УДК 628.316

ВИГОТОВЛЕННЯ ВОГНЕТРИВІВ НА ОСНОВІ ОСАДА, ЯКИЙ УТВОРЮЄТЬСЯ ПРИ ОБРОБЛЕННІ СТІЧНИХ ВОД ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА

Чернишова Людмила Миколаївна[1], к.т.н., доцент,
Бойко Світлана Борисівна[2], викладач математичних дисциплін вищої категорії,
[1]*Таврійський державний агротехнологічний університет імені Дмитра Моторного, м. Мелітополь, Україна.*
[2]*Відокремлений структурний підрозділ «МФК» Таврійського державного агротехнологічного університету імені Дмитра Моторного, м. Мелітополь, Україна.*

Анотація. *Розглянутий процес утилізації осаду стічних вод з подальшим застосуванням продукту реакції. Після зневоднення на фільтр - пресі до вологості 75…80%, осад направляли в камеру з нагрівачем, в яку додавали концентровані сірчану і фосфорну кислоти. Кислоти вступали у реакцію з кристалізаційною водою, карбонатами, органічними речовинами, що містяться в осаді. Відбувалось руйнування кристалізаційної структури осаду, органічних речовин, утворення полімерних сполук металів. Після цього отриманий розчин висушувався при 100°С протягом 60…90 хвилин. Утворювалась темно-зелена рідина великої в'язкості, щільністю 1,67 г/см^3. 100 грамів електрокорунду ретельно перемішували з різною кількістю клею (40 г; 45 г; 50 г; 60 г; 70 г; 80 г) і закладали в форми. Виготовлені зразки після сушіння випробовували на міцність. Наведено вплив вогнетривів на основі неорганічного клею виготовленого із шламів гальванічних підприємств з сухим та вологим електрокорундом на зміну pH середовища. Отримані зразки були випробувані на водостійкість, кислотостійкість і та обробку розчином цементу. Питома вага отриманих зразків зростала від 0,57 до 0,9 г/см^3 при збільшенні вмісту клею, у той час як міцність падала. Більшою міцністю володіли склади з малим вмістом клею. Більш міцні зразки отримували, якщо наповнювачем був сухий електрокорунд. Зразки з сухим електрокорундом були витримані протягом доби в нейтральному, кислому і лужному середовищах для визначення концентрації Cr^{3+} в розчинах. В результаті дослідів спостерігали значну зміну pH у нейтральному середовищі. В лужному середовищі максимальна зміна pH дорівнювала 0,5, що в 7 разів менше, ніж в нейтральному середовищі. У кислому середовищі pH практично не змінювалось. Оптимальним складом для виготовлення міцних і водостійких зразків був склад 40 г клею (з гідроксидів важких металів) + 100 г електрокорунду.*

Ключові слова*: стічні води гальванічних підприємств, вогнетриви, осад, сірчана кислота, фосфорна кислота, клей, електрокорунд.*

Постановка проблеми. Захист навколишнього середовища в зв'язку з ростом населення планети є в даний час актуальною проблемою. Обсяг стічних вод машинобудівних та інших підприємств з гальванічними лініями зростає. Це пов'язано з підвищенням ступеня очищення стічних вод, зростанням промислового виробництва та міського населення. Для зберігання необробленого осаду потрібні значні земельні площі, що створює серйозні загрози вторинного забруднення

навколишнього середовища [1]. Тому основним завданням технології обробки осаду є отримання продукту, нешкідливого в санітарному відношенні. Його якісний склад і властивості повинні забезпечувати можливість подальшого використання в народному господарстві. Велику проблему представляє обробка та утилізація стічних вод гальванічних і травильних відділень машинобудівної промисловості. Якщо стічні води містять іони важких металів, їх складування на міських звалищах заборонено. Тому актуальною є розробка процесу утилізації осаду стічних вод з подальшим застосуванням продукту реакції.

