

УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

© 2011 Н.В. Селиванова, Т.А. Трифонова, Л.А. Ширкин

Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г.Столетовых

Поступила в редакцию 07.09.2011

В работе рассматривается возможность снижения загрязнения окружающей среды соединениями тяжелых цветных металлов, содержащихся в отходах гальванических производств, за счет реализации комплексной технологии их переработки и утилизации.

Ключевые слова: *охрана окружающей среды, тяжелые цветные металлы, гальваношламы, технология, утилизация*

Одной из наиболее важных проблем охраны окружающей среды является обезвреживание и утилизация осадков, содержащих тяжелые цветные металлы. Гальванотехника – одно из производств, существенно влияющих на загрязнение окружающей среды, в частности, ионами тяжелых цветных металлов, наиболее опасных для биосферы. Кроме непосредственного токсичного воздействия на живые и растительные организмы, тяжелые металлы имеют тенденцию накапливаться в пищевых цепочках, что усиливает их опасность для человека. Главным поставщиком токсиантов в гальванике являются отработанные электролиты и промывные воды, после очистки которых образуются осадки – шламы, имеющие влажность 75-95% и содержащие гидроксиды меди, цинка, никеля, хрома, железа, их цианистые комплексы, а также гипс и карбонат кальция [1-3]. Объемы таких отходов достаточно велики, а коэффициент использования мал, что связано с их обводненностью, сложностью и непостоянством состава, высоким содержанием в них опасных ингредиентов. Подобные токсичные отходы П-Ш классов опасности из-за отсутствия специальных полигонов и штрафных санкций, зачастую складываются на собственных территориях предприятий или вывозятся на несанкционированные свалки, создавая реальную угрозу вторичного загрязнения окружающей среды.

Данная проблема актуальна и для Владимирской области, где осадки и шламы гальванического производства образуются практически на всех предприятиях машиностроения и

металлообработки. Проведенный анализ текущих шламов 7 гальванопроизводств и лежалых шламов из 2 шламонакопителей показал высокое содержание в них металлов (в %): хрома (0,5-2,95), никеля (0,45-3,17), цинка (0,66-5,92), меди (0,22=1,4), железа (0,15-4,7), кальция(4-11); другие металлы – кадмий, висмут, свинец – находятся в значительно меньших количествах [4]. В лежалых шламах отмечено также наличие хрома (V1) и цианистых комплексов тяжелых цветных металлов. Под влиянием осадков, особенно кислотных дождей, происходит постепенное вторичное загрязнение окружающей среды этими отходами. Специфика Владимирского региона – большая обводненность территории, рыхлые водопроницаемые почвы затрудняют выбор полигонов промышленных отходов и ограничивают их площади, делают возможным загрязнение ионами тяжелых металлов не только прилегающих к местам складирования почвенных покровов и поверхностных вод, но и подземных водных горизонтов, как это имеет место в г. Коврове, где последние загрязнены хромом (V1) [4].

В настоящее время во многих странах мира все еще используется метод обезвреживания токсичных отходов путем захоронения на специальных полигонах с применением защитных облицовочных материалов из глины, полиэтилена, поливинилхлорида и других относительно водостойких материалов. Экономичным методом захоронения осадков многих типов является химическая фиксация, которая осуществляется дозировкой в шлам специальных агентов типа силиката натрия, цемента. В результате этого токсичные вещества оказываются зафиксированными в твердой массе, но со временем может иметь место их вымывание. Вместе с тем содержание металлов в этих отходах зачастую выше, чем в рудах. Регенерация цветных металлов из гальваношламов достаточно сложна. Кроме того, количество

Селиванова Нина Васильевна, кандидат технических наук, профессор кафедры экологии. E-mail: natich3@mail.ru

Трифопова Татьяна Анатольевна, доктор биологических наук, профессор. E-mail: tatrifon@mail.ru

Ширкин Леонид Алексеевич, кандидат химических наук, доцент кафедры экологии. E-mail: shirkin76@mail.ru

шламов на отдельных предприятиях относительно невелико и переработка не всегда рентабельна. Поэтому целесообразно рассмотреть вопросы организации централизованного участка по обезвреживанию и переработке отходов.

