

УДК 504.064.47:621.357.7

В. Н. Марцуль, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой (БГТУ);
О. С. Залыгина, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);
Л. А. Шибека, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);
А. В. Лихачева, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);
В. И. Романовский, кандидат технических наук, ассистент (БГТУ)

НЕКОТОРЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

В работе рассмотрены различные направления использования отходов гальванического производства. В результате их анализа и экспериментальных данных сделан вывод о невозможности применения осадков сточных вод гальванического производства в качестве добавки при получении бетонных смесей вследствие их экологической опасности. Однако данные осадки сточных вод могут использоваться в производстве керамического кирпича и цветной глазури при условии обязательного экологического контроля готовой продукции. Предпочтительным является использование рассматриваемого отхода для цветных глазурных покрытий, так как при этом возможна замена пигментов на отход производства. Также перспективно извлечение из осадков сточных вод гальванического производства содержащихся в них металлов. Реализация названных направлений позволит превратить данные отходы в ценное вторичное сырье, расширить сырьевую базу промышленности, снизить негативное воздействие на окружающую среду.

In work various directions of use of a waste of galvanic manufacture are considered. As a result of their analysis and experimental data the conclusion is drawn on impossibility application of deposits sewage galvanic manufacture as the additive at reception of concrete mixes owing to their ecological danger. However the given deposits of sewage can be used in manufacture of a ceramic brick and colour glaze under condition of the obligatory ecological control of finished goods. Use of a considered withdrawal for colour glaze coverings since replacement of pigments by a manufacture withdrawal is thus possible is preferable. Also extraction from deposits of sewage galvanic manufacture metals containing in them is perspective. Realisation of the named directions will allow to transform the given waste into valuable secondary raw materials, to expand an industry raw-material base, to lower negative influence on environment.

Введение. В настоящее время в Республике Беларусь образуется около 30 млн. т отходов производства, причем уровень их использования остается невысоким – около 40% [1]. Наибольшую трудность представляет переработка опасных отходов, имеющих сложный химический состав, к которым относятся отходы гальванического производства. Законом Республики Беларусь «Об обращении с отходами» устанавливается приоритетность использования отходов по отношению к их обезвреживанию или захоронению. Поэтому целью данной работы является поиск наиболее рациональных направлений использования отходов гальванического производства.

Основная часть. Отходы гальванического производства условно можно разделить в зависимости от источников образования и от предполагаемой технологии их последующей переработки на несколько видов: отработанные концентрированные технологические растворы (электролиты нанесения покрытий, растворы снятия покрытий, щелочные и кислые травильные растворы и др.), промывные воды, гальванические шламы, осадки сточных вод.

На рис. 1 представлены наиболее часто применяемые на практике методы обезвреживания отходов гальванического производства.

Из рисунка видно, что используемые на практике методы обезвреживания отходов не позволяют рационально применять компоненты, которые в них присутствуют (никель, хром, медь, цинк, железо и др.). Уровень использования отходов гальванического производства остается низким, и основная масса отходов хранится на территории предприятий, реже – на объектах размещения за пределами предприятий. Хотя объем образования отходов гальванических производств на ряде предприятий не превышает 10 т/год, из-за отсутствия систем обезвреживания этих отходов предприятия вынуждены много лет хранить их на своей территории.

Проблема обезвреживания и использования отходов гальванического производства осложнена рядом факторов:

- разнообразным составом образующихся шламов и осадков сточных вод;
- значительными колебаниями химического состава отходов даже в пределах одного предприятия во времени;
- неоднородностью шламов по консистенции (от жидкой суспензии до пастообразного состояния);
- присутствием веществ (примесей), входящих в состав гальванических ванн, и т. д.

