

УДК 628.16.065.2(045)

О.Л. Матвєєва, Є.О. Бовсуновський, О.В. Рябчевський

Національний авіаційний університет, Київ

ЗАСТОСУВАННЯ ВІДХОДІВ АГДС ОБРОБКИ ЕЛЕМЕНТІВ АВІАЦІЙНОЇ ТЕХНІКИ В ПРОЦЕСАХ ОЧИЩЕННЯ ГАЛЬВАНІЧНИХ СТОКІВ АВІАПІДПРИЄМСТВ

За результатами експериментальних досліджень наведено фізико-хімічні параметри адсорбції іонів хрому та нікелю з гальванічних стоків авіапідприємств на глині спонділовій зеленій (ГСЗ) та суглинку темно-бурому (СТБ), що є виробничими відходами аерозольного газодинамічного суспензійного (АГДС) очищення поверхонь металевих деталей авіаційної техніки. Наведено результати оцінки токсичності очищеної стічної води на основі біотестування. Обґрунтовано вибір екологічно безпечного способу утилізації відпрацьованих сорбентів.

Ключові слова: стічні води авіапідприємств, адсорбція, важкі метали, біотестування, утилізація.

Вступ

Постановка проблеми. Підвищення рівня екологічної безпеки авіапідприємств за рахунок впровадження високоефективного очисного обладнання, розробки маловідходних та енергоефективних технологій захисту довкілля є пріоритетним напрямом розвитку української авіаційної галузі. Використання у технологічних процесах природних матеріалів значно підвищує загальний рівень екологічної безпеки авіаційної виробництва.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Широкого застосування в процесах відновлення елементів авіаційної техніки, набуло використання природних глинистих матеріалів. Але, разом з тим, в результаті технологічних процесів утворюється значна кількість відпрацьованих матеріалів досліджуваного типу, які за звичай, утилізують як шлам [1].

Відомо, що глинисті матеріали володіють високими адсорбційними властивостями відносно іонів металів, тому їх подальше застосування як сорбентів в процесах очищення виробничих стічних вод авіапідприємств є актуальною науково-практичною задачею [2].

Процес сорбції супроводжується утворенням значної кількості відходів. Проблема накопичення відпрацьованих сорбентів частково вирішується шляхом відновлення їх сорбційних властивостей для повторного використання в очисних технологічних процесах.

Однак, оскільки вартість природних мінеральних сорбентів відносно невелика, недоцільно планувати їх регенерацію. Одним з перспективних напрямків утилізації відпрацьованих сорбентів є їх депонування в будівельні суміші [3–4].

Мета дослідження – дослідити процес адсорбції іонів хрому та нікелю з гальванічних стоків на відходах АГДС обробки авіаційних деталей, оцінити ступінь токсичності стічної води, очищеної за допо-

могою глинистих матеріалів та обґрунтувати ефективний спосіб утилізації відпрацьованих сорбентів.

Виклад основного матеріалу

Об'єктом дослідження був обраний процес адсорбційного очищення виробничих стічних вод гальванічної дільниці від іонів хрому та нікелю за допомогою глинистих матеріалів: глини спонділової зеленої (кар'єр «Мостище», Київська обл.) з хімічним складом, мас. %: 9-9,5 (Al_2O_3); 50-65 (SiO_2); 3-5 (Fe_2O_3); 0,5-1,5 (TiO_2); 10-20 (CaO); та суглинку темно-бурого (кар'єр «Роїще», Чернігівська обл.) з хімічним складом, мас. %: 9,5-10 (Al_2O_3); 60-80 (SiO_2); 3-5 (Fe_2O_3); 0,5-1,5 (TiO_2); 1-5 (CaO), які є відходами АГДС очищення поверхонь напрямних апаратів компресорів низького тиску газотурбінних двигунів (ГТД).

Основним джерелом надходження іонів хрому та нікелю в стічні води гальванічної дільниці авіапідприємства є електроліти та промивні розчини після операцій хромування, пасивування, блискучого нікелювання та операцій обробки нікелем хлористим. Основним компонентом електролітів у ваннах хромування є хромовий ангідрид CrO_3 концентрація якого змінюється в залежності від типу покриття в межах від 200 до 250 г/л. При операціях пасивування використовується біхромат калію $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в концентраціях 150–200 г/л. Основним компонентом електролітів при блискучому нікелюванні є нікель сірчаноокислий NiSO_4 в концентраціях від 130 до 180 г/л, а при обробці нікелем – нікель хлористий NiCl_2 в концентраціях 200–300 г/л.