Виклад основних матеріалів дослідження. В якості досліджуваного матеріалу вивчався відхід гальванічного виробництва. Основу осаду зеленого кольору складали гідроксиди важких металів хрому, заліза, цинку, кальцію (до 80%), зв'язані з кристалізаційною водою. Були також карбонати, сульфіти цих металів, мінеральні домішки та поверхнево – активні речовини з іншими органічними речовинами. Хімічний склад досліджуваного відходу наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Хімічний склад досліджуваного осаду

Компоненти осаду	$Cr(OH)_3$	$Fe(OH)_3$	$Ca(OH)_2$	$Zn(OH)_2$	Мінеральні домішки	Органічні речовини
Вміст ваг.,%	53,6	3,2	10,0	14,1	10	9,1

Після зневоднення на фільтр - пресі до вологості 75…80%, осад направляли в камеру з нагрівачем, в яку додавали концентровані сірчану і фосфорну кислоти. Кислоти вступають у реакцію з кристалізаційною водою, карбонатами, органічними речовинами, що містяться в осаді. Відбувається руйнування кристалізаційної структури осаду, органічних речовин, утворення полімерних сполук металів. Після цього відбувалась обробка отриманого розчину при 100°С протягом 60…90 хвилин. Утворювалась темно-зелена рідина великої в'язкості, щільністю 1,67 г/см^3.

100 грамів електрокорунду ретельно перемішували з різною кількістю клею (40 г; 45 г; 50 г; 60 г; 70 м; 80 г) і закладали в форми. Потім витримували при кімнатній температурі протягом 10 годин і висушували при температурі 180°С у сушильній шафі протягом 2 годин, потім протягом години прожарювали зразки при температурі 300°С. Виготовлені зразки випробовували на міцність.

Таблиця 2

Випробування зразків на міцність з сухим і вологим електрокорундом

Склад зразка	Площа поперечного перетину, м^2	Навантаження, що витримується, кг	Напруга, мПа
1	2	3	4
40 г клея+100 г електрокорунду Сухий електрокорунд	3,8 х 3,7 0,0014	1400	10
Вологий електрокорунд	3,9 х 3,8 0,0015	950	6,3

Продовження табл. 2

1	2	3	4
45 г клея+100 г електрокорунду Сухий електрокорунд Вологий електрокорунд	0,0014 0,0015	1520 1070	10,9 7,1
50 г клея+100 г електрокорунду Сухий електрокорунд Вологий електрокорунд	0,0018 0,0016	1450 930	8,1 5,8
60 г клея+100 г електрокорунду Сухий електрокорунд Вологий електрокорунд	0,0016 0,0016	850 400	5,8 2,4
70 г клея+100 г електрокорунду Сухий електрокорунд Вологий електрокорунд	0,0016 0,0015	450 220	2,8 1,4
80 г клея+100 г електрокорунду Сухий електрокорунд Вологий електрокорунд	0,0014 -	360 -	2,6 -

Питома вага отриманих зразків зростала від 0,57 до 0,9 г/см^3 при збільшенні вмісту клею, у той час як міцність падала. Більшою міцністю володіли склади з малим вмістом клею. Чим більше сполучного, тим активніше йшла реакція утворення фосфатів, виділення газів, в результаті чого отримували більш пористу структуру з низькою міцністю. Більш міцні зразки отримували, якщо наповнювачем був сухий електрокорунд. У разі вологого складу наповнювача, молекули води заважали утворенню полімерних ланцюгів поліфосфатів хрому, алюмінію, в результаті чого отримували зразки низької міцності.

Наступною метою дослідження було випробування отриманих зразків на водостійкість, кислотостійкість і обробка зразків розчином цементу.

Для експерименту були взяті зразки виготовлені з сухим електрокорундом. Зразки були витримані протягом доби в нейтральному, кислому і лужному середовищах, після чого визначили концентрацію Cr^{3+} в розчинах, потім концентрацію хрому вимірювали через 6 діб. Результати досліду представлені в таблиці. Об'єм розчину становив 200 мл, вага зразка до 20 грамів. pH зразків вимірювали через 20 хвилин безперервного перемішування при кімнатній температурі, потім pH середовища стабілізувався.

