

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКОГО КЛЕЯ ИЗ ОСАДКОВ ГИДРОКСИДОВ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Л. Н. Бунина^а, к.т.н., доцент; С. И. Мовчан^а, к.т.н., доцент

^аФедеральное государственное образовательное учреждение высшего образования «Мелитопольский государственный университет»

Аннотация. По результатам проведенных исследований в статье рассмотрены этапы (стадии) проведения промышленных испытаний получения неорганического клея из осадков гидроксидов тяжёлых металлов, серной и фосфорной кислот. Предложен способ получения неорганического клея, позволяющий производить эколого-безопасную обработку жидких отходов гальванического производства. Рассматривается технология получения неорганического клея из осадков гидроксидов тяжёлых металлов, состоящая из нескольких взаимосвязанных этапов обработки обезвоженных отходов гидроксидов тяжёлых металлов с добавлением серной и фосфорной кислот. Использованы стандартные методы исследований, в качестве материалов исследований использованы жидкие обезвоженные отходы, образующиеся в процессе обработки сточных вод гальванических производств. Полученные результаты исследований позволяют решать несколько взаимосвязанных задач обработки жидких отходов: исключение затрат на содержание полигонов для захоронения, повышение степени использования воды и водных ресурсов и обеспечение хорошей экологической обстановки. Основными выводами работы является расширение круга использования неорганического клея, получаемого из осадков и обезвоженных шламов гальванического производства. Используемые добавки в технологии приготовления клеевых композиций позволяют использовать отходы гальванического производства с любым составом загрязнений.

Ключевые слова: шламы, жидкие отходы, ионы тяжелых металлов, гальваническое производство, триполифосфат натрия, серная кислота, фосфорная кислота.

ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ

Получаемые формы и виды осадков, собирающиеся в различных производствах, представляют собой значительные угрозы. Эти угрозы и негативные проявления могут сказываться как непосредственно при образовании осадков и отходов производства, так и в последующем при переработке, хранении и т. п. Поэтому выбор условий проведения самого производства, использование воды и водных ресурсов в технологических операциях уже на начальном этапе является важной технологической и технической задачей для обеспечения эколого-технологических аспектов утилизации обезвоженных отходов промышленного производства.

Сущность обработки осадков заключается в удовлетворении следующих требований:

- а) осадок не должен содержать источников вредных воздействий на окружающую среду;
- б) в осадке не должны содержаться источники заболеваний людей и животных;
- в) агрегатное состояние твёрдых частиц осадка должно соответствовать способу и средствам его утилизации или ликвидации (в жидком, сгущённом либо в высушенном состоянии) [1].

На долю промышленного производства в совокупности приходится почти четверть водопотребления. В целом, в структуре мирового водопотребления, различные отрасли промышленности занимают второе место в мире по объёму использования водных ресурсов [2, С. 6].

Поэтому, утилизация шламов и жидких отходов является актуальной и технологически важной научной проблемой практического применения, состоящей в обеспечении экологической безопасности обработки шламов и жидких отходов промышленного производства.

АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ

Утилизации осадков гальванического шлама посвящены многие работы современных исследований зарубежных и российских ученых, т.к. осадок от галь-