В експериментальних дослідженнях використовувались модельні розчини іонів хрому та нікелю на основі ДСЗУ 022.84-98 з атестованим значенням масової концентрації іонів хрому (III) $1,0 \text{ мг/см}^3$ та ДСЗУ 022.83-98 з атестованим значенням масової концентрації іонів нікелю $1,0 \text{ мг/см}^3$ відповідно [5–6]. Вимірювання концентрацій іонів хрому та нікелю проводили відповідно до стандартних мето-

дик [2–3] фотоколориметричним методом з довжинами хвиль 540 нм та 450 нм відповідно.

З метою визначення параметрів протікання процесу адсорбції було проведено інтерпретацію експериментальних даних за відповідними рівняннями ізотерм адсорбції Ленгмюра та Фрейндліха. Експериментально одержані ізотерми адсорбції іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} на глинистих сорбентах (рис. 1–3) відносяться до типу L3 за класифікацією С. Брунауера, з характерним вигином відносно осі концентрацій на початковому етапі сорбції з наступним формуванням плато, що характеризує завершення періоду насичення поверхонь сорбентів.

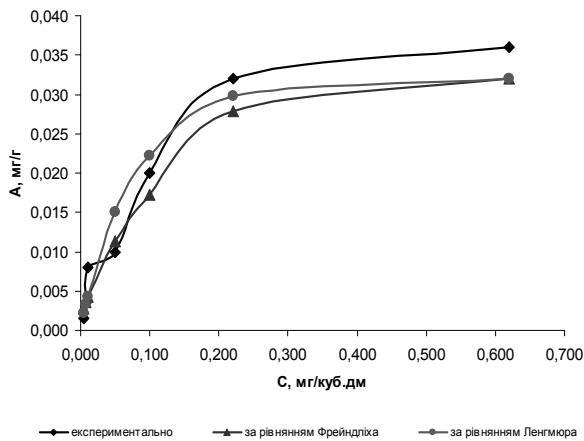


Рис. 1. Ізотерми адсорбції іонів Cr^{3+} ГСЗ за результатами експерименту, коефіцієнтами рівняння Фрейндліха та Ленгмюра: А – сорційна ємність, мг/г; С – концентрація адсорбату, мг/дм³

На основі порівняння значень величини ап-

роксимації (R^2) (табл. 1) встановлено, що отримані експериментальні дані з достатньою точністю описуються рівнянням Фрейндліха, з меншою – Ленгмюра, що в обох випадках свідчить про те, що сорбція відбувається з утворенням мономолекулярного шару.

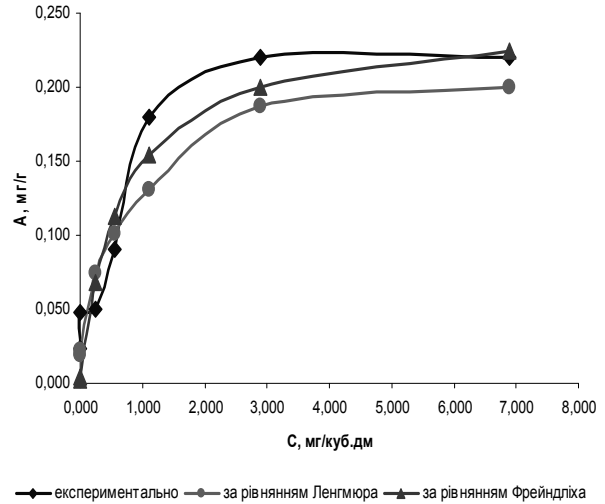


Рис. 2. Ізотерми адсорбції іонів Ni^{2+} ГСЗ за результатами експерименту, коефіцієнтами рівняння Фрейндліха та Ленгмюра: А – сорційна ємність, мг/г; С – концентрація адсорбату, мг/дм³

Високі значення коефіцієнту детермінації ($1/n$) вказують на значну хімічну неоднорідність поверхні сорбентів, що спричиняє нерівномірність розподілу активних центрів на поверхні матеріалів, що пояснюється полімінеральною структурою сорбентів, і що впливає на ступінь заповнення адсорбційного шару.