Таблиця 3

Зміна середовища при витримці зразка в різних середовищах протягом доби

Склад зразка	H_2O дист. ΔpH	$[Cr^{3+}]$, мг/л після доби	Розчин цементу Δ pH	$[Cr^{3+}]$, мг/л після доби	Розчин цементу, подвійна обробка	$[Cr^{3+}]$, мг/л після доби
40 г клею + 100 г сухого електрокорунду	3,08	0,1	0	0,05	0,05	0,3
45 г клею + 100 г сухого електрокорунду	0,5	1	0,4	0,1	0,4	0,8
50 г клею + 100 г сухого електрокорунду	3,7	0,5	0,4	0,1	0,5	0,83
60 г клею + 100 г сухого електрокорунду	3,85	-	0,35	-	0,4	-

На рис.1 наведено зміна концентрації хрому при обробці зразків кислих, нейтральних, лужних розчинів протягом 1 доби.

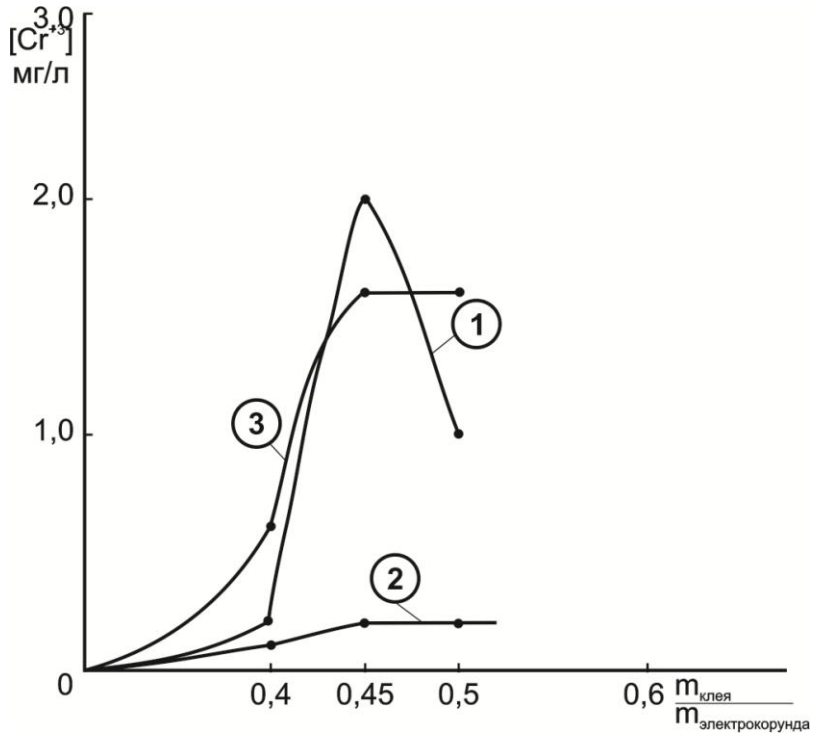

Рис. 1. Зміна концентрації хрому при обробці зразків кислим, нейтральним, лужним розчином протягом 1 доби.

В результаті дослідів спостерігаємо значну зміну pH у нейтральному середовищі, в лужному середовищі максимальна зміна pH дорівнює 0,5, що в 7 разів менше, ніж в нейтральному. У кислому середовищі pH практично не змінюється, максимальне ΔpH = 0,15.

Надлишок сульфатів-іонів SO_4^{2-} на поверхні зразка реагує з іонами Ca^{2+} + SO_4^{2-}

→ $CaSO_4$↓.

Також спостерігається виділення заліза на поверхні зразків. Вміст хрому в розчинах після 1 доби невелике, причому із збільшенням співвідношення маси клею до маси електрокорунду концентрація хрому зростає, крім того висока пористість матеріалу сприяє проникненню води всередину зразка, насичуючи іонами Cr^{3+} розчин, починаючи з m клею / m електрокорунду=0,45. Це показано на графіку залежності концентрації хрому (III) від співвідношення m клею до маси електрокорунду при обробці зразка протягом 6 діб (рис.2).

