

Fosfatavimo dumblo imobilizavimo neorganinėse matricose galimybės

A. Minikauskas, G. Denafas

*Kauno technologijos universitetas,
Radvilėnų pl. 19, LT-50254 Kaunas, Lietuva
El. paštas Gintaras.Denafas@ktu.lt*

crossref <http://dx.doi.org/10.5755/j01.ct.57.1-2.661>

Gauta 2011 m. balandžio 11 d.; priimta spaudai 2011 m. birželio 6 d.

Per pastarąjį dešimtmetį milteliniai dažai technologiniais ir aplinkosauginiais sumetimais užima vis tvirtesnes pozicijas. Milteliniam dažymui skirti plieniniai gaminiai po pradinio nuvalymo padengiami konversinėmis dangomis – fosfatuojami. Fosfatuojant susidaro pavojingos atliekos – fosfatavimo dumblas, kurį reikia tinkamai sutvarkyti.

Apžvalginiam straipsnyje aptariami patentiniai siūlymai fosfatavimo nuosėdoms tvarkyti, taip pat darbai, nagrinėjantys fosfatavimo dumblo imobilizavimo neorganinėse matricose (stikle, cemente, keramikoje) galimybes. Gauti imobilizavimo produktai pasižymi naujomis savybėmis, leidžiančiomis juos naudoti įvairiose srityse.

Įvadas

Metalai yra civilizacijos ramstis. Didelėmis pastangomis ieškota jiems pakaitalų, tačiau metalai dar ilgai užims pagrindinę vietą pramonėje ir statyboje. Nepaisant jų teigiamų savybių, metalai, įvairiomis aplinkos sąlygomis (turint omeny temperatūrą, drėgmę, pH ir kt.), oksiduojasi (koroduoja), o tai sukelia didelių ekonominių nuostolių.

Apsaugos nuo korozijos metodų yra daug. Pastarieji daugiausia klasifikuojami taip [1]:

- metalo legiravimas arba metalo paviršiaus modifikavimas;
- aplinkos modifikavimas naudojant inhibitorius;
- metalo / aplinkos potencialo keitimas naudojant katodinę arba anodinę apsaugą.

Dažniausiai taikomas apsaugos nuo korozijos metodas yra legiravimas ir paviršiaus modifikavimas. Paviršių modifikavimas yra ekonomiškasis būdas už legiravimą ir dėl to naudojamas plačiau. Modifikavimo metu paviršiuje susidaro fizinis barjeras, saugantis metalą nuo žalingų aplinkos poveikių. Nors yra sukurta daug naujų metodų, tokių kaip dangos nusodinimas iš dujinės fazės, apdirbimas lazeriu, plazminė metalizacija ir kt., plačiausiai taikomi įprastiniai metodai – dažymas, anodavimas ir cheminės konversinės dangos.

Per pastarąjį dešimtmetį milteliniai dažai technologiniais ir aplinkosauginiais sumetimais užima vis tvirtesnes pozicijas ne tik išstumdami tirpiklinius dažus, bet ir iš dalies pakeisdami galvanines dangas. Dauguma milteliniam dažymui skirtų metalo gaminių po pradinio nuvalymo padengiami konversinėmis dangomis. Konversinė danga – tai cheminiais procesais suformuota paviršiaus danga, padedanti apsaugoti metalą nuo oro, drėgmės, pramoninių dujų ir pan., taigi pagerinanti apsaugą nuo korozijos ir kartu užtikrinanti šiuurkštesnį metalo paviršių bei pagerinanti dažų adheziją. Konversinės dangos paviršius yra mikroporėtas ir mikrošiuurkštus dėl plyšių ir įtrūkimų. Pastarieji sudaro puikų sluoksnį, į kurį įtekėja

dažai sudaro „pirštus“ arba „šaknis“, padedančias gerai sukibti su paviršiumi. Be to, konversinės dangos paviršiui būdingas silpnai rūgštinis pH, užtikrinantis geresnę dažų adheziją nei šarminio pH sąlygomis. Šarminiai tirpalai ardo dažus sudarančias dervas ir yra naudojami dažams nuimti, dėl to dažytino paviršiaus šarmingumas nėra pažeidaujamas.

Ilgalaikę dažų adheziją pagerina terminio plėtimosi ir traukimosi buferis, kurio vaidmenį ant metalo paviršiaus atlieka konversinė danga. Dažų terminio plėtimosi koeficientas daugybę kartų skiriasi nuo metalo terminio plėtimosi koeficiento. Konversinė danga turi tarpines plėtimosi ir traukimosi charakteristikas. Ji mažina šoninį korozijos plitimą greta išmušimų ar įbrėžimų, siekiančių metalo paviršių. Plienui paprastai naudojamos geležies arba cinko fosfatinės dangos.

Norint surasti optimalų fosfatavimo dumblo stabilizavimo technologinį procesą, pradiniam darbų etape būtina apžvelgti pasaulinę fosfatavimo liekanų imobilizavimo neorganinėse matricose praktiką.

Konversinės dangos sudarymo technologija

Kaip vyksta anksčiau apibūdintas konversinės dangos sudarymo technologinis procesas, kas jame susidaro ir kokie jam būdingi aplinkosauginiai aspektai?

Į dażyklą patenkančios detalės ir gaminiai paprastai būna užteršti įvairiais teršalais, susidarantiais įvairiuose gamybos procesuose, konservavimo, sandėliavimo, transportavimo metu. Tokiais teršalais gali būti technologiniai ir konservaciniai tepalai, šlifavimo ir poliravimo pastos, taip pat oksidai, nuodegos, rūdys ir kt. Visus šiuos teršalus būtina pašalinti, užtikrinant tinkamą dangos sukibimą su metalo paviršiumi.