Обезвреживание и утилизация осадков, содержащих тяжелые цветные металлы, является одной из наиболее важных и сложных

проблем охраны окружающей среды. С учетом результатов проведенного анализа шламов различных предприятий за основу разрабатываемой технологии принята схема кислотного выщелачивания ионов тяжелых металлов (ИТМ) с последующей их коллективной сорбцией и селективной десорбцией. Принципиальная схема переработки приведена на рис. 1.



Рис. 1. Схема переработки гальваношламов

Первый этап технологии – резкое уменьшение объемов гальваношламов путем максимального выщелачивания из них ИТМ. Отработка оптимальных параметров выщелачивания проведена на текущих шламах, состав которых следующий, в % по влажному шламу: цинк – 0,68; железо – 0,1; хром общий – 0,85; марганец – 0,028; медь – 0,35; кадмий – 0,003; никель – 0,71; кальций – 9,5. Кроме того, в шламах присутствуют сульфат-ионы (15,22 г/кг), хлорид-ионы (20,5 г/кг) и другие ингредиенты. Промышленную ценность представляют только никель, цинк, хром и медь. Остальные металлы могут извлекаться попутно с ними.

В результате проведенных экспериментов установлено, что наибольшее влияние на эффективность выщелачивания оказывают такие параметры, как температура, концентрация и тип кислоты, время выщелачивания, соотношение Т:Ж. Оптимальные параметры следующие: температура – 30-40°C; время выщелачивания – 2 час; соотношение Т:Ж=1:3 (по влажному шламу); концентрация серной кислоты – 15%; выщелачивание – в одну стадию.

После отстаивания в течение 2-3 часов раствор выщелачивания направляется на участок сорбции, а образовавшийся осадок подвергается двукратной промывке водой. Отработанные промывные воды используются для приготовления рабочих растворов серной кислоты различной концентрации. Осадок после промывки фильтруют на вакуум-фильтрах. Фильтрат присоединяется к промывным водам, а обезвреженный осадок направляется на участок утилизации – для использования в качестве добавки при изготовлении строительных материалов: кирпича, керамической плитки и др.

На рис.2 приведены результаты по выщелачиванию хрома в оптимальных условиях. С другими металлами получены аналогичные зависимости. В целом можно отметить, что в оптимальных условиях суммарный выход растворенных веществ составил 96,7%, при этом степень извлечения ИТМ в раствор выщелачивания составляет 85-95%. Условия проведения опыта: отношение твердого к жидкому 1:3; тип кислоты: серная; концентрация кислоты: 15%; время выщелачивания 30 мин.

