

# ВІДХОДИ ГАЛЬВАНІЧНОГО ЦИНКУВАННЯ СТАЛЬНИХ ДЕТАЛЕЙ В ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ КОЛЬОРОВИХ ПОЛИВ

*Із використанням сучасних методів досліджень (диференціально-термічний аналіз, рентгено-фазовий аналіз, оптична спектроскопія) досліджено властивості шламів гальванічного цинкування сталевих деталей та процеси фазоутворення під час їх нагрівання в інтервалі температур 293...1773 К. Розроблені склади кольорових полив на основі фрит із додаванням відходів гальванічного цинкування та технологічні параметри одержання покриттів коричневого і вишнево-коричневого кольорів*

*Ключові слова: відходи гальванічного цинкування, стічні води гальванічного цинкування, електроліт, комплексний термічний аналіз*

*С использованием современных методов исследований (дифференциально-термический анализ, рентгено-фазовый анализ, оптическая спектроскопия) исследованы свойства шламов гальванического цинкования стальных деталей, процессы фазообразования при их нагревании в интервале температур 293...1773 К. Разработаны составы цветных глазурей на основе фритт с добавлением отходов гальванического цинкования, а также технологические параметры получения покрытий коричневого и вишнево-коричневого цветов*

*Ключевые слова: отходы гальванического цинкования, сточные воды гальванического цинкования, электролит, комплексный термический анализ*

**О. М. Вахула**

Кандидат технічних наук, асистент\*

E-mail: orest\_diser@ukr.net

**І. В. Позняк**

Кандидат технічних наук

Начальник гальванічного цеху

ТОВ "Факро Орбіта"

вул. Сагайдачного, 48, смт. Шкло, Яворівський р-н,

Львівська обл. 81050

E-mail: igor\_poznyak@ukr.net

**І. В. Солоха**

Кандидат технічних наук, доцент\*\*

E-mail: sylicat@lp.edu.ua

**М. Г. Пона**

Кандидат технічних наук, доцент\*\*

E-mail: sylicat@lp.edu.ua

**З. І. Боровець**

Кандидат технічних наук, доцент

E-mail: sylicat@lp.edu.ua

\*Кафедра безпеки життєдіяльності\*\*\*

\*\*Кафедра хімічної технології силікатів\*\*\*

\*\*\*Національний університет «Львівська політехніка»

вул. С. Бандери, 13, м. Львів, Україна, 79013

## 1. Вступ

Для декорування керамічних виробів широко використовують забарвлені поливи, колір яких досягається додаванням до безколірної поливи синтезованих керамічних барвників, оксидів та солей металів. Так, заліза оксид і залізовмісні барвники в залежності від їх вмісту в складі поливи та умов випалу забарвлюють покриття в колір від жовтого і червоного до вишневого та коричневого. З урахуванням впливу заліза оксидів на колір покриттів, розроблені склади полив з використанням залізовмісних відходів промисловості – піритні недопалки, червоні шлами, шлаки ТЕС, шлами травлення сталі.

## 2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Перспективним шляхом економії матеріальних ресурсів та сировинної бази у виробництві керамічних

пігментів і кольорових полив є використання промислових відходів, у тому числі шламів гальванічних виробництв [1-3]. Використання шламів, які містять йони кольорових металів дозволяє покращити екологічну обстановку в місцях їх складування [4].

Оксидний склад гальванічних шламів містить оксиди  $Fe_2O_3$ ,  $CuO$ ,  $NiO$ ,  $ZnO$ ,  $Cr_2O_3$  та в деяких із них співвідношення цих оксидів є близьким до складу керамічних пігментів або кольорових полив [5,6]. Використовуючи гальванічні шлами, можна одержувати поливи з широкою гамою кольорів від бежевого до коричневого та чорного. Наявність в гальванічних шламах заліза оксиду (III) дозволяє одержувати поливи коричневих і вишнево-коричневих кольорів, в залежності від вмісту  $Fe_2O_3$ , складу поливи та середовища в печі.

