

УДК 628.316

## **ВЛАСТИВОСТІ ВОГНЕТРИВІВ НА ОСНОВІ ШЛАМІВ ГАЛЬВАНІЧНИХ ПІДПРИЄМСТВ ТА ЕЛЕКТРОКОРУНДУ**

Чернишова Л. М., к.т.н.,

*Таврійський державний агротехнологічний університет*

Бойко С. Б., викладач математичних дисциплін вищої категорії

*Відокремлений структурний підрозділ «МК ТДАТУ»*

Тел. (0619) 42–13–54

**Анотація** – розроблений процес утилізації осаду стічних вод з подальшим застосуванням продукту реакції. Відхід гальванічного виробництва після зневоднення на фільтр – пресі до вологості 75...80% прямував в камеру з нагрівачем, в яку додавали концентровані сірчану і фосфорну кислоти. Утворювалась темно-зелена рідина великої в'язкості, щільністю 1,67 г/см<sup>3</sup>. Електрокорунд ретельно перемішували з різною кількістю клею і закладали в форми. Після сушіння при визначеній температурі виготовлені зразки випробовували на міцність. Наведені властивості вогнетривів на основі неорганічного клею виготовленого зі шламів гальванічних підприємств на водостійкість, кислотостійкість, обробку матеріалу розчином цементу та міцність.

**Ключові слова** – шлами гальванічних підприємств, вогнетриви, електрокорунд, осад гідроксидів важких металів.

*Постановка проблеми.* Проблемою світового масштабу є охорона навколишнього середовища від забруднення токсичними промисловими відходами. До таких відносяться ті з них, які при прямому контакті з організмом людини здатні здійснювати пряму або віддалену токсичну дію або ж вплинути на умови проживання людей і навколишнє середовище. Це пояснюється тим, що промислові відходи, будучи вторинним продуктом виробництва, збагачені токсичними компонентами як органічного, так і неорганічного характеру. Одним з небезпечних і токсичних відходів відносяться відходи гальванічних підприємств. Так широко відомо, що шестивалентний хром, який міститься в стічних водах гальванічних підприємств, є канцерогеном, так як транспортується в клітини

людського організму за допомогою сульфатного транспортного механізму завдяки своїй близькості до сульфатів і хроматів по структурі і заряду.

У світовій практиці накопичений значний досвід з питань запобігання їх несприятливого впливу на навколишнє середовище. До таких заходів належать їх захоронення на полігонах, а також використання в якості вторинної сировини в народному господарстві, зокрема, у будівельній індустрії.

Поховання певних видів відходів на полігонах є не вигідним в економічному відношенні через заняття орних і інших угідь, а також споруди дорогих спеціальних полігонів. Захоронення відходів небезпечно і з точки зору охорони навколишнього середовища, оскільки відходи, будучи продуктами з токсичними властивостями і нестабільного хімічного характеру, можуть мігрувати у вигляді летких компонентів у повітряне середовище або ж у формі розчинних сполук переходити в ґрунтові води, а потім асимілюватися в рослинах і потрапляти в корм тварин у їжу людям.

Єдиним, перспективним, таким, що отримав розвиток в інших країнах способом утилізації гальванічних відходів, являється їх застосування в якості добавок в різних будівельних матеріалах.

Проте при цьому слід зазначити, що утилізація гальванічних відходів у будівельні матеріали вимагає санітарно-гігієнічної оцінки як самих гальванічних відходів, так і матеріалів з їх добавками. Це пояснюється тим, що гальванічні відходи включають у своєму складі катіони біологічно активних металів, склад яких, залежно від виробництва, дуже неоднорідний.

*Аналіз останніх досліджень.* Існує кілька методів знешкодження та захоронення осадів гальванічних цехів. Одним з них є метод зневоднення осаду до вологості 75–85 % з наступним похованням [1]. Автори роботи [2] пропонують метод знешкодження осаду, що утворюється при очищенні стічних вод гальванічних виробництв, додаючи фосфорну кислоту, з подальшим використанням в якості пігменту. В результаті нерозчинні ортофосфати важких металів перетворюються в сполуки яскравого забарвлення. Автори статті [3] вивчили кількісний і фазовий склад відходів гальванічних виробництв різних підприємств України. В роботі показано, що багато шламів після попереднього випалу і подшихтовки придатні для виготовлення забарвлених глазурей. Були отримані глазурні покриття від оливково-сірого до темно-зеленого забарвлення при використанні доломітового концентрату. Глазурі на основі фритт 33 і 26, в залежності від складу і кількості шламу були пофарбовані у всі відтінки коричневого кольору: від бежевого до чорного. Дослідно-промислові партії відповідали вимогам діючих стандартів. Автори статті [4]

