

УДК 628.316

## **ОБРОБКА ШЛАМІВ СТИЧНИХ ВОД ГАЛЬВАНІЧНИХ ПІДПРИЄМСТВ МЕТОДОМ КИСЛОТНОГО ТВЕРДІННЯ**

Буніна Л. М., к.т.н.

*Таврійський державний агротехнологічний університет*

Тел. (096) 274-48-71, bunina1974@inbox.ru

***Анотація – наведена схема отримання неорганічного клею з відходів стічних вод гальванічних підприємств методом обробки сірчаною та фосфорною кислотами.***

***Ключові слова – стічні води гальванічних підприємств, неорганічний клей, осад, сірчана кислота, фосфорна кислота.***

*Постановка проблеми.* В теперішній час у зв'язку з загостренням в цілому екологічної обстановки питання складування, поховання та утилізації твердих відходів промислових стічних вод набуває великого значення.

*Аналіз останніх досліджень.* На теперішній час відомі наступні методи знешкодження осадів, що утворюються при очищенні гальванічних стоків. Перший метод – метод зневоднення осадів [1] до вологості 75...85% з наступним похованням, не є ефективним, тому що осад, знаходячись у нетвердому стані легко вимивається ґрунтовими водами та атмосферними опадами. При цьому добуток розчинності деяких гідроксидів важких металів невисокий і спроможний їх перехід в іонну форму, а потім повторне забруднення навколишнього середовища. Другий метод полягає в обробці осадів фосфорною кислотою [2], при якому в сухий осад, що утворюється при очищуванні стічних вод гальванічних підприємств, додають кислоту у кількості 20...100% від ваги сухого осаду з наступною сушкою при  $t=400^{\circ}\text{C}$ . В результаті нерозчинні ортофосфати важких металів перетворюються в з'єднання яркого фарбування. Наступний метод спікання [3] полягає в обробці осаду гальванічного виробництва у суміші з іншими компонентами (меленим шлаком, оксидом алюмінію та кальцію, гашеним доломітом) при високих температурах (до  $1000^{\circ}\text{C}$ ). Продукти, що утворюються, нерозчинні, з невисокою міцністю, мають в великій кількості органічні речовини осаду (до 0,8 г/л), агресивно діють на цементний камінь, що служить причиною руйнування зразків під дією атмосферних опадів.

*Формулювання цілей статті.* Робота спрямована на вивчення процесу руйнування багатокомпонентного осаду гальванічного

підприємства різними кислотами, з впливом концентрації кислоти на в'язкість системи отриманих продуктів реакції

*Основна частина.* В якості досліджуваного матеріалу вивчався відхід гальванічного виробництва. Після зневоднення на фільтр - пресі вологість осаду складала 75...80%. 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	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	Мінеральні домішки	Органічні речовини
Вміст ваг.,%	53,6	3,2	10,0	14,1	10	9,1

Наявні в складі осаду кристало - гідрати оксидів важких металів взаємодіяли з сумішшю сірчаної та фосфорної кислот.

Як відомо, неорганічні клеї уявляють собою водні системи неорганічних розчинників. Більш всього застосовують алюмофосфатні розчини, що отримують розчиненням  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в 65 - % ної  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , так звані алюмофосфатні зв'язки. При співвідношенні  $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 \dots 4$  отримують в'язкі пересичені розчини, які слугують клеями [4]. Але існує можливість розширення палітри зв'язок. Так, до іонів, що здатні до гідролітичної полімеризації, відносяться іони, що утворюють поліядерні комплекси (s-, p-, d-, f- елементи) – Mg, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn та інші. В основі отримання кислих зв'язок лежить утворення полімерних основних солей. З цього класу хімічних з'єднань в'язкі розчини утворюють основні солі Ti, Cr, Fe, Zr, Ce. Так відома полімерна природа солей хрому, звідкіля можливо припустити, що розчини таких солей будуть в'язкими. Якщо розчинник в'язкий (розчини фосфорної кислоти), то в результаті кінетичної специфіки час життя асоціатів повинен суттєво збільшитися. Поліфосфорні кислоти містять лінійні макромолекули-ланцюги фосфатних тетраедрів в сочетанні з низькомолекулярними циклічними три-, тетра- та гексаметофосфатами. Всі ці утворення з'єднані водними зв'язками в єдину систему – в'язку рідину, яку можливо роздивлятися як своєрідну зв'язку [5].