Riebaliniai teršalai būna mineralinės, augalinės ir gyvulinės kilmės. Mineralinės kilmės teršalai (konsistenciniai tepalai, mineralinės alyvos, poliravimo pastos) netirpsta vandenyje. Augalinės ir gyvulinės kilmės riebalai taip pat netirpsta vandenyje, bet tirpsta šarminiuose ir

šarminių metalų druskų tirpaluose, sudarydami vandenyje tirpius muilus. Mineraliniai teršalai nors ir nedalyvauja muilinimo reakcijose, tačiau tam tikromis sąlygomis šarminiuose tirpaluose sudaro vandenines emulsijas, todėl riebaliniai teršalai aktyviau šalinami nuo metalo paviršiaus. Šarminiai tirpalai stipriau veikia dėl paviršinio aktyvumo medžiagų. Tepalų, riebalų bei ant paviršiaus esančios kietosios dalelės taip pat intensyviau šalinamos esant aukštesnei temperatūrai. Jau keletą metų tepalui šalinti vis plačiau naudojamos paviršiaus aktyvios medžiagos, jos daugeliu atvejų išstumia stipriai šarminius tirpalus.

Lietuvoje veikiančiose miltelinio dažymo dažyklose tepalai nuo metalo paviršiaus šalinami dviem būdais. Taikant panardinimo metodą, naudojami arba šarminiai tirpalai (pH 10–11), arba kombinuoti tepalus šalinantys–fosfatuojantys tirpalai (pH 4,2–5,8). Purškimo metodai yra du: mažiau efektyvus rankinis purškimas ir efektyvesnės automatinės purškimo linijos. Abiejuose purškimo metoduose naudojami kombinuoti karšti fosfatuojantys tirpalai. Visais atvejais šalinant tepalą tirpale kaupiasi mineralinių alyvų ir organinių riebalų emulsija bei įvairūs nešvarumai – suodžiai, smėlis, purvas. Šiek tiek nuplautų tepalų ir riebalų iškyla į tirpalo paviršių ir padengia tirpalą tepaline plėvele.

Kaip minėta, fosfatavimo procese susidaro konversinė fosfatinė danga. Šiuo metu Lietuvos miltelinio dažymo dažyklose atliekamas dviejų tipų fosfatavimas: kristalinis, kai ant gaminio paviršiaus susidaro cinko fosfatas, gamyboje paprasčiau vadinamas **cinkiniu fosfatavimu**, arba amorfinis, kai susidaro geležies fosfatai, vadinamas **geležiniu fosfatavimu**. Labiau paplitęs amorfinis fosfatavimas, kuris yra patogesnis technologiniu požiūriu. Amorfinio fosfatavimo tirpalai gali būti derinami su tepalus šalinančiais priedais, o tai neįmanoma kristalino fosfatavimo atveju.

Amorfinio fosfatavimo tirpalų pagrindą sudaro šarminių metalų hidroortofosfatai, dihidropirofosfatai, heksametafosfatai bei polifosfatai. Fosfatinė plėvelė susidaro vykstant sudėtingiems fizikiniams-cheminiams procesams heterogeninėje aplinkoje – metalo–tirpalo sąlyčio zonoje. Fosfatavimo metu iškrenta ir fosfatų nuosėdos, kurios nėra tvirtai sukibusios su metalo paviršiumi ir teršia fosfatavimo tirpalą. Neutralizuojant kalkėmis panaudotus fosfatavimo ir tepalų plovimo tirpalus taip pat susidaro daug nuosėdų.

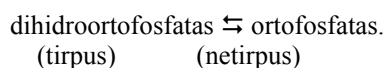
Visose anksčiau minėtose nuosėdose ir koncentruotuose tirpaluose yra įvairių tepalų ir kitokių pavojingų priemaišų. Tokių fosfatavimo procesų liekanų šalinimas Lietuvos įmonėse nėra galutinai išspręstas – praktiškai jos yra perduodamos pavojingas atliekas tvarkančioms įmonėms, pvz., UAB „Toksika“. Tokios paslaugos brangiai kainuoja.

Yra paskelbta nemažai patentų, aptariančių fosfatų regeneravimo iš fosfatavimo šlamo ir jų pakartotinio panaudojimo galimybes. Teoriškai viskas atrodytų labai nesudėtinga: fosfatavimo tirpalas kalkėmis pašarminamas iki pH 8, susidaręs kalcio fosfatas iškrenta nuosėdomis, kurios vėliau regeneruojamos, o nusistovėjęs vanduo išleidžiamas į kanalizacijos tinklus. Tačiau dauguma užpa-

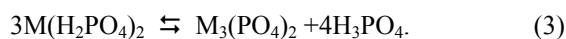
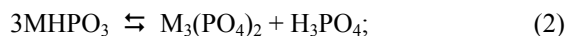
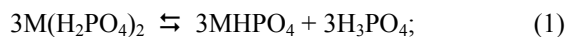
tentuočių regeneracijos būdų yra skirti sąlyginai švarioms kristalino cinkavimo nuosėdoms regeneruoti. Antra vertus, tepaluotos fosfatavimo tirpalų neutralizavimo nuosėdos vien dėl jose esančių naftos produktų tampa pavojingomis atliekomis, todėl jų šalinimo ar perdirbimo galimybės yra labai ribotos.

Fosfatavimo proceso chemizmas [2, 3]

Fosfatinės dangos susidarymo mechanizmas yra gaminiai sudėtingas, tačiau visi procesai, kuriuose naudojami sunkiųjų metalų fosfatų tirpalai, priklauso nuo toliau apibūdinto cheminio proceso pusiausvyros:



Sunkiųjų metalų dihidroortofosfatai dalinai disocijuoja veikiami aukštos temperatūros arba didelio pH, sudarydami hidroortofosfatus ir ortofosfatus bei laisvą ortofosfato rūgštį.



Kuo aukštesnė temperatūra, tuo pusiausvyra (3) lygtyje labiau pasislinkusi į dešinę. Jeigu metalas M, kuris gali būti arba nebūti kaip fosfato metalas, liesis su dihidroortofosfato tirpalu, jis reaguos su tirpale esančia ortofosfato rūgštimi:

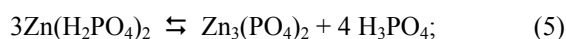


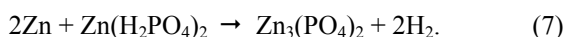
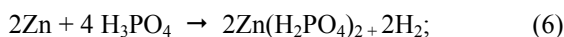
Lygtyje (4) susinaudojanti ortofosfato rūgštis pastūmės pusiausvyrą, susidariusią (1) ir (3) lygtyse, į dešinę, ir metalo–tirpalo sąlyčio zonoje iškris netirpūs hidroortofosfatai ir/arba ortofosfatai. Kažkiek netirpių fosfatų iškris iš tirpalo dumblo pavidalu, tačiau kiti nusės ant metalo ir bus chemiškai surišti su metalo paviršiumi.

