

## ГАЛЬВАНОШЛАМИ – ТОКСИЧНІ ВІДХОДИ ЧИ ВТОРИННА СИРОВИНА?

*О. С. Мельник, канд. техн. наук,*

*Глухівський національний педагогічний університет ім. О. Довженка,  
м. Глухів*

*Исследована проблема обращения с отходами гальванического производства. Определена опасность эксплуатации шламонакопителей. Изучен опыт вторичного использования шламов полученных в результате реагентной очистки стоков. Исследован состав шламов, электрокоагуляционной обработки гальванических сточных вод. Обозначена область использования электрогенерированных шламов.*

**Ключевые слова:** *гальваническое производство, шламы, сточные воды, электрокоагуляция.*

*Досліджено проблему поводження з відходами гальванічного виробництва. Визначено небезпеку експлуатації шламонакопичувачів. Вивчено досвід вторинного використання шламів, отриманих у результаті реагентного очищення стоків. Досліджено склад шламів електрокоагуляційної обробки гальванічних стічних вод. Визначено галузь застосування електрогенерованих шламів.*

**Ключові слова:** *гальванічне виробництво, шлами, стічні води, електрокоагуляція.*

### ВСТУП

Незважаючи на зниження темпів розвитку економіки, рівень антропогенного навантаження на біосферу залишається надмірно високим. Значний вклад у загальний обсяг забруднень вносять підприємства машинобудівного комплексу, особливо необхідно відмітити операції нанесення гальванічних покриттів. Окрім використання величезної кількості водних ресурсів, утворення високотоксичних стічних вод, у гальванічному виробництві існує проблема накопичення величезної кількості твердих виробничих відходів. Щороку на підприємствах України утворюється 10-12,5 тис. т гальваношламів [1].

Виходячи з технологічних процесів різних гальванічних виробництв (лінії цинкування, нікелювання, хромування, міднення та ін.), найбільш небезпечними інгредієнтами шламів гальвановиробництв є гідроксиди важких металів. У відходах різних гальваноліній концентрації важких металів змінюються в таких межах: цинк – 100-5740, мг/кг, нікель – 2-200, мг/кг, хром – 50-5020, мг/кг, свинець – 137-600, мг/кг, мідь – 500-5600, мг/кг, кобальт – 8-30, мг/кг, олово – до 72600, мг/кг, кадмій – близько 54, мг/кг, ртуть – близько 0,01, мг/кг, залізо – близько 1100, мг/кг [2]. У зв'язку з різноманітністю хімічних елементів, що містяться в гальванічних відходах, виникає гігієнічна проблема їх знешкодження та утилізації з метою попередження впливу на довкілля і здоров'я населення.

До середини 80-х років минулого століття виділений зі стічних вод осад гідроксидів і карбонатів важких металів скидався промисловими підприємствами на неорганізовані звалища. Під впливом атмосферних опадів іони важких металів, через легке розчинення гідроксидів у кислих середовищах, виносилися зі звалищ у ґрунт, поверхневі, підземні водні об'єкти. Таким чином, великі трудові, матеріальні й енергетичні витрати багаточисленних підприємств на очищення стічних вод гальванічних

цехів від іонів важких металів з екологічного погляду виявлялися фактично марними [3].

Необхідно зазначити, що і сьогодні проблема утилізації відходів гальванічних виробництв в країні поки стоїть не на належному науково-технічному рівні, хоча і зроблено ряд позитивних кроків у напрямку зниження антропогенного навантаження на літосферу. Вже більше двадцяти років гальваношлами дозволяється піддавати довготривалому складуванню лише на спеціальних полігонах з обладнаними контейнерами. Проте не можна не відмітити, що будь-які штучні сховища мають обмежений об'єм і термін експлуатації, по завершенні якого можлива деформація шламовмісних резервуарів унаслідок дії агресивного середовища, блукаючих струмів, конденсаційної вологи та інших чинників, що сприяють корозії. Таким чином, неминучим стає витік відходів і, як результат, - забруднення гідро- і літосфери.

### ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ ТА ПОСТАНОВКА ЗАВДАННЯ

Пильна увага багатьох учених сьогодні спрямована на вивчення методів знешкодження і утилізації гальваношламів [4]. У існуючих економічних умовах перспективним є використання шламів як вторинна сировина. Проте поширені на сьогодні технології реагентного очищення стоків не дозволяють отримувати шлами (рис.1) із задовільною структурною характеристикою. Наприклад, проведені експерименти зі впровадження шламів у асфальтобетонні суміші не дали позитивних результатів, унаслідок інтенсивного вилуговування важких металів у процесі експлуатації.