Бунина
Людмила Николаевна



Мовчан
Сергей Иванович

ванических покрытий может представлять серьезную угрозу для здоровья человека и окружающей среды без безопасной обработки. В работе обобщены исследования в области строительных материалов на основе осадка и шлака гальванических производств, которые включают в себя ил, шлам и остатки промышленных отходов. Эти три материала в основном состоят из SiO₂, который может быть использован для производства строительных материалов после обработки, а также может быть использован в качестве добавок, включая добавки для дорожного полотна. Ил и шлам широко используются в строительных материалах, материалах дорожного полотна и т.д. Остатки промышленных отходов могут быть использованы при производстве и переработке зеленого бетона и стеклокерамики [3]. В работе исследовалась целесообразность использования гальванического шлама в качестве материала для обратной засыпки земляного полотна путем оценки механических свойств и экологического риска затвердевшего шлама из цементно-угольной золы-уноса. В этом исследовании портландцемент и угольная зола-унос использовались для затвердевания/стабилизации осадка [4]. В работе предлагается заменять цемент при производстве бетонных тротуарных блоков дробеструйной пылью (отходов гальванического производства) с высоким содержанием кремнезема. Химические испытания показали, что в течение срока службы бетонных блоков не существует проблемы вымывания веществ в окружающую среду, поскольку процесс затвердевания/стабилизации привел к иммобилизации отходов в цементной массе [5]. Авторы предлагают использовать добавку гальванических шламов в количестве не более 1 % по массе в виде добавок в бетон и растворы. Это приводит к снижению расхода цемента при равной прочности на 10...15 % за счет пластифицирующего эффекта в тяжелых бетонах, что приводит к экономии цемента на 10 %. Однако, токсикологическая экспертиза произведенных образцов показала, что применять гальванические шламы необходимо с повышенной осторожностью, так дозировка добавок шлама требует высокой точности [6]. Авторы после отделения воды из гальванического шлама при помощи фильтр-пресса использовали его при производстве декоративного стекла. Варку стекла производили в тигельной печи с вращающимся барабаном ёмкостью 0,5 тонны из шихты, состоящей из песка, глинозема, борной кислоты, доломита, соды, плавикового шпата и хромсодержащих отходов при температуре 1340 °C [7]. Таким образом, применение обезвоженного гальванического шлама при производстве керамики, стекла и строительных материалов позволяет снизить нагрузку на окружающую среду и более рационально использовать природные ресурсы.

ЦЕЛИ

При разработке общей методики исследований использовали как общеизвестную, так и традиционную технологии приготовления лабораторных исследований и промышленной апробации полученных результатов в несколько этапов:

- аналитический обзор литературных источников, изучение состояния вопроса;
- цель и задачи исследования;
- поисковый эксперимент;
- программа исследований;
- теоретические исследования;
- обработка полученных экспериментальных данных методом математической статистики;
- выводы и предложения, практические рекомендации.

Все исследования, разбитые на несколько этапов, предусматривали выполнение следующих видов работ.

На первом этапе работы, на основании аналитического обзора литературных источников и изучения вопроса состояния, определяется уровень технологии и технических средств утилизации жидких отходов.

На втором этапе в соответствии с поставленными в работе целью и задачами исследования проведен поисковый эксперимент. На основании результатов поисковых исследований уточняются цель и задачи исследований, разрабатывается рабочая гипотеза, т. е. ставится задач в окончательной формулировке.

На третьем этапе в соответствии с рабочей гипотезой и результатами поисковых экспериментов разрабатывается программа исследований, а также выбирают и разрабатывают частные методики теоретических и экспериментальных исследований, разрабатываются методики обработки результатов экспериментальных исследований и методики сравнительного анализа (верификация) результатов теоретических и экспериментальных исследований.

Четвёртый этап заключается в проведении теоретических исследований, предполагающих получение математической модели, описывающей поведение жидких отходов промышленного производства. С этой целью используются общеизвестные законы сохранения массы и количества движения, полученные при этом результаты используются при выборе технологических решений утилизации жидких отходов.

Пятый этап предполагает проведение обработки полученных экспериментальных данных методом математической статистики.

Выводы и предложения, рассматривающие эколого-технологические аспекты утилизации жидких отходов промышленного производства, подводят итоги разработанной методики исследований.

Исходя из условий проведения экспериментальных исследований, определена цель, которая состоит в усовершенствовании технологии получения неорганического клея из осадков гидроксидов тяжёлых металлов.

Для поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Определение влияния твёрдых добавок на состояние концентрированного раствора в результате взаимодействия влажного осадка ионов тяжёлых металлов с серной кислотой.
2. Разработка схемы получения неорганического клея из осадков гидроксидов тяжёлых металлов, серной и фосфорной кислот: 1, 2, 3 – этапы (стадии) проведения промышленных испытаний.

ОСНОВНОЙ МАТЕРИАЛ

Выбранный способ обработки осадков не должен отрицательно влиять на их состав и снижать ценность как товарного продукта [1, С. 47].

