

Л. Н. Ольшанская, Л. А. Булкина, Е. Н. Лазарева,
В. В. Егоров, И. Г. Шайхиев

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ГАЛЬВАНООТХОДОВ ДЛЯ ВТОРИЧНОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Ключевые слова: гидроксиды никеля, железа, цинка, гальваношлам, пигменты-наполнители, краски.

Исследованы процессы выделения соединений цинка и железа из гальванических шламов, содержащих эти металлы, на примере предприятий ООО «Сигнал-Недвижимость» и ОАО «Роберт-Бош-Саратов» г. Энгельса Саратовской области с целью определения оптимальных условий их извлечения и дальнейшего использования в качестве вторичных ресурсов для получения пигментов-наполнителей и масляных красок на их основе.

Keywords: hydroxides of nickel, iron, zinc, galvanic sludge, pigments, pigments-extenders, paints.

Processes of extraction of zinc and iron compounds from electroplating sludge of LLC "Signal-Nedvizhimost" and PLC "Robert Bosch Saratov" Engels are studied. The aim of the work was the determination of optimal parameters of the extraction and further use of the substances as secondary resources for obtaining of pigments and oil paints on their base.

Введение

Гальванические производства занимают ведущее место по степени отрицательного воздействия на окружающую среду. Экологическая опасность обусловлена тем, что гальваноотходы, образующиеся, в частности, при очистке гальваностокков [1-3], относятся ко 2-му и 3-му классам опасности, содержат ионы тяжелых металлов, оказывающих высокое токсичное, канцерогенное и мутагенное воздействие на живые организмы. Вместе с тем, при нахождении эффективного способа переработки, гальваношламы могут служить источником получения ценных компонентов, в частности, металлов и их соединений [4, 5]. Ежегодно в Саратовской области образуются многотоннажные гальванические отходы, содержащие железо, никель, цинк и другие металлы, которые могут быть использованы для производства товаров народного потребления (пигменты, краски, металлы, электроды для источников тока и др.). Учитывая особую экологическую опасность воздействия гальваношламов на окружающую среду, их утилизация с извлечением тяжелых металлов является актуальной задачей и имеет большую научную и практическую ценность.

Цель настоящей работы заключалась в разработке процессов утилизации железо- и цинксо-держащих гальваношламов с получением пигментов-наполнителей (оксиды цинка и железа) и масляных красок (цинковые белила и железный сурик) на их основе при одновременном снижении отрицательного воздействия загрязнений на биосферные комплексы.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили отходы линий травления, железнения, цинкования и активации, содержащие железо и цинк.

Анализы гальваношламов (ГШ) показали наличие в их составе соединений никеля, железа, цинка, хрома и других металлов (таблица 1, рисунки 1, 2).

Таблица 1 - Составы гальваношламов (%): ООО «Сигнал-Недвижимость» (ГШ-1) и предприятия ОАО «Роберт-Бош-Саратов» после ванн активации (ГШ-2)

Состав ГШ*	Ni ²⁺	Fe ³⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Cr ⁶⁺	Cr ²⁺ и Cr ³⁺	Na ⁺	Ca ²⁺
состав ГШ-1	0,01	8,98	21,86	0,21	3,21	18,6	8,3	3,4
состав ГШ-2	21,6	11,3	0,65	0,003	Остальное: вода 10–15 %, карбонаты магния, натрия, песок 8–15 %, органические примеси и СПАВ ~ 32–36 %			

В ГШ 1 присутствуют: свинец - 0,01 %, марганец - 0,008 %, кобальт - 0,0018 %, кадмий - 0,3 %, олово - 0,003 %, хлориды - 6,8 %, нитраты - 0,6 %, вода - 5–11 %, органические примеси и СПАВ - 6–13 %.

Рентгенофазовый анализ исходных компонентов и полученных образцов (рис. 1) осуществлялся с помощью рентгеновского дифрактометра марки «Дрон-3» с $\text{Cu}_K\alpha$ -излучением и никелевым фильтром.

Изучение фазовых превращений соединений в составе гальваношлама проводилось с использованием дериватографа марки «Q-1500 D» в области температур от 20 до 1000 °C со скоростью нагрева 10 °C/мин, рабочая среда – сухой воздух (рис. 2).

На рисунке 2 характеристические точки на графиках ДТА отвечают следующим превращениям в составе гальваношлама: 32 °C – удаление одной молекулы воды из соединения $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (-1 H_2O); 150 °C – потеря кристаллизационной воды сульфитом хрома $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (-12 H_2O $\sim t > 100$ °C); 197 °C – разложение CrO_3 до Cr_2O_3 ; 230 °C – обезвоживание $\text{Ni}(\text{OH})_2$; 280 °C – ступенчатая дегидратация семиводного сульфата цинка $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 310 °C – перестройка кристаллической решетки CaSO_4 с превращением нерастворимого CaSO_4 в растворимый; 790 °C – последующее

обезвоживание ZnSO_4 при $t > 600^\circ\text{C}$; 846°C – разложение безводного NiSO_4 ; 920°C – разложение CaCO_3 .

