

ОБРАЗОВАНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ РЕСУРСОВ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

В.Ф. Торосян, В.К. Антюфеев, В.С. Сухорученко, С.В. Стаценко

torosjaneno@mail.ru

Большинство технологических процессов машиностроительных предприятий сопровождаются материальными и энергетическими отходами, которые могут составлять важную составную часть сырьевой и энергетической базы современного производства. Одним из видов вторичных ресурсов, который может быть использован в качестве резервного для производства строительных материалов, являются отходы гальванического производства.

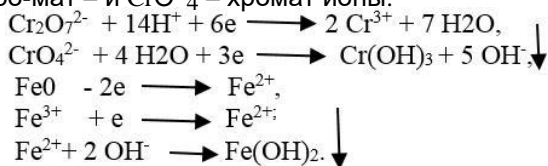
Согласно технологии гальванические шламы представляют собой продукты очистки и нейтрализации сточных вод гальванических цехов. При этом следует отметить, что для процесса очистки сточных вод особое значение имеет их состав и концентрация входящих в состав компонентов. А так как в большинстве случаев сточные воды являются суммарным сбросом промывных вод из ванн промывки после нескольких технологических стадий, объединенных либо по месту расположения (участок, цех), либо по типу содержащихся в них веществ (хромсодержащие, никельсодержащие и др.), то составы гальванических шламов, характеризуются большим разномом значений их компонентов. В свою очередь это актуализирует проблему дифференциации их переработки, а наличие большого количества цветных металлов свидетельствует о нецелесообразности их захоронения.

Сам процесс образования шламов является сложным и многостадийным химическим процессом. Так, например, в процессе хромирования электролиты загрязняются примесями металлов вследствие растворения материала деталей. Ионы меди, никеля, железа, цинка и других металлов выносятся промывными водами в сточные воды. Повышение содержания примесных металлов существенно снижает удельную электропроводимость [1], которая имеет большое значение для процесса электрохимической очистки и, как следствие, может вызвать выход из строя электрооборудования.

Присутствие ионов тяжелых металлов в хромосодержащих стоках требует производить процесс качественной очистки от шестивалентного хрома при его концентрации до 50 мг/л. Для снижения загрязнения сточных вод особо токсичными металлами, а также для улавливания ценных металлов на гальваническом участке после технологической ванны и перед ваннами промывки устанавливают ванны улавливания. Отработанная промывная вода из ванн улавливания представляет собой дважды разбавленный технологический раствор. Но сливать такую воду на очистные сооружения нельзя, т. к. это может вызвать нарушение работы очистных сооружений, что приведет к увеличению экологической опасности гальванического производства. Поэтому в производстве осуществляется электрохимическая очистка или метод электрокоагуляции основан на электролитическом

растворении стальных электродов с образованием ионов Fe^{+2} , восстанавливающих $Cr_2O_7^{2-}$

– бихромат – и CrO_4^{2-} – хромат ионы:



Таким образом, в результате происходящих процессов образуются гидроксиды Fe^{2+} и Fe^{3+} , Cr^{3+} , а также других тяжелых металлов, ионы которых могут присутствовать в сточных водах, при этом достигается минимальная концентрация $Cr_2O_7^{2-}$ и CrO_4^{2-} .

Для полного осаждения образовавшихся гидроксидов металлов показатель pH обработанных стоков должен быть 6,5–7,5, для этого к отработанным стокам добавляют едкую щелочь или известковое молоко.

После электрокоагуляции сточные воды поступают на станцию доочистки, где происходит их осветление с использованием синтетического флокулянта – ПАА. Далее они отстаиваются в отстойниках, где отделяются от шлама. Который затем сбрасывается в шламонакопители, из которых вывозятся в места захоронения.

На предприятии ЮрМАШ проблема захоронения гальванических шламов решается самым простым способом – их размещением в поверхностном шламохранилище. В год на предприятии образуется около 0,2 тыс. тонн.