Физико-химический состав исследуемых отходов гальванического производства имеет следующие значения: $\text{Cr}(\text{OH})_3$ – 53,6 %, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – 3,2 %, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 10,0 %, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ – 14,1 %, минеральные примеси – 10 % и органические примеси – 9,1 %.

Расход реактивов для приготовления клея, мас. %, находится в следующем диапазоне в таблице 1.

Среднее значение физико-химического состава исследуемых отходов гальванического производства представлено в таблице 2.

По результатам полученных средних результатов физико-химического состава исследуемых отходов гальванического производства строим график, определяющий эффективность состава исследуемых отходов гальванического производства (рис. 1).

Таблица 1.

Оптимальное соотношение количества реактивов для приготовления клея, мас. %,

№ п/п	Реактивы для приготовления клея	Количество (состав) мас. %	
		$(W = 75-85 \%) - 69 \%$	
1.	• осадок гальванического производства	70 %	80 %
		$(\rho = 1,86 \text{ г/см}^3) - 13 \%$	
2.	• серная кислота	1,75	1,90
		$(\rho = 1,71 \text{ г/см}^3) - 17,3 \%$	
3.	• фосфорная кислота	1,70	1,75

Таблица 2.

Физико-химический состав исследуемых отходов гальванического производства

Состав исследуемых отходов гальванического производства							
Компонент	гидроксид				минеральные примеси	органические примеси	наполнитель
	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$			
Вариант I							
Содержание	53,6 %	3,2 %	10,0 %	14,1 %	10 %	9,1 %	–
	53,1 %	2,7 %	9,5 %	13,6 %	10 %	9,1 %	2,0
Вариант II							
Содержание	53,6 %	3,2 %	10,0 %	14,1 %	9,5 %	9,05 %	0,55 %
	53,6 %	3,2 %	10,0 %	14,1 %	9,0 %	9,0 %	1,1 %
Вариант III							
Содержание	53,0 %	3,0 %	10,0 %	14,0 %	10 %	9,1 %	0,9 %
	52,6 %	2,7 %	9,0 %	13,1 %	10 %	9,1 %	3,5 %
Вариант IV							
Содержание	53,6%	3,2%	10,0%	14,1%	10%	9,1%	
	51,6%	2,2%	8,0%	12,1%	10%	9,1%	7,0%
Вариант V							
Содержание	53,6 %	3,2 %	10,0 %	14,1 %	10 %	9,1 %	
	43,6 %	2,2 %	6,0 %	10,1 %	10 %	9,1 %	19,0 %
Вариант VI							
Содержание	53,6 %	3,2 %	10,0 %	14,1 %	10 %	9,1 %	
	41,6 %	2,2 %	8,0 %	13,1 %	10 %	9,1 %	14,0 %
Вариант VII							
Содержание	53,6 %	3,2 %	10,0 %	14,1 %	10 %	9,1 %	
	43,6 %	2,2 %	5,0 %	9,1 %	10 %	9,1 %	21 %
Вариант VIII							
Содержание	53,6 %	3,2 %	10,0 %	14,1 %	10 %	9,1 %	
	48,6 %	2,2 %	7,0 %	12,1 %	10 %	9,1 %	11
Вариант IX							
Содержание	53,6 %	3,2 %	10,0 %	14,1 %	10 %	9,1 %	
	43,6 %	1,2 %	5,0 %	6,1 %	10 %	9,1 %	25
Вариант X							
Содержание	53,6 %	3,2 %	10,0 %	14,1 %	10 %	9,1 %	
	45,6 %	2,2 %	5,0 %	5,1 %	10 %	9,1 %	19,0 %