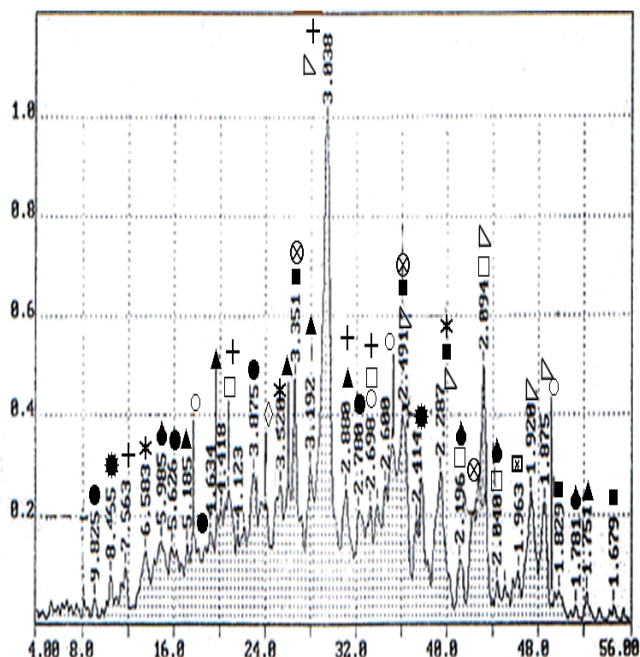


Рис. 1 – Рентгенограмма гальваношлама ООО «Сигнал-Недвижимость»:

● – $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4$; ▲ – $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; ○ – Fe_2O_3 ; □ – FeOH ; – $\text{Zn}(\text{OH})_2$; ■ – SiO_2 ; △ – CaCO_3 ; – $\text{Ca}(\text{OH})_2$; + – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; – NiSO_4 ; – ZnCl_2 ; – NaOH ; ◇ – $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$

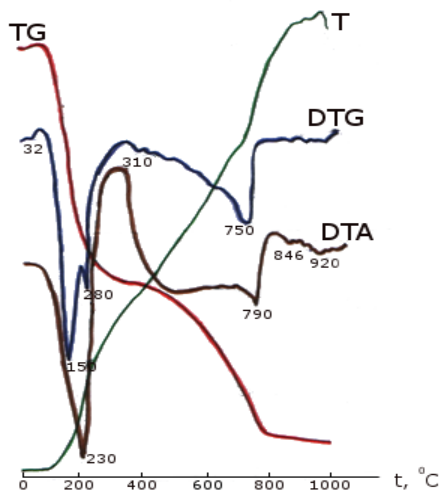


Рис. 2 – Дериватограмма гальваношлама ООО «Сигнал-Недвижимость»: TG – термогравиметрическая кривая; T – кривая температуры; DTG – дифференциальная термогравиметрическая скорость изменения массы; DTA – кривая, для определения изменения энтальпии

Методом последовательной щелочной обработки сульфатных растворов гальваношламов 40 %-ным раствором NaOH проводилось избирательное выделение гидроксидов металлов при определенных величинах значений pH [3] из соответствующих ГШ: $\text{Zn}(\text{OH})_2$ из ГШ-1 и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ из ГШ-2.

Последовательный ряд осаждения гидроксидов металлов приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Последовательный ряд осаждения гидроксидов [6]

Ион	Fe^{3+}	Cr^{3+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{2+}	Ni^{2+}	Mn^{2+}	Mg^{2+}
pH	1,5*- 4,1**	4,0- 6,8	5,3- 6,2	5,4- 8,0	6,5- 9,7	6,7- 9,5	7,8- 10,4	9,4- 12,4

* первая цифра – начало осаждения; вторая** – полное осаждение гидроксида

При извлечении $\text{Fe}(\text{OH})_3$ из ГШ-2 изменяли pH раствора до тех пор, пока при pH = 1,6-3,8 образовывались желто-коричневые хлопья и оседали на дно колбы. По литературным данным [6] в этом интервале pH происходит образование нерастворимых гидроксидов железа (III).

При извлечении $\text{Zn}(\text{OH})_2$ из ГШ-1 в раствор добавлялась щелочь и вначале осаждали и отфильтровывали $\text{Fe}(\text{OH})_3$, затем постепенно добавляли щелочь и в интервале pH = 4,0-5,6 отделяли и отфильтровывали смесь изумрудного цвета гидроксидов хрома (III) и меди (II). Далее при pH = 6,2-7,6 выделены белесые прозрачные кристаллы $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Выделенные кислотно-щелочным способом из гальваношламов гидроксиды железа и цинка после термообработки применялись в качестве пигментов-наполнителей для изготовления лакокрасочных материалов [7].