Проблемой утилизации гальванических шламов и использование их в строительной отрасли занимались многие исследователи. Например, исследователи А.М. Шевцов, В.Ю. Ткаченко разработали композитный состав, содержащий цемента 12–33 %, мелкого заполнителя – доменного гран-шлака и 30–60 %, шлама-отхода гальванического производства 7–10 %, вода остальное. Шлам представлял собой отработанный раствор и промывные воды, нейтрализованные известью и имел следующий состав, мас. (%): Ca^{2+} до 50, Fe^{3+} , Fe^{2+} до 25, Al^{3+} до 15, SiO_2 до 20, Cr^{3+} , Cr^{2+} до 30, Mg^{2+} до 8, (Ni, Cu, Zn) до 8, (Pb, Cd, Hg) до 0,05, сульфаты до 50 %, фосфаты до 15 %, карбонаты до 50. Прочность на сжатие образцов из указанных составов, полученных авторами, составляла 38–52 МПа [2].

При этом важно отметить, что исследователи не учитывали pH среды, которая влияет на миграцию Fe^{3+} , Cr^{3+} и др. ионов в водный раствор.

Разработчики М.А. Медков, А.А. Юдаков, В.А. Достовалов, В.И. Коломеец приготовили композитную массу для бетонной смеси, которая включала цемент, заполнитель, (песок), и воду, с добавлением цианистого шлама гальванического производства предварительно прокаленного при 900 °С в количестве 0,05–0,15 мас. долей на 1 мас. долю цемента. Цианистый шлак гальванического производства относится к высокотоксичным отходам гальванического производства, поэтому его обеззараживали термическим разложением цианидов. Цианистый шлак содержит, мас. %: Cu 0,15; Zn 3,88; Ni 2,28; Cd 12,9; Fe 11,14; Mn 0,21; Cr 1,58; Al 0,7; CN⁻ (17–21) Авторами было установлено, что введение продуктов термического разложения цианистых шламов в цементно-песчаную смесь в количестве 0,05–0,15 мас. долей на 1 мас. долю цемента приводит к упрочнению бетонных изделий на 4–12 %. [3]

Эксперимент

В данной работе были выполнены исследования по разработке массовых составов минеральных композитов на основе гальванического шлама с высоким содержанием железа, цемента и различных наполнителей и изучены их свойства.

Гальванический шлак ООО «ЮрМаш», как отработанный раствор, представляет собой гетерогенную систему, состоящую из мелкодисперсной взвешенной фазы и раствора. Он характеризуется плотностью 1060–1100 кг/м³, pH 6,5–7,5. Согласно результатам анализа его рентгенофазного состава шлак имеет стабильный компонентов состав. (Таблица 1). (Средство измерения: энергодисперсионный рентгеновский флуоресцентный спектрометр EDX – 720)

Таблица 1. Химический состав шлама

| Химические элементы | Fe | Cr | Ca | Zn | Al | Ni | Mn | Si | P | S |
|------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Массовое содержание, % | 92,41 | 2,67 | 1,44 | 0,72 | – | 0,61 | 0,52 | 1,33 | 0,16 | 0,14 |
| | 87,60 | 2,56 | 5,05 | – | 0,54 | 0,63 | 0,64 | 2,68 | 0,19 | 0,12 |
| | 91,46 | 2,82 | 1,44 | 0,86 | – | 0,64 | 0,63 | 1,67 | 0,24 | 0,13 |

Шлак отбирался из шламонакопителя отделения его очистки и доставлялся в лабораторию. Приготовление смеси осуществлялось перемешиванием цемента, мелкого заполнителя разного состава, и шлама отхода гальванического производства с водой затворения, при этом количество воды корректировалось с учетом влажности шлама. Из полученной смеси готовили методом пластического формования образцы 40 × 40 × 40 см. Образцы высушивались при комнатной температуре и затвердевали.

Как показывают результаты анализа введение в состав минерального композита на основе гальванического шлама наполнителей, повышающих pH больше 8, процесс миграции ионов железа, никеля, хрома, цинка значительно возрастает.