Кольорові поливи одержують на основі фрит з додаванням керамічних барвників або оксидів металів високої вартості. Аналіз хіміко-мінералогічного складу гальванічного шламу цинкування сталевих деталей, який

містить оксиди заліза та цинку дозволяє припустити ефективність його використання для одержання полив червоно-коричневих і вишнево-коричневих кольорів [9]. Це підтверджується дослідженнями впливу цинку оксиду на яскравість залізовмісних барвників [10].

Актуальним є дослідження можливості використання відходів гальванічного цинкування сталевих деталей, які містять сполуки заліза та цинку – для одержання кольорових полив.

### 3. Мета та задачі досліджень

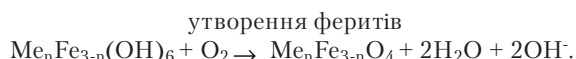
Розробити технологію одержання кольорових полив з використанням відходів гальванічного цинкування сталевих деталей.

### 4. Експериментальна частина

В роботі досліджували відходи електрохімічного цинкування віконних сталевих деталей для створення на поверхні таких виробів атмосферостійкого захисного покриття. Поверхня сталевих деталей покрита шаром оксидів FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, які утворюються під час їх виготовлення. Оброблення даних деталей супроводжується утворенням значної кількості відходів – відпрацьовані технологічні розчини хімічного та електрохімічного знежирення, а також лужні стічні води з ванни каскадного промивання оцинкованих деталей. Стічні води, а також відпрацьовані технологічні розчини травлення, активації, пасивування скеровуються у кислі стоки. Відпрацьований електроліт цинкування періодично виводиться на регенерацію.

Використання спеціального обладнання для очищення стічних вод гальванічної лінії цинкування дозволяє суттєво зменшити негативний вплив на довкілля. Феритний метод очищення промивних вод гальванічного виробництва базується на реакції утворення складних заліза оксидів, в процесі якого відбувається сумісне осадження та сорбція іонів важких металів. Покращення структури осаду дозволяє інтенсифікувати процес відділення його від води.

Суть методу феритизації полягає в сорбції іонів важких металів магнітними заліза гідроксидами з утворенням відповідних феритів. Заліза (II) сульфат, який дозується у другу секцію реактора-феритизатора, взаємодіючи із натрію гідроксидом під дією постійного магнітного поля, яке утворюють магніти на стінках реактора, в залежності від рН, температури та складу стічних вод утворює ряд активних сполук (пара- та феромагнітні метагідрокси, магнетити, полігідрати). Ці сполуки, взаємодіючи з іонами важких металів, утворюють відповідні ферити. Процес описується наступними схематичними реакціями:



Особливістю таких сполук є їх нестабільність в часі, оскільки формування кристалічної ґратки відбувається

довготривало, а на стадії зберігання помітним є окиснення заліза Fe<sup>2+</sup> іонів нижчого ступеня окислення.

Одержана в процесі оброблення стічних вод пасподібна маса червоного кольору має вологість 65 %, насипну густину – 1180 кг/м<sup>3</sup>. За даними електронно-мікроскопічних досліджень відходи гальванічного цинкування сталевих деталей є полідисперсним матеріалом, який містить частинки розміром від 0,2 до 50 мкм. Проведеними дослідженнями сухого залишку відходів не виявлено органічних речовин та летких шкідливих речовин (аміак, сульфід, сульфідити). Якісні реакції показали наявність сполук натрію, калію та кальцію.

Вміст іонів Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> та Ca<sup>2+</sup> і важких металів визначали методами полум'яної фотометрії, інверсійної вольтамперометрії та фотоелектроколориметрії. Результатами досліджень не виявлені важкі метали: стронцій, берилій, барій, магній, літій, гафній, олово, кадмій, молібден, ванадій, ітербій, ітрій, лантан, скандій, титан, цирконій, кобальт, вольфрам. Основними аніонами є гідроксид-аніон OH<sup>-</sup>, карбонат-аніон CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> та незначні домішки хлор-аніону Cl<sup>-</sup> і сульфат-аніону SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Розрахований оксидний склад гальванічного шламу на прожарену речовину за визначеним елементарним складом наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Оксидний склад гальванічного шламу, мас. %

K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	ZnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3,08	36,97	3,34	37,92	0,01	17,68	1,01