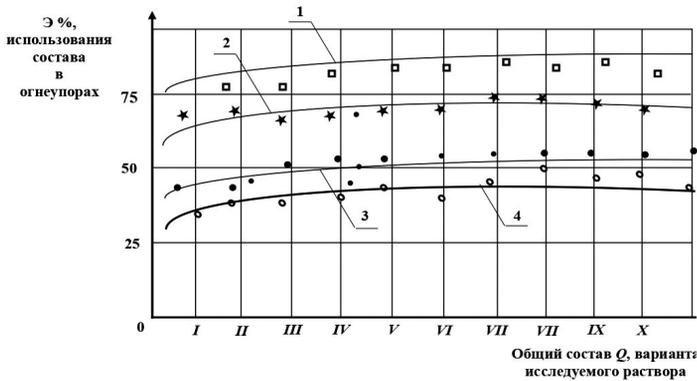


Рис. 1. Эффективность использования состава исследуемых отходов гальванического производства от варианта средней величины исследуемого раствора:

1 – 1,5-2,0 %; 2 – 2,0-2,5 %;
3 и 4 – не менее 5,0-7,0 % и не более 10,0 %

Представленные на рисунке 1 зависимости использования исследуемых отходов гальванического производства, в зависимости от варианта состава исследуемого раствора, представляют разбег между средней величиной и оптимальными параметрами состава компонентов, которые не превышают следующие показатели по представленным зависимостям: 1 – 1,5-2,0 %; 2 – 2,0-2,5 %; 3 и 4 – не менее 5,0-7,0 % и не более 10,0 %.

После обезвоживания на фильтр-прессе влажность осадка находилась в диапазоне от 75 до 85 %. Основу осадка составляли гидроксиды тяжёлых металлов хрома, железа, цинка, кальция, связанных кристаллической водой. В качестве добавок использовались также карбонаты, сульфаты этих же металлов, минеральные примеси и поверхностно-активные вещества. Зелёная окраска осадка обусловлена высоким содержанием гидроксида хрома III (в пределах 50-55 %) [8].

При соотношении кислоты к массе осадка менее 1:5 наблюдались непрореагировавшие частицы твердой фазы осадка. Оптимальное соотношение компонентов на рис. 1 соответствовало 1,7 мл H_2SO_4 ($\rho = 1,86 \text{ кг/м}^3$) до 16 г осадка влажностью $W = 75 \%$. При соотношении массы серной кислоты к массе осадка 1:2 выделялся наибольший размер газа. После этой точки объем выделившейся газовой фазы оставался величиной не переменной. Это свидетельствует про избыток кислоты и завершение реакции (рис. 2).

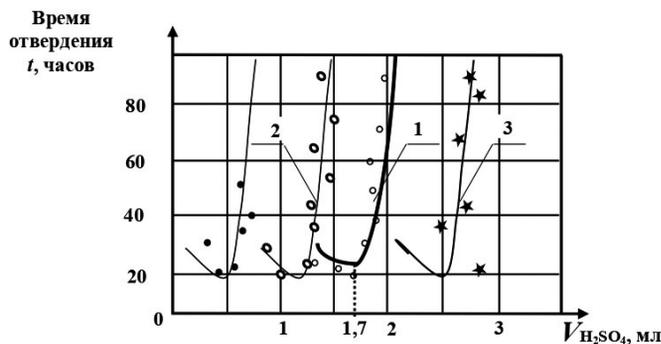


Рис. 2. Определение оптимального количества кислоты для влажного осадка:
1, 2, 3 – повторности

Выполненные повторности 1, 2 и 3 (рис. 2) позволили более чётко определить диапазон оптимального значения объема $V_{H_2SO_4}$, когда среднее значение равно 1,7, что позволяет определить оптимальные условия: когда твердость не наступила, а взаимодействие обезвоженных отходов гальванического производства не достигло своего максимального значения.

Оптимальное количество серной кислоты, необходимое для отверждения слоя влажного осадка толщиной 2 ... 3 мм, равно 1,7 ... 1,8 мл (рис. 3).

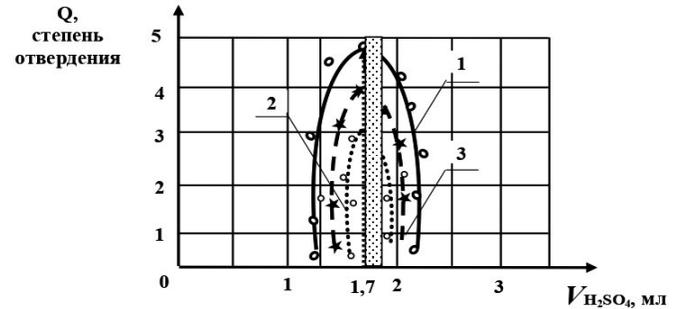


Рис. 3. Зависимость степени твердости от объема введения серной кислоты:
1, 2, 3 – повторности

Если объем H_2SO_4 меньше 1,7 или более 1,8 мл, отверждение обрабатываемого осадка не происходит.