Таблиця 1

Параметри ізотерм адсорбції іонів важких металів на ГСЗ та СТБ

Адсорбтив	Рівняння Ленгмюра			Рівняння Фрейндліха		
	A_{max} , мг/г	K_L	R^2	β , мг/г	$1/n$	R^2
ГСЗ						
Cr^{3+}	0,0418	11,3112	0,9698	0,06998	0,608	0,9967
Ni^{2+}	0,24492	1,5525	0,9077	0,12589	0,375	0,9558
СТБ						
Cr^{3+}	-	-	-	-	-	-
Ni^{2+}	0,171417	1,4622	0,9437	0,07943	0,515	0,9935

Одержані ізотерми та коефіцієнти в рівняннях Ленгмюра та Фрейндліха вказують на фізичний механізм протікання процесу адсорбції, де поряд з силами міжмолекулярної взаємодії частково може реалізовуватись хімічна сорбція за рахунок водневих зв'язків, що утворюються на поверхні сорбентів.

З метою оцінки токсичності стічних вод авіапідрприємств для біоценозів після очистки від іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} за допомогою досліджуваних сорбентів було проведено біотестування зразків з використанням цибулі ріпчастої (*Allium sera* L.) та салату посі-

вного (*Lactuca sativa* L.). Подвійне тестування з використанням двох тест-організмів дозволило підвищити достовірність отриманих результатів за рахунок аналізу різних тест-функцій (пригнічення росту стебла і пригнічення росту кореня) та уніфікації умов дослідження для обох видів сорбентів [7].

За результатами біотестування стічної води очищеної від іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} за допомогою досліджуваних мінеральних сорбентів в усіх випадках встановлено, що максимальні значення середньої довжини ознак-ідентифікаторів тест-об'єктів *Allium*

сера L. та *Lactuca sativa* L. відповідають мінімальним залишковим концентраціям іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} і за своїми розмірами відповідають середнім значенням в контрольних зразках (рис. 4–6).

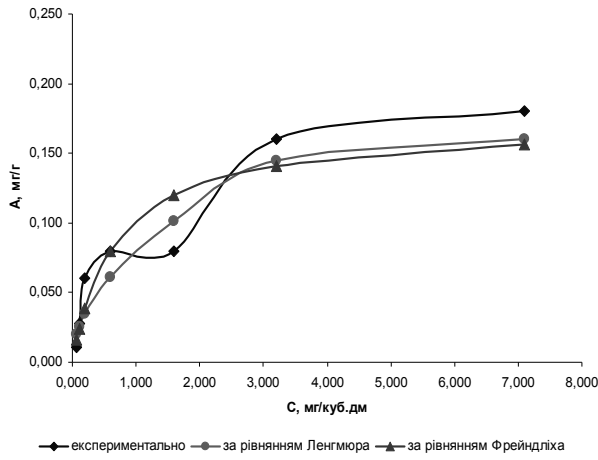


Рис. 3. Ізотерми адсорбції іонів Ni^{2+} СТБ за результатами експерименту, коефіцієнтами рівняння Фрейндліха та Ленгмюра: А – сорційна ємність, мг/г; С – концентрація адсорбату, мг/дм³

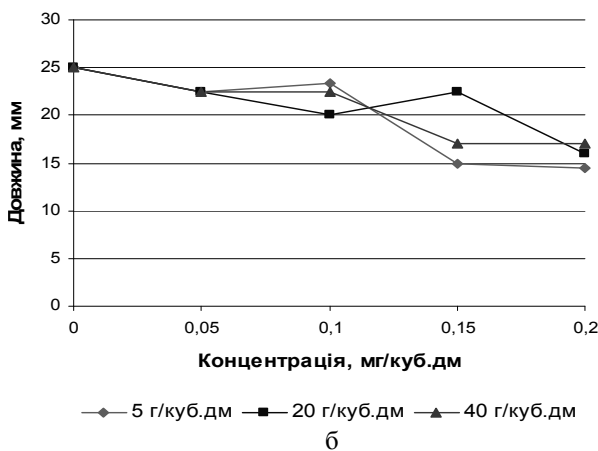
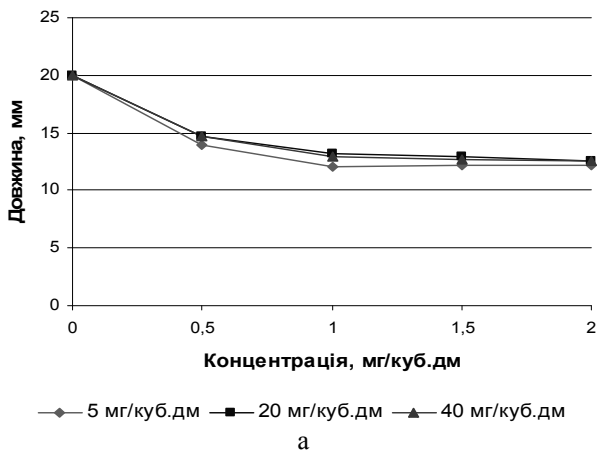