Для вивчення фізико-хімічних процесів, які протікають в гальванічному шламі під час нагрівання, проведено комплексний термічний та рентгенофазовий аналізи проб гальванічного шламу. Термічний аналіз шламу проводили за допомогою дериватографа Q-1500 із швидкістю нагрівання 10 град/хв у діапазоні температур 293...1773 К (рис. 1). Термічний аналіз шламу вказує на наявність ендотермічного ефекту за 463 К, обумовленого виділенням адсорбованої вологи із відповідною втратою маси. Значний екзотермічний ефект за температури 754 К є наслідком протікання фазового переходу метастабільної фази γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в термодинамічно стабільну фазу тригонального α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Екзотермічний ефект за температури 1258К обумовлений утворенням кристалічних шпінельних сполук ZnO•Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та FeO•Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, що підтверджується рентгенофазовим аналізом.

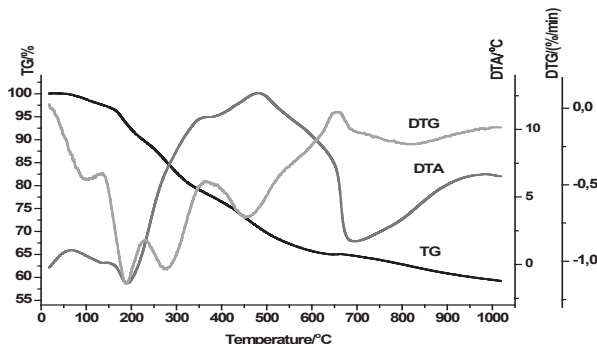


Рис. 1. Диференціально-термічний аналіз гальванічного шламу

Дифрактограма вихідного зразка гальванічного шламу (рис. 2,а) вказує на його аморфний стан і

є типовою для матеріалів з розпорядкованою структурою та мінімальним вмістом кристалічних фаз. Нагрівання шламу до температури 1323К (рис. 2,б) супроводжується протіканням процесів кристалізації та твердофазової взаємодії. На рентгенограмі випаленого зразка гальванічного шламу з'являються лінії гематиту ( $d/n=0,148; 0,185; 0,247; 0,269; 0,347$ ), магнетиту ( $d/n=0,162; 0,171; 0,210; 0,242; 0,254; 0,298$ ) та цинк-феритної шпінелі ( $d/n=0,149; 0,254; 0,259; 0,262; 0,297; 0,401; 0,485$ ). Утворення даних сполук, які забарвлені відповідно в коричневий, червононий і вишневий кольори, може забезпечити одержання кольорових полив під час випалу.

Полив'яні покриття готували на основі класичної прозорої фрити ФБ-3, яка широко використовується у виробництві фаянсових виробів, кахлів пічних та виробів побутово-декоративного призначення. Шихтові склади полив з вмістом гальванічних відходів 20...30 мас.% приведені в табл. 2. Їх можна використовувати в інтервалі температур випалу 1343...1373 К та з витримкою за максимальної температури 1343...1373 К не менше 30 хв.

Помел компонентів дослідних полив здійснювали в кульовому млині до залишку на ситі № 0056 не більше 0,1%. Вологість поливи складала 44%. Поливу наносили на відформовані вироби та випалювали за температури 1253...1303 К на протязі 40 хв.

Таблиця 2

Шихтові склади полив

№ шихти	Склад шихти, мас.%				
	фрита ФБ-3	пегматит	шлак ТЕС	відходи гальванічного цинкування	глина (понад 100%)
№1	50	20	20	10	5
№2	40	20	20	20	6
№3	40	15	20	25	6
№4	35	15	20	30	5
№5	35	10	20	35	5

