

ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА КОМПЛЕКСНОЇ УТИЛІЗАЦІЇ ВІДХОДІВ ХРОМО-НІКЕЛЕВИХ ГАЛЬВАНІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ

О. В. Проценко

Технологічний коледж Дніпродзержинського державного технічного університету
просп. Конституції, 2а, м. Дніпродзержинськ, 51909, Україна.

В. П. Дмитриков

Полтавська державна аграрна академія
вул. Сквороди, 1/3, м. Полтава, 36000, Україна. E-mail: dmvp1@mail.ru

М. І. Сокур

Кременчуцький національний університет імені Михайла Остроградського
вул. Першотравнева, 20, м. Кременчук, 39600, Україна.

Досліджено можливості утилізації відпрацьованих електролітів гальванічного виробництва. Запропоновано реагентний гідрохімічний спосіб переробки гальванічних відходів, який базується на різній здатності сполук хрому, купруму і феруму до комплексоутворення. Як об'єкти досліджень використано гальванічні відходи Дніпропетровського трубного заводу і модельні розчини. На кожному етапі лабораторних досліджень проводили системний аналіз на вміст компонентів гальванічних відходів із відбором проб розчинів за стадіями утилізації. Розроблена апаратурна схема переробки гальванічних відходів має інноваційний характер, а спосіб реагентної сумісної утилізації відпрацьованого електроліту хромування, відпрацьованого електроліту нікелювання, відпрацьованого травильного розчину гальванічного виробництва з поверненням в сферу виробництва продуктів переробки є простим, не вимагає складного устаткування, дозволяє досягти повної утилізації гальванічних відходів, є енерго- і ресурсозберігаючим, екологічно безпечним, виключає зі схеми споруди шлаконакопичувачів і тим самим не потребує додаткового відчуження земель. Продуктами процесу утилізації є: хром(III)оксид, амонію сульфат, залізо(III)гідроксид, змішаний аміачний електроліт, знесолена вода.

Ключові слова: гальванічні відходи, ресурсозбереження, схема переробки, технологія утилізації

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА КОМПЛЕКСНОЙ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ХРОМО-НИКЕЛЕВЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

А. В. Проценко

Технологический колледж Днепропетровского государственного технического университета
просп. Конституции, 2а, г. Днепропетровск, 51909, Украина.

В. П. Дмитриков

Полтавская государственная аграрная академия
ул. Сквороды, 1/3, г. Полтава, 36000, Украина. E-mail: dmvp1@mail.ru

Н. И. Сокур

Кременчугский национальный университет имени Михаила Остроградского
ул. Первомайская, 20, м. Кременчуг, 39600, Украина.

Исследована возможность утилизации отработанных электролитов гальванического производства. Предложено реагентный гидрохимический способ переработки гальванических отходов, основанный на различной способности соединений хрома, меди и железа к комплексообразованию. В качестве объектов исследований использованы гальванические отходы Днепропетровского трубного завода и модельные растворы. На каждом этапе лабораторных исследований проводили системный анализ на содержание компонентов гальванических отходов с отбором проб растворов по стадиям утилизации. Разработана апаратурная схема переработки гальванических отходов имеет инновационный характер, а способ реагентной совместной утилизации электролита хромирования, отработанного электролита никелирования, отработанного травильного раствора гальванического производства с возвращением в сферу производства продуктов переработки является простым, не требует сложного оборудования, позволяет достичь полной утилизации гальванических отходов, является энерго- и ресурсосберегающим, экологически безопасным, исключает из схемы сооружения шлаконакопителей и тем самым не требует дополнительного отчуждения земель. Продуктами процесса утилизации являются: хром (III) оксид, аммония сульфат, железо (III) гидроксид, смешанный аммиачный электролит, обессоленная вода.