Sunkiųjų metalų dihidroortofosfatų tirpale visada turi būti tam tikras kiekis laisvos ortofosfato rūgšties, kad nevyktų hidrolizė ir darbinis tirpalas būtų stabilus. Disociacijos laipsnis didėja kylant temperatūrai. Kad būtų išvengta neutraliųjų ortofosfatų nuosėdų iškritimo aukštesnėje temperatūroje, reikia daugiau ortofosfato rūgšties.

Be to, hidrolizės pusiausvyra priklauso nuo koncentracijos, hidrolizė vyksta sparčiau esant mažai koncentracijai. Jei tirpale yra per daug laisvos ortofosfato rūgšties, reikės daugiau laiko šiam pertekliui neutralizuoti sąlyčio zonoje ir nuo gaminio nutirps daugiau metalo nei reikia. Todėl fosfatavimo tirpalai sudaromi taip, kad ortofosfato rūgšties vos pakaktų pusiausvyrai išlaikyti darbinėje temperatūroje ir esant darbinei tirpalo koncentracijai.

Paprasčiausiu atveju cinko ortofosfato danga ant cinko susidaro vykstant tokioms reakcijoms:

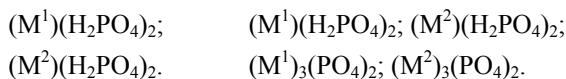




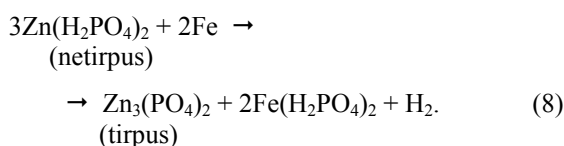
Kai dengiamas metalas M^1 kito metalo M^2 dihidroortofosfatų tirpale, dangoje bus metalo M^2 fosfatai (M^2)HPO₄ arba (M^2)₃(PO₄)₂ su nedaug metalo M^1 fosfatų. Papildomai (4) reakcijoje į darbinį tirpalą patenka pirminiai metalo M^1 fosfatai. Todėl galima turėti šias druskas:

Tirpale:

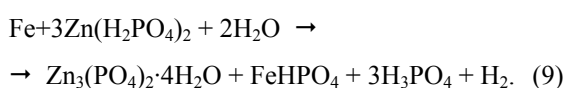
Dangoje:



Kai vienas dalyvaujančių metalų yra geležis, procesas tampa sudėtingesnis dėl tirpale ir dangoje esančių geležies jonų:



Apytiksliai cinko fosfato danga ant geležies susidaro taip:



Fosfatavimo nuosėdų susidarymas, atskyrimas ir tvarkymas

NUOSĖDŲ SUSIDARYMO PRIEŽASTYS. Dirbant laboratorinėmis sąlygomis, kai naudojamos švarios metalinės plokštelės ir nuolat palaikomos optimalios reakcijos sąlygos, amorfinis fosfatavimas vyksta praktiškai be nuosėdų.

Gamyboje matyti kiek kitokia situacija. Kodėl miltelinio dažymo dažyklų paruošimo linijų fosfatavimo voniose susidaro nuosėdos?

Gamybos sąlygomis yra ganėtinai sunku išlaikyti optimalų tirpalo darbo režimą. Gamybos apimtys ne visada būna priderintos prie turimų įrenginių pajėgumų ar galimybių, per retai koreguojami tirpalai.

Reikia atskirti dviejų tipų paruošimo linijas: 1) su pradiniu tepalo pašalinimu šarminiuose tirpaluose bei po to sekančiu fosfatavimu, 2) linijas, kuriose tepalas šalinamas nuo paviršiaus ir fosfatuojamas viename tirpale praktiškai vienu metu.

Pirmuoju atveju fosfatavimo vonioje nuosėdos atsiranda dėl keleto gana skirtingų priežasčių:

- Tirpalų ruošimui ir plovimui naudojamas kietas vanduo. Į fosfatavimo vonią patekę kalcio bei magnio jonai sudarys mažai tirpius ir netirpius kalcio ir magnio fosfatus, padidins nuosėdų kiekį.

- Per maža fosfatavimo tirpalo pH reikšmė. Šiuo atveju geležis nuo gaminio tirpsta, įgydama tirpių fosfatų pavidalą. Vėliau šie fosfatai virsta netirpiais ir iškrenta nuosėdomis.
- Su netinkamai nuplautais gaminiais į tirpalą patenkantis šarminis tepalo šalinimo tirpalas užteršia darbinį fosfatavimo tirpalą didindamas jo pH. Kai pH reikšmė pasiekia 5,8 ar daugiau, daugeliu atvejų danga ant paviršiaus nebesiformuoja, susidaro tik įvairios sudėties geležies fosfatai, geležies hidroksidas ir geležies oksidas.
- Tirpalų maišymui naudojamas suslėgtas oras. Oro deguonis oksiduoja tirpale ištirpusią geležį ir taip didina nuosėdų kiekį.
- Per žemos tirpalo arba gaminių temperatūros. Kai tirpalo arba gaminių temperatūra yra žemesnė kaip 42 °C, fosfatinė danga ant plieno paviršiaus nesusidaro. Plienas reaguoja su ortofosfato rūgštimi, o susidarantys fosfatai iškrenta nuosėdų pavidalu ant vonios sienelių ir dugno. Tokia situacija matoma tada, kai skubant vykdyti gamybines užduotis gaminiai merkiami į nespėjusį pakankamai išilti tirpalą. Panašiai vyksta ir tada, kai gaminyje po šarminės vonios plaunamas šaltu vandeniu ir, įmerkus į darbinę vonią, jis pirmiausia turi išilti. Jei darbinis tirpalo režimas (priklauso nuo naudojamo produkto) yra 45–60 °C, o taupymo sumetimais vonioje palaikoma minimali temperatūra, tai akivaizdu, kad į tirpalą pamerkus, tarkime, 20 °C temperatūros gaminius tirpalas atvės ir vyks ne fosfatavimo, o tik nuosėdų susidarymo procesas.
- Susidariusios nuosėdos, jei reguliariai nešalinamos, trukdo darbui – persineša į plovimo vonias jas užteršdamos. Be to, jos gana sunkiai nusiplauna panardinimo linijose ir lieka ant gaminių, ypač sudėtingesnio profilio vietose, iš kurių sunkiau nuteka vanduo.

