

УТИЛІЗАЦІЯ ОСАДІВ МІЮЧИХ РОЗЧИНІВ МЕХАНІЧНИХ ЦЕХІВ РЕМОНТНИХ ПІДПРИЄМСТВ ТА ШЛАМІВ ГАЛЬВАНІЧНИХ ВІДДІЛЕНЬ

Чернишова Людмила Миколаївна¹, к.т.н., доцент,

Бойко Світлана Борисівна², викладач математичних дисциплін вищої категорії

¹Таврійський державний агротехнологічний університет

імені Дмитра Моторного, м. Мелітополь, Україна

²Відокремлений структурний підрозділ «МФК» Таврійського державного агротехнологічного університету імені Дмитра Моторного,

м. Мелітополь, Україна.

Анотація. Вивчено склад відпрацьованих миючих розчинів цеху ремонту сільськогосподарської техніки. Розглянутий процес приготування мастила на їх основі. Також розглянутий процес утилізації осаду стічних вод гальванічних цехів 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°C протягом 60...90 хвилин. Утворювалась темно-зелена рідина великої в'язкості, щільністю 1,67 г/см³. 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 рН 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/см³ 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 Cr³⁺ в розчинах. В результаті дослідів спостерігали значну зміну рН у нейтральному середовищі. В лужному середовищі максимальна зміна рН дорівнювала 0,5, що в 7 разів менше, ніж в нейтральному середовищі. У кислому середовищі рН 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 та ремонтних 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. 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 (1).

Виклад основних матеріалів дослідження. Основний виробничий цикл ремонту двигунів на ремонтно-механічному підприємстві складається з зовнішньої пропарці агрегату в пропарювальній камері зі скиданням стоків, що утворюються в збірний колодязь. Далі проводиться розбирання двигуна на окремі вузли і мийка їх в хрестових миючих машинах з періодичним скиданням відпрацьованих миючих розчинів в збірні ємності. Після відновлення деталей проводиться збирання дизеля і його випробування на стендах. Необхідні деталі електрохімічним шляхом оцинковують або хромують. Основними джерелами виробничого водоспоживання є ділянка випробування дизелів, що надходять на ремонт, гальванічна ділянка з лініями цинкування і травлення деталей, миюча ділянка. Пропонується декілька локальних схем очищення стічних вод заводу з утилізацією цінних компонентів та їх повторного використання. Для цього стічні води і відпрацьовані технологічні розчини, що утворюються умовно поділяються на низькоконцентровані і концентровані. До низькоконцентрованих стічних вод відносяться стічні води від ділянки випробування дизелів, промивна вода від гальванічних ванн, скиди оборотної системи охолодження дизелів. Дослідження показали, що низькоконцентровані стічні води забруднені маслом, дизпаливом, суспензією, іонами важких металів. Концентрація нафтопродуктів досягає 1...4 г/л. Аналіз складу відпрацьованого миючого розчину дозволяє зробити висновок о доцільності його застосування в якості змазок для сталевих форм залізобетонних конструкцій.

Так, наприклад такі добавки, як карбонат натрію, силікат натрію є прискорювачами твердіння цементного каменю (2); поверхнево-активна речовина (синтамід) – пластифікує бетонну суміш (3,4); масла, нафтопродукти, смоли володіють мастильними властивостями (5). В зв'язку з цим уявляється можливість виготовлення змазок на основі відпрацьованих миючих розчинів і моторних масел в будівельному виробництві. Основне призначення отриманого мастила – зниження або повне усунення зчеплення бетону з опалубкою і полегшення розпалубки залізобетонних конструкцій. За принципом дії мастила на основі відпрацьованих миючих розчинів відноситься до плівкоутворюючої і уповільнює захоплення цементного каменю. Дія мастила заснована на формуванні по всій поверхні опалубки тонкої масляної плівки, покритої шаром поверхневоактивної речовини, що уповільнює процес захоплення пристикових шарів бетону. В результаті до моменту розпалубки міцність цих шарів виявляється незначною і обрив відбувається частково по слабким пристиковим шарам бетону. Надалі поверхневі шари бетону набирають проектну міцність і якість залізобетонних конструкцій не знижується.