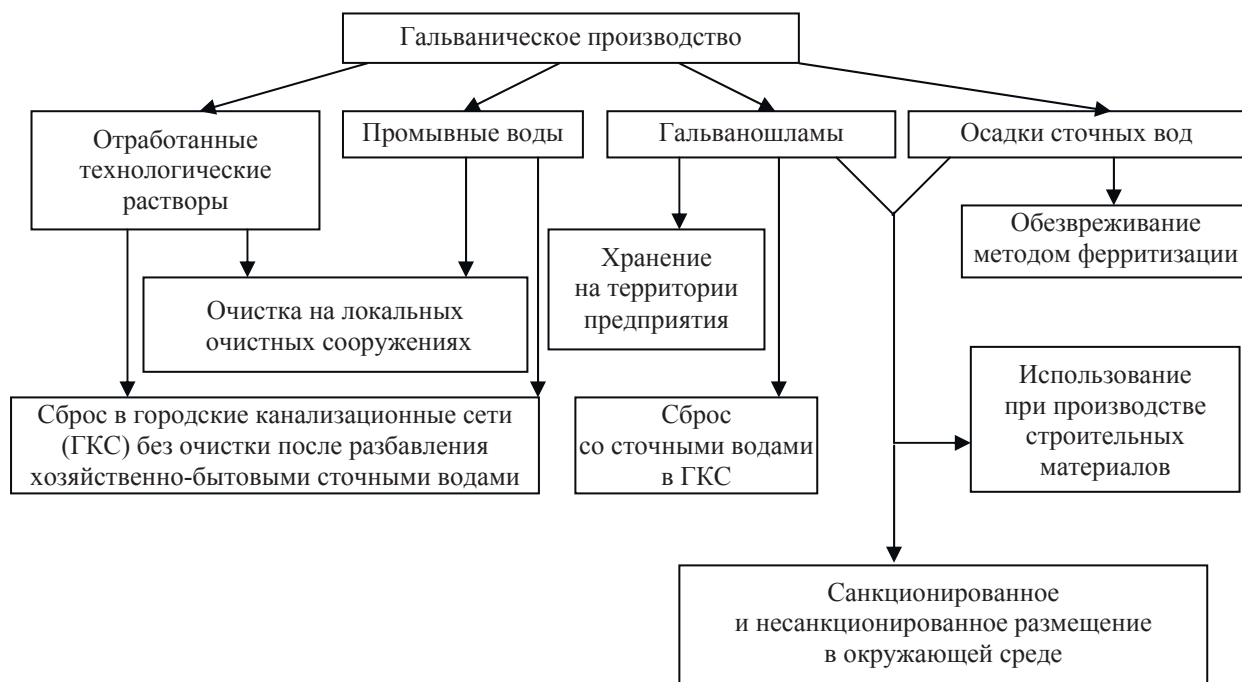


Рис. 1. Методы обезвреживания отходов гальванического производства

В данной работе более подробно рассмотрены возможные направления использования осадков сточных вод гальванического производства, так как этот вопрос на сегодняшний день наиболее остро стоит перед предприятиями.

В настоящее время в большинстве случаев осадки сточных вод гальванического производства после обезвреживания хранятся на территории предприятия. При этом не только возникает реальная угроза загрязнения окружающей среды, но и теряются ценные дефицитные металлы – хром, никель, медь, цинк и др. На сегодняшний день в Республике Беларусь имеются только три предприятия, перерабатывающие отходы гальванических производств, – ЧПУП «Силикатный завод» (г. Бобруйск), Петриковский керамзитовый завод, ПЧУП «Катпромстрой» (г. п. Коханово, Витебская обл.). Вместе с тем, как показывает анализ литературы, осадок сточных вод гальванических производств может успешно использоваться в различных отраслях промышленности [2, 3]. В настоящее время существуют следующие направления применения осадков сточных вод гальванических производств:

- 1) извлечение металлов из отхода;
- 2) получение пигментов;
- 3) получение цветных глазурных покрытий;
- 4) получение сорбентов;
- 5) получение катализаторов;
- 6) использование в качестве добавок в металлургической промышленности;
- 7) получение бетонов и асфальтобетонов;
- 8) получение строительных керамических материалов.