Рис. 4. Зміна довжини корінців тест-об'єкту А. сера L. зі зміною концентрації іонів Ni^{2+} (а) та Cr^{3+} (б) в процесі сорбції на ГСЗ при різних концентраціях сорбенту

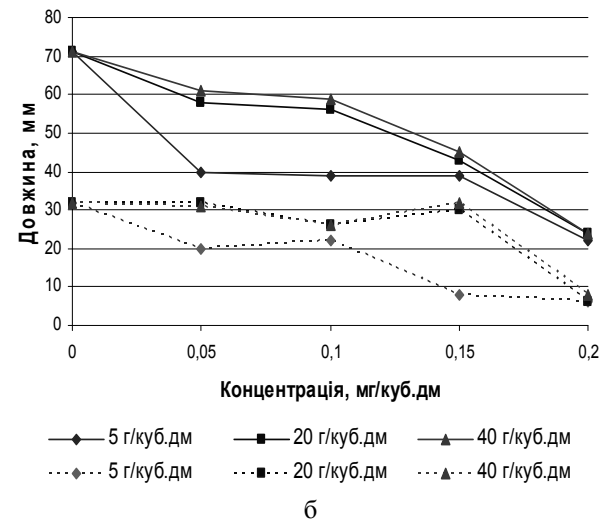
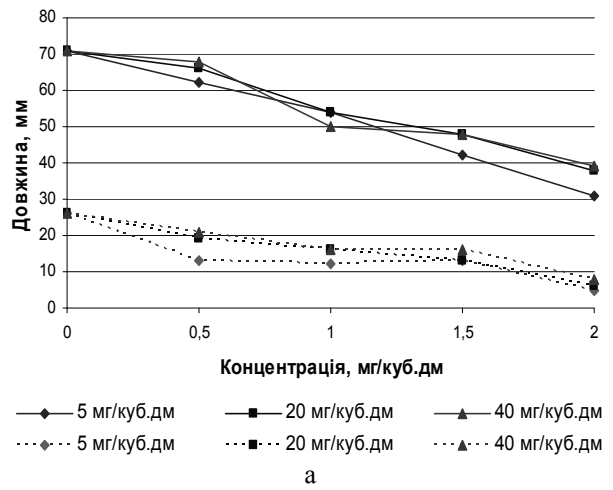


Рис. 5. Зміна довжини корінців та стебел тест-об'єкту *Lactuca sativa* L. зі зміною концентрації іонів Ni^{2+} (а) та Cr^{3+} (б) в процесі сорбції на ГСЗ при різних концентраціях сорбенту

Отже, якісна оцінка токсичності на основі біотестування за допомогою тест-об'єктів *Allium* сера L. та *Lactuca sativa* L. підтверджує безпечність використання глини спонділової зеленої та суглинку темно-бурого як сорбентів іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} в процесах сорбційного очищення виробничих стічних вод.

Для визначення ефективності утилізації відпрацьованих сорбентів шляхом їх депонування в будівельні суміші на основі цементу були проведені натурні експериментальні дослідження на десорбцію з виготовлених зразків бетону кубічної форми з розміром грані 40 мм.

У відповідності до ДСТУ Б В.2.7-215~2009 «Будівельні матеріали. Бетони. Правила підбору складу» 5% заповнювача було замінено на відпрацьовані сорбенти [4].

В табл. 2 наведено результати експериментальних досліджень десорбції іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} з контрольних будівельних зразків бетону.

