

Л. С. Ещенко, гл. науч. сотрудник; В. А. Салоников, науч. сотрудник;  
Г. М. Жук, мл. науч. сотрудник; Л. Ю. Малицкая, науч. сотрудник

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ОСАДКОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД НА РУП «МТЗ»

Composition and properties initial, modified, slimes heat treatment as secondary raw material for reception of technical materials, in particular, flux additive, pigments, pigments-fillers are investigated. It is shown, that the deposits obtained at sewage treatment by means of ferroferrihydrosol (FFG) represent a mix oxide oxyhydroxide iron with the zinc, nickel, chrome, phosphorus adsorbed compounds. It is positioned, that modifying of slimes by a phosphoric acid result ins to fall off of the contents of the water-soluble salts, including, chromates in products of slimes heat treatment and to change of their dispersible composition: the number and the size of agglomerates decreases.

**Введение.** Ежегодно в результате деятельности предприятий Республики Беларусь образуются тысячи тонн шламов, которые необходимо перерабатывать или утилизировать, чтобы предотвратить экологическое загрязнение и обеспечить полное использование природных ресурсов.

На РУП «МТЗ» в результате очистки сточных вод с помощью золя оксигидратов железа (II) и (III) (ферроферригидрозоля ФФГ) образуются осадки, которые в настоящее время не находят применения и являются отходами. В то же время имеется ряд данных [1–3], согласно которым железосодержащие гальваношламы могут использоваться как флюсующая добавка при производстве керамзита, керамических изделий; наполнитель строительных материалов; сырье для получения пигментов с оттенками красно-коричневого цвета. Ранее установлено [4], что цветовые и молярно-технические характеристики пигментных материалов, полученных термообработкой осадков, осажденных из модельных сточных вод, существенно зависят от их химического состава, т. е. содержания соединений цинка, никеля, хрома, меди, которое может составлять 5,0–15,0% в зависимости от природы сточных вод. Таким образом, использование шламов очистных сооружений предприятий как вторичного сырья для получения технических материалов по-прежнему является актуальной и важной задачей. Целью данной работы явилось исследование состава и свойств исходных, модифицированных, термообработанных шламов, образующихся при очистке сточных вод с помощью ФФГ на РУП «МТЗ», как потенциального вторичного сырья.

**Методика эксперимента и методы исследования.** Исходными объектами исследования явились осадки, получаемые после их отделения от сточных вод методом фильтрации на барабанном вакуум-фильтре. Пробы осадков отбирали периодически в течение двух месяцев. Образцы представляли собой пастообразные грязно-зеленого, коричнево-черного или коричневого цвета продукты, которые высушивали до постоянной массы и анализировали на

содержание основных компонентов в пересчете на оксиды. Содержание  $Fe_2O_3$  и  $ZnO$  определяли комплексометрическим,  $P_2O_5$  – колориметрическим,  $Cr_2O_3$  – весовым методами [5], а также атомно-абсорбционным методом с использованием прибора «Avanta» фирмы GBC Scientific Equipment PTY LTD. Для определения содержания растворимых в воде веществ применяли метод горячей экстракции [6]. Определение размеров и формы частиц образцов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа «Jeol JSM–5610LV».

**Результаты и их обсуждение.** В табл. 1 представлен химический состав образцов шламов, полученных при очистке сточных вод гальванических производств в течение декабря – января 2008–2009 гг. Согласно табличным данным содержание воды, удаляемой из шлама при  $100^\circ C$ , составляет 78,5–85,2%, т. е. основная масса  $H_2O$  находится в свободном состоянии. На долю  $H_2O$ , выделяющейся при повышении температуры от 100 до  $850^\circ C$  приходится не более 3,5%. Водная суспензия шлама имеет слабощелочную среду.