В большинстве случаев предлагается использовать осадок сточных вод гальванического производства в промышленности строительных материалов – при изготовлении бетонных смесей, стеновых керамических материалов, заполнителей для легких бетонов (керамзита, аглопорита), лицевого керамических изделий.

В работе представлены результаты исследования по возможности получения бетона с использованием осадка сточных вод гальванического производства Борисовского завода пластмассовых изделий (БЗПИ), содержащего гидроксида хрома, меди и цинка. Для получения бетонной смеси применялись цемент марки 400, песок в качестве заполнителя и вода. Предварительно высушенный и измельченный осадок сточных вод добавлялся к бетонной смеси в количестве от 5 до 20 мас. % (в пересчете на сухое вещество) вместо песка. Из полученных бетонных смесей были изготовлены образцы кубической формы размером 10×10×10 см. Образцы твердели при комнатной температуре в течение 28 сут.

Исследование физико-механических свойств полученных образцов (плотность и прочность при сжатии) показало, что они практически не изменяются в названном диапазоне концентраций по сравнению с бетонной смесью, полученной без использования осадка сточных вод гальванического производства БЗПИ. Однако в данном случае возникает опасность вымывания тяжелых металлов и загрязнения ими окружающей среды, в первую очередь подземных вод и

почвы. Для определения опасности полученных образцов осуществлялось их экстрагирование в различных средах (кислой, щелочной и нейтральной) при температуре 20°C при соотношении образец : вода – 1 : 10. Пробы отбирались через 30 сут и анализировались на содержание тяжелых металлов химическими методами анализа. В кислой среде (рН = 4,8) для образцов, содержащих 10 мас. % рассматриваемого отхода, наблюдалось интенсивное вымывание ионов тяжелых металлов (концентрация Cu^{2+} – 0,5 мг/л, Zn^{2+} – 0,05 мг/л, Cr^{3+} – 0,02 мг/л), что свидетельствует о невозможности использования рассматриваемого отхода в производстве бетона в случае его контакта с данной средой.

Известно, что введение осадка сточных вод гальванических производств в количестве до 20 мас. % (по сухому веществу) при производстве грубой керамики и заполнителей для легких бетонов (например, керамзита) позволяет улучшить физико-механические свойства керамических изделий [4–6].

В данной работе для получения лицевого керамического кирпича применялась глина месторождения «Заполье» и обезвоженные осадки сточных вод гальванических производств различных белорусских предприятий. Как видно из таблицы, в большинстве случаев оптимальное количество отхода составляло 10–20 мас. %. Это может быть обусловлено достижением при данном содержании осадка сточных вод оптимального химического состава, обеспечивающего максимальное количество образующегося при обжиге расплава.

Определение устойчивости образцов осуществлялось по вышеописанной методике. Ионы цинка, хрома и никеля в полученных экстрактах обнаружены не были. Максимальное содержание ионов железа наблюдалось при экстрагировании образцов, содер-

жащих осадок сточных вод гальванического производства ОАО «БелВАР» в кислой среде (2,5 мг/л).

Для более полного исследования прочности связи тяжелых металлов в кирпиче было проведено экстрагирование полученных образцов, содержащих 20 мас. % осадка сточных вод гальванического производства ОАО «БелВАР» в наиболее жестких условиях – в раздробленном состоянии при температуре 100°C в различных средах (кислой, щелочной и нейтральной) в течение 8 ч при соотношении твердой и жидкой фаз 1 : 10. Пробы отбирались через каждый час и анализировались на содержание тяжелых металлов атомно-абсорбционным методом. Результаты анализов с учетом фоновых концентраций представлены на рис. 2–4.