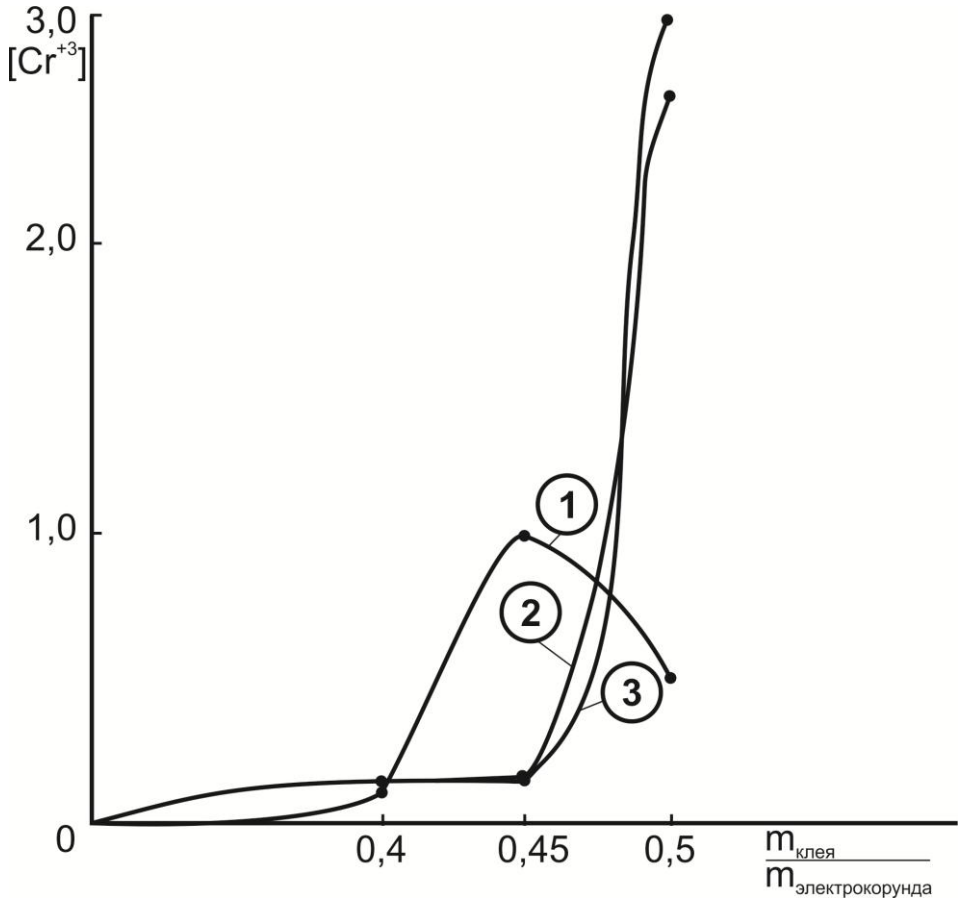

Рис. 2 Залежність концентрації хрому (III) від співвідношення маси клею до маси електрокорунду при витримці зразків в різних середовищах на протязі 6 діб.

Якщо m клею / m електрокорунду ≤0,45, то зміст $[Cr^{3+}]$ змінюється на 0,01 мг/л, при m клею / m електрокорунду ≥0,45 різко зростає, що наочно підтверджується на графіку. Отже оптимальним складом для виготовлення міцних і водостійких зразків є склад 40 г клею (з H_2SO_4 із гідроксидів важких металів) + 100 г електрокорунду.

Отже оптимальним складом для виготовлення міцних і водостійких зразків є склад 40 г клею (з гідроксидів важких металів) + 100 г електрокорунду.