NUOSĖDŲ ATSKYRIMAS IŠ TIRPALŲ. Kaip minėta, laikoma, kad amorfinio fosfatavimo tirpaluose nuosėdos nesusidaro, todėl įrenginių gamintojai juose nesumontuoja papildomos tirpalų valymo įrangos. Tokia tirpalo tarnavimo laikui pratęsti skirta įranga gali būti įvairūs filtrai, hidrociklonai, dekantatoriai, kurie atskiria nuosėdas iš naudojamo tirpalo. Lietuvoje žinomos tik 4 įmonės (iš 30 įmonių, turinčių fosfatavimo linijas), kuriose fosfatavimo tirpalas yra filtruojamas technologinio proceso metu. Dviejose įmonėse naudojami Hayward filtrai, o kitos dvi naudoja tokio pat tipo ADAL firmos filtrus.

JAV patente 3 773 178 [4] aprašomas reversinis filtras, kuriuo valomas fosfatavimo tirpalas. Dumblas atskiriamas ir suslegiamas, o nuskaidrintas tirpalas gražinamas atgal į vonią.

Kai fosfatavimas ir tepalo šalinimas atliekami vienoje vonioje ar vienoje purškimo linijos zonoje, turime ne vien patogų metalo apdirbimo būdą, bet ir visus abiem procesams būdingus teršalus.

D. B. Freeman knygoje [3] aprašo įrenginį, kuris yra vienas galimų dumblo nuolatinio šalinimo variantų. Tirpalas iš dugne esančio paėmimo kūgio pompuojamas į dumblo separavimo bokštą, kuriame filtruojamas. Filtratas nuteka atgal į fosfatavimo vonią, o nuosėdos šalinamos į tam skirtą konteinerį. Šis metodas užpatentuotas JAV patentu 3 796 372 [5].

JAV patente 3 992 300 [6] aprašomas įrenginys, kuriuo mažinamas geležies kiekis cinko fosfato vonioje. Vonija nuolat aeruojama ir maišoma, kad geležies junginiai pavirstų netirpiomis nuosėdomis ir kad tos nuosėdos nenusėstų ant dugno. Vonios tirpalas recirkuliuoja per kelis nusodintuvus arba per keletą vieno nusodintuvo sekcijų, kuriose užsilaiko nuosėdos, o nuskaidrėjęs tirpalas gražinamas į vonią. Surinktos nuosėdos reguliariai šalinamos.

FOSFATAVIMO ATLIEKŲ SUDĖTIS, PAKARTOTINIS PANAUDOJIMAS IR PERDIRBIMAS. Fosfatavimo atliekos gali būti skirstomos į skystas, atsirandančias šarminio tepalų šalinimo, ėsdinimo, plovimo ir kituose procesuose, ir kietas, kurias sudaro fosfatavimo ir tirpalų neutralizacijos dumblas. Vertinama, kad bendrasis fosfatavimo proceso nuotekų kiekis skaičiuojant dangos ploto vienetui sudaro apie 20,8 g/m², o kietųjų atliekų kiekis – apie 49,0 g/m². Kitaip nei skystų nuotekų, gamta kietųjų atliekų absorbuoti negali. Fosfatavimo dumblas laikomas pavojingomis atliekomis ir dėl to jo šalinimui keliami griežti reikalavimai. Laikoma, kad per metus pasaulyje iš fosfatavimo operacijų susidaro daugiau kaip 24 000 t dumblo. Taigi ne tik pageidautina, bet ir privaloma rasti priemones įvairių dumblo komponentų atgavimui.

Reikia dar kartą pažymėti, kad amorfinio fosfatavimo procese susidaro nepalyginamai mažiau dumblo nei kristalinio fosfatavimo metu. Tačiau tai nėra kiek nesumažina tinkamo tokių atliekų šalinimo ar perdirbimo svarbos [2].

GPGB informaciniame dokumente [7] yra aptariami keturi pagrindiniai būdai sumažinti paviršių apdirbimo procesuose susidarančių atliekų kiekį:

- pavojingų atliekų kiekio sumažinimas atliekose;
- technologinių tirpalų naudojimo trukmės pratęsimas;
- technologinių tirpalų praradimo sumažinimas;
- „išnešto“ tirpalo gražinimas į technologines vonias.

Aptariamuju atveju būtų galima kalbėti apie pavojingų komponentų kiekio sumažinimą atliekose bei technologinių tirpalų naudojimo laiko pratęsimą.

Tame pačiame dokumente [7] kalbama apie pakartotinį naudojimą arba perdirbimą. Amorfinio fosfatavimo atliekų (dumblo) pakartotinio panaudojimo galimybių nėra, tačiau jis gali būti naudojamas kitose gamybose (pvz., statybinių medžiagų), nors toks panaudojimas nėra laikomas perdirbimu. Dumblo panaudojimas įmanomas tik tada, jei dumble esančios medžiagos atitinka perdirbantioms įmonėms keliamus reikalavimus dėl atliekų konsistencijos ir medžiagų sudėties:

- fiziniai parametrai – dumblo konsistencija ir vandens kiekis jame;
- minimalus panaudotinių metalų (komponentų) kiekis;
- naudojamų metalų mišinių susidarymas;
- minimalus perdirbimo procesą trukdančių komponentų kiekis.

Perdirbant fosfatavimo dumblą taip pat reikia įvertinti:

- galimą teršalų emisiją ir energijos sąnaudas perdirbimo metu;
- chemikalus, naudojamus pasiekti pageidaujama efektą.

Fosfatavimo nuosėdų ir dumblo utilizavimo problema nuolat sprendžiama įvairiais būdais visame pasaulyje. Daugelyje literatūros šaltinių yra aptariamas kristalinio (cinko) fosfatavimo metu dideliais kiekiais susidarančių nuosėdų perdirbimas.