При добавлении силиката натрия (Na_2SiO_3) изменение вязкости системы продуктов взаимодействия осадка тяжелых металлов (влажность 75 %) и серной кислоты не происходило.

При взаимодействии влажного осадка с серной кислотой образовывался раствор с повышенным содержанием Cr^{3+} и осадок сульфата кальция ($CaSO_4$) с другими компонентами и их соединениями. При добавлении 3 мл Na_2SiO_3 объем раствора над осадком значительно уменьшался. При дальнейшем увеличении силиката натрия отверждение жидкой фазы не происходило. Это свидетельствует о том, что дальнейшее добавление силиката натрия в систему не приведет к существенным изменениям.

При введении 0,5...0,7 г триполифосфата натрия (ТПФ) вязкость системы резко возрастала через 2 мин. (рис. 4). При добавлении большого количества ТПФ наблюдалась незначительная смена вязкости, которая возрастала резко через 20 часов.

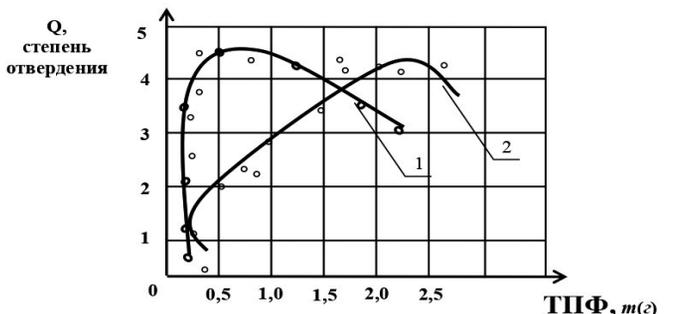


Рис. 4. Влияние введения триполифосфата натрия на образец составом 16 г осадка ионов тяжёлых металлов (ИТМ) + 3,4 мл H_2SO_4 :
1 – зависимость скорости отверждения образца от массы триполифосфата натрия (ТПФ);
2 – степень твердости образца в зависимости от содержания ТПФ

Это объясняется тем, что неорганические ПАВ триполифосфата натрия образуют легкоподвижные водные связи с молекулами воды. Молекулы воды в свою очередь освобождались в результате диспергирующего действия серной кислоты на кристаллогидраты оксидов тяжёлых металлов.

Соотношение влажного осадка ИТМ к твердому образцу составляло 20:1. В результате исследований нашли оптимальную точку, в которой произошло заметное изменение всех параметров (рис. 5, а, б, в).

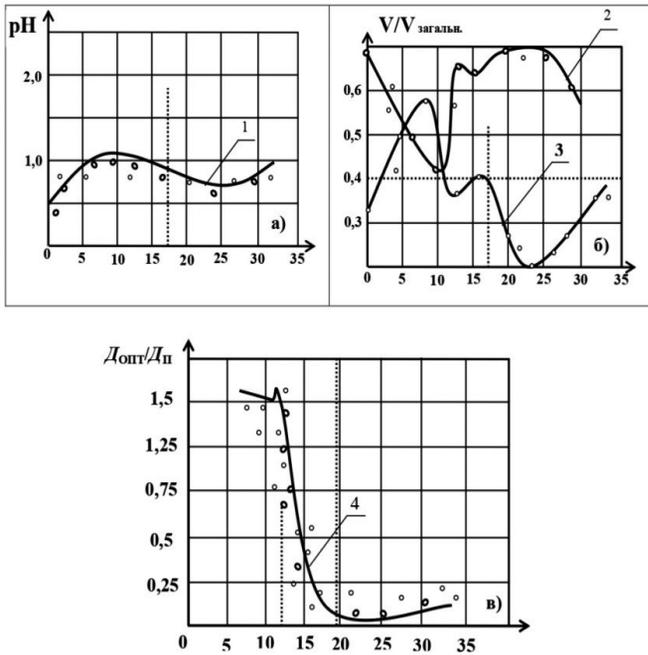


Рис. 5. Влияние добавок твердой фазы на концентрированный раствор, полученный в результате взаимодействия влажного осадка ИТМ с серной кислотой:

- а) pH выделившейся жидкости (1);
- б) соотношение объема раствора к общему объему $V/V_{общ.}$ (2) и соотношение объема осадка, выделившегося, к общему объему раствора (3);
- в) зависимость оптической плотности ($D_{опт}/D_{п}$) от массового соотношения влажного осадка к вводимому сухому продукту (4).

Точка, в которой происходит заметное изменение всех параметров, соответствует составу 32 грамм влажного осадка, 3,4 мл H_2SO_4 , от 1,5 до 2 частей твердого образца.

По результатам промышленных испытаний разработан способ получения неорганического клея на основе отходов гальванического производства сложного состава (рис. 6).

Предложенная схема (рисунок 6) показывает технологию получения неорганического клея из осадков гидроксидов тяжёлых металлов, используя серную и фосфорную кислоты.

Кроме того, решена проблема экологической безопасности, согласно которой предполагается уже обезвоженные жидкие отходы направлять по трём технологическим линиям:

- в промышленное производство, когда степень экологической безопасности составляет 90-95 %, что позволяет использовать готовую продукцию при выпуске строительных материалов;
- на химическую обработку реагентами, наполнителями жидкие обезвоженные отходы направляют в случае, когда экологическая безопасность не превышает 30...45 %;
- для складирования и захоронения используются жидкие отходы со степенью экологической безопасности, составляющей 2/3 от всего объёма перерабатываемых отходов.

ВЫВОДЫ

Выводы из данного исследования и перспективы последующего развития в данном направлении.

Таким образом, утилизация обезвоженных отходов гальванического производства является важной составляющей промышленного производства предприятий, где обрабатываются сточные воды гальванического производства.

1. Предлагаемая технология получения неорганического клея из осадков гидроксидов тяжёлых металлов, используя серную и фосфорную кислоты, позволяет использовать обезвоженные жидкие отходы по трём технологическим линиям: промышленное производство, химическая обработка и складирование или захоронение.

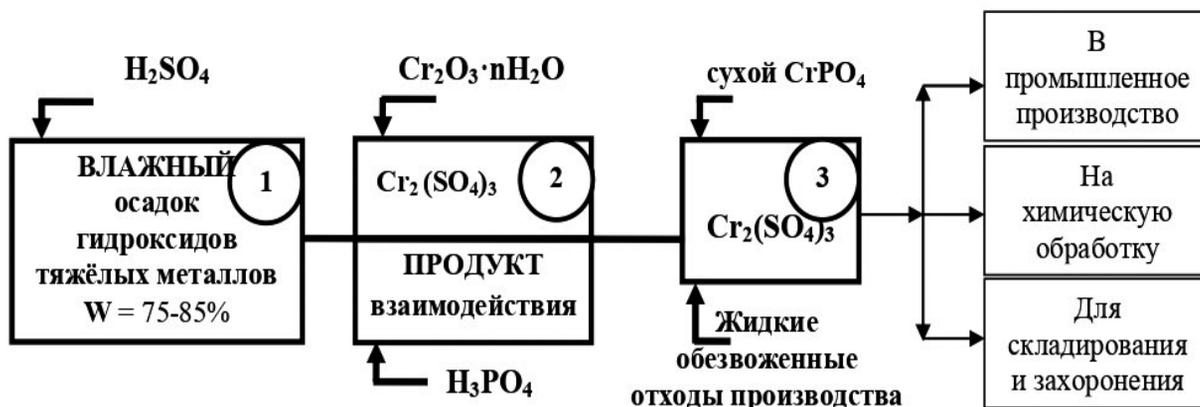


Рис. 6. Схема получения неорганического клея из осадков гидроксидов тяжёлых металлов, серной и фосфорной кислот: 1, 2, 3 – этапы (стадии) проведения промышленных испытаний

2. В результате проведенной работы определено оптимальное количество кислоты, необходимое для растворения осадка гальванического производства, отношение массы кислоты к массе осадка составляет следующее соотношение 1:5.