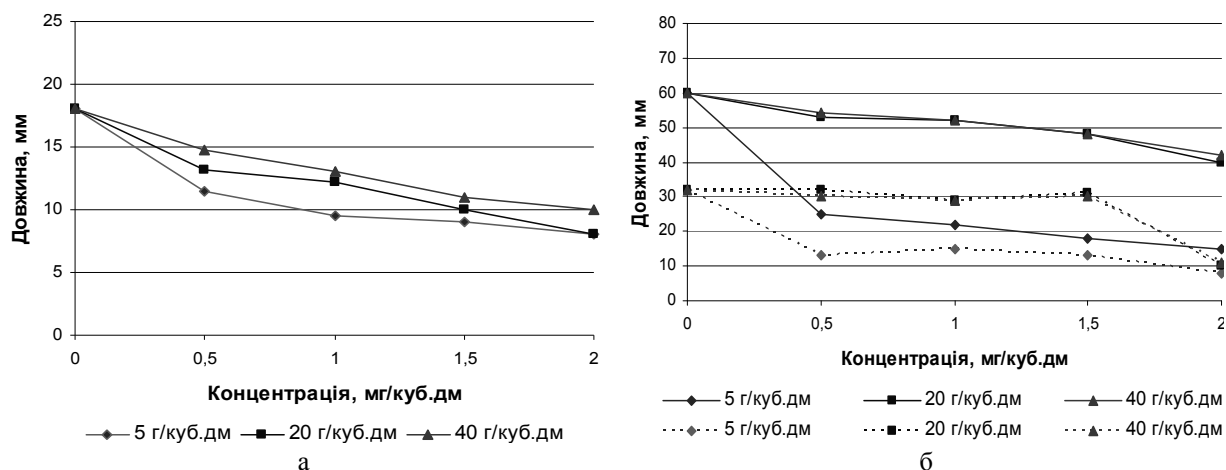


Рис. 6. Зміна довжини корінців тест-об'єкту *A. сера L.* (а) і корінців та стебел тест-об'єкту *Lactuca sativa L.* (б) зі зміною концентрації іонів Ni²⁺ в процесі сорбції на СТБ при різних концентраціях сорбенту

Таблиця 2

Десорбція іонів Cr³⁺ та Ni²⁺ з контрольних зразків будівельної суміші

№ зразка	Компонент	Примітки	Концентрація в дистильованій воді після десорбції, мг/л	
			Cr ³⁺	Ni ²⁺
1	Пісок + цемент	Будівельна суміш у співвідношенні компонентів цемент:пісок - 1:3	≤ 0,03	-
2	СТБ	Будівельна суміш компонентів цемент:пісок:сорбент – 7:20:1	-	-
3	ГСЗ		≤ 0,02	-

З метою моделювання природних процесів, що відбуваються при експлуатації будівельних виробів на основі бетонних сумішей із введеними до них відпрацьованими глинистими сорбентами, були

проведені експериментальні дослідження по десорбції іонів Cr³⁺ та Ni²⁺ у водних розчинах зі змінною температурою та водневим показником рН (табл. 3).

Таблиця 3

Десорбція іонів Cr³⁺ та Ni²⁺ з будівельної суміші при змінних рН та температурі

№ зразка	Компонент	Характеристика зразку	Концентрація компоненту при змінних значеннях рН, мг/л		Концентрація компоненту при змінних значеннях температури, мг/л		
			рН = 4,0	рН = 8,0	+ 5 ⁰ С	+ 20 ⁰ С	+45 ⁰ С
1	Ni ²⁺	Цемент + пісок + ГСЗ (5%)	-	≤ 0,02	-	-	-
2		Цемент + пісок + СТБ (5%)	-	≤ 0,02	-	-	-
3	Cr ³⁺	Цемент + пісок + ГСЗ (5%)	≤ 0,02	≤ 0,02	≤ 0,02	≤ 0,02	≤ 0,02

Висновки

Результати досліджень дозволяють зробити наступні висновки:

1. В результаті експериментальних досліджень встановлено можливість застосування глини спонділової зеленої та суглинку темно-бурого як сорбентів іонів нікелю та хрому.

2. Отримані ізотерми адсорбції іонів Cr³⁺ та Ni²⁺ на глинистих сорбентах: глини спонділової зеленої та суглинку темно-бурого, дозволили встановити їх тип – L3 за класифікацією С. Брунауера. Встановлено значення максимальної сорбційної ємності A_{max} глини спонділової зеленої та суглинку темно-бурого щодо іонів Ni²⁺, яка складає 0,24 мг/г

та 0,17 мг/г відповідно. Сорбційна ємність глини спонділової зеленої щодо іонів Cr³⁺ – 0,045 мг/г, а при застосуванні суглинку темно-бурого – сорбція не спостерігається.