Kristalinio (cinko) fosfatavimo dumblo (sausio) sudėtyje dažniausiai yra apie 20 % geležies, 10 % cinko, 1–3 % mangano, < 1 % nikelio ir 50–55 % fosfatų. Panašios informacijos apie amorfinio fosfatavimo nuosėdų sudėtį rasti nepavyko. Tačiau galima daryti išvadą, kad jose turėtų būti geležies ir fosfatų, taip pat, atsižvelgus į panaudotą preparatą, molibdeno ir fluoridų pėdsakų. Kadangi amorfinis fosfatavimas plačiai derinamas su tepalo šalinimo operacija, tai dumble gali būti įvairios kilmės ir sudėties priemaišų (suodžių, grafito, dulkių, vaškų, tepalų ir pan.). Aptariant nuosėdas, susidariusias po tirpalų neutralizavimo, galima pasakyti, kad jose, be minėtų komponentų, dar yra daug kalcio fosfatų, kalcio hidroksido ir kalcio sulfato.

Iš įvairių metodų, pasiūlytų fosfatavimo dumbliui perdirbti, dažniausiai siūlomi pirometalurginiai metodai – redukcinis sukepinimo procesas, kurio metu atgaunami metalai cinkas, geležis ir nikelis bei natrio fosfatas; šlapi cheminiai procesai, kuriuose reikalingi komponentai iš fosfatavimo nuosėdų išplaunami rūgštimis ir šarmais; ėsdinimas mineralinėmis rūgštimis ir kt.

JAV patente 5 350 517 [8] aprašomas procesas, kuriame fosfatavimo dumblas tirpinamas azoto rūgštyje, geležis selektyviai ekstrahuojama skystinės ekstrakcijos būdu, o tokiu būdu gautas ekstraktas panaudojamas cinko fosfato tirpalui gaminti. Naudojamas ekstrahentas 2-etilheksilo alkoholio ir ortofosfato rūgšties tirpalas žibale.

Didžiosios Britanijos patente 1545515 [9] siūloma panaudoti mineralines rūgštis cinko ir fosfato jonų ekstrahavimui iš fosfatavimo dumblo ir po to ekstraktą panaudoti fosfatavimo tirpalui ruošti. Be to, šis patentas taip pat siūlo šarmu išplauti fosfato jonus iš neištirpusių liekanų, kuriose yra geležies ir fosfato jonų, tokiu būdu lieka tik geležies turinčios atliekos. Šarminiame skystyje esantys fosfatai nusodinami cinko fosfato pavidalu ir gali būti panaudoti fosfatavimo tirpalų gamybai.

JAV patente 5 376 342 [10] aprašomas procesas, kurį sudaro šios stadijos: 1) dumblo ištirpinimas ortofosfato rūgštyje; 2) neištirpusių kietųjų medžiagų filtravimas; 3) geležies fosfato nusodinimas bei atgavimas ir (4) reikalingų metalų pridėjimas į cinko fosfato turinčią skystą fazę ir gauto tirpalo panaudojimas papildant fosfa-

tavimo vonią. Šiame procese nusodintas geležies fosfatas gali būti gyvulių pašarų priedas.

Dėl fosfatavimo dumblo maišymo su šarminiu tirpalu, mišinio džiovavimo ir sukepinimo 500–1300 °C temperatūroje dalyvaujant reduktoriams dumble esantys fosfatai virsta tirpiomis fosfatų druskomis, redukuojami cinkas ir geležis į metalinį būvį ir išgarinamas cinkas iš reakcijos zonos. Plaunant sukepintus mišinius vandeniu gaunami tirpūs fosfatai ir geležis. Toks procesas pateiktas JAV patente 3 653 875 [11]. Šis procesas komerciškai nebuvo realizuotas dėl brangumo ir daugialaipniškumo. Be to, perdirbimas užtrunka maždaug vieną dieną, todėl jis negali būti pritaikytas nuolatiniam medžiagų regeneravimo procesui.

JAV patente 5 273 667 [12] pasiūlytas procesas, kuris numato fosfatavimo dumblo surinkimą, nusausinimą filtruojant, džiovinimą aukštesnėje temperatūroje, kol drėgmės liks mažiau kaip 10 %, ir išdžiovinto dumblo smulkinimą iki dydžio dalelių, sijojamų per 20 numerio sietą. Išdžiovintas ir sumaltas fosfatavimo dumbblas yra puikus priedas tepalams, naudojamiems metalų apdirbimo ir formavimo pramonėje, bei pramoniniam tepimui.

JAV patente 4 986 977 [13] siūloma fosfatavimo dumblą apdoroti vandeniniu šarmo tirpalu, kol pH bus daugiau kaip 10, tokioje terpėje iškris geležies hidroksido nuosėdos. Geležies hidroksidas atskiriamas, o vandeninė fazė parūgštinama iki pH 7–10, tokioje terpėje iškrenta cinko hidroksidas. Trečiajame tirpale yra šarminių metalų druskos praktiškai be fosfato jonų. Nors šis metodas – patobulintas tiesioginio fosfatavimo dumblo šalinimas, tačiau jis nepanaikina atliekų šalinimo sunkumų. Maža to, trečiajame vandeniniame tirpale gali būti nedaug toksiškų teršalų, dėl kurių gali labai pasunkėti kietų liekanų utilizavimas ar šalinimas. Procesas yra sudėtingas ir ilgalaikis, o geležies fazė būna užteršta sunkiaisiais metalais, todėl nenaudotina gyvulių pašarams.

JAV patente 5 198 020 [14] aprašomas cinko šalinimo iš fosfatavimo proceso dumblo būdas. Fosfatavimo proceso dumbblas maišomas su priedais, kurie su fosfatavimo proceso dumble esančiais fosforo turinčiais komponentais sudaro į šlaką panašius geležies, kalcio ir/arba bario junginius. Mišinys redukuojančioje aplinkoje reaguoja ne mažesnėje kaip 800 °C temperatūroje. Pirminis mišinio aglomeravimas arba granulavimas būtų palankesnis procesui vykdyti. Geležies junginių susidarymui pageidautina temperatūra – ne žemesnė kaip 900 °C, geriau 1000 °C, geriausia ne žemesnė kaip 1100 °C. Tinkamiausias priedas – metalurgijos dulkės. Geležies junginių susidarymui geriausia parinkti, kad Fe : P molinis santykis būtų 1,0, jei reakcijos temperatūra ≤ 950 °C; kai reakcijos temperatūra tarp 950 ir 1050 °C – 1,5 ir kai reakcijos temperatūra ≥ 1050 °C – ne mažiau kaip 2,0. Kalcio ir/arba bario junginių susidarymui Ca : P arba Ba : P molinis santykis turi būti didesnis kaip 1,5. Šiuo metodu vertingos fosforo ir cinko turinčios medžiagos transformuojamos į tinkamas naudojimą formas.

