

УДК 628.477

УТИЛІЗАЦІЯ ВІДХОДІВ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД, ЯКІ МІСТЯТЬ МІДЬ, В ГЛАЗУРЯХ КЕРАМІЧНИХ ВИРОБІВ

*Ю.В. Гріненко,
Г.М. Кочетов, д-р техн. наук, проф.
(Київський національний університет
будівництва і архітектури)*

Запропонована ресурсозберігаюча технологія використання осадів феритного очищення стічних вод, які містять сполуки міді, для виготовлення глазурей керамічних виробів.

Предложена ресурсосберегающая технология использования осадков феритного очищения медьсодержащих сточных вод для изготовления глазурованных покрытий керамических изделий.

Resource conservation technology for application of sludges, obtained by ferritization method of copper-containing wastewater treatment, to the glaze of ceramic production was preposed.

Нанесення мідних покриттів на поверхні металевих виробів широко застосовуються на сучасних гальванічних виробництвах [1]. В результаті традиційного реагентного очищення стічних вод на цих виробництвах накопичуються значні об'єми пастоподібних шламів. Вони містять нестійкі і здатні до вилуговування важкорозчинні сполуки міді та інших важких металів. Ці шлами, як правило, в подальшому не використовуються, забруднюючи території підприємств. Навіть у випадках захоронення на звалищах, шлами неминуче контактують із поверхневими та ґрунтовими водами, забруднюючи навколишнє середовище. Для надійної ізоляції цих відходів необхідні споруди, які не пропускають в ґрунт токсичні речовини. На сучасних українських звалищах такі споруди не отримали широкого застосування.

Тому, враховуючи зазначене вище, актуальним вважаємо створення ефективних технологій переробки шламів із повторним

використанням цінних сполук міді, природні запаси яких в Україні вкрай обмежені. На сьогодні, на вітчизняних підприємствах більш розповсюджені методи утилізації шламів, які дозволяють використовувати їх в будівельних матеріалах (бетонах, асфальтобетонах, кераміці, склі) [2]. Крім того, їх можна застосовувати і в якості сировини для отримання неорганічних пігментів [3]. Слід зауважити, що такі методи утилізації є найбільш прийнятними, оскільки дозволяють перевести шлами у стійкі до вилуговування оксидні форми.

Наші попередні роботи щодо очищення стічних вод гальванічних виробництв, які містять сполуки міді, були присвячені створенню ресурсозберігаючої технології обробки води з застосуванням методу феритизації [4]. За результатами досліджень, запропоновано екологічно безпечний процес виділення токсичних відходів з отриманням твердофазних речовин: фериту міді, а також інших феритів важких металів. Ці матеріали мають феромагнітні властивості і тому їх можна легко відокремити від рідкої фази магнітною сепарацією. Нами проведено якісний і кількісний хімічний аналіз осаду згідно методик, приведених в [5]. Хімічний склад осаду, який отримано в результаті запропонованої нами технології, в перерахунок на оксиди приведено у таблиці 1.

Таблиця 1 – Хімічний склад осаду феритного очищення води лінії міднення

Оксид	CuO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Інші домішки
Склад, мас %	45,6	49,2	1,8	3,39

Для створення комплексного процесу переробки відходів із впровадженням оборотного циклу водопостачання на основі нашої технології необхідно вирішити проблему раціональної утилізації коштовних сполук важких металів. З огляду на те, що якість отриманого осаду не дозволяє безпосередньо застосовувати його як феритний матеріал, необхідно обґрунтувати іншу можливість подальшого раціонального використання осаду.

Метою даної роботи є розробка технології утилізації осаду очищення стічної води лінії міднення для використання в сировині глазурованих покриттів керамічних виробів.

Розділ 2. Основи природокористування та безпека життєдіяльності

В якості основи для приготування вихідної маси легкоплавкої глазурі використовувалась фритта № 24/70, яка широко застосовується на сучасних підприємствах (табл. 2). Нами вивчено можливість додаткового введення в склад цієї фритти осаду, який отримано в результаті процесу очищення стічної води лінії міднення феритним методом. Відходи гальванічних виробництв пропонується утилізувати з одержанням товарного продукту — глазурей стінових облицювальних плиток.

Таблиця 2 – Хімічний склад фритти 24/70 (мас. %)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	ZrO ₂
37,2	4,6	30,0	13,3	0,7	4,1	4,2	5,5

Треба зазначити, що використання відходів гальванічних виробництв в сировинних матеріалах для отримання глазурей потребує деяких коректив шихтової рецептури. Відомо, що можлива певна зміна вихідної маси глазурі без погіршення її фізико-хімічних властивостей, а отже без втрати якості кінцевого продукту [6]. При цьому допустимі такі зміни у співвідношенні компонентів глазурі, при яких один із найважливіших її параметрів — коефіцієнт лінійного термічного розширення K_T залишається в межах $6,0\text{--}7,5 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ [7]. Теоретичний розрахунок цього параметру глазурі здійснювався згідно методу [8], який був запропонований нами раніше і базується на адитивній залежності коефіцієнту термічного розширення глазурі від вмісту в ній окремих компонентів p_i :

$$K_T = \sum_{i=1}^n p_i x_i,$$

На основі проведених нами розрахунків розроблена рецептура приготування глазурі з веденням в її склад осаду феритного очищення промислових стічних вод зі сполуками міді. Треба зазначити, що при визначенні сировинної маси слід враховувати ті компоненти осаду, які одночасно входять і до фритти № 24/70 (в даному випадку — діоксид кремнію). Результати проведеного нами хімічного аналізу осаду показали, що в ньому міститься до 3% діоксиду кремнію, і тому при складанні вихідної фрити для цієї