После предварительной сушки при $t = 150^\circ\text{C}$, порошки $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Zn}(\text{OH})_2$ измельчались и прокаливались в муфельной печи марки ЭКСП-10 при выбранной температуре $t = 600 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 5-6 часов [8]. После прокаливания выделены ZnO и Fe_2O_3 , которые исследованы согласно ГОСТ 10503-71 «Краски масляные, готовые к применению» [9] на маслосмкость, плотность частиц и pH водных вытяжек (табл. 3) и применимость их в качестве пигментов-наполнителей для изготовления масляных красок (цинковых белил и железного сурика). Порошок оксида железа (III) имел желто-коричневый окрас, а оксида цинка – белый с оттенком бежевого цвет. Средний размер частиц пигментов-наполнителей по данным седиментационного анализа составил 10–40 мкм, что позволяет использовать материал без предварительного помола. Проведенные исследования показали, что основная масса частиц (более 60 %) представляет непористые структуры размером от 5 до 30 мкм. Данное обстоятельство свидетельствует о низкой маслосмкости материалов и является важной характеристикой для пигментов-наполнителей.

Результаты проведенных испытаний (таблица 3) показали соответствие свойств полученных оксидов железа и цинка свойствам традиционно используемых в промышленности пигментов-наполнителей (каолин, мел, слюда и др.).

По методике, приведенной в ГОСТ 10503-71, на основе пигментов приготовлены краски: цинковые белила и железный сурик, которые впоследствии исследовались на содержание летучих и нелетучих веществ, укрывистость, время высыхания, вязкость и другие показатели (табл. 4).

Таблица 3 - Свойства пигментов-наполнителей

Наполнитель	Кажущаяся плотность, г/см ³	Маслоемкость, см ³ /100 г	pH вытяжки
Каолин	2,54÷2,60	13÷20	5÷8
Мел	2,71÷2,72	10÷14	9÷10
ZnO (ГШ-1)	5,38÷5,44	24÷26	8÷10
Fe ₂ O ₃ (ГШ-2)	4,83÷4,91	23÷25	8÷9

Таблица 4 - Характеристики красок на основе пигментов-наполнителей

Характеристики	Содержание веществ, %		Условная вязкость, с	Степень перетирания, мкм	Укрывистость, г/м ²	Время высыхания, ч	Отн. твердость
	летучих	нелетучих					
ZnO (1)	4,9	95,1	61,3	32	59,3	22,8	0,063
Fe ₂ O ₃ (2)	2,2	97,8	60,7	28	85,2	21,6	0,083
ГОСТ [9]	до 20	≥ 60,0	65-140	≤ 70	≤ 170	24,0	≥ 0,05

Полученные данные (табл. 4) по характеристикам красок показали хорошее соответствие требованиям ГОСТ.

По результатам исследования разработана технологическая схема (рис. 3) по производству пигментов-наполнителей из оксидов железа и цинка, состоящая из: транспортера (1), бункера для дозировки гальваношлама (2), ванн кислотной и щелочной обработок (3, 9), центрифуги (10) для отделения образующихся гидроксидов, обжиговой печи (11), бункера готового пигмента (12), который направляется на фасовку. Эколого-экономическая оценка показала, что при производстве красок можно получить экономическую (расширение производства, увеличение ассортимента продукции, количества рабочих мест), и экологическую выгоду – уменьшение площадей для организации полигонов и свалок, снижение вредного воздействия отходов гальваношламов на окружающую среду.

Определена эколого-экономическая эффективность изготовления цинковых белил на основе пигмента-наполнителя ZnO, полученного из гальваношлама № 1 ООО «Сигнал-Недвижимость», стоимость которых сопоставима с рыночной стоимостью товарной краски марки «Квил», что позволит предприятию получить годовую прибыль порядка 700 тыс. рублей от ее продажи и сделать вывод об экологической рентабельности проекта [10, 11].

Рассчитан предотвращенный экологический ущерб земельному фонду на территории Саратовской области с учетом субъекта РФ, исходя из объемов снижения отрицательного воздействия и величины показателя удельного экологического ущерба, наносимого единицей приведенной массы загрязнения по конкретному виду природных ресурсов и объектов.

Предотвращенный ущерб земельным ресурсам (от освобождения земель для организации накопителей

ГШ на территории предприятий) представляет собой оценку в денежной форме отрицательных последствий, связанных с ухудшением и разрушением почвенного покрова.