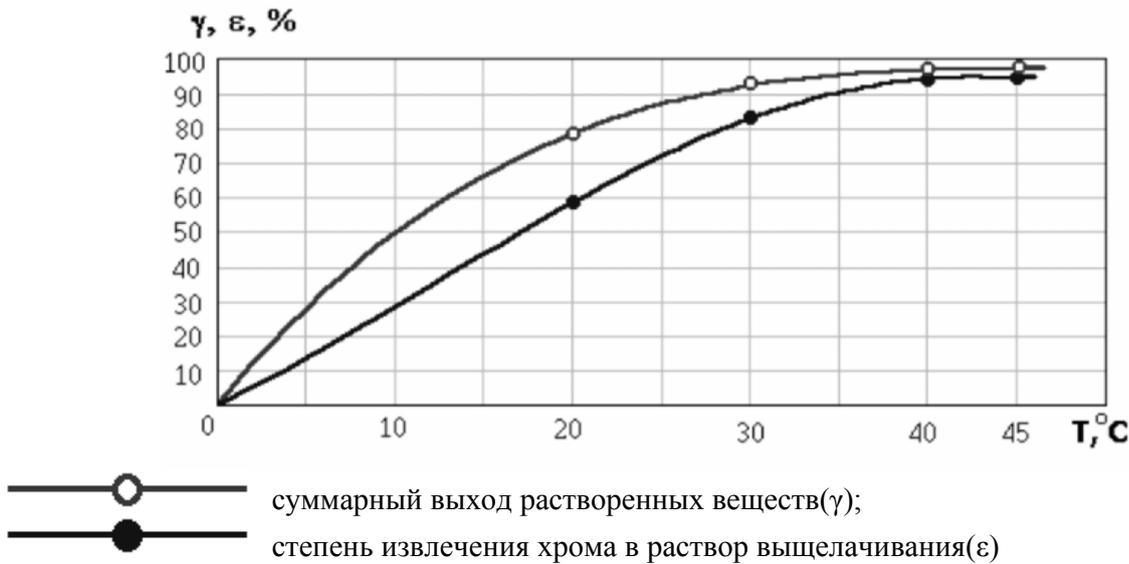


Рис. 2. Зависимость суммарного выхода растворенных веществ γ и степени извлечения хрома ϵ от температуры

Второй этап технологии – утилизация цветных металлов из растворов кислотного выщелачивания, что достигается сорбционными методами. Основные стадии второго этапа:

- удаление взвешенных частиц;
- очистка от СПАВ и нефтепродуктов;
- окисление хрома (III) до хрома (VI) с помощью окислителя NaOCl электролизом;
- коллективная сорбция меди, никеля и цинка.

Коллективная сорбция меди, цинка, никеля проводится на катионите КУ-23-Na. Селективная десорбция металлов осуществляется растворами серной кислоты различной концентрации: цинка – 0,2 н; меди и никеля – 2н. Элюаты могут быть направлены в основное производство для приготовления растворов электролитов либо на электролиз с целью выделения катодных осадков металлов, либо на участок для получения солей гидроксидов металлов. Сорбция хрома (VI) проводится на сильноосновном селективном анионите АМ-п. Исследованиями установлено, что оптимальное значение pH при сорбции хрома составляет от 1 до 5 (рис. 3). Десорбция хрома (VI) осуществляется раствором NaOH и NaCl (5-10 %).

На рис. 4 приведены данные по десорбции хрома щелочно-солевыми растворами. Отмечена достаточно эффективная десорбция хрома (VI) с требуемой степенью десорбции. Следует отметить, что хромсодержащий элюат после концентрирования может быть использован в виде монохромата в основном гальваническом производстве или реализован в кожевенную промышленность.

Третий этап технологии – утилизация осадка от выщелачивания шлама. Экспериментально установлено, что обезвреженный от

ИТМ осадок с влажностью 50-65% можно использовать в качестве присадки в производстве строительных материалов – железобетонных плит и балок (при этом шлам на 3-5% заменяет цемент), в производстве кирпича (добавка шлама не должна превышать 3%, при этом температура обжига может быть снижена на 10-15°C), в производстве некоторых теплоизоляционных материалов, декоративно-облицовочных плиток, цветных стекол и других материалов.

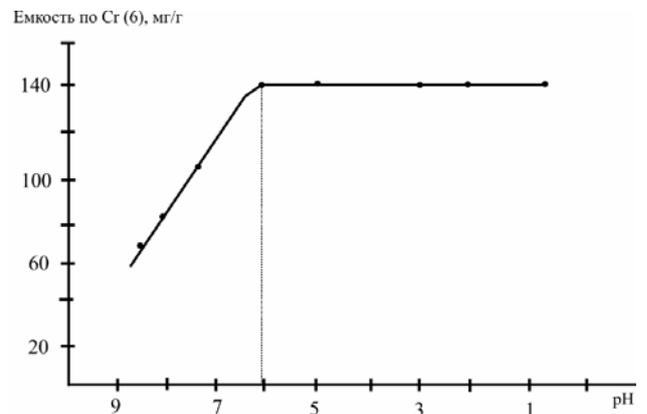


Рис. 3. Влияние концентрации иона водорода на сорбцию хрома (VI) анионитом АМ-п в ОН-форме. $C_{\text{равн.}} = 0,85$ г/л

Например, подобрана сырьевая смесь для изготовления керамических плиток состава, (% масс.): осадок после выщелачивания – 10; песок строительный – 42; глина для производства красного кирпича – 24; керамическая связка – 24. Для сравнения испытан такой же состав, только вместо осадка от выщелачивания взят исходный гальваношлам той же влажности (45%). Образцы

