

Введение Гальванические производства занимают ведущее место по степени отрицательного воздействия на окружающую среду. Экологическая опасность обусловлена тем, что гальваноотходы, образующиеся, в частности, при очистке гальваносток [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 цинк содержащих 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) Сос-тав ГШ\* Ni<sup>2+</sup> Fe<sup>3+</sup> Zn<sup>2+</sup> Cu<sup>2+</sup> Cr<sup>6+</sup> Cr<sup>2+</sup> и Cr<sup>3+</sup> Na<sup>+</sup> Ca<sup>2+</sup> сос-тав ГШ-1 0,01 8,98 21,86 0,21 3,21 18,6 8,3 3,4 сос-тав 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 CuK $\alpha$ -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 NiSO<sub>4</sub>•7H<sub>2</sub>O (-1 H<sub>2</sub>O); 150 °C - потеря кристаллизационной воды сульфитом хрома Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>•18H<sub>2</sub>O (-12 H<sub>2</sub>O ~t>100 °C); 197 °C - разложение CrO<sub>3</sub> до Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

230 °C - обезвоживание Ni(OH)<sub>2</sub>; 280 °C - ступенчатая дегидратация семиводного сульфата цинка ZnSO<sub>4</sub>•7H<sub>2</sub>O; 310 °C - перестройка кристаллической решетки CaSO<sub>4</sub> с превращением нерастворимого CaSO<sub>4</sub> в растворимый; 790 °C - последующее обезвоживание ZnSO<sub>4</sub> при t > 600 °C; 846 °C - разложение безводного NiSO<sub>4</sub>; 920 °C - разложение CaCO<sub>3</sub>. Рис. 1 - Рентгенограмма гальваношлама ООО «Сигнал-Недвижимость»: ● - 3CaO•Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•3CaSO<sub>4</sub>; ▲ - 3CaO•Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O; ○ - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; □ - FeOOH; ▢ - Zn(OH)<sub>2</sub>; ■ - SiO<sub>2</sub>; - CaCO<sub>3</sub>; ▣ - Ca(OH)<sub>2</sub>; + - CaSO<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O; ▤ - NiSO<sub>4</sub>; ▥ - ZnCl<sub>2</sub>; ▦ - NaOH; ◇ - Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 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: Zn(OH)<sub>2</sub> из ГШ-1 и Fe(OH)<sub>3</sub> из ГШ-2. Последовательный ряд осаждения гидроксидов металлов приведен в таблице 2. Таблица 2 - Последовательный ряд осаждения гидроксидов [6]

| Ион              | pH       |
|------------------|----------|
| Fe <sup>3+</sup> | 1,5-4,1  |
| Cr <sup>3+</sup> | 4,0-6,8  |
| Cu <sup>2+</sup> | 5,3-6,2  |
| Zn <sup>2+</sup> | 5,4-8,0  |
| Fe <sup>2+</sup> | 6,5-9,7  |
| Ni <sup>2+</sup> | 6,7-9,5  |
| Mn <sup>2+</sup> | 7,8-10,4 |
| Mg <sup>2+</sup> | 9,4-12,4 |

\*первая цифра - начало осаждения; вторая\*\* - полное осаждение гидроксида При извлечении Fe(OH)<sub>3</sub> 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 Zn(OH)<sub>2</sub> из ГШ-1 в раствор добавлялась щелочь и вначале осаждали и отфильтровывали Fe(OH)<sub>3</sub>, 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 Zn(OH)<sub>2</sub>. 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 = 150oC, порошки Fe(OH)<sub>3</sub> и Zn(OH)<sub>2</sub> измельчались и прокаливались в муфельной печи марки ЭКСП-10 при выбранной температуре t = 600±5 oC в течение 5-6 часов [8]. После прокаливания выделены ZnO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которые исследованы согласно ГОСТ 10503-71 «Краски масляные, готовые к применению» [9] на маслоемкость, 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 маслостойкости 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 <sup>3</sup> | Маслостойкость, см <sup>3</sup> /100 г рН вытяжки |
|---------------------------------------|--|---|
| Каолин                                | 2,54÷2,60                              | 13÷20   |
| Мел                                   | 2,71÷2,72                              | 10÷14   |
| ZnO (ГШ-1)                            | 5,38÷5,44                              | 24÷26   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ГШ-2) | 4,83÷4,91                              | 23÷25   |

Таблица 4 - Характеристики красок на основе пигментов-наполнителей

| Характеристики                     | Содержание веществ, % | Условная вязкость, с | Степень перетирания, мкм | Укрывистость, г/м <sup>2</sup> | Время высыхания, ч | Отн. твердость летучих нелетучих |
|------------------------------------|-----------------------|----------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------|----------------------------------|
| ZnO (1)                            | 4,9                   | 95,1                 | 61,3                     | 32                             | 59,3               | 22,8                             |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2) | 2,2                   | 97,8                 | 60,7                     | 28                             | 85,2               | 21,6                             |

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).