

УДК 66.087.7.002.68:666.3:666.1:66.293

Е. М. ДЯТЛОВА, И. А. ЛЕВИЦКИЙ, В. В. ТИЖОВКА

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

Комплексная оценка отходов гальванического производства как источника вторичного сырья для силикатных материалов

Отходы гальванического и травильного производств не нашли широкого применения в качестве вторичного сырья вследствие их малоизученности и недостаточности технологических проработок. Кроме того, отходы содержат оксиды тяжелых металлов, поэтому необходима их медико-гигиеническая оценка.

Комплексная оценка отходов гальванических производств, включая токсикологическую, исследование возможности их использования в качестве вторичного сырья для изготовления силикатных материалов — актуальная задача.

Технологические проработки по применению отходов гальванических шламов ограничиваются производством кирпича, черепицы, жаростойких бетонов и др. [1—3]. Однако такие отходы могут найти более широкое использование в производстве различных силикатных материалов.

Нами исследованы отходы гальванического производства — шламы, образующиеся на очистных сооружениях механических заводов в процессе обезвреживания промывных вод, включающих в себя отработанные растворы от химических и электрохимических процессов. Сточные воды обезвреживаются по нескольким потокам: циан-, хром-, фторсодержащие сточные воды; отработанные кислотно-щелочные растворы, содержащие соли тяжелых металлов и промывных вод от них с различными механическими загрязнениями.

Циан обезвреживается активным хромом в щелочной среде. К циансодержащим стокам добавляется раствор извести для подщелачивания, затем вводится раствор гипохлорида натрия. После разложения цианидов сток направляется в реактор сточных вод.

Хромсодержащие сточные воды обрабатываются реагентом для восстановления в кислой среде шестивалентного иона хрома до

трехвалентного. В качестве реагента используются сульфит, пиросульфит, гипосульфит натрия. Кислая среда обеспечивается добавлением отработанных кислых травильных растворов (FeCl и HCl , а также H_2SO_4 , HNO_3 и их смеси). После полного обезвреживания сточные воды очищаются от фторидов путем перевода фторид-иона

в малорастворимые соединения. Реагентом служит известь.

Кислотно-щелочные стоки (промывные и отработанные растворы) нейтрализуются путем взаимного смешивания, а также при добавлении к ним предварительно обезвреженных циан-, хром-, фторсодержащих сточных вод, при этом pH общей смеси доводится до 8,5—9,0. С целью образования и выделения в осадок гидроксидов тяжелых металлов используется известь. Подготовленный таким образом сток с добавлением в качестве коагулянта полиакриламида направляется в отстойники, где происходит осаждение осадка. Свежевыпавший осадок собирается в осадкоуплотнители, откуда насосом подается на вакуум-фильтр. Частично обезвоженный осадок собирается в передвижную емкость, где хранится продолжительное время.

Исследованные отходы представляют собой влажную тонкодисперсную массу грязно-коричневого цвета. Их выход только по одному заводу, например, составляет 2,5 т/сут. Относительная влажность отходов очень высокая — 72—78 %, поэтому необходима их принудительная сушка. Потери при прокаливании отходов при температуре 1000 °С составляют у различных проб от 19 до 28 %.

Микрорентгеноструктурный анализ отходов, выполненный с помощью растрового электронного микроскопа с микроанализатором «Opton», показал многокомпонентность осадка. Результаты анализа приведены на рис. 1 и в табл. 1.

Как видно из рис. 1, зерновой состав порошка полифракционный.

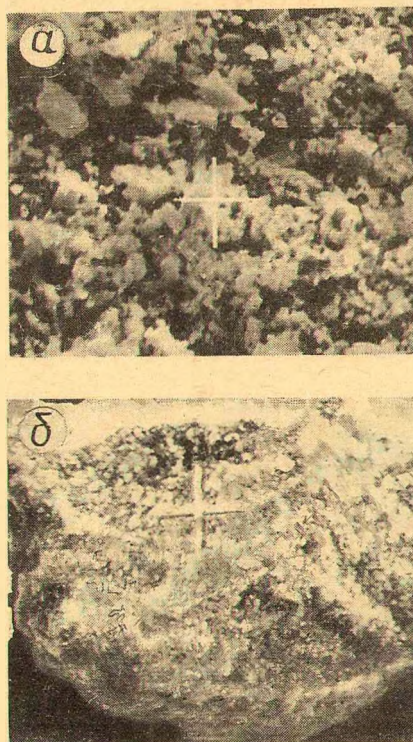


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки образцов отходов при 100-кратном (а) и при 500-кратном (б) увеличении

Таблица 1

Номер точки (пробы)	Массовое содержание в пробах, %										
	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Fe	Zr	Ti	Cr	Cu
T-1	13,00	0,25	0,00	0,16	0,86	50,84	34,61	0,27	0,00	0,00	0,00
T-2	12,31	0,00	0,14	0,35	0,51	30,72	36,89	0,00	2,55	6,61	9,41

Проба	Массовое содержание, %														
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	NiO	CaO	ZnO	CuO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	п.п.п.
1	10,73	2,72	12,84	0,33	0,21	1,08	0,46	27,72	1,41	7,06	2,11	0,88	2,17	1,74	28,08
2	7,70	4,84	23,75	0,57	—	2,39	0,52	16,24	1,90	11,41	1,25	0,12	0,42	2,05	26,42
3	4,80	5,52	27,63	0,43	—	2,85	0,65	15,20	2,23	15,47	1,30	0,07	0,15	2,40	20,84
4	5,14	4,96	24,16	0,14	—	2,65	0,48	15,84	2,24	12,81	1,30	0,14	0,24	2,33	27,10
5	4,48	3,58	25,69	0,14	—	2,66	0,60	18,20	1,81	10,94	1,48	0,09	0,18	1,73	27,96
6	5,23	5,10	23,08	0,71	—	2,54	0,57	17,86	1,87	12,53	1,40	0,09	0,21	2,05	26,43
															99,67

Размер частиц изменяется от 0,2—0,5 мкм до 0,06 мм, причем преобладают мелкие частицы. Присутствуют отдельные зерна размером 0,12 мм. В основном частицы имеют неправильную форму. Чем меньше размер частиц, тем ближе они по своей форме к сферической.

Согласно спектральному анализу химический состав проб полиминеральный; отмечается наибольшее содержание катионов кальция и железа, присутствуют также катионы титана, циркония, хрома, меди и др.

Был проведен аналитическим методом полный химический анализ проб, взятых из различных точек в течение месяца (табл. 2). Результаты полного химического анализа подтверждают данные спектрального: основными компонентами являются оксиды железа (главным образом трехвалентного), кальция, кремния и меди, а также в небольших количествах оксиды хрома, цинка и др.

Отходы гальванического производства представляют собой тонкодисперсную массу. Их зерновой состав, определенный с помощью набора тонких сит, приведен в табл. 3.

Таким образом, отходы в основном представлены частицами размером менее 0,063 мм, полный остаток на этом сите составляет 1,06 %. Более крупных включений (>0,5 мм) содержится 0,35 %.

Распределение по фракциям частиц размером менее 0,063 мм невозможно определить с помощью ситового анализа. Поэтому была изучена удельная поверхность порошка хроматографическим методом (десорбция аргона) с использованием хроматографа ЛХМ-80. Установлено, что удельная поверхность порошка отходов 5,2 м²/г, что свидетельствует о высокой степени дисперсности. Средний арифметический размер частиц, рассчитанный исходя из удельной поверхности и истинной плотности отходов, составляет 0,38 мкм. Такая высокая дисперсность обусловлена химическим происхождением отходов.

Фазовый состав шламов исследован с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-1,5 (рис. 2). Идентификация межплоскостных расстояний позволяет определить в образце кальцит,

кристаллические оксиды хрома (III), железа (III), соединения никеля. На рентгенограмме отмечаются немногочисленные максимумы небольшой интенсивности, что указывает на небольшие размеры кристаллических образований.

Таблица 3

Номер сита	Размер ячейки, мм	Остаток на сите, %	
		общий	фракционный
12	0,5	0,35	0,35
24	0,25	0,65	0,30
70	0,088	0,92	0,27
80	0,075	0,94	0,02
100	0,063	1,06	0,12

Результаты дифференциально-термического анализа, выполненного с помощью дериватографа, приведены на рис. 3. На кривой ДТА имеются два эндоэффекта, свидетельствующие о процессах разложения. Первый эндоэффект при температуре 160 °С связан с удалением остаточной влаги, потери

массы составляют 12,5 %. Повышенная температура удаления влаги говорит о довольно прочной связи воды в гидратных оболочках вокруг частиц, обусловленной высокой дисперсностью последних.

Второй эндоэффект в узком температурном интервале с максимумом при 880 °С сопровождается потерей массы до 30 %, происходит разложение солей с выделением летучего анионного остатка (CO₂, SO₃ и др.). Процесс кристаллизации отходов до температуры 1000 °С не наблюдается, о чем свидетельствует отсутствие экзоэффектов.

Поскольку в процессе нагрева отходов выделяются газы, было проведено исследование рабочей зоны печи с помощью экспресс-анализа. Отходы помещали в камеру вместимостью 1,5 л и нагревали до температуры 300 °С. Через каждые 50 °С из камеры отбирали пробы воздуха. Содержание вредных газов (CO₂, CO, H₂S, NH₃, NO, NO₂, SO₂) выявляли переносным аспиратором АМ-5, применяемым в

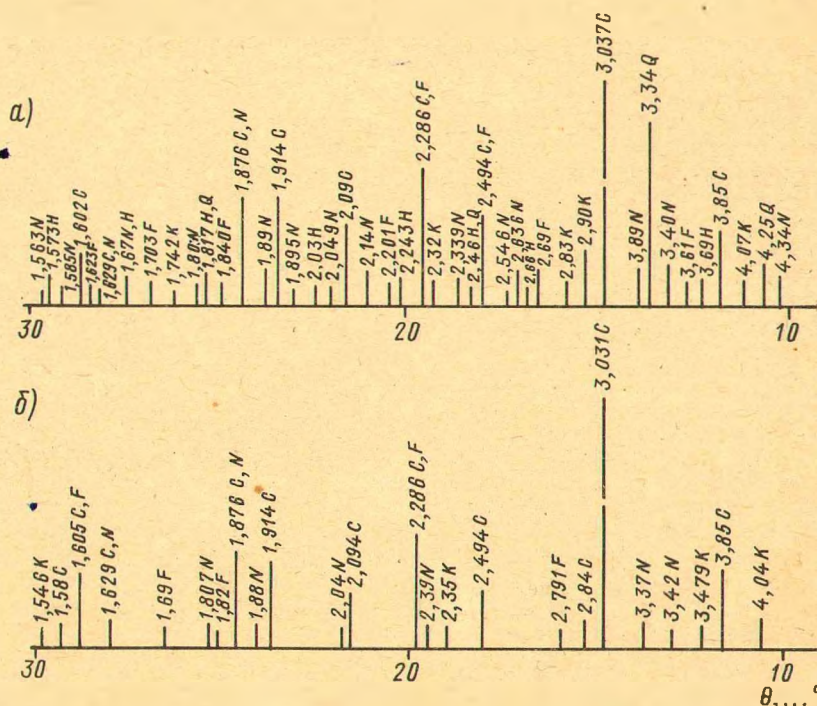


Рис. 2. Штрихрентгенограмма высушенных образцов отходов
а — проба 1; б — проба 5; C — CaCO₃ (кальцит); F — Fe₂O₃ (гематит); N — NiSO₄; H — Cr₂O₃; Q — α-SiO₂ (α-кварц); K — кристобалит (SiO₂)

комплекте с химическими газоопределителями.

Методика определения концентрации газов заключалась в просасывании нормируемого объема воздуха через градуировочную индикаторную трубку. Концентрацию газа выявляли по границе индикаторной массы, изменившей окраску в результате взаимодействия с определяемым по шкале газом.

В опытных пробах воздуха обнаружены следы сернистого ангидрида и аммиака, содержание которых на порядок меньше предельно допустимых концентраций. Сложный химический состав, наличие оксидов тяжелых металлов, газовыделение при нагреве обусловили необходимость проведения первичной токсикологической оценки отходов гальванического производства.

Токсикологические исследования выполнены в Белорусском научно-исследовательском институте сани-

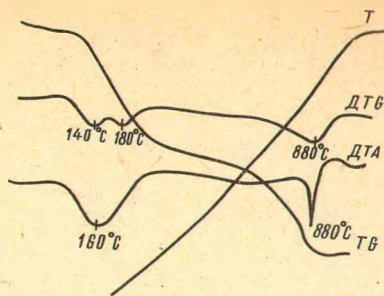


Рис. 3. Комплексная дериватограмма гальванических шламов

тарии и гигиены. Установлено, что гальванические шламы по ГОСТ 12.007—76 относятся к IV классу и не представляют опасности как источники радиоактивного загрязнения.

Комплексная оценка шламов гальванического производства показала возможность их использования для изготовления силикатных

материалов высокотемпературного синтеза — стекла, глазури, аглопорита, керамзита и др.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Утилизация отходов гальваностехии при производстве новых видов строительных материалов / В. И. Калашников, В. В. Нефедов, И. И. Романенко и др. // Очистка сточных вод и переработка отработанных растворов промышленных предприятий: Тез. докл. к зональной конф. — Пенза, 1990. — С. 94.
2. Использование гальванических отходов в качестве добавок в производстве кирпича / Б. И. Черняк, О. В. Ковальская, И. П. Ракина и др. // Прогрессивная технология электрохимической обработки металлов и экология гальванического производства: Межреспубликанская научно-техн. конф.: Тез. докл. — Волгоград, 1990. — С. 115—116.
3. Балашов В. Д., Крохмаль А. Г., Новожилов А. Л. Использование шламо-осадка гальванического производства в качестве компонента строительных материалов // Прогрессивная технология электрохимической обработки металлов и экология гальванического производства: Межреспубликанская научно-техн. конф.: Тез. докл. — Волгоград, 1990. — С. 118—119.

УДК 666.171:666.123

А. В. САРУХАНИШВИЛИ, Л. ШАШЕК, Е. В. ШАПАКИДЗЕ, И. А. САРУХАНИШВИЛИ

Грузинский технический университет, Пражский химико-технологический институт

Отходы производства электролитического диоксида марганца в стеклотарной промышленности

Шлам от производства электролитического диоксида марганца (ЭДМ) Руставского объединения «Азот» представляет собой отходы, получаемые в результате термомеханической и химической переработки марганцевой руды. Усредненный химический состав шлама следующий (%; здесь и далее массовое содержание): 18,9 SiO₂, 3,9 Al₂O₃, 4,6 Fe₂O₃, 0,3 TiO₂, 15,5 MnO, 11,2 MnO₂, 0,5 P₂O₅, 12,8 CaO, 0,4 MgO, 3,0 BaO, 15,6 SO₃, 0,5 Na₂O, 1,9 K₂O, 10,6 п.п. В год накапливается более 4 тыс. т шлама. Его химический состав зависит в основном от состава исходной марганцевой руды. Изменение содержания отдельных оксидов, входящих в шлам, не превышает 15 % по сравнению с их содержанием в усредненном составе.

При оценке пригодности сырья для стеклотарной промышленности необходимо знание не только его оксидного, но и фазового состава [1]. В результате физико-химиче-

ского исследования шлама установлено, что