Patricia de Oliveira Giffoni ir Lisete Celina Lange (Brazilija) [15] tyrė galimybę fosfatavimo dumblą panaudoti keraminių blokų ir plytų gamyboje siekiant sumažinti fosfatavimo atliekų poveikį aplinkai ir taupyti gam-

tines žaliavas. Autorės pažymėjo, kad fosfatavimo dumblo atliekų susidarymas glaudžiai susijęs su dažymo veikla. Tyrimai atlikti Brazilijos Minas Žerais (Minas Gerais) valstijoje. Fosfatavimo dumbblas tyrimams buvo gautas iš FIAT AUTOMOVEIS gamyklos. Išsplovimo ir tirpumo tyrimai buvo atlikti pagal Brazilijos standartus NBR 10005/04 ir 10006/04. Bandiniams naudota dviejų tipų žaliava: molis (įprastinė žaliava) ir fosfatavimo dumbblas (alternatyvi žaliava). Prieš formavimą bandinių sudėtyje buvo tokie fosfatavimo liekanų santykiai: 0, 5, 10 ir 20 %. Suformuoti bandiniai buvo džiovinami 24 h aplinkos temperatūroje, po to dar 24 h 105 °C temperatūroje ir pagaliau išdegti mufelinėje krosnyje, kurios temperatūra palaipsniui kelta iki 850 °C. Po išdegimo buvo nustatomas atsparumas spaudimui, suardyti bandiniai buvo panaudoti fizikiniais cheminiais tyrimams, siekiant įvertinti jų atitikimą reikalavimams, nustatytiems Brazilijos standarte NBR 10004/04.

Atlikta bandinių analizė parodė, kad rekomenduojamas fosfatavimo dumblo kiekis gali būti 10 % molio masės. Darbo rezultatai taip pat parodė, kad plytos, kurių sudėtyje yra 10 % fosfatavimo dumblo, nekelia jokio pavojaus aplinkai.

Fosfatavimo dumblo perdirbimas yra užpatentuotas ir Japonijoje. Patente JP6016403 [16] aprašomas metodas, kai fosfatavimo dumbblas disperguojamas vandenyje ir sumaišomas su H tipo stipriai rūgštine katijonitine derva. Vėliau kietoji ir skystoji tirpalo fazės atskiriamos, gautas tirpalas koncentruojamas ir iš jo ekstrahuojant tirpikliais gaunama šviri ortofosfato rūgštis. Iš tirpalo gaminamas fosfatavimo preparatas, arba sumaišius su disperguojamomis kalcio druskomis gaunamas kalcio fosfatas.

Patente JP8053771 [17] aptariamas metodas, kuriuo fosfatavimo dumbblas paverčiamas netirpiu baziniu geležies fosfatu. Tirpalas, kuriame yra 50 % (pagal masę) fosfatavimo dumblo, apdorojamas uždarame inde aukštoje (150 °C) temperatūroje ir esant 4 kg/cm² slėgiui. Po apdirbimo nuosėdos nufiltruojamos, gautas bazinis geležies fosfatas aplinkosaugos požiūriu yra nepavojingas.

Sustiklinimas, arba vitrifikacija (*vitrification*), – tai vienas tinkamiausių metodų pavojingų atliekų imobilizavimui ir saugymui, jo metu susidaro chemiškai labai atsparios amorfinės neorganinės medžiagos. Pagrindinis daugumos sustiklintų atliekų stiklą sudarantis komponentas yra SiO₂. Kiti komponentai dažniausiai būna Al₂O₃, MgO, CaO, Na₂O, K₂O ir Fe₂O₃, dažnai su mažesniais kitų oksidų, halogenidų ir sulfatų kiekiais. P. A. Bingham ir R. J. Hand (Jungtinė Karalystė) [18] savo darbe sustiklindami filtravimo atliekas iš dviejų metalo apdirbimo operacijų suformavo patvarius fosfatinius stiklus. Presuotas filtravimo paplotis, gautas iš įvairių metalo dengimo operacijų, įskaitant cinkavimą, darbe buvo pavadintas B atlieka, o dumbblas, gautas iš metalo fosfatavimo operacijos, – P atlieka. B atliekoje buvo daug cinko ir geležies, tačiau mažai fosforo, tuo tarpu P atliekoje buvo daug fosforo, tačiau gerokai mažiau cinko ir geležies. Vandens kiekis B atliekoje, kuri buvo gauta iš filtrpreso, buvo perpus mažesnis nei P atliekoje. Džiovinant labai sumažėjo atliekų tūris ir masė.

Kai kuriuose lyduose aušimo metu susiformavo kristaliniai komponentai. Išdžiovintų, termiškai apdorotų (1 000 °C) ir sustiklintų bandinių sudėties analizei buvo panaudota energijos dispersinė rentgeno spektroskopija, rentgeno fluorescencinė spektroskopija, indukcinės plazmos spektroskopija ir Leco indukcinėje krosnyje degimo analizė.

Atlieka P buvo tinkamesnė tiesioginiam sustiklinimui dėl didesnio P₂O₅ kiekio, mažesnio apdorojimo stadijų skaičiaus, palankesnio elgesio aukštoje temperatūroje ir mažesnio išlakų kiekio.