В якості досліджуваного матеріалу вивчався також 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, сульфїти 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°C протягом 60...90 хвилин. Утворювалась темно-зелена рідина великої в'язкості, щільністю 1,67 г/см³.

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°C у сушильній шафі протягом 2 годин, потім протягом години прожарювали зразки при температурі 300°C. Виготовлені зразки випробовували на міцність. Питома вага отриманих зразків зростала від 0,57 до 0,9 г/см³ 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 Cr³⁺ 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. рН зразків вимірювали через 20 хвилин безперервного перемішування при кімнатній температурі, потім рН середовища стабілізувався.

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

Зміна середовища при витримці зразка в різних середовищах протягом доби

Склад зразка	H ₂ O дист. ΔрН	[Cr ³⁺], мг/лпісля доби	Розчин цементу Δ рН	[Cr ³⁺], мг/лпісля доби	Розчин цементу, подвійна обробка	[Cr ³⁺], мг/лпісля доби
40 г клею + 100г сухого електрокорун ду	3,08	0,1	0	0,05	0,05	0,3
45 г клею + 100 г сухого електрокорун ду	0,5	1	0,4	0,1	0,4	0,8
50 г клею + 100г сухого електрокорун ду	3,7	0,5	0,4	0,1	0,5	0,83
60 г клею + 100г сухого електрокорун ду	3,85	-	0,35	-	0,4	-

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 Cr³⁺ 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).

Якщо m клею / m електрокорунду $\leq 0,45$, то зміст [Cr³⁺] змінюється на 0,01 мг/л, при m клею / m електрокорунду $\geq 0,45$ різко зростає, що наочно підтверджується на графіку. Отже оптимальним складом для виготовлення міцних і водостійких зразків є склад 40 г клею (з H₂SO₄ 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 утилізації миючих розчинів механічних цехів ремонтних підприємств для приготування мастила для зниження або повного усунення зчеплення бетону з опалубкою схема утилізації гальванічних шламів, що дозволяє отримувати водостійкий матеріал, який в наступному можна використовувати у якості вогнетривких матеріалів.

Література

1. 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.

2. Preparation of emulsions based on emulsions based on spent greases / Ivanov V.,

Donchenko V., Lopata V. // Problems of tribology. Vol. 80, №2.2016. С. 63-68.

3. Oil recovery by flotation from waste water as a source of lubricating grease / M.M. Soliman [et al.] // Tribology and Lubrication Engineering : the materials of the 14 International Colloquium Tribology, Ostfildern, Jan. 13–15, 2004 ; Vol. 3. – Ostfildern : Techn. Akad. Esslingen, 2004. – P. 1533–1543.

4. Устройство и способ переработки отработанных моющих растворов и смазок, образованных при мойке букс колесных пар и узлов подвижного состава железных дорог : пат. 2335531 Ru C1 / П.И. Троян №2007107155/044; заявл. 26.02.2007, опубл. 10.10.2008, Бюл. №28.

5. Розділове мастило для металевих форм : UA пат. 26562 / М.А. Нирков, В.Т. Процишин, u200706001, заявл. 30.05.2007 , опубл. 25.09.2007, Бюл. №15.

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. Twidwell 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 инженерно-водного хозяйства – Заявка 466452 /33; заявл. 30. 03. 89; опубл. 07. 08. 91, Бюл. №29.14 . Патент на корисну модель № 105154 Україна, МПК⁷ (2016.01) C02 F11/00. Система перероблення відходів гальванічних відділень / С.І. Мовчан. – Заявка № u201507762; заявл.04.08.2015, опубл. 10.03.2016, Бюл. № 5.