Следовательно, гальванические шламы не могут быть использованы в составе строительных материалов, имеющих pH больше 8.

В исследовании были подготовлены также цементно-песчаные смеси с различным содержанием высокожелезистых гальванических шламов ООО ЮрМаш, которые могут использоваться в производстве бетонных изделий, цементно-песчано-глиняные, шлак-глина и другие композиционные составы, определены прочностные характеристики образцов и их экологическая безопасность.

Сравнивая результаты величин прочности на сжатие образцов можно сделать заключение, что наибольшее значение прочности и наименьшая миграция ионов Ni^{2+} Cr^{3+} Zn^{2+} Fe^{2+} в раствор, соответ-

ствуется массовому соотношению шлама, цемента и наполнителя 1: 2:2 (соответственно). Композиция такого состава может быть использована для производства отделочных строительных материалов.

Среди образцов, которые подвергались обжигу, наибольшая прочность соответствует соотношению шлам-глина 1:4. Миграция ионов Ni^{2+} Cr^{3+} Zn^{2+} Fe^{2+} из таких образцов в воду не превышала ПДК. Такая композиция может быть использована для производства керамического кирпича.

В нашем исследовании гальванический шлам был использован также как пигмент в составе вододисперсионной краски. При этом в нее вводился гальваношлам, ортофосфорная кислота до создания pH 7,5 и связывания до нерастворимых фосфатов ионы Ni^{2+} Cr^{3+} Zn^{2+} Fe^{2+} . Цвет краски изменялся от светло-бежевого до коричневого, в зависимости от количества введенного шлама.

Таким образом, химический и фазовый состав высокожелезистого гальваношлага позволяет использовать его в качестве компонента композиций цементного и глиняного составов для использования их в производстве строительных материалов с экологически безопасными характеристиками.

Список литературы

1. Баранова Е.В. Утилизация гальванических шламов в производстве экологически безопасных стеклокерамических.
2. Медков М.А., Юдаков А.А., Достовалов В.А., Коломеец В.И. Состав для приготовления бетона – патент РФ 2392243.
3. Шевцов А.М., Ткаченко В.Ю. Композиция для строительных работ – патент РФ 2074142 композиционных материалов : диссертация ... кандидата технических наук : 03.00.16. – Пенза, 2002. – 138 с.
4. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство / С.С. Виноградов ; под ред. проф. В.Н. Кудрявцева. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Тлобус, 2002. – 352 с.
5. Вайншток П.Н. Очистка производственных сточных вод электрхимическим методом / П.Н. Вайншток, В.Д. Назаров, М.В. Назаров // Экология и промышленность России. – 2013. – № 2. – С. 18–21.
6. Морозов Д.Ю. Исследование возможности био- сорбционной очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / Д.Ю. Морозов, М.В. Шулаев, В.М. Емельянов // Успехи в химии и химической технологии : Сб. науч. тр. Том XVIII, № 6(46). У78 М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. – С. 66–68.
7. Updating of sewage – purification facilities of electroplating enterprises with counterflow ion-exchange filters / V.F. Torosyan, E.S. Torosyan, P.D. Sorokin, A.A. Telitsyn // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2015. – Vol. 91, Article number 012077. – p. 1–8 [1086511-2015]
8. Morozov D.Y. Biosorption Handling of the Machine-Building Plants Effluent/ D.Y.Morozov, M.V.Shulaev, V.M.Emelianov. // Biotechnology and The Environment Including Biogeotechnology/ Edit. by G. E. Zaikov et al./ Nova Science Publ., Inc., New York, 2004. – pp. 79–88
9. Шулаев М.В. Использование биосорбционного метода для очистки хромсодержащих сточных вод/ М.В.Шулаев, В.В. Нагаев, В.М. Емельянов, А.М. Гумеров// Биотехнология. Биотехника. – София. Болгария. – 1993. – С. 56–64.