3. Добавки отвердителей силиката натрия, триполифосфата натрия, твердого образца (продукта взаимодействия сухого осадка ИТМ с фосфорной кислотой), измельченного сухого осадка ИТМ того же состава не изменяют вязкость раствора. Полученные составы не обладают клеящими свойствами.

4. Наиболее перспективным является использование неорганического клея, имеющего следующий состав: осадок гальванического производства – 69 мас. %, серная кислота ($\rho = 1,86 \text{ г/см}^3$) – 13,7 %, фосфорная кислота ($\rho = 1,71 \text{ г/см}^3$) – 17,3 %, что позволяет совместно с другими наполнителями давать прочные водостойкие материалы.

Список литературы

1. Дрозд, Г. Я. *Технико-экологические записки по проблеме утилизации осадков городских и промышленных сточных вод* / Г. Я. Дрозд, Н. И. Зотов, В. Н. Маслак; Министерство образования и науки Украины. Ин-т экономики промышленности НАН Украины. – Донецк : ИЭП НАН Украины, 2001. – 340 с. : ил., цв. ил.; 21 см.; ISBN 966-02-1912-1. – Текст непосредственный.
2. Урецкий, Е. А. *Разработка и внедрение ресурсосберегающих технологий утилизации отходов сточных вод производств защитных покрытий и печатных плат: монография* / Е. А. Урецкий, И. В. Николенко, В. В. Мороз. – Москва: РУСАЛЙНС, 2022. – 172 с.
3. Hao Ning. *Utilization of silt, sludge, and industrial waste residues in building materials* / Ning Hao, Yiheng Song, Ziyang Wang, Chaochao He // *Journal of Applied Biomaterials and Fundamental Materials*. – 20(6):228080002211147. – July (2022). – pages 1-15.
4. Zhang Yu. *Utilization of Electroplating Sludge as Subgrade Backfill Materials: Mechanical and Environmental Risk Evaluation* / Yu Zhang, Shi Peixin, Chen Lijuan, Tang Qiang // *Advances in Civil Engineering*. – Volume 2018, Article ID 4891418, 9 pages.
5. Sgorlon Juliana Guerra. *Production of concrete paving blocks using electroplating waste -Evaluation of concrete properties and solidification/stabilization of waste* / Juliana Guerra Sgorlon, Célia Regina Granhen Tavares, Janaína de Melo Franco // *Advances in Environmental Research*, 2014.. – Vol. 3. № 4. pp. 337-353.
6. Утилизация гальванических отходов и применение их при производстве строительных материалов / А. С. Платова, Э. В. Нафикова // *Экологическая безопасность в техносферном пространстве: сборник материалов III Международной научно-практической конференции преподавателей, молодых ученых и студентов (Екатеринбург, 9 июня 2020 г.)* / Рос. гос. проф.-пед. ун-т. – Екатеринбург: РГППУ, 2020. – С. 113-117.
7. Утилизация шламов гальванического производства / Н. К. Насирова, К. Г. Мухамедов, Ш. А. Муталов, Ж. К. Мухамедов // *Universum: технические науки: электрон. научн. журн.* 2021. 12(93). С. 24-27. URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/12852>
8. Технологическое оборудование в схемах очистки сточных вод, образующихся от ремонтных предприятий АПК / С. И. Мовчан, Л. Н. Бунина // *Технико-технологическое обеспечение инноваций в агропромышленном комплексе: материалы I Международной научно-практической конференции молодых ученых (Мелитополь, 27-28 февраля 2023 г.)* / МГУ: ред. кол. О. А. Еременко, С. А. Нестеренко, Н. И. Болтянская [и др.]. – Мелитополь: МГУ, 2023. – С. 365-367.