Ключевые слова: гальванические отходы, ресурсозбережение, схема переработки, технология утилизации

АКТУАЛЬНІСТЬ РОБОТИ. В умовах прискороного науково-технічного розвитку і бурхливого зростання промислового виробництва забезпечення екологічної безпеки стало однією з

найважливіших проблем сучасності, вирішення якої нерозривно пов'язане з охороною здоров'я нинішнього і майбутнього покоління людей, а також з охороною навколишнього природного

Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування

середовища (НПС). Це викликано тим, що у міру розвитку продуктивних сил суспільства, зростання масштабів використання природних ресурсів відбувається зростання забруднення НПС відходами виробництв, знижується кількість і погіршується якість біоти в цілому.

Екологічні концепції, пріоритети екологічних вимог змінювалися в часі разом з критеріями оцінки техногенної дії окремих галузей виробництв. Наразі очевидно, що проблема екологічної безпеки має крім технічних аспектів аспекти соціальні і з цієї причини підтримка позитивної стабільності існування біосфери приймає все більшу значущість.

Відомо, що ступінь впливу на організм людини залежить від фізико-хімічних властивостей забруднюючих речовин, їх форм існування, концентрацій, резистентності організму тощо. Звичайно на організм людини забруднюючі речовини чинять комплексний вплив, який в окремих випадках має синергетичний характер. Такий вплив не підкоряється вимогам санітарно-гігієнічних норм і потребує спеціальних досліджень.

За рівнем забруднення довкілля гальванічні виробництва, що мають широкий спектр органічних і неорганічних забруднень, порівнюють з хімічними виробництвами. Екологічна безпека гальванічних виробництв полягає в мінімізації викидів і скидів у навколишнє природне середовище за рахунок знешкодження забруднюючих речовин і/або використання безвідходних технологій [7].

На сьогодні в гальванічному виробництві відпрацьовані електроліти збирають, змішують разом і нейтралізують вапняним молоком. Такі відходи більше 3000 цехів з гальванопокриттів України є одним з основних джерел забруднення НПС: атмосфери, поверхневих і підземних вод, ґрунтів важкими високотоксичними металами (Zn, Ni, Cr, Cu, Cd, Pb тощо), які зазвичай зберігаються в шламонакопичувачах, що призводить до відчуження корисних сільськогосподарських земель [3].

Відсутність в Україні відповідних законодавчих норм і практично спеціалізованих організацій з переробки гальванічних відходів (ГВ) призвела до того, що вони надходять разом з іншими промисловими і побутовими відходами в НПС. Разом з тим ГВ містять цінні кольорові метали, запаси яких в Україні обмежені, а потреба в них щорічно зростає [1]. Виходом з цієї ситуації є повна переробка ГВ з максимальним поверненням їх металокомпонентів у сферу виробництва [2]. В даній роботі вивчали можливості утилізації відпрацьованих електролітів гальванічного виробництва Дніпропетровського трубного заводу (ДТЗ).

Мета роботи – розробити енерго- і ресурсозберігаючу, маловідходну технологію з розробкою апаратурно-технологічної схеми комплексної утилізації відходів гальванічних виробництв, котрі використовують хромо-нікелеві

покриття, з цільовим використанням продуктів утилізації.

МАТЕРІАЛ І РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ. Продуктами відпрацьованих електролітів ДТЗ являються оксиди хрому(II) і хрому(III), а також сульфати феруму(III), нікелю(II), купруму (II) і сірчана кислота. Склад відпрацьованих електролітів (г/дм³):

– хромування – хрому(VI)оксид до 600, хрому(III)оксид до 42, ферум (III)сульфат до 44, купрум (II) сульфат до 48,сульфатна кислота до 32.

– нікелювання – нікель(II)сульфат до 18, сульфатна кислота до 20.

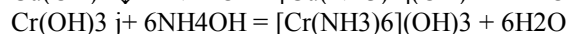
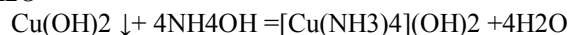
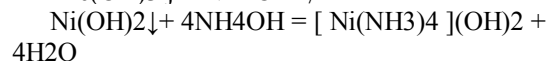
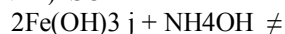
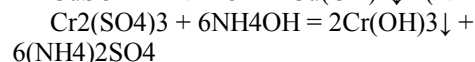
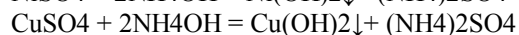
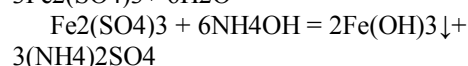
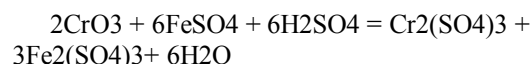
– травління сталі – залізо(II)сульфат до 300, сульфатна кислота до 40.