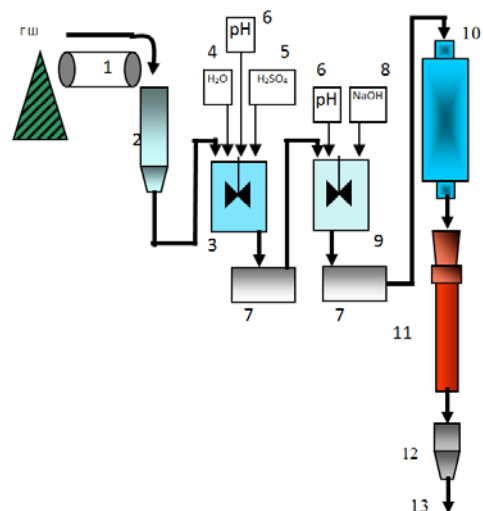


Рис. 3 – Технологическая схема получения пигментов-наполнителей: 1 – транспортер; 2 – дозатор; 3 – ванна кислотной обработки; 4 – дозатор воды; 5 – дозатор кислоты; 6 – pH-метры; 7 – шнеки-питатели; 8 – дозатор щелочи; 9 – ванна щелочной обработки; 10 – центрифуга; 11 – печь обжига; 12 – бункер готовой продукции; 13 – на фасовку

В соответствии с методиками определения токсичности проб [12, 13] проведено установление классов опасности гальваношламов составов 1 и 2 для окружающей природной среды по параметрам экологической безопасности расчетным методом и биотестированием на стандартном тест-объекте *Chlorella vulgaris* Beijer. Полученные результаты показали, что извлечение тяжелых металлов позволяет снизить класс опасности гальваношламов со 2-го, при котором степень вредного воздействия высокая (экологическая система нарушена, период восстановления составляет 10 - 30 лет после снижения вредного воздействия от источника) до 4-го класса, при котором степень вредного воздействия - низкая (экологическая система нарушена, период восстановления не менее 3 лет после снижения вредного воздействия от источника).

Литература

1. И.Г. Шайхiev, Г.А. Минлигулова, *Вода и экология: проблемы и решения*, 4, 16-30, (2008).
2. И.Г. Шайхiev, Г.А. Минлигулова, *Вестник Казанского технологического университета*, 6, 166-171 (2011).
3. М.Г. Григорян, С.В. Свергузова, *Экология и промышленность России*, 9, 45-47 (2010).
4. G. Rossini, A.M. Bernardes, *Journal of Hazardous Materials*, 131, 1-3, 210-216 (2006).
5. М.Ш. Баркан, И.В. Федосеев, А.Ю. Логинова, *Экология и промышленность России*, 6, 24-25 (2007).
6. Ю.Ю. Лурье, *Справочник по аналитической химии*, Химия, Москва, 1971. 454 с.
7. Е.Н. Лазарева, Л.Н. Олышанская, В.В. Егоров, А.А. Сорокин, *Ползуновский вестник*, 4-2, 203-206 (2011).

8. С.С. Попова, Л.Н. Ольшанская, В.А. Настасин, в сб. *Экологические проблемы промышленных городов*, СГТУ, Саратов, 2003. С. 123-127.
9. ГОСТ 10503-71. *Краски масляные, готовые к применению. Технические условия*, Изд-во стандартов, Москва, 1971. 27 с.
10. *Временная типовая методика определения экономической эффективности осуществления природоохранных мероприятий и оценки экономического ущерба, причиняемого народному хозяйству загрязнением окружающей среды*, Стандарт, Москва, 1986. 8 с.
11. Л.Н. Ольшанская, Е.Н. Лазарева, В.В. Егоров, *Вестник Казанского технологического университета*, 3, 41-47 (2012).
12. Приказ МПР РФ от 05.06.2011 г. «Об утверждении критериев отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды», Москва. 2011. 41 с.
13. Н.С. Жмур, *Государственный и производственный контроль токсичности вод методами биотестирования в России*, Международный дом сотрудничества, Москва. 1997. 196 с.

© **Л. Н. Ольшанская** - д.х.н., проф., зав. каф. экологии и охраны окружающей среды Энгельсского технол. ин-та Саратовского госуд. технич. ун-та им. Ю.А. Гагарина (СГТУ им. Гагарина Ю.А.); **Е. Н. Лазарева** – к.х.н., доц. той же кафедры; **Л. А. Булкина** – к.х.н., доц. каф. сервиса, товароведения и естественнонаучных дисциплин Поволжского кооперативного ин-та (филиал) (АНО ВПО ЦЕНТРОСОЮЗА РФ «Российский университет кооперации»); **И. Г. Шайхиев** – д.т.н., зав. каф. инженерной экологии КНИТУ, ildars@inbox.ru.