глазурі кількість SiO_2 необхідно відповідно зменшити до 37,2%. Компоненти, які не входять в склад цієї фритти (оксиди міді та заліза), вводяться з осадом понад 100%. Особливу увагу слід звернути на той факт, що сполуки міді і заліза, які переважно містяться у твердофазному продукті очищення стічних вод, не погіршують якості глазурованого покриття і навіть позитивно впливають на його властивості. Враховуючи зазначене, нами розроблено якісний і кількісний склад шихти для отримання глазурі з використанням відходів промислових виробництв, які містять сполуки міді (табл. 3).

При цьому отриманні нами розрахункові значення коефіцієнту термічного розширення глазурі знаходяться в допустимих межах. Результати проведених нами розрахунків показали, що без погіршення якості плиткових глазурей можна вводити в їх склад до 20 мас.% осаду. В результаті проведених досліджень нами в лабораторних умовах були отримані гладкі однорідні глазуровані покриття темно-коричневого кольору. Для оцінки екологічної безпеки цих виробів їх витримували протягом місяця в дистильованій воді при кімнатній температурі, після чого визначали концентрацію важких металів у воді фотометричним методом [5]. Слід зазначити, що в межах похибки вимірювання цього методу не було виявлено важких металів у досліджуваних нами пробах води.

Таблиця 3 – Склад вихідних матеріалів для отримання фритти глазурей з додаванням осаду очищення стічних вод

Компонент	Склад, мас. %
Борна кислота	22,1
Борат кальцію	19,1
Пісок кварцовий	12,7
Цирконієвий концентрат	10,6
Каолін	10,5
Поташ	5,2
Сода	4,4
Домоліт	0,4
Осад	15—20%

Технологічний процес отримання глазурі з додавання відходів очищення стічних вод у промислових умовах рекомендується проводити у відповідності з відомою методикою [6]. Особливу увагу потрібно звернути на тривалість випалювання плитки для отримання якісного глазурованого покриття, яка повинна знаходитись в інтервалі від 25 до 30 хв.

Таким чином, нами обґрунтована доцільність використання відходів феритного очищення промислових стічних вод, які містять сполуки міді в якості сировини для виготовлення глазурей керамічних виробів. Розроблена технологія отримання глазурованих покриттів керамічних виробів з введенням у їх склад цих відходів. Результати проведених нами теоретичних і експериментальних досліджень показали, що добавка до 20 мас.% відходів, які містять мідь, практично не змінює значення ключового фізико-хімічного параметру глазурі – коефіцієнта лінійного термічного розширення, а отже не погіршує якість отриманого покриття. Слід окремо зазначити, що використання осадів у виробництві облицювальних плиток сприятиме вирішенню одночасно двох проблем сучасних виробництв – утилізації токсичних відходів, які містять сполуки важких металів, а також зменшення собівартості покриття за рахунок економії сировинних матеріалів. Дослідження впливу на отриману глазур навколишнього середовища не виявило, як пошкоджені поверхні покриття, так і розчинення його компонентів.

Отже, використання розробленої нами технології сприятиме вирішенню, не тільки економічних, але і екологічних проблем промислових підприємств України. Воно дозволить запобігти забрудненню довкілля токсичними стічними водами, забезпечить ефективне і раціональне використання води, сировини та енергії в системі промислового виробництва.

* * *

1. Виноградов С.С. Экологически безопасное производство / С.С. Виноградов. — М.: Глобус, 2002. — 352 с.

2. Клищенко Р.Е. Использование шламов гальванических производств в керамике / Р.Е. Клищенко, Р.Д. Чеботарева, Г.Н. Пшинко, Б.Ю. Корнилович. — Химия и технология воды. — 2000. — № 6. — С. 26—29.

3. Тимофеева С.С. Комплексная оценка технологий утилизации осадков сточных вод гальванических производств / С. С. Тимофеева, А.Н. Баранов, А.Е. Балаян, Л.Д. Зубарева. — Химия и технология воды. — 1991. — № 1. — С. 26—29.

4. Кочетов Г.М., Гриненко Ю.В. Отримання фериту міді із рідких відходів очищення стічних вод гальванічних виробництв / Г.М. Кочетов, Ю.В. Гриненко // Коммунальное хозяйство городов: Науч.-техн. сб. — Вып 97. — К.: Техника, 2009. — С. 102—108.

5. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю.Ю. Лурье. — М.: Химия, 1984. — 447 с.

6. Канаев В.К. Новая техника строгельной керамики / В.К. Канаев. — М.: Стройиздат, 1990. — 264 с.

7. Штейнберг Ю.Г. Стекловидные покрытия для керамики / Ю.Г. Штейнберг. — Л.: Стройиздат, 1989. — 192 с.

8. Кочетов Г.М., Емельянов Б.М., Кушка А.Н. Получение из никельсодержащих отходов материала для замены оксидов сцепления в грунтовых эмалях / Г.М. Кочетов, Б.М. Емельянов, А.Н. Кушка. — Экотехнологии и ресурсосбережение. — 2003. — № 5. — С. 32—35.

Отримано: 28.07.2010 р.