из сырьевой смеси формовались методом полусухого прессования под давлением 150-200 кг/см², высушивались и направлялись на обжиг при температуре 1050-1150°C, где выдерживались 1-1,5 часа. По сравнению со вторым составом способ изготовления керамических плиток с применением осадка от выщелачивания обладает

рядом преимуществ: уменьшается газовыделение при обжиге; осадок после выщелачивания хорошо растирается вместе с песком, что увеличивает однородность сырьевой массы; отпадает необходимость добавления жидкого стекла и дополнительного количества воды для придания заготовкам плитки определенной формы.

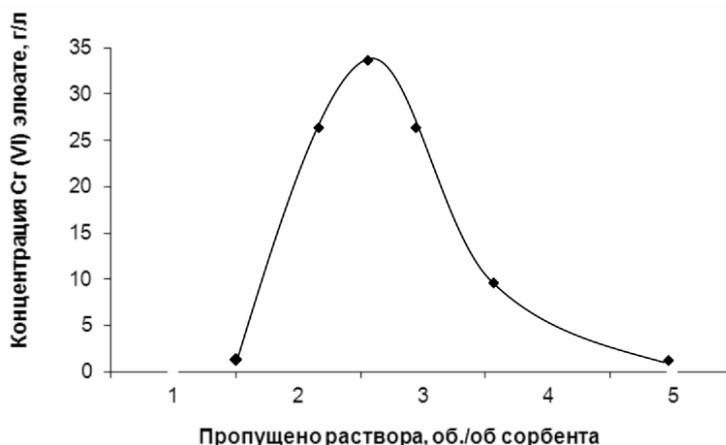


Рис. 4. Выходная кривая десорбции хрома (VI) раствором 5 %-го NaOH + 10 %-го NaCl. Скорость пропускания 1 об./об. сорбента в час

Возможные направления оптимизации составов сырьевых смесей следующие: уменьшение содержания глины; увеличение содержания керамической связки; использование осадка от выщелачивания для получения стеклок, входящих в керамическую связку и др.

Выводы: разработанная технология комплексна и экологична, так как практически безотходна; она решает проблему обезвреживания отходов и сокращения их объемов путем выделения в товарную продукцию опасных токсикантов – соединений тяжелых цветных металлов.

Исследования выполнены при поддержке Минобразования и науки РФ (ГК №16.515.11.5025 от 12 мая 2011 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. О состоянии окружающей среды и здоровья населения Владимирской области в 2009 году / Ежегодный доклад под ред. А.А. Мигачева. – Владимир, 2010, в. 17. 97 с.
2. Наумов, В.И. Утилизация шламов гальванических производств // Гальванотехника и обработка поверхности. 2009. №3. С. 25-27.
3. Марков, В.А. Новый метод утилизации гальваношламов // Гальванотехника и обработка поверхности. 1993. №4. С. 32-35.
4. Селиванова, Н.В. К вопросу об утилизации гальваношламов / Н.В. Селиванова, Т.А. Трифонова // Тез. докл. Межд. науч.-практ. конф. «ПРОТЭК 2001». – М., 2001. Т. 2. С. 486-491.

RECYCLING OF THE WASTE FROM GALVANIC MANUFACTURE

© 2011 N.V. Selivanova, T.A. Trifonova, L.A. Shirkin

Vladimir State University named after A.G. and N.G. Stoletov

In work possibility of decrease in environmental contamination by compounds of heavy nonferrous metals containing in a waste of galvanic manufactures, at the expense of realization the complex technology of their processing and recycling is considered.

Key words: *environmental protection, heavy nonferrous metals, galvanic slimes, technology, recycling*

Nina Selivanova, Candidate of Technical Sciences, Professor at the Ecology Department. E-mail: natmich3@mail.ru

Tatiana Trifonova, Doctor of Biology, Professor. E-mail: tatrifon@mail.ru

Leonid Shirkin, Candidate of Chemistry, Associate Professor at the Ecology Department. E-mail: shirkin76@mail.ru