Из графиков видно, что концентрация ионов хрома и цинка в экстрактах даже в наиболее жестких условиях очень мала (не более 3,5 мкг/л), ионы никеля не обнаружены вовсе. По-видимому, это связано с переходом тяжелых металлов в прочные и труднорастворимые соединения – силикаты и алюмосиликаты – в процессе высокотемпературной обработки. Относительно большие концентрации ионов железа обусловлены его высоким содержанием в исходном сырье: концентрации Fe^{3+} после экстрагирования образцов кирпича, содержащих осадок сточных вод гальванического производства, и без отхода практически не отличаются (кривые 1 и 3 на рис. 4).

Однако использование осадков сточных вод гальванических производств при изготовлении керамических материалов не является наилучшим решением, так как при этом только в незначительной степени реализуются полезные свойства металлов, входящих в состав отходов, и навсегда теряется возможность их извлечения и использования в качестве вторичного сырья.

Свойства образцов лицевого керамического кирпича, полученных с использованием осадков сточных вод гальванического производства

Осадок сточных вод гальванических производств	Оптимальное содержание, мас. %	Свойства образцов		
		прочность при сжатии σ , МПа	водопоглощение W , %	плотность ρ , кг/м ³
ОАО «БелВАР»	20	33	15,2	1750
ЗАО «Атлант»	20	35	14,1	1800
Минский мотовелозавод	20	34	15,3	1760
УП НПО «Центр»	10	30	19,4	1680
Минский моторный завод	20	31	18,7	1700
Завод «Электромодуль»	15	32	16,4	1720
ОАО «Борисовский завод пластмассовых изделий»	20	35	14,3	1790
Без отхода	–	30	19,1	1700

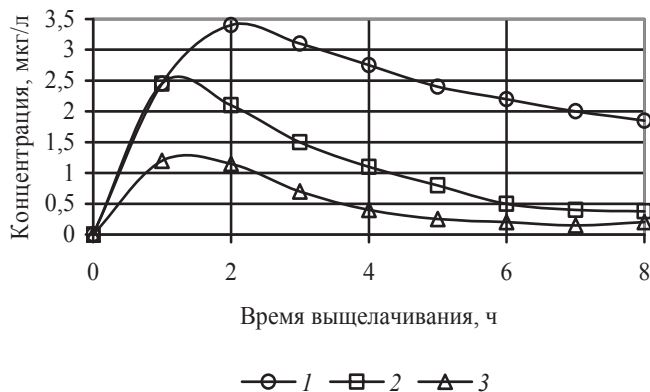


Рис. 2. Кинетика экстрагирования Cr^{3+} из кирпича в различных средах: 1 – кирпич с 20 мас. % осадка сточных вод гальванического производства ОАО «БелВАР» (pH = 4); 2 – кирпич с 20 мас. % осадка сточных вод гальванического производства ОАО «БелВАР» (pH = 7); 3 – кирпич без осадка (pH = 4)

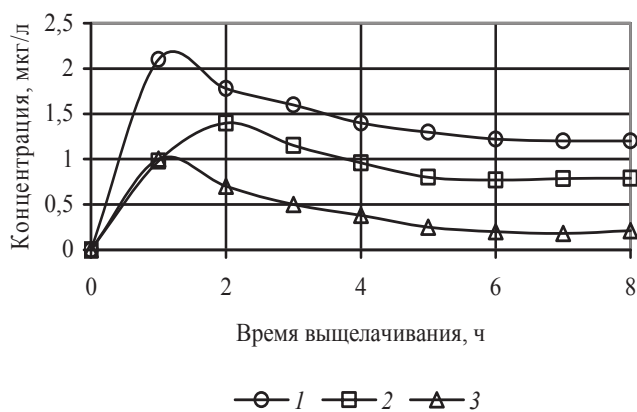


Рис. 3. Кинетика выщелачивания Zn^{2+} из кирпича в различных средах: 1 – кирпич с 20 мас. % осадка сточных вод гальванического производства ОАО «БелВАР» (pH = 4); 2 – кирпич с 20 мас. % осадка сточных вод гальванического производства ОАО «БелВАР» (pH = 7); 3 – кирпич без осадка (pH = 4)



Рис. 4. Кинетика экстрагирования Fe^{3+} из кирпича в различных средах: 1 – кирпич с 20 мас. % осадка сточных вод гальванического производства ОАО «БелВАР» (pH = 4); 2 – кирпич с 20 мас. % осадка сточных вод гальванического производства ОАО «БелВАР» (pH = 10); 3 – кирпич без осадка (pH = 4)

В настоящее время также предлагается использовать осадки сточных вод гальванических производств для получения цветных глазурей [7].