По своему химическому составу осадки, полученные при очистке сточных вод с помощью ФФГ, можно представить как смесь оксигидратов железа с адсорбированными на них соединениями цинка, никеля, хрома, фосфора. На основании ряда данных, опубликованных в литературе, можно полагать, что взаимодействие между компонентами осадка сопровождается образованием ферритов типа шпинели  $MeFe_2O_4$ , хромитов  $MeCr_2O_4$  и, очевидно, гидроксофосфатов  $Me_3(OH)_3PO_4$ . Согласно [7] возможно образование аморфных гетерополи-соединений, имеющих молекулярные звенья, включающие  $Fe(Me)OH-O-$ , а также фосфатные группы, содержащиеся в сточной воде. Как следует из данных табл. 1, значительная доля в шламе приходится на соединения цинка: мольное соотношение  $ZnO : Fe_2O_3$  может достигать 0,8 и выше. Химическое количество хрома в пересчете на  $Cr_2O_3$  находится на уровне 0,06–0,13 моля на 1 моль  $Fe_2O_3$ , тогда как соединений никеля примерно в десять раз меньше.

Результаты исследования химического состава шламов

№ образца	Потери массы <sup>1</sup> при 100°C, мас. %	Потери массы при нагревании до 850°C, мас. %	Содержание водорастворимых веществ, мас. %	Содержание основных компонентов <sup>2</sup> в пересчете на оксиды, мас. %							Мольное соотношение основных компонентов – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : NiO : ZnO : FeO
				Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	CuO	ZnO	FeO	
1	84,7	86,9	0,46	54,1	2,89	3,07	0,33	0,070	16,94	1,80	1 : 0,06 : : 0,06 : 0,012 : : 0,62 : 0,07
2	85,2	87,5	0,57	53,7	2,80	3,22	0,32	0,075	16,40	2,16	1 : 0,06 : : 0,06 : 0,012 : : 0,59 : 0,09
3	82,6	85,8	0,38	44,5	4,33	5,15	0,29	0,110	18,75	2,07	1 : 0,11 : : 0,12 : 0,013 : : 0,82 : 0,10
4	81,5	85,2	0,31	44,5	6,10	5,06	0,33	0,110	19,76	2,59	1 : 0,14 : : 0,11 : 0,013 : : 0,81 : 0,12
5	83,8	87,1	0,35	47,4	3,53	5,31	0,36	0,094	18,68	2,47	1 : 0,09 : : 0,12 : 0,018 : : 0,83 : 0,12
6	78,5	82,3	0,43	47,8	3,43	5,90	0,28	0,079	16,27	2,10	1 : 0,08 : : 0,13 : 0,012 : : 0,66 : 0,10
7	81,7	84,9	0,36	45,0	3,03	5,27	0,33	0,080	16,04	2,05	1 : 0,07 : : 0,12 : 0,014 : : 0,70 : 0,10

<sup>1</sup> Сушка в изотермических условиях.

<sup>2</sup> Образцы высушены при 100°C до постоянной массы.

Шлам характеризуется непостоянством качественного и количественного состава (табл. 1), что связано с условиями образования сточных вод. Характерно, что наиболее значительные колебания отмечены для содержания в шламе соединений железа, которое достигает 9,0 мас. %, а также фосфатов. Содержание соединений меди, никеля находится практически на одном уровне для всех отобранных проб.

Согласно рентгенофазовому анализу шламы не содержат кристаллических фаз, при-

сутствующие в них соединения являются рентгеноаморфными. Результаты электронно-микроскопических исследований высушенного при 100°C шлама показали, что он представляет собой высокодисперсный материал, склонный к агломерации. Как видно на рисунке, *a*, исходные частицы образуют агломераты неправильной формы размером от 0,5 до 10,0 мкм. Кроме того, исследуемый материал содержит значительное количество более мелкой фракции.