На наш погляд, виходом із цієї ситуації може бути використання методу електрокоагуляції для очищення гальваностоків. Окрім значного підвищення ступеня очищення стічних вод, використання зазначеного методу дозволяє знизити кількість шламу, що утворюється, і покращити його структурні характеристики порівняно з реагентними методами.



Рисунок 1 - Фото реагентного осаду (розмір частинок 0,1-50µм)

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Нами було проведено дослідження шламів, отриманих після електрокоагуляційної обробки хромовмісних стічних вод гальванічного виробництва. За своїм хімічним складом електрокоагуляційний шлам є сумішшю гідроксидів заліза  $Fe(OH)_2$ ,  $Fe(OH)_3$  з адсорбованими на них

гідроксидами хрому  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , окислами заліза  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і обводнених феритів-хромітів, загальною формулою  $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ .

Зразок отриманого в експериментальних умовах осаду складався з жовтувато-бурих кристалів заокругленої та подовженої форми, розміром переважно від 8 до 40 мкм (рис. 2).



Рисунок 2 - Фото електрогенерованого осаду (розмір частинок 8-40мкм)

Для визначення хімічного складу елементів осаду на растровому електронному мікроскопі було проведено атомно-емісійний спектральний аналіз, який показав, що осад переважно складається зі сполук заліза та хрому, вміст яких у багато разів перевищує вміст решти компонентів, що є у пробах (табл. 1).

Таблиця 1 - Хімічний склад зразків осаду

Номер зразка	Масова частка елементів, %							
	Fe	Cr	Na	Ca	Ni	Cu	Al	Zn
1	83,4	12,9	2,1	1,5	0,03	0,03	0,025	0,015
2	81,25	14,1	3,6	0,9	0,07	0,03	0,03	0,02
3	85,53	10,1	3,2	1,0	0,1	0,01	0,04	0,02
4	81,36	15,6	1,9	1,0	0,06	0,035	0,035	0,01
5	79,23	16,3	2,1	2,3	0,015	0,02	0,01	0,025

Як бачимо з табл. 1, більша частина осаду представлена гідроксидами анодорозчинного металу, оскільки питомі витрати металевого заліза для знешкодження  $\text{Cr}^{6+}$  в 6-8 разів перевищують вагу вилученого металу. Наявність домішкових металів у шламах пояснюється використанням як робочих розчинів реальних СВ процесів хромування і хроматного пасивування. У стоках, відібраних для дослідження, в незначних кількостях містилися частинки матеріалів, що покривалися, і додаткових компонентів сполук, що входять до складу електролітів.

У результаті проведених досліджень було встановлено, що при електрокоагуляції відбувається інтенсивний процес утворення великих агрегатів, зростає швидкість ущільнення осаду і, як наслідок, спостерігається поліпшення водовіддачі шламів.

Під час лабораторних досліджень визначили, що зразки електрокоагуляційного шламу мають стабілізовані структурні

характеристики (у порівнянні з реагентними шламами), меншу рухливість іонних форм хрому. Вбудовування іонів хрому в кристалічну структуру заліза обумовлене умовами формування феритів [5]. Ферити важких металів, на відміну від гідроксидів тих самих металів, при звичайній температурі не розчиняються не лише у воді, але і в розбавлених водних розчинах сильних мінеральних кислот і їдких лугів, що обумовлено особливою будовою їх кристалічної ґратки (типу шпінель) [6]. Експериментальні дослідження шламів дозволили зробити висновки - виходячи з хімічної інертності феритів, їх можна використовувати для отримання окатишів у металургії. Такі окатиші відповідають технологічним вимогам і підлягають переплавці у вагранковій печі спільно із завантаженими матеріалами. При цьому метали (хром, залізо та ін.), що містяться в шламі переходять у розплав чавуну, а неметалеві компоненти - силікати, алюмінати, вапно та інші - у вагранковий шлак. Окрім того, стабілізований осад-шлак можна рекомендувати для заповнення вироблених кар'єрів та як вторинну сировину.