В данной работе были получены глазурные покрытия на основе фриттованной глазури ОАО «Березастройматериалы» с добавлением

предварительно высушенных осадков сточных вод гальванических производств вышеназванных предприятий (таблица), а также Минского завода печатных плат (МЗПП). Осадок сточных вод добавлялся в количестве 10 мас. % по сухому веществу, глазурь наносилась методом полива, температура обжига составляла 1000°C. Были получены глазурные покрытия хорошего качества различной цветовой гаммы (коричневой, горчичной, бирюзовой) в зависимости от состава отхода (содержания в нем красящих ионов железа, хрома, меди и т. д.). При этом также обеспечивается устойчивость глазурных покрытий к факторам окружающей среды, что подтверждается экспериментальными данными. В работе исследовалась экологическая безопасность глазури, полученной с добавлением 10 мас. % осадка сточных вод гальванического производства МЗПП, содержащего гидроксид меди. В керамическую чашку с данным глазурным покрытием помещали раствор моющего средства или кислый раствор (рН = 4). Экстрагирование осуществляли в течение 8 ч при температуре 100°C, пробы анализировали на содержание ионов меди атомно-абсорбционным методом. Концентрация ионов меди в кислой среде выше, чем в растворе моющего средства (2,4 и 1,6 мкг/л соответственно), однако в обоих случаях она крайне мала, несмотря на жесткие условия экстрагирования.

Осадки сточных вод гальванического производства также могут быть использованы в производстве пигментов, так как большинство тяжелых металлов, входящих в их состав, обладают хромофорными свойствами и являются составляющими промышленными керамических пигментов. С использованием рассматриваемых отходов для изготовления керамических пигментов решается не только экологическая проблема, но и появляется возможность уменьшить или полностью исключить расход дорогостоящих, дефицитных соединений тяжелых металлов, не производящихся в Беларуси. Это снижает себестоимость изготовления минеральных пигментов черного, коричневого и желто-коричневого цветов [8].

Одним из наиболее перспективных направлений переработки осадков сточных вод гальванического производства является извлечение из них тяжелых металлов, концентрация которых зачастую превышает их содержание в природных рудах. Разработаны пирометаллургический и гидрометаллургический методы получения металлов из рассматриваемых отходов [9].

Среди термических (пирометаллургических) технологий можно отметить способ переработки отходов, содержащих тяжелые цветные

металлы, путем восстановительной плавки с последующей ректификацией и отдельным получением металлов в виде товарных продуктов. В настоящее время также разработаны технологии, предполагающие последовательное проведение следующих стадий: обезвоживание и сушка осадков, низкотемпературная восстановительная обработка с получением порошковых металлических концентратов, их переплавка с получением чистых металлов и сплавов. Основным недостатком данных технологий является высокая энергоемкость и большое количество вторичных отходов.

Суть гидрометаллургических методов заключается в извлечении металлов из руд, концентратов и отходов при их обработке водными растворами химических реагентов с последующим выделением из раствора металла или его химического соединения.

Интересную схему переработки осадков сточных вод гальванического производства предложили сотрудники Нидерландского института прикладных естественнонаучных исследований и технологического института в Эйндховене [10]. Согласно разработанному ими процессу, после выщелачивания тяжелых металлов экстрактивно выделяется железо, далее хром окисляют до шестивалентного состояния и в результате взаимодействия с ионами свинца последние осаждаются в виде хромата.