Jefferson Caponero ir Jorge A. S. Tenorio (Brazilija) atliko fosfatavimo dumblo panaudojimo cemento klinkeryje laboratorinius tyrimus [19]. Darbe laboratorinėmis sąlygomis buvo tiriama fosfatinio dumblo įtaka klinkerio gamyboje. Klinkerio žaliavų mišinys buvo maišomas su didėjančiomis fosfatavimo dumblo porcijomis, o gauti bandiniai analizuojami. Mišiniai buvo išdegami elektros krosnyje 1 450 °C temperatūroje 10 min. Darbu panaudotą dumblą daugiausia sudarė vanduo, geležies ir cinko fosfatai bei keletas elementų, esančių dumble mažais kiekiais, tokių kaip Na, K, S, Pb, Cr ir Cu. Klinkerio žaliava buvo gauta iš Brazilijoje veikiančios cemento gamyklos. Rentgeno difrakcinė analizė parodė, kad pridėjus iki 5 % fosfatavimo dumblo jokių klinkerio modifikacijų nestebima, netipinės fazės nesusiformuoja. Diferencinė terminė mišinių, turinčių iki 7 % sauso dumblo, analizė neparodė esminių skirtumų, palyginti su įprastiniu cemento klinkerio žaliavų mišiniu. Fosfatavimo dumblo priedas iki 5 % pastebimai padidino tik cinko kiekį gautame klinkeryje. Kitų elementų koncentracijos buvo artimos normaliai stebimoms klinkerio žaliavoje.

J. M. Magalhães, J. E. Silva, F. P. Castro ir J. A. Labrincha (Portugalija) aptarė hidroksidų – metalų dumblo iš elektrochemijos pramonės įterpimo į keraminę matricą galimybes [20]. Šiame darbe jie tyrė maišymo laiko ir kalcinacijos stadijos įtaką galvaninio dumblo inertizacijai.

Darbe inertizavimui buvo naudojama tipinė plytų gamybos masė, susidedanti iš dviejų raudonųjų moliių mišinio. Sauso mišinio vidutinė cheminė sudėtis (%): MgO (1,54), Al₂O₃ (28,0), SiO₂ (46,1), K₂O (3,86), TiO₂ (0,67) ir Fe₂O₃ (17,6). Buvo panaudotas galvaninis dumbblas iš keturių galvaninio dengimo įmonių. Pagrindiniai įmonių procesai – chromavimas, nikeliavimas ir varavimas. Dumbblas amorfinis, jo daugumą sudarė hidroksidų (ir sulfatų) gelis.

Dumblo ir molio mišinys (1:1, % pagal masę) buvo ruošiamas šlapiai, taip bandant optimizuoti procesą. Buvo imama po 150 g kiekvieno komponento (prieš tai išdžiovinto ir persijoto 125 μm) ir įpilama distiliuoto vandens, kad bendra masė būtų 600 g. Mišinys lėtai maišomas 72 h ir po to per naktį džiovinamas 110 °C temperatūroje. Vėliau išsiplovimas buvo nustatomas sausiesiems (vadina- miems lyginamaisiais mišiniais) ir išdegtiems (30 h, 1000 °C) mišiniams. Išsiplovimas buvo nustatomas naudojant tokius tirpalus: distiliuotą vandenį, natrio acetato/acto rūgšties 0,5 M tirpalą (pH ≈4,70) ir kalio citrato/citrinų rūgšties 0,5 M tirpalas (pH ≈3,1). Išsiplovimas

buvo nustatomas 40 g kietos medžiagos laikant 400 ml tirpalo 24 h nuolat (lėtai) maišant.

Tie patys tyrėjai kitame darbe [21] tyrė galvaninio dumblo, imobilizuoto molio matricoje, išsiplovimo kinetiką. Keraminiai gaminiai (konkrečiai plytos ir plytelės) yra labai heterogeniški dėl labai įvairios žaliavų sudėties. Dėl šios priežasties tokios medžiagos gali toleruoti įvairių atliekų buvimą, netgi palyginti dideliais kiekiais. Išdegimo etapas yra labai svarbus galutiniam imobilizavimo laipsniui, kadangi degimo metu vykstančios reakcijos tarp molio ir atliekų dalelių bei jų sukepimas taip pat turi įtakos fiziniam medžiagų susiliejimui ir tinkamos mikrostruktūros susidarymui. Be to, aukštoje temperatūroje tarp tam tikrų atliekų dalelių susiformuoja termodinamiškai stabilios fazės. Pavyzdžiui, metaliniai komponentai siekia suformuoti oksidus su aukščiausiu oksidacijos laipsniu. Cheminė fazių prigimtis ir galutinė medžiagų mikrostruk- tūra sąlygoja jų stabilumą ir tirpumą.

Bandymuose kaip inertizavimo matrica buvo naudo- jama tipinė plytų gamybos masė, susidedanti iš dviejų raudonųjų moliių mišinio. Sauso mišinio vidutinė cheminė sudėtis (%): MgO (1,54), Al₂O₃ (28,0), SiO₂ (46,1), K₂O (3,86), TiO₂ (0,67) ir Fe₂O₃ (17,6). Šiame darbe buvo naudojama smulkioji frakcija (mažesnė nei 250 μm). Galvaninis dumbblas buvo 72 h džiovinamas 100 °C tempe- ratūroje iki pastovios masės. Molio ir galvaninio dumblo mišinys buvo ruošiamas 2 h rutuliniame malūne. Buvo paruoštos dvi partijos, kuriose dumblo / molio santykis (pagal masę) buvo atitinkamai 10 ir 50 %. Iš kiekvienos partijos buvo imami maždaug 2 g masės bandiniai ir supresuoti į mažus diskus (storis 3 mm, skersmuo 2,5 cm, presavimo slėgis 20 t). Pirmoji neišdegtų bandinių serija (sausas molis + atliekos) buvo pavadinta „kontrolinė“. Antroji buvo degama 10 h 1 000 °C temperatūroje. Išsi- plovimo tyrimai buvo atliekami įvairiuose ekstraciniuose tirpaluose: distiliuotame vandenyje, 0,5 M amonio chlorido tirpale (pH 4,8), 0,5 M acto rūgšties tirpale (pH 2,5) ir 0,5 M sieros rūgštyje (pH 0). Išsiplovimo tyrimai buvo atliekami naudojant kietųjų / skystųjų medžiagų santykį 1/10 %. Bandiniai buvo imami po 3, 30, 90 ir 270 dienų. Pradinis tūris buvo papildomas pripilant šviežio tirpalo. Atominės absorbcijos spektrometru buvo matuo- jama chromo, kalcio, aliuminio, vario, geležies, nikelio ir cinko koncentracija ekstrakcijos tirpaluose.