Найбільший досвід промислового освоєння існує в галузі утилізації феритизованих шламів як сировини під час виробництва керамічної плитки керамзиту, черепиці, цегли. Такі шлами додають як окремий компонент до глиномаси в кількості 3-5%. Після формування та вогневої обробки виробів частка шламу, рівномірно розподілена за об'ємом, переходить у зв'язаний стан, що перешкоджає виділенню (вимиванню та вивітрюванню) ВМ. При цьому покращуються механічна міцність та морозостійкість керамічної продукції на 15-20%, водопоглинання знижується на 2%. При змішуванні глини, для виготовлення цегли, з 3-5% шламу спостерігається поліпшення технологічних властивостей композиції. Можливість реалізації цього напрямку підкріплюється позитивним досвідом, що є в Литві на Палемонаському керамічному заводі та в Україні, на Ірпінському комбінаті будівельних матеріалів «Прогрес» [4].

Іншим способом утилізації феритизованих шламів у будівництві є використання мінерального наповнювача, активованого гальваношлагом, для виготовлення асфальтобетонних сумішей. Вміст гальваношламів у асфальтобетоні, що використовується для покриття автомобільних доріг, має не перевищувати 1,6% [3].

Екологічно надійним та безпечним є спосіб використання феритизованих шламів під час виробництва скловиробів (килимово-мозаїчної плитки, склоблоків, світлотехнічного скла). Отримане скло має високу міцність на згинання, щільність, термостійкість та високу хімічну стійкість [4]. Висока надійність утилізації спостерігається при використанні феритизованих гальванічних шламів як пігментів кольорової глазурі для покриття облицювальних плиток. Покриття мають широку кольорову гаму – від бежевого до чорного. Глазурі, що містять 30-40% шламів, мають сильний блиск з ефектом металізації. Результати комплексних досліджень свідчать про міцне зв'язування ВМ: при виготовленні глазурі при температурі 950<sup>0</sup>С ВМ знаходяться у формі силікатів, а частина їх розчиняється у склоподібних сплавах, що забезпечує надійність зберігання [3].

Відомий досвід використання хромовмісного шламу при обробці шкіри хромового дубління для надання матеріалу міцнісних властивостей та вологостійкості [7].

## ВИСНОВКИ

Використання феритизованих шламів на сьогодні є перспективним та актуальним, адже дозволяє не лише знизити рівень техногенного навантаження шламонакопичувачів на біосферу, але і отримувати прибуток від використання вторинної сировини.

## SUMMARY

### ELECTROPLATING SLUDGE - TOXIC WASTE OR RECYCLED MATERIALS?

*Melnik O. S.,*

*Alexander Douzhenko Glukhiv National Pedagogical University, Glukhiv*

*The problem of handling of electroplating wastes are investigated. The risk of exploitation tailings pond are determined. The experience of re-use of sludge resulting from wastewater treatment reagent are studied. The composition of sludge electrocoagulation treatment of electroplating wastewater are investigated. Denotes the domain of elektrogenirovannyh sludge.*

**Key words:** *galvanic production, sludge, wastewater, electrocoagulation.*

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні: за даними Міністерства охорони навколишнього природного середовища України за 2007-2009 рр. / матеріали з сайту Міністерства охорони навколишнього природного середовища України. Режим доступу: [www.menr.gov.ua/cgi-bin/go?node](http://www.menr.gov.ua/cgi-bin/go?node) – Назва з екрана.
2. Кочетов Г. М. Комплексная очистка сточных вод промышленных предприятий с регенерацией тяжелых металлов / Г. М. Кочетов // Экотехнологии и ресурсосбережение. - 2000. - №4. - С. 41-43.
3. Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство / С. С. Виноградов; под редакцией В.Н. Кудрявцева. - М.: Глобус, 1998. - 302 с.
4. Мельник Е. С. Альтернативные методы решения проблемы утилизации гальваношламов / Е.С. Мельник // Актуальные проблемы химической науки, практики и образования: Международная научно-практическая конференция, 19-21 мая 2009 г.: сборник статей. - Курск, 2009. - Ч.2. - С.137-139.
5. Макаренко Н. Контроль за вмістом важких металів у ґрунті / Н. Макаренко // Вісник аграрної науки. - 2001. - № 4. - С. 55-57.
6. Семенов В. В. Снижение экологической опасности осадков сточных вод гальванических производств методом химической стабилизации (ферритизации) / В. В. Семенов, А. В. Пинаев // Естественнонаучные исследования в Симбирско-Ульяновском крае: тез. докл. VI Международной научно-практической конф. - Ульяновск: Корпорация технологий продвижения, 2004. - Вып.5. - С.169-175.
7. Яковлев С. В. Технология электрохимической очистки воды / С. В. Яковлев, И. Г. Краснобородько, В. М. Рогов. - Л.: Стройиздат, 1987. - 312 с.

*Надійшла до редакції 1 грудня 2011 р.*