. Сплавление гальваношламов с силикатами в соотношении 1:1 при 800–1000°C позволяет получать, труднорастворимые соединения тяжелых металлов. Их можно использовать без дальнейшей обработки для различных хозяйственных нужд, например как облицовочный материал в строительстве или в виде черепицы. При вводе в керамическую смесь тяжелых металлов происходит не только их надежное обезвреживание и захоронение, но и улучшаются многие свойства керамики, такие как механическая прочность, яркость окраски и др.

Наиболее целесообразными методами утилизации гальваношламов являются те, которые позволяют извлекать ценные компоненты. Одним из них является метод экстракционного выделения ценных компонентов из термообработанного гальваношлама, изученный в лабораторных условиях в МХТИ им. Д.И. Менделеева. Выщелачивание цветных металлов было проведено с использованием серной кислоты. Полученные после корректировки кислотности и фильтрации сернокислые растворы содержали в основном медь, кобальт, хром, кадмий, щелочные металлы. Селективное разделение таких растворов весьма затруднительно. В МХТИ разработан метод селективного экстракционного отделения кобальта солями четвертичных аммониевых оснований (ЧАО). В начале процесса реагентами класса оксидов (производные альдегидов и кетонов) отделяли медь (рис. 2). После рекстракции серной кислотой раствор меди переводится выпаркой в медный купорос. Из полученного раствора выделяют медь и кадмий в виде медно-кадмиевого кека, который перерабатывается в медь и кадмий. Затем из сернокислого раствора извлекается кобальт с помощью сульфат четвертичного аммониевого основания. Остаточное содержание кобальта



- 2.1 Использование реагентов-осадителей металлов.
    - 2.1.1 Известковая очистка.
    - 2.1.2 Карбонатная очистка.
    - 2.1.3 Введение сульфидов.
  - 2.2 Окисление или восстановление токсичных компонентов.
  - 2.3 Электрохимические методы.
    - 2.3.1 Электролиз различных типов.
    - 2.3.2 Электрокоагуляция.
  - 2.4 Взаимное вытеснение металлов (цементация).
  - 2.5 Ионнообменные технологии.
  - 2.6 Адсорбция высокодисперсными материалами.
  - 2.7 Комбинированные методы.
3. Утилизация гальваношламов.
- 3.1 Сгущение.
  - 3.2 Фильтрование.
  - 3.3 Обезвоживание сушкой или замораживанием.
  - 3.4 Химическая фиксация.

На современном этапе окончательную утилизацию гальваношламов более целесообразно проводить на предприятиях черной и цветной металлургии.

Выбор группы способов и соответствующих технологий проводится на основании экспертных оценок и ситуации, сложившейся на конкретном предприятии (наличие оборудования, кадров необходимой квалификации, масштабов производства и т.п.)

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Охрана окружающей среды и экологическая безопасность на железнодорожном транспорте. / Под. ред. Зубрева Н.И., Шарповой Н.А. М. 1999, 591 стр.
2. Наркевич И.П., Печковский В.В. Утилизация и ликвидация отходов в технологии неорганических веществ. М.: Химия, 1984, 239стр.
3. Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды. М.: Химия, 1989, 511 стр.
4. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. М.: «Глобус», 1998.
5. Термические методы обезвреживания отходов. / Под. ред. Богушевой К.К., Безпамятного Г.П. Л.: Химия, 1975, 176 стр.
6. Малахов А.И., Тютин К.М., Цупак Т.Е. Коррозия и основы гальваностегии. М.: Химия. 1987, 108 стр.
7. Терновцев В.Е., Пухачев В.М. Очистка промышленных сточных вод. К.: Будивельник, 1986, 120 стр.
8. Митченко Т.Е., Стендер П.В., Шевчук Е.А. Безотходная очистка промывных вод гальванических производств. // Химия и технология воды. – 1996. –т.18. – №6. – стр.639-648.
9. Запольский А.К., Образцов В.В. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства. – К.: Техника. – 1989. – 188 стр.
10. Калиновский Е.А., Саранин О.Л. Очистка гальванических стоков. // Экотехнология и ресурсосбережение. – 1999. – №1. – стр.48-53.
11. Плохов С.В., Кузин Д.В. и др. Утилизация никеля из промывных вод. // Экология и промышленность России. – 2001. – №4. – стр.11-16.
12. Радушев А.В., Дербина О.В., Малышева Н.М. Очистка сточных вод от тяжелых металлов методом экстракции кубовыми остатками производства синтетических жирных кислот. // Химия и технология воды. – 1994. –т.16. – №2. – стр.171-176.
13. Скрылев Л.Д., Солдаткина Л.М., Колтыкова Г.Н. Осадительная флотация ионов меди с помощью смесей алкилкарбоксилатов натрия с его додецилсульфатом. // Экотехнология и ресурсосбережение. – 1999. – №4. – стр.46-49.
14. Колесников В.А., Вараксин С.О., Крючкова Л.А. Очистка промывных вод гальванического производства методом электрофлотации. // Экология и промышленность России. – 2001. – №3. – стр.15-18.
15. Верболь С.В., Запарий М.М., Козлов В.В. Способ очистки гальваностоков. // Экология и промышленность России. – 2001. – №2. – стр.7-8.