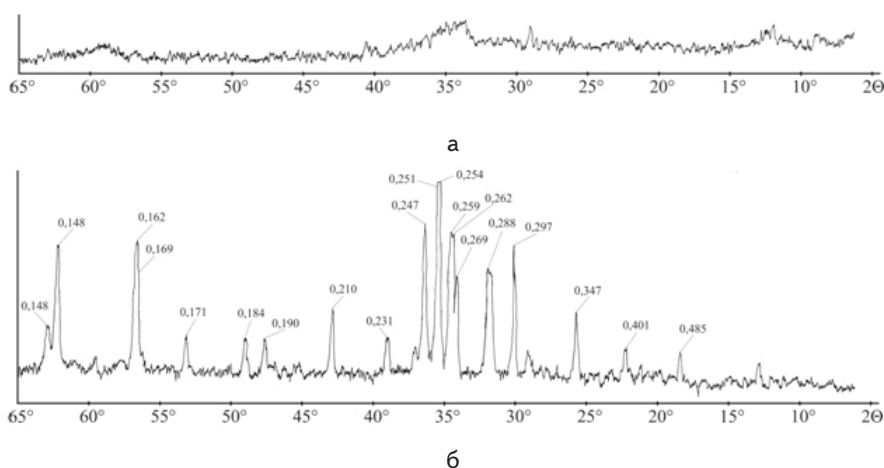


Рис. 2. Дифрактограма вихідного зразка гальванічного шламу (а) і випаленого за температури 1323 К (б)

Встановлено, що із збільшенням вмісту шламу з 10 до 30 мас.% в складі полив колір покриття змінюється з коричневого до вишнево-коричневого (табл. 3). Вміст в шламах d-елементів (Zn, Cr) впливає на процеси фазоутворення шляхом стабілізації залізо- і цинквмісних шпінельних фаз та гематиту, які характеризуються

різним забарвленням. Домінуюча довжина хвилі покриття знаходиться в діапазоні 600...607 нм, насиченість кольору 35...47%. Полив'яні покриття, одержані за оптимальних режимів випалу, характеризуються наступними показниками властивостей: коефіцієнт лінійного теплового розширення  $6,4...8,2 \times 10^{-6}$  град $^{-1}$ , термостійкість 423...573 К, мікротвердість 510...580 кг/мм $^2$ .

Таблиця 3

Властивості полив

Номер шихти	Кольорові характеристики			Температура випалу, К	Термостійкість, К
	$\lambda$ , нм	чистота кольору, %	візуальне оцінювання кольору		
1	592	31	блискуча, коричневий	1253	503
2	600	35	блискуча, вишнево-коричневий	1263	513
3	602	42	блискуча, вишнево-коричневий	1273	523
4	607	47	блискуча, вишнево-коричневий	1283	528
5	586	28	матова, коричневий	1303	493

Проведені промислові випробування полив'яних покриттів в умовах ТзОВ «ОКС» показали можливість одержання кахлів декоративних пічних з необхідними декоративними та експлуатаційними властивостями.

#### 4. Висновки

Одержано кольорові поливи на основі фрит з додаванням шламів гальванічного цинкування сталей деталей. На основі проведених досліджень встановлено, що із збільшенням вмісту шламу з 10 до 30 мас.% в складі полив та підвищенням температури випалу колір покриття змінюється з коричневого до вишнево-коричневого. Полив'яні покриття, одержані за оптимальних режимів випалу, характеризуються наступними показниками властивостей: коефіцієнт лінійного теплового розширення  $6,4...8,2 \times 10^{-6}$  град $^{-1}$ , термостійкість 423...573 К, мікротвердість 510...580 кг/мм $^2$ .

#### Література

- Синюткин, А.Н. Утилизация гальванических шламов / А.Н. Синюткин, В.И. Супрунчук, Е.В. Иванюк, О.Б. Костоглод // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – №2. – С.175-178.
- А.с. 1263683, МКИ С 04 В 41/86. Нефритованная глазурь / М.В. Бек, М.Г. Пона, З.И. Боровец, А.Б. Хомяк, И.В. Соколова, О.Б. Данчук, О.М.Стояновська, О.И. Колтык. – №3885083; заявл. 11.04.85; опубл. 15.10.86, Бюл. №38.