досліджували вплив різних кислот на вилуговування металів, зокрема хрому і нікелю з відходів гальванічних виробництв. Залізо, хром і нікель вилуговували в розчині сірчаної кислоти при кімнатній температурі 50–60 °C з 10 % сірчаною кислотою. Час екстракції становив 0,5 ч. Відновлення заліза, хрому і нікелю було досягнуто до 99,7 % і 99,46 %, і 98,0 % відповідно. Автори статті у своєму дослідженні порівняли три методи знешкодження гальванічних шламів на основі цинку і заліза:

- знешкодження оксидом кальцію;
- перетворення в інертний матеріал шляхом адсорбції органічних і неорганічних забруднювачів на активоване вугілля;
- перетворення компонентів мобільних відходів у нерозчинні фосфати.

Усі три методи виявилися досить ефективними при конверсії небезпечних відходів в інертний матеріал. Так концентрація цинку в фільтраті в шламі скоротилася на 99,7 % порівняно з необробленим мулом. При обробці шламу активованим вугіллям утримання цинку становить 99,9 %. При обробці фосфорною кислотою – 98,7 %. Автори знешкоджували гальванічний шлам з ванни цинкування виробів оксидом кальцію (CaO). Дотримуючись процедури затвердіння, концентрації Cr (VI), Fe, Cu і Zn були знижені до 92, 44, 66, 57 разів, відповідно, порівняно з необробленими зразками. Додавання 50 % CaO в шлам призводило тим самим перетворення небезпечних відходів в інертний матеріал, придатний для поховання або повторного використання в будівельних процесах [5]. Автори статті [6] спочатку видаляли катіонів заліза і тривалентного хрому вилуговуванням (з допомогою фосфатного процесу). Потім додатково обробляли розчин наступними методами для відновлення двовалентних металів:

- видалення кадмію шляхом цементації;
- вилучення цинку шляхом екстракції розчинником;
- відновлення нікелю і кобальту шляхом осадження у вигляді гідроксидів металів.

Однак схема процесу достатньо складна, тому автори статті рекомендують проводити її в централізованих очисних спорудах. Аналіз публікацій періодичних наукових видань показує різні шляхи утилізації гальванічних шламів. Ми пропонуємо свій метод знешкодження з отриманням матеріалу на основі відходів гальванічного виробництва.

*Формулювання цілей статті (постановка завдання).* Робота спрямована на вивчення властивостей матеріалів на основі неорганічного клею, виготовленого з осаду гідроксидів важких металів (ГВМ) та електрокорунду – відходу абразивного виробництва.

*Основна частина.* В якості досліджуваного матеріалу вивчалися відходи гальванічного виробництва. Основу осаду зеленого кольору складали гідроксиди важких металів хрому (до 80%), зв'язані з кристалізаційною водою.

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/см<sup>3</sup>.

Визначаємо вологість і рН середовище електрокорунду – відходу абразивного виробництва для виготовлення вогнетривів на основі неорганічного клею. У фарфорову чашку, заздалегідь зважену і прожарену поміщаємо певне навішування і знову зважуємо. Потім висушуємо при 100° з впродовж 1 години, охолоджуємо до кімнатної температури і знову зважуємо. Вологість осаду визначаємо за формулою (1) :

$$x=(b - d) \cdot 100 / q, \quad (1)$$

де  $x$  – вологість осаду, %;

$b$  – маса чашки з осадом, г;

$d$  – маса чашки з сухим осадом, г;

$q$  – наважка з осадом, г.

Електрокорунд доводили до вологості 80% і вимірювали рН універсальним ЭВ-74, рН = 8,9; середовище слаболужне.

Визначали водостійкість матеріалів з електрокорундом на основі неорганічного клею (таблиця 1).

Більш водостійким є склад з меншим вмістом неорганічного клею на основі гідроксидів важких металів порівняно з електрокорундом.

Далі визначали витримку при навантаженні та напруженість зразків виготовлених на основі 40 грамів неорганічного клею та 100 грамів сухого електрокорунду (таблиця 2).

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

На рис. 1 наведено вогнетрив вогнетривкістю 1750°C на основі неорганічного клею з відходів гальванічного підприємства та електрокорунду.