Висновки. Таким чином наведена схема допомагає утилізації гальванічних шламів та отримувати водостійкий матеріал, який в наступному можна використовувати у якості вогнетривких матеріалів.

Література

1. Пинаев А. В. Миграция ионов тяжелых металлов в почву при захоронении осадков сточных вод гальванического производства: автореф. дис. … канд. биол.

наук: 03.00.16. Тольятти, 2006. 18 с.

2. Любарский В.М. Осадки природных вод и методы их обработки. М. : Стройиздат, 1980. 129 с.

3. Definition of waste recovery and disposal operations / K. Sander, D. Jepsen, S.Schilling, C. Tebert; Institute for environmental strategies (Hamburg, Germany). Nernstweg 32-34, D-22765. Final report. Hamburg, 2004. P. 168.

4. Перспективы получения связующих и пигментов из техногенного сырья для фосфатных фасадных красок / И.П. Добровольский, С.Е. Денисов, В.А.Абызов, А.Б.Селихов. *Вестник ЮУрГУ.* 2012. № 17. С. 48-50.

5. Утилизация гальванических шламов / А.Н. Синюшкин, В.И. Супрунчук, Е.В.Иванюк, О. Б. Костоглод. *Восточно-европейский журнал передовых технологий*. 2012. № 2/14 (56). С. 58-61.

6. Garole D.J., Garole V.J., Dalal D.S. Recovery of metal value from electroplating sludge. *Research Journal of Chemical Sciences*. 2012. Vol. 2, № 3. P. 61-63.

7. Inertisation of galvanic sludge with calcium oxide, activated carbon, and phosphoric acid / V. Oreščanin et al. *Archives of Industrial Hygiene and Toxicology.* 2012. Vol. 63, № 3. P. 337-344. DOI: 10.2478/10004-1254-63-2012-2171.10.

8. The bulk composition and leaching properties of electroplating sludge prior following the solidification stabilization by calcium oxide / V. Oreščanin et al. *Journal of Environmental Science and Health*. 2009. Part A 44(12). P. 1282-1288. DOI: 10.1080/10934520903140082.

9. Twidwell1 L. G., Dahnke D. R. Treatment of metal finishing sludge for detoxification and metal value. *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection. Metallurgical Engineering*. 2001. Vol. 1, № 2 1303-0868. P. 76-88.

10. Мовчан С.І. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір №103389. Дата реєстрації 23 березня 2021 р. Науковий твір «Інженерно-технічне рішення поводження з рідкими відходами, осадами і шламами які утворюються при обробленні стічних вод гальванічного виробництва» / С.І. Мовчан, Л.М. Чернишова // Ідентифікатор: CR0555230321. https://sis.ukrpatent.org

11. Мовчан С.І. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір №103389. Дата реєстрації 23 березня 2021 р. Науковий твір «Інженерно-технічне рішення оброблення стічних вод гальванічного виробництва» / С.І. Мовчан, Л.М. Чернишова // Ідентифікатор: CR0555230321. https://sis.ukrpatent.org

12.Чернишова Л.М., Бойко С.Б. Властивості вогнетривів на основі шламів гальванічних підприємств та електрокорунду / Л.М. Чернишова, С.Б. Бойко // Праці ТДАТУ. Наукове фахове видання. Вип. 18. Т.2. – Мелітополь, 2018. –С. 164 – 170. Наукове фахове видання.

13. А. с. № 1668151 СССР, МКИ В28 В7/38. Смазка для форм / Н.И. Бунин, Л.И. Дворкин, И.А. Шамбан, С.И. Мовчан; Украинский институт инженеров водного хозяйства – Заявка 466452 /33; заявл. 30. 03. 89; опубл. 07. 08. 91, Бюл. №29.

14 . Патент на корисну модель № 105154 Україна, МПК[7] (2016.01) С02 F11/00. Система перероблення відходів гальванічних відділень / С.І. Мовчан. – Заявка № u 2015 07762; заявл. 04.08.2015, опубл. 10.03.2016, Бюл. № 5.