Сірчана кислота, яка реагує з осадом, віднімає кристалізаційну воду гідроксидів металів, утворюючи концентрований розчин

гідроксосульфатів, в якому існують гідратовані іони металів. Тому одночасно можливе протікання процесу полімеризації по гідратованому катіону, внаслідок якого утворюються важкорозчинні з'єднання, що значно знижає вимиваемість іонів важких металів.

На рис. 1 показано, як впливає кількість приливої сірчаної кислоти на час затвердіння тонкого шару розчину продуктів взаємодії. При співвідношенні кислоти, що приливається до маси осаду менше ніж 1:5 були помітні частки не твердої фази, що не прореагували. При більшому співвідношенні не відбувалося затвердіння шару розчину, в'язкість розчину різко падала. Співвідношення 1:5 на графіку 1 відповідає 1,7 мл до 16 г осаду.

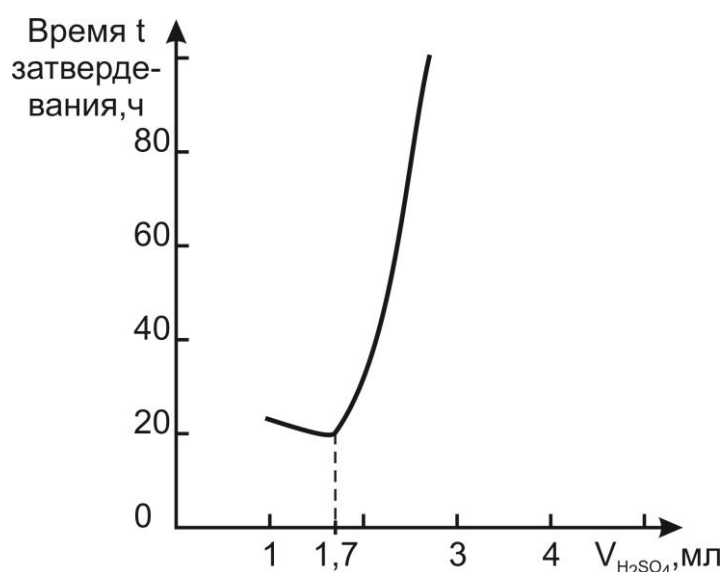


Рисунок 1 – Залежність часу твердіння тонкого шару розчину від об'єму приливої сірчаної кислоти

Для збільшення водостійкості продукт реакції осаду з сірчаною кислотою – гідроксосульфати – кип'ятять при  $t = 100^{\circ}\text{C}$ .

Було розглянуто як впливає додавання ортофосфорної кислоти на склад з максимальною в'язкістю розчину. Для цього вимірювали рН системи при додаванні фосфорної кислоти. При додаванні від 1,0 до 2,0 мл концентрованої фосфорної кислоти до досліджуваного складу в області рН від 1,8 до 1,4 спостерігали зону підвищеної в'язкості ( рис. 2). Це пояснюється тим, що оксиди, які не прореагували з сірчаною кислотою, вступають в реакцію з фосфорною кислотою, утворюючи важкорозчинні фосфати. Надлишок фосфорної кислоти зменшує в'язкість розчину.