3. Якісна оцінка токсичності на основі біотестування за допомогою тест-об'єктів *Allium cepa L.* та *Lactuca sativa L.* підтверджує безпечність використання глини спонділової зеленої та суглинку темно-бурого як сорбентів іонів Ni²⁺ та Cr³⁺ в процесах сорбційного очищення виробничих стічних вод. Середнє відхилення Δ довжин ознак-ідентифікаторів від значень контрольних зразків коливається від 8,4 до 12,5% при максимальному допустимому відхиленні для нетоксичного середовища – 25%.

4. Результати дослідів дозволили обґрунтувати вибір напрямку утилізації відпрацьованих сорбентів через їх депонування у будівельних сумішах на основі цементу. Даний спосіб дозволяє ефективно та надійно запобігти міграції важких металів у системі «вода-грунт», у тому числі при змінах значень рН та температури середовища.

Список літератури

1. Проволоцкий А.Е. Струйно-абразивная обработка деталей машин / А.Е. Проволоцкий. – К.: Техника, 1989. – 177 с.
2. Яровий С.М. Використання природних матеріалів у процесах доочищення стічних вод / С.М. Яровий, Є.О. Бовсунівський // Наука і молодь. Прикладна серія: зб. наук. пр. – К.: НАУ – друк, 2009. – С. 53-56.
3. Поташико Ю.М. Утилизация отходов производства и потребления / Ю.М. Поташико. – Тверь: ТГТУ, 2004. – 107 с.
4. Лапань О.В. Депонування відходів очищення стічних вод в будівельних матеріалах / О.В. Лапань, О.Г. Личманенко, Є.О. Бовсунівський // *Авіа-2013: Мат-ли XI між*

нар. наук.-техн. конф. (21–23 травня 2013 р.). – К.: НАУ, 2013. – С. 32.45-32.48.

5. Методика МВВ № 081/12 – 0178 – 05. Вимірювання масової концентрації нікелю у поверхневих, підземних та зворотних водах.

6. Методика виконання вимірювань МВВ 081/12 – 0114 – 03 масової концентрації хрому загального, хрому (VI), хрому (III) в поверхневих, підземних та зворотних водах.

7. Методи гідрологічних досліджень поверхневих вод / О.М. Арсан, О.А. Давидов, Т.М. Дьяченко та ін. // За ред. В.Д. Романеска. – НАН України. Ін-т гідробіології. – К.: ЛОГОС, 2006. – 408 с.

Надійшла до редколегії 2.02.2017

Рецензент: д-р техн. наук проф. О.О. Вовк, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут» імені І.І. Сікорського, Київ.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ АГДС ОБРАБОТКИ ЭЛЕМЕНТОВ АВИАЦИОННОЙ ТЕХНИКИ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ СТОКОВ АВИАПРЕДПРИЯТИЙ

Е.Л. Матвеева, Е.А. Бовсуновский, О.В. Рябчевский

По результатам экспериментальных исследований приведены физико-химические параметры адсорбции ионов хрома и никеля с гальванических стоков авиапредприятий на глине спондиловой зеленой и суглинке темно-буром, которые являются производственными отходами аэрозольной газодинамической суспензионной (АГДС) очистки поверхностей деталей авиационной техники. Приведены результаты оценки токсичности очищенной сточной воды на основе биотестирования. Обосновано выбор экологически безопасного способа утилизации отработанных сорбентов.

Ключевые слова: сточные воды авиапредприятий, адсорбция, тяжелые металлы, биотестирование, утилизация.

APPLICATION OF THE WASTES OF AIRCRAFTS METAL SURFACES AGDS PROCESS IN THE PROCESSES OF AVIATION FACILITIES GALVANIC WASTEWATERS TREATMENT

O. Matvyeyeva, E. Bovsunovskyy, O. Ryabchevskyy

In the article the experimental results were presented on physical and chemical parameters of Chromium and Nickel ions sorption from galvanic wastewaters of aviation facilities with green marl clay and dark-brown loam, which are the industrial wastes of aerosol gasdynamic suspension cleaning of aircrafts metal surfaces. The results of treated wastewaters toxicity assessment based on biotesting were presented. The choice of environmentally safe methods of used sorbents utilization through their deposition in mortars is substantiated.

Keywords: wastewaters of aviation facilities, adsorption, heavy metal, biotesting, utilization.