Таблиця 1 – Водостійкість матеріалів з електрокорундом на основі неорганічного клею

Склад сполучного	Спостереження при зануренні у воду	pH
1	2	3
Клей на основі гідроксидів важких металів (основний компонент $Cr^{3+}$ до 80%) з додаванням сірчаної кислоти	85 г електрокорунду на 50 г клею обробка при $180^{\circ}C$ на протязі 2 годин $Cr^{3+}$ вимивається з поверхні через 10 хвилин	3,0
Клей на основі гідроксидів важких металів (основний компонент $Cr^{3+}$ до 80%) з додаванням соляної кислоти	100 г електрокорунду на 60 г клею обробки при $180^{\circ}C$ на протязі 2 годин. $Cr^{3+}$ добре вимивається з поверхні зразка. Зразок не руйнується.	1,85
Клей на основі гідроксидів важких металів поміщаємо в суміш соляної і фосфорної кислот	90 г електрокорунду и 50 г клею $Cr^{3+}$ вимивається через декілька хвилин. Зразок після висушування не руйнується	3,85

Таблиця 2 – Стійкість зразків в різних середовищах

Середовище	pH	Витримка при навантаженні, кг	Напруженість, МПа
Температурна обробка	–	–	13,3
Дистильована вода	2,48	1300	10,0
Кисле середовище (2,1–2,9)	0,1	1250	10,4
Розчин цементу	0	1350	9,6
Подвійна обробка розчином цементу	0	1500	11,5



Рис. 1. Вогнетрив на основі неорганічного клею з відходів гальванічного виробництва та 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. Любарский В. М. Осадки природных вод и метод их обработки / В. М. Любарский. – М.: Стройиздат, 1980. – 129 с.
2. Перспективы получения связующих и пигментов из техногенного сырья для фосфатных фасадных красок / И. П. Добровольский [и др.] // Вестник ЮУрГУ. – 2012. – № 17. – С. 48–50.
3. Утилизация гальванических шламов / А. Н. Синюшкин [и др.] // Восточно–европейский журнал передовых технологий. – 2012. – № 2/14 (56). – С. 58–61.
4. Garole, D. J., Garole, V. J., & Dalal, D. S. (2012). Recovery of metal value from electroplating sludge. *Research Journal of Chemical Sciences*, 2 (3), 61–63.
5. Orescanin, V., Miculic, N., Mikelic, I. L., Posedi, M., Kampic, S., & Medunic, G. (2009). The bulk composition and leaching properties of electroplating sludge prior following the solidification stabilization by calcium oxide. *Journal of Environmental Science and Health*, 44 (12), 1282–1288. doi: 10.1080/10934520903140082.
6. Twidwell, L. G., & Dahnke, D. R. (2001). Treatment of metal finishing sludge for detoxification and metal value. *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection Metallurgical Engineering*, 1 (2), 76–88.

## СВОЙСТВА ОГНЕУПОРОВ НА ОСНОВЕ ШЛАМОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ И ЭЛЕКТРОКОРУНДОВ

Чернышѐва Л. Н., Бойко С. Б.

*Аннотация* – разработан процесс утилизации осадка сточных вод с дальнейшим применением продукта реакции. Отходы гальванического производства после обезвоживания на фильтр – прессе до влажности 75...80% направлялись в камеру с нагревателем, в которую добавляли концентрированные серную и фосфорную кислоты. Образовывалась темно-зеленая жидкость большой вязкости, плотностью 1,67 г/см<sup>3</sup>. Электрокорунд тщательно перемешивали с разным количеством клея и закладывали в формы. После сушки при определенной температуре изготовленные образцы испытывали на прочность. Приведены свойства огнеупоров на основе неорганического клея изготовленного из шламов гальванических предприятий на водостойкость, кислотостойкость, обработку материала раствором цемента и прочность.

## THE QUALITIES OF FIRE-BRICKS BY SEWAGE SLUDGE OF GALVANIC ENTERPRISE AND SYNTHETIC CORUNDUM

L. Chernyshova, S. Boyko

### *Summary*

The process of wastewater sludge disposal with subsequent application of the reaction product was developed. The waste of galvanic production after dehydration on the filter press to humidity of 75...80% was transferred into the chamber with a heater. Concentrated sulfuric and phosphoric acids were added as well. Dark green liquid of high viscosity was forming. Its density made up 1,67 g/cm<sup>3</sup>. Electrocorundum was thoroughly mixed with different amount of adhesive and was laid into the forms. After drying at a particular temperature, the samples were tested. The qualities of fire-bricks on the basis of inorganic glue making from electroplating plants sewage on the waterproof, acid resistance, treatment material by cement mortar and strength are given.