Аналіз науково-технічної і патентної літератури вказує на те, що не існує універсального способу переробки ГВ. У світовій практиці застосовують пірометалургійні, фізико-хімічні і реагентні методи утилізації ГВ, недоліки і переваги їх описані [4].

Нами вибрано і запропоновано реагентний гідрохімічний спосіб переробки ГВ, що базується на різній здатності сполук хрому, купруму і феруму до комплексоутворення, розчинності в кислотах і лугах. Дослідження проводили в лабораторних умовах на установці [5].

Об'єктами досліджень служили ГВ ДТЗ і модельні розчини. На кожному етапі роботи (табл. 1) проводили постійний аналіз на вміст компонентів ГВ з відбором проб розчинів за стадіями утилізації [6]. За результатами встановлено, що залишковий вміст компонентів ГВ відповідає їх екологічним стандартам.

Розглянуті вище етапи переробки відпрацьованих гальванічних електролітів описуються хімічними реакціями:



Розчин електроліту з суміші аміачних комплексів хрому, нікелю і купруму, виходячи з відмінності їх стандартних електронних потенціалів як показано в [6] можна використовувати як електроліт для отримання хромо-нікелевих покриттів в гальванопластиці, або після упарювання і сушіння для аналогічного застосування.

Запропонована апаратурно-технологічна схема переробки ГВ працює наступним чином (рис. 1).

Таблиця 1 – Поетапні результати переробки ГВ

Етапи процесу	Результати
1 Фільтрування відпрацьованого електроліта хромування (ВЕХ).	Виокремлення осаду Cr_2O_3 , сушіння, одержання фільтрата.
2 Обробка фільтрата $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ з відпрацьованого травильного розчину (ВТР)	Відновлення Cr(VI) у Cr(III) . Одержання розчинів сульфатів Cr(III) , Fe(III) , Cu(II)
3 Обробка одержаних розчинів сульфатів відпрацьованим електролітом нікелювання (ВЕН) і амоній гідроксидом	Утворення осадів $\text{Cr(OH)}_3, \text{Ni(OH)}_2, \text{Fe(OH)}_3$ У розчині $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
4 Фільтрування одержаної суміші	Розділення гетерофазної системи
5 Випарювання фільтрата, кристалізація, сушіння	Одержання кристалічного амоній сульфату, сушіння
6 Додаткова обробка амоній гідроксидом осаду гідроксидів Cr(III) , Fe(III) , Ni(II)	Утворення аміачних комплексів Cr(III) , Cu(II) , Ni(II) . В осаді Fe(OH)_3
7 Фільтрування розчину аміачних комплексів з осадом Fe(OH)_3	Утворення осаду Fe(OH)_3 , сушіння У розчині аміачні комплекси Cr(III) , Cu(II) , Ni(II) .
8 Утилізація розчинів аміачних комплексів Cr(III) , Cu(II) , Ni(II) *	За технологічною схемою