Kinetiniai išsiplovimo skirtingose terpėse tyrimai parodė, kad galvaninio dumblo įterpimas į molio matricą yra efektyvus metalų imobilizavimo būdas. Nepaisant tariamai didelio šio metodo efektyvumo, apdirbant dumb- lą reikia tiksliai kontroliuoti apdirbimo sąlygas, kad būtų išvengta makroskopinių defektų susidarymo ar bent iki minimumo sumažinta jų susidarymo galimybė.

Maišymo įtaka inertizacijos proceso efektyvumui buvo išbandyta su vienu dumblo pavyzdžiu. Darbe nusta- tyta, kad maišymo laiko pailginimas skatina: stipresnę dumblo flokulijų deagregaciją ir vidutinio dalelių dydžio mažėjimą, šitaip padidindamas bendrąją reaktyvumą; gali- mą cheminių junginių, o būtent hidroksidų, pokytį ir kati- joninių junginių adsorbciją ant molio dalelių paviršiaus, dėl to, tikėtina, padidėja nedegūtų bandinių inertiškumas.

Dumble esantys metalai kiekvienas savaip sąlygoja išsiplovimo savybes, tačiau nemetalinė mišinio dalis lemia galutinį išdegtą bandinio stabilumą ir turi įtakos inertškumo laipsniui. Metalinių ir nemetalinių junginių santykis dumble taip pat susijęs su jų specifiniu paviršiaus plotu, kuris nulemia fizikinius parametrus po išdeginimo. Panašu, kad 1 000 °C temperatūroje reakcijos tarp dumblo ir molio vyksta labai silpnai (nenustatyta naujų fazių), tai rodytų, kad vyrauja makroinkapsuliacijos mechanizmas.

Maišymo efektyvumo didinimas ruošiant mišinio suspensiją daro prieštaringai vertinamą poveikį išdegtų ir neišdegtų bandinių imobilizavimo laipsniui. Prieš išdeginimą dispersiškumo/mažų metalinių dalelių mikrostruktūroje daugėja, todėl mažėja bandinio imobilizavimo laipsnis. Tačiau dėl padidėjusio mažų dalelių reaktyvumo degimo metu kalcinuotų bandinių inercijos laipsnis linkęs didėti.

Išvados

1. Fosfatavimo dumblui imobilizuoti plačiausiai naudojamos neorganinės matricos yra: stiklas, keramika bei cemento klinkeris. Šios matricos užtikrina pakankamą sunkiųjų metalų migracijos iš fosfatavimo liekanų į aplinką apribojimą.
2. Vienareikšmiškas problemos sprendimas dar nėra surastas, todėl fosfatavimo dumblo imobilizavimo įvairiose galimose matricose tyrimai turi perspektyvų.

Literatūra

1. **Uhlig H. H.** Corrosion and Corrosion Control, 2nd edition (John Wiley & Sons). Inc., New York, 1971.
2. **Sankara Narayanan T. S. N.** Surface Pretreatment by Phosphate Conversion Coatings // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2005. Vol. 9. P. 130–177.
3. **Freeman D. B.** Phosphating and metal pre-treatment. A Guide to Modern Processes and Practice. Woodhead-Faulkner Cambridge in association with Pyrene Chemical Services Limited, 1986.
4. **Bland M. R.** U.S. Patent 3 773 178 (1973).
5. **Windall R. S.** U.S. Patent 3 796 372 (1972).
6. **Hill E. A.** U.S. Patent 3 992 300 (1976).
7. Integrated Pollution Prevention and Control. Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals and Plastics. August 2006.

8. **Buchmeier W., Roland W.** U.S. Patent 5 350 517 (1994).
9. **Pearson D., Wilson J. C.** British Patent 1 545 515 (1979).
10. **Waite M. D.** U.S. Patent 5 376 342 (1994).
11. **Waters R. F., Powell H. E. and Bollard L. N.** U.S. Patent 3 653 875 (1972).
12. **Gill C. A., Berbiglia C. M.** U.S. Patent 5 273 667 (1993).
13. **Peters D. S.** U.S. Patent 4 986 977 (1991).
14. **Fennemann W., Kola R., Jentsch D.** U.S. Patent 5 198 020 (1993).
15. **de Oliveira Giffoni P., Lange L. C.** // *Eng. Sanit. Ambient.* 2005. Vol.10, N 2. P. 128–136.
16. **Masahiro J., Isao K., Yasutake M., Tamotsu B., Katsuaki Y.** JP6016403 (1994).
17. **Hiroki T., Takashi K.** JP8053771 (1996).
18. **Bingham P. A., Hand R. J.** // *Journal of Hazardous Materials.* 2005. Vol. B119. P. 125–133.
19. **Caponero J., Tenorio J. A. S.** // *Resources, Conservation and Recycling.* 2000. Vol. 29. P. 169–179.
20. **Magalhães J. M., Silva J. E., Castro F. P., Labrincha J. A.** // *Journal of Hazardous Materials.* 2005. Vol. B121. P. 69–78.
21. **Magalhães J. M., Silva J. E., Castro F. P., Labrincha J. A.** // *Journal of Hazardous Materials.* 2004. Vol. 106B. P. 169–176.

A. Minikauskas, G. Denafas

IMMOBILIZATION OF PHOSPHATING SLUDGE IN INORGANIC MATRIXES

S u m m a r y

Phosphating is the most widely used form of metal pretreatment. Although the process was initially developed as a simple method of preventing corrosion, the changing end uses of phosphated articles have forced the modification of the existing processes and the development of innovative methods to substitute the conventional ones. Almost all mass-produced articles fabricated from sheet metal will be treated in this way.

Maintenance of the bath parameters and operating conditions at an optimum level is a complicated process, especially in continuous and largescale phosphating. Moreover, baths that have been used for a long time are rendered ineffective due to the formation of sludge. It has to be removed periodically to assure a proper bath operation. This review article discusses the methods and possibilities of phosphating sludge removal and inertization. The reviewed studies show a possibility to immobilize phosphating sludge, using ceramic matrix vitrification or clinkerization processes. Heavy metal-containing sludges have a potential to be utilized as alternative raw materials in cement, ceramics and glass production.