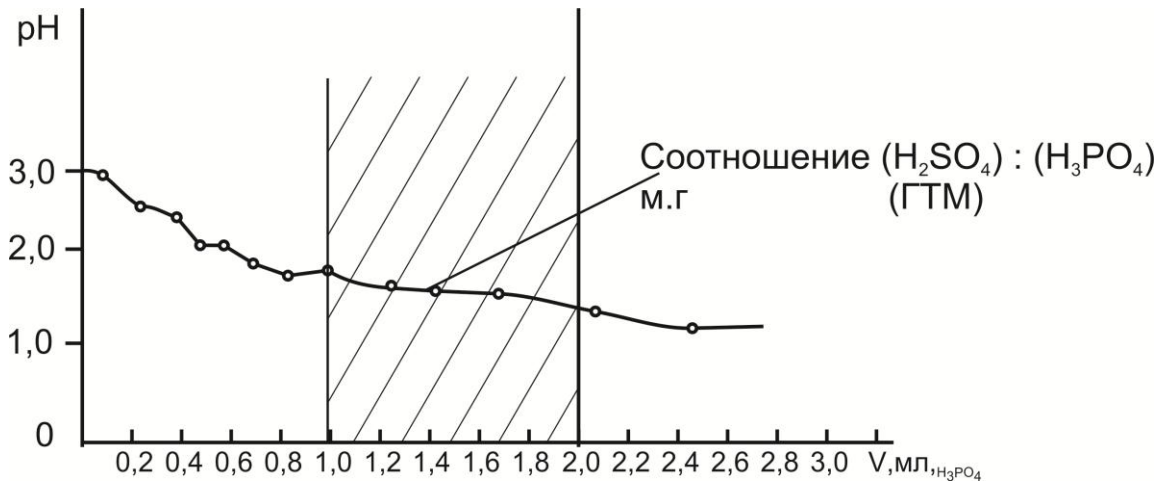


Рисунок 2 – Зміна рН системи від об'єму ортофосфорної кислоти

Схему отримання неорганічного клею з осаду гальванічного виробництва на основі хрому (III) можна зобразити наступним чином (рис.3):

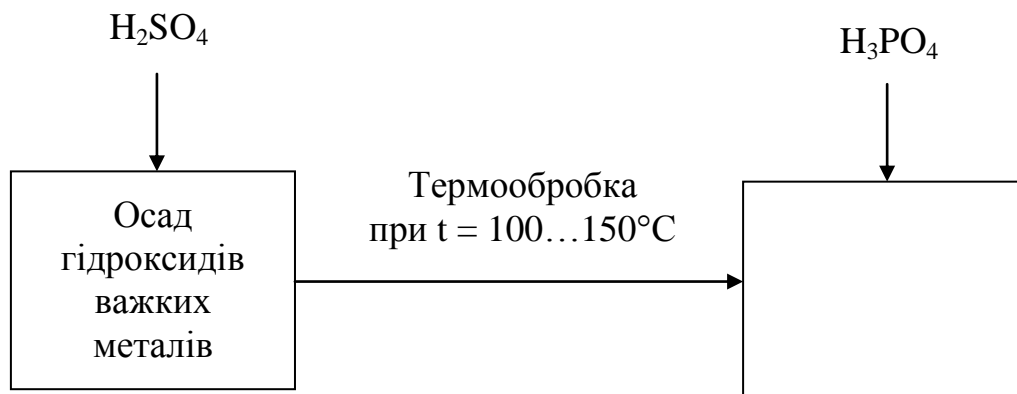


Рисунок 3 – Схема отримання неорганічного клею з осаду

Кристалізаційна вода випарується з водою існуючою у розчині на протязі 60...90 хвилин, отримуємо темно-зелену рідину великої в'язкості, щільністю 1,67 г/см<sup>3</sup>.

Отриману в'язку масу розводимо фосфорною кислотою, яка в наступному при термообробці дає поліфосфати важких металів, що посилює в'язкість розчинів та міцнісні властивості матеріалу.

#### Висновки

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

## Література

1. Систер В.Г. Переработка и обезвреживание осадков и шламов / В.Г. Систер, В.Н. Клушин, А.И. Родионов – М.: Дрофа, 2008. – 248 с.
2. Добровольский И.П. 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.
3. Oreščanin Višnja The bulk composition and leaching properties of electroplating sludge prior following the solidification stabilization by calcium oxide / Višnja Oreščanin, Nenad Miculic, Ivanka Lovrencic Mikelic, Mario Pocedi and others // Article (PDF Available) in Journal of Environmental Science and Health. – Part A 44(12). – October 2009. – P. 1-6.
4. Материаловедение: Учебник для вузов / [Б.Н. Арзамасов, В.И. Макарова, Г.Г. Мухин и др.]. – М.: Изд-во МГТУ им. Баумана, 2003. – 648 с.
5. Сычев М.М. Неорганические клеи / Сычев М.М. – Л.: Химия, 1974. – 152 с.

## **ОБРАБОТКА ОСАДКОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ МЕТОДОМ КИСЛОТНОГО ТВЕРДЕНИЯ**

Л.Н. Бунина

### **Аннотация**

*Приведена схема получения неорганического клея из отходов сточных вод гальванических предприятий методом обработки серной и фосфорной кислотами.*

## **TREATMENT OF GALVANIC ENTERPRISES SLUDGE BY ACID HARDENING METHOD**

L. Bunina.

### **Summary**

**The scheme of inorganic glue making of sludge galvanic enterprises by sulphuric and phosphoric acid treatment method is reduced.**