При необходимости выделения марганца его осаждают путем окисления белильным щелоком. Затем раствор подщелачивают и с помощью анионообменной смолы удаляют остатки хрома, далее в две стадии методом экстракции извлекают медь и другие цветные металлы (кобальт, цинк, кадмий и никель). Разделение последних осуществляется методами ионного обмена и экстракции.

Данная технология позволяет индивидуально выделить практически все полезные металлы из осадка сточных вод гальванического производства, однако это достигается большим разнообразием используемых физико-химических методов, что усложняет аппаратное оформление процесса и требует высококвалифицированного обслуживания.

Для извлечения тяжелых металлов из осадков сточных вод гальванического производства в данной работе предлагается на первом этапе организовать раздельное отведение различных сточных вод данного производства с их последующей очисткой и извлечением металлов из образующихся осадков.

Заключение. Проведенный анализ направлений использования осадков сточных вод гальванического производства свидетельствует

о возможности применения рассматриваемого отхода в качестве добавки при получении керамического кирпича и цветных глазурей при условии обязательного экологического контроля готовой продукции. Предпочтительным является использование осадка сточных вод гальванического производства для цветных глазурных покрытий, так как при этом происходит замена дорогих импортных пигментов на отход. Также перспективно извлечение из осадков сточных вод гальванического производства содержащихся в них металлов.

Литература

1. Состояние природной среды Беларуси. Экологический бюллетень, 2009 / под общ. ред. В. Ф. Логинова. – Минск: Минприроды, 2010. – 395 с.
2. Утилизация осадков сточных вод гальванических производств / Х. Н. Зайнуллин [и др.]. – М.: Издат. дом «Руда и металлы», 2003. – 272 с.
3. Шелег, В. К. Переработка гальваноотходов / В. К. Шелег. – Витебск: ВГТУ, 2004. – 185 с.
4. Богдан, Е. О. Получение объемно окрашенной архитектурно-строительной керамики на основе полиминерального глинистого и техногенного сырья: дис. ... канд. техн. наук / Е. О. Богдан. – Минск, 2011. – 200 л.
5. Кучерова, Э. А. Некоторые направления использования отходов гальванического производства для получения керамических материалов и изделий / Э. А. Кучерова, Л. Н. Тацки, А. Ю. Паничев // Рациональное использование природных ресурсов и охрана окружающей

среды: сб. науч. ст. – Л., 1987. – Вып. 10. – С. 24–36.

6. Кузнецов, Ю. С. Твердые отходы в технологии грубой строительной керамики / Ю. С. Кузнецов, Б. Р. Простушкин, С. Ю. Тимофеев // Обезвреживание и утилизация твердых отходов: тез. докл. – Пенза, 1991. – С. 85–88.

7. Бурученко, А. Е. Оценка возможности использования вторичного сырья в керамической промышленности / А. Е. Бурученко // Строительные материалы. – 2006. – № 2. – С. 44–46.

8. Дятлова, Е. М. Синтез цветных глазурей с использованием отходов электрохимических производств / Е. М. Дятлова, Т. Н. Юркевич, И. А. Левицкий // Стекло и керамика. – 1994. – № 7–8. – С. 5–6.

9. Ещенко, Л. С. О критериях, определяющих состав и свойства пигментных материалов на основе гальваношламов / Л. С. Ещенко, Е. В. Махрова // Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий: материалы семинара. – Минск, 2011. – С. 115–119.

10. Смирнова, В. М. Разработка технологии энергосберегающей и экологически безопасной комплексной утилизации медьсодержащих гальваношламов: дис. ... канд. техн. наук / В. М. Смирнова. – Н. Новгород, 2000. – 173 л.

11. Reinhardt, H. Am-MAR концепция регенерации отходов металлов / H. Reinhardt // Solv. Extr. Process Ind. Pap, ISEK93, York, 9–15 sept. 1993. – Vol. 3. – P. 1625–1632.

Поступила 03.03.2012