* за необхідності використовують згушення або випарювання

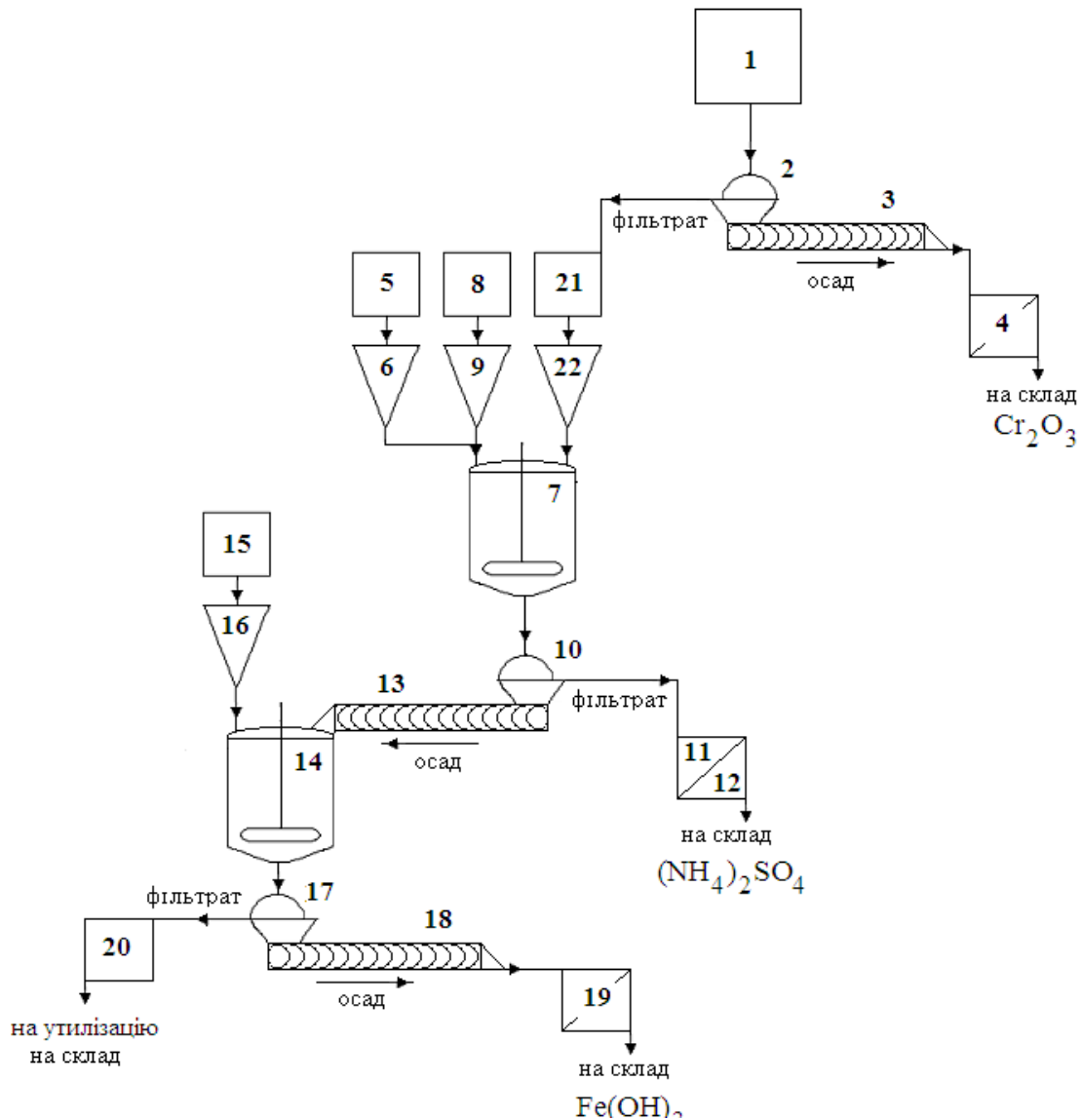


Рисунок 1 – Апаратурно-технологічна схема переробки ГВ:

1, 5, 8, 15, 20, 21 – ємності; 2, 10, 17 – фільтри; 3, 13, 18 – шнек-машини; 4, 12, 19 – сушарки; 6, 9, 16, 22 – дозатори; 7, 14 – хімічні реактори; 11 – випарник

Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування

З ємності 1 ВЕХ потрапляє на фільтр 2, на якому відбувається виокремлення осаду – хром(III) триоксиду, котрий шнек-машиною 3 переміщується в сушарку 4, а готовий продукт потрапляє на склад.

Фільтрат подається безпосередньо у хімічний реактор 7, обладнаний мішалкою з електроприводом і водяною сорочкою. Також у реактор подається у необхідній кількості ферум (III) сульфат і сульфатна кислота з ємності 8, котра містить ВТР, через дозатор 6, а також ВЕН – з ємності 8 через дозатор 9 і стехіометрична кількість 25%-го амоній гідроксиду з ємності 21 через дозатор 22.

Одержану внаслідок хімічних реакцій гетерогенну систему відфільтровують на фільтрі 10, фільтрат випаровують у випарці 11, а кристалічний амоній сульфат після сушарки 12 потрапляє на склад.

Осад після фільтра 10 подається шнек-машиною 13 у хімічний реактор 14, в який також потрапляє 25%-й розчин амоній гідроксиду з ємності 15 через дозатор 16. Реактор обладнаний мішалкою з електроприводом і водяною сорочкою.

Після завершення реакційних процесів з реактора 14 суміш подається на фільтр 17. Осад з фільтра переміщується шнек-машиною 18 на сушарку 19, а готовий продукт – ферум (III) гідроксид – на склад. Фільтрат збирають у ємність 20 і використовують у виробничому процесі як електроліт. Таким чином, розроблена схема переробки ГВ має інноваційний характер, її слід рекомендувати до впровадження у виробництво.

ВИСНОВКИ.

1. Вперше запропонований спосіб реагентної сумісної утилізації ВЕХ, ВЕН, ВТР гальванічного виробництва з поверненням в сферу виробництва продуктів переробки.

2. Продукти переробки можуть бути використані: хром(III) оксид – як абразив, фарбник, сировина для отримання чистого хрому; амоній сульфат – як добриво; залізо(III) гідроксид – як коагулятор замість коштовного алюміній сульфату або як фарбник замість залізо(III) оксиду; змішаний аміачний електроліт для отримання хромо-нікелевих гальванопокриттів; знесолена вода, отримана при упарюванні і сушці, - для технічних цілей.

3. Запропонований спосіб є простим, не вимагає складного устаткування, дозволяє досягти повної утилізації ГВ, є енерго- і

ресурсозберігаючим, екологічно безпечним, виключає споруди шлаконакопичувачів і тим самим виключає відчуження земель.

4. Запропонований спосіб утилізації ГВ може бути рекомендований для використання на підприємствах, пов'язаних з гальванічним виробництвом, а також в учбовому процесі при опануванні дисциплін «Екологія» і «Перспективні хімічні технології».

ЛІТЕРАТУРА

1. Полякова А.Н. Результаты клинико-лабораторных исследований населения для выявления неблагоприятного воздействия на организм солей тяжелых металлов как экологического фактора / А.Н. Полякова, С.Б. Назаров, Г.Н. Кашманова, Н.Е. Журавлева // Гигиена и санитария. - 1995. - №1. - С.33 - 35.
2. Проценко А.В. Дослідження та розробка технології утилізації травильних розчинів з отриманням амоній сульфату. Повідомлення 1 / А.В. Проценко, А.Б. Шестозуб, В.П. Дмитриков // Зб. наук. праць ДДТУ (Дніпродзержинськ). - 2014. – Вип.1(24). – С.281 - 286.
3. Долина Л.Ф. Сточные воды предприятий черной металлургии и способы их очистки / Л.Ф. Долина. – Днепропетровск: Молодежная Экологическая Лига Приднепровья. - 1998. – 44 с.
4. Запольский А.К. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства / А.К. Запольский, В.В. Образцов. – К.: Техніка. – 1989. – 199 с.
5. Петрова В.Е. Получение сульфата аммония, коагулянта на основе железа и электролита для нанесения хромо-никелевых покрытий из гальванических отходов / В.Е. Петрова, В.В. Карпук, А.В. Проценко, В.В. Коломеец, В.П. Дмитриков // Всеукр. студ. наук. конф. з міжнар. участю «Наукова Україна». Зб. м-лів. – Дн-вськ, 2015. – С.701-703.
6. Проценко А.В. Реагентная технология извлечения металлокомпонентов из отработанных первичных источников тока / А.В. Проценко, В.М. Гуляев // Экология ЦЧО РФ. – 2011. - №1. – С.39-43.
7. Тарасова В.В. Екологічна стандартизація і нормування антропогенного навантаження на природне середовище / В.В. Тарасова, А.С. Малиновський, М.Ф. Рибак. – К.: Центр учбової літератури. – 2007. – 276 с.

FLWSHEET INTEGRATED WASTE MANAGEMENT CHROME-NICKEL GALVANIC PRODUCTION

A. Protsenko

Technological college of Dniprodzerzhinsk State Technical University
av. Konstitucii, 2a, Dniprodzerzhynsk, 51909, Ukraine.

V. Dmitrikov

Poltava State Agrarian Academy
vul. Skovorody, 1/3, Poltava, 36000, Ukraine. E-mail: dmvp1@mail.ru

M. Sokur

Kremenchuk Mykhailo Ostrohradskyi National University
vul. Pershotravneva, 20, Kremenchuk, 39600, Ukraine.

Purpose. Develop energy and resource-saving, low-waste technology with the development of hardware and technological scheme of integrated waste management electroplating industries that use chromium-nickel coating intended use of product disposal. **Methodology.** A reagent hydrochemical electroplating method of processing waste, which is based on the ability of different compounds of chromium, copper and iron to form different complexes. As objects of research used galvanic waste Dniprodzerzhinsk Pipe Plant and modeling solutions. At every stage of laboratory research carried out systematic analysis of the content of components of galvanic waste of sampling solutions for the recycling stage. **Results.** The proposed method of reagent compatible recycling of spent electrolyte plating, recycling of spent nickel plating electrolyte, spent pickling solution galvanic production returning in the production of processed products is simple, requires no sophisticated equipment, can achieve full utilization of electroplating waste is energy- and resource-saving, environmentally friendly, eliminates the storage the slag and thus does not require additional land alienation. **Originality.** First proposed method of reagent compatible recycling of spent electrolyte plating, nickel plating electrolyte, pickling solution with the return in the production of processed products. **Practical value.** The products obtained in the recycling process to be used as follows: chromium (III) oxide - as an abrasive, dye, raw material for pure chromium; ammonium sulfate - as fertilizer; iron(III)hydroxide - as coagulator instead of expensive aluminum sulphate as either dye instead of iron(III)oxide; mixed ammonia electrolyte for chromium-nickel electroplating; demineralized water obtained during evaporation and drying - for technical purposes. *References 7, tables 1, figures 1.*

Key words: electroplating waste, resource-saving, circuit processing, recycling technology

RESOURCES

1. Polyakova, A. Nazarov, S. Kashmanova, G., Zhuravleva, N. (1995). Results of clinical and laboratory researches of population for the exposure of the unfavorable affecting organism of salts of heavy metals as an ecological factor. – vol.1. – P. 33-35.
2. Procenko, A. Shestozub, A. Dmitrikov, V. (2014). Research-and-development technology of utilization of etchant solutions with a receipt ammonium of sulfate. Zbirnik naukovykh prac DDTU (Dniprodzerzhinsk). – vol. 1 (24). – P.281-286.
3. Dolina, L. (1998). Sewages of enterprises of steel industry and methods of their cleaning.
4. Zapol'skiy, A. Obrazcov, V. (1989). The complex processing of sewages of galvanic production
5. Petrova, V. Karpuk, V., Procenk, A. Kolomeec, V. Dmitrikov, V. (2015) Receipt of sulfate of / Ukrainian stud. scien. conf. «Naukova Ukraina». Zb. tez. – Dnepropetrovsk, 2015. – P.701-703.
6. Procenko, A. Gulyaev, V. (2011). Reagentnaya technology of extraction of metallic components from the exhaust primary sources of current.Ecology of CCO of Russian Federation. vol. 1. – P.39-43.
7. Tarasova, V. Malinovskiy, A. Rybak, M. (2007). Ecological standardization and setting of norms of the anthropogenic loading on a natural environment. Center of educational literature. – 276 p.