3. Такибзева, С.С. Применение промышленных отходов для получения легкоплавких глазурей / С.С. Такибзева, Ч.Х. Нугманова, С.У. Кулахметова // Строительные материалы на основе различных отходов промышленности Казахстана. – Алма-Ата, 1989 – С.82-85.
4. Тищенко, Г.П. Утилизация промышленных отходов гальванических производств/ Г.П. Тищенко, Н.Ю. Мойсеенко, В.С. Журавлев // Обз. инф. Сер. Актуальные вопросы хим. науки и технолог. охраны окруж. среды. НИИТехим. – 1991. – №3. – С.1-84.
5. Мороз, И.И. Справочник по фарфоро-фаянсовой промышленности / И.И. Мороз, М.С. Комская, Л.Л. Олейникова. – Т.2. – М.: Легкая индустрия, 1980. – 352 с.
6. Пищ, И.В. Керамические пигменты / И.В. Пищ, Г.Н. Масленникова. – Мн.: Выш. шк., 1987. – 132 с.
7. Kerstan, W. Keramische Glasuren – Aufbau, Fargebund, Dekortechniken und Rohstoffe/ W. Kerstan // Sprechsaal. – 1988. – 121, №8. – С. 636-639.
8. Wakamatsu, M. Effect of firing atmosphere on the color of iron glazes / M. Wakamatsu, T. Nobuyuki, I. Shingo //Asashi Glass Found. Ind. Technol. 1. – 1990. – 56. – P. 243-252.
9. Туманов, С.Г. Синтез керамических красок / С.Г. Туманов // Физико-химические основы керамики. – М.: Промстройиздат, 1956. – С. 237-292.
10. Бельский Е.Ф. Химия и технология пигментов / Е.Ф. Бельский, И.В. Рискин. – Л.: Химия, 1974. – 27 с.

**Приведено результати досліджень по стабілізаційній обробці води перед її баромембранним знесоленням. Показано, що слабкокислотні катіоніти в кислій формі забезпечують повне зниження лужності води з частковим її пом'якшенням, а сильнокислотні катіоніти в натрій-формі забезпечують глибоке пом'якшення води без зниження її лужності. Встановлено, що іоніти в сольовій формі забезпечують ефективну нейтралізацію підкислених водних розчинів, включаючи перміати та фільтрати з переведенням слабкокислотних катіонітів в кислу форму**

**Ключові слова:** іонний обмін, катіоніт, демінералізація, нанофільтрація, перміат, концентрат, регенерація

**Приведены результаты исследований по стабилизационной очистке воды перед ее баромембранным обессоливанием. Показано, что слабкокислотные катиониты в кислой форме обеспечивают полное снижение щелочности воды с частичным ее умягчением, а сильнокислотные катиониты в натрий-форме обеспечивают глубокое умягчение воды без снижения ее щелочности. Установлено, что иониты в солевой форме обеспечивают эффективную нейтрализацию подкисленных водных растворов, включая пермиаты и фильтраты, с переводом слабкокислотных катионитов в кислую форму**

**Ключевые слова:** ионный обмен, катионит, деминерализация, нанофильтрация, пермиат, концентрат, регенерация

УДК 628.162.4:621.359.7

# ЗАСТОСУВАННЯ КАТІОНІТІВ ДЛЯ КОНДИЦІЮВАННЯ ВОДИ В ПРОЦЕСАХ ЇЇ БАРОМЕМБРАННОГО ЗНЕСОЛЕННЯ

**І. М. Макаренко**

Кандидат технічних наук, науковий співробітник\*

**О. В. Глушко**

Кандидат технічних наук, старший викладач\*

E-mail:alyona\_glushko@ukr.net

**В. В. Рисухін**

Директор

ТОВ «Технології природи»

вул. Московська, 4а, м. Алчевськ, Україна, 94204

E-mail:vvr@vumk.com

**О. М. Терещенко**

Кандидат технічних наук, доцент\*

\*Кафедра екології та технології рослинних

полімерів

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут»

пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056

## 1. Вступ

В сучасному світі гостро стоїть проблема водозабезпечення як населення, так і промислових підприємств. І, зокрема для України, яка відноситься до країн з обмеженими водними ресурсами, головною проблемою є не стільки кількість водних запасів, як якість води. На превеликий жаль, лише дуже незначну кількість водою нашої держави за якістю води можна віднести до водою першої та другої категорії.

Разом з іншими проблемами забруднення водних об'єктів досить гостро стоїть проблема різкого підвищення рівня мінералізації води в поверхневих водоймах. Ця тенденція досить чітко виражена в промислових густонаселених регіонах. Частіше за все підвищення солемісту відбувається внаслідок скиду шахтних та промислових стічних вод. Крім того, значну кількість засолених стоків скидають теплоенергетичні об'єкти та підприємства комунальних служб.