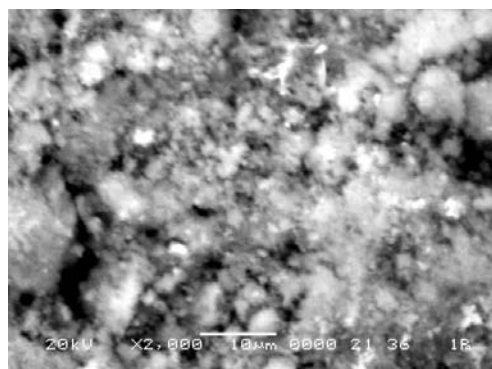
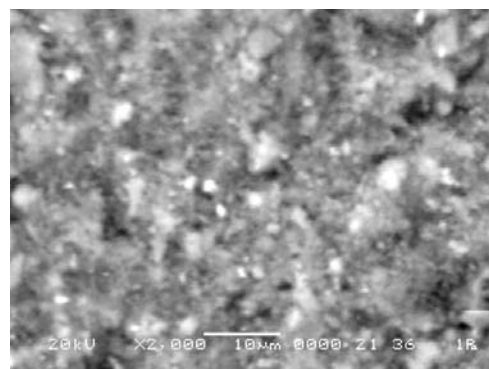
*a**b*

Рисунок. Результаты электронно-микроскопического анализа  
*a* – исходный высушенный шлам; *b* – модифицированный высушенный шлам

**Зависимость содержания растворимых хроматов и солей  
от мольного соотношения  $P_2O_5 : Cr_2O_3$  в шламе**

№ образца	Температура термообработки, °С	Мольное соотношение $P_2O_5 : Cr_2O_3$ в шламе	Мольное соотношение $P_2O_5 : Cr_2O_3$ в шламе после модификации	Содержание, мас. %			
				хромсодержащих соединений		водорастворимых соединений	
				до модифицирования	после модифицирования	до модифицирования	после модифицирования
2	400	0,93 : 1,0	2,0	0,75	0,11	6,69	5,01
	600			0,26	0,02	4,25	1,19
	800			0,03	отсутствуют	1,09	0,03
4	400	1,29 : 1,0	2,5	0,84	0,17	4,17	3,01
	600			0,13	0,01	2,22	1,57
	800			0,07	отсутствуют	1,81	0,01
5	400	0,71 : 1,0	2,5	1,43	0,33	3,68	2,07
	600			0,43	отсутствуют	2,19	1,57
	800			0,07	отсутствуют	0,32	0,04

*Примечание.* Номера образцов соответствуют номерам в табл. 1.

Основной технологической стадией получения технических материалов на основе шлама является термообработка, при которой протекает ряд химических и физико-химических превращений. Так, при термической обработке шлама содержащийся в нем Cr (III) может окисляться до Cr (VI). Имеются данные, что присутствие гидратированных оксидов цинка, меди, никеля оказывает каталитическое действие, увеличивая скорость окисления Cr (III). Образование хроматов, растворимых в воде, приводит к увеличению содержания водорастворимых соединений, легко вымываемых из материалов и являющихся экологически опасными. Исходя из этого изучено содержание в продуктах термообработки водорастворимых соединений, включая хроматы, в зависимости от температуры термообработки.

Согласно экспериментальным данным (табл. 2) с увеличением температуры термообработки до 400°С содержание водорастворимых соединений достигает максимального значения, затем, по мере роста температуры, уменьшается. Данная закономерность характерна для всех исследованных образцов. Содержание водорастворимых хроматов в термообработанных образцах колеблется в зависимости от температуры и химического состава образцов. Характерно, что практически при одинаковом химическом количестве  $Cr_2O_3$  в образцах шлама содержание хроматов в продуктах термообработки отличается, что может быть связано с влиянием на процесс окисления Cr (III) в Cr (VI) других компонентов, в частности ортофосфатов, присутствующих в шламе. Уменьшение количества растворимых хроматов с увеличением фосфат-ионов в шламе может быть связано с тем, что хром, входящий в состав полиядерных полимеров, в результате отщепления  $H_2O$  связывается с фосфат-ионами, образуя прочные, устойчивые, смешанные

хромфосфатные комплексы, что предотвращает окисление хрома при термообработке шлама. Исходя из этого было проведено модифицирование шлама фосфорной кислотой. Как описано ранее в работе [8], мольное соотношение  $P_2O_5 : Cr_2O_3$  при этом в шламе составляло (2,0–2,5) : 1,0. Зависимость содержания растворимых хроматов и солей от мольного соотношения  $P_2O_5 : Cr_2O_3$  в шламе показана в табл. 2.

Модифицирование шлама фосфорной кислотой, количество которой в пересчете на  $P_2O_5$  составляет 2 моль на 1 моль  $Cr_2O_3$ , приводит к резкому снижению содержания водорастворимых хроматов. При этом уже при температуре 400°С содержание  $CrO_3$  уменьшается в несколько раз. При повышении температуры до 800–900°С полностью отсутствуют растворимые хроматы в продуктах термообработки шлама, в то время как в продуктах термообработки немодифицированных шламов обнаруживается 0,03–0,07 мас. %  $CrO_3$  в зависимости от содержания в них фосфатов и соединений хрома.

Модифицирование шлама фосфорной кислотой значительно сокращает и общее содержание водорастворимых солей в термообработанных шламах (табл. 2). На основании анализа результатов исследований можно заключить, что наличие в шламе фосфат-ионов, химическое количество которых выше химического количества хрома в пересчете на  $Cr_2O_3$ , предотвращает процесс окисления Cr (III) до Cr (VI), т. е. содержание растворимых хроматов в продуктах термообработки шлама зависит от мольного соотношения в нем  $P_2O_5 : Cr_2O_3$ . При мольном соотношении  $P_2O_5 : Cr_2O_3$ , равном (2,0–2,5) : 1,0, в продуктах, термообработанных при 800–900°С, растворимые хроматы практически отсутствуют. Общее содержание водорастворимых солей при этом не превышает 0,04 мас. %. Модифицирование шламов

фосфорной кислотой, как показали результаты электронно-микроскопического анализа, приводит к существенному изменению их дисперсного состава. На рисунке, *б* видно, что модифицированный продукт, как и исходный, состоит из мелких частиц, образующих значительное число агломератов. Однако по их размерам и количеству модифицированный шлам значительно отличается от исходного. Структура продукта после обработки фосфорной кислотой характеризуется большей однородностью, меньшим числом и размерами агломератов (0,3–3,0 мкм). Введение в шлам экстракционной фосфорной кислоты показало увеличение общего содержания водорастворимых солей за счет сульфатов, фторидов, присутствующих в кислоте.

**Заключение.** Шлам, образующийся при очистке сточных вод с помощью ФФГ, является высокодисперсным композиционным материалом с выраженной основностью, содержит хромофоры и может представлять после модифицирования ценное вторичное сырье для получения на его основе технических продуктов (пигментов, флюсующих добавок, наполнителей).

#### Литература

1. Тимофеева, С. С. Современное состояние технологии регенерации и утилизации метал-

лов сточных вод гальванических производств / С. С. Тимофеева // Химия и технология воды. – 1990. – Т. 12, № 3. – С. 237–245.

2. Зубарева, Г. И. Утилизация шламов гальванических производств / Г. И. Зубарева // Химическая промышленность. – 1999. – № 5. – С. 296–300.

3. Флотационная очистка сточных вод гальванических производств / Л. Д. Скрылев [и др.] // Химия и технология воды. – 1990. – Т. 12, № 2. – С. 168–170.

4. Красители органические и пигменты неорганические. Методы определения содержания веществ, растворимых в воде: ГОСТ 2111.9.2-75. – Введ. 28.08.75. – М.: Изд-во стандартов, 1975. – 5 с.

5. Шарло, Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений / Г. Шарло. – М.: Химия, 1965. – 976 с.

6. Беленький, Б. Ф. Химия и технология пигментов / Б. Ф. Беленький, Н. В. Рискин. – Л.: Химия, 1977. – 656 с.

7. Гидроксильное комплексообразование хрома (III) и железа (III) при совместном присутствии в нейтральных и слабощелочных растворах / О. Н. Чудновская [и др.] // Вес. АН БССР. Сер. хім. навук. – 1988. – № 5 – С. 7–10.

8. Ещенко, Л. С. Исследование условий переработки железосодержащих шламов на коричневые пигменты / Л. С. Ещенко // ЖПХ. – 2000. – Т. 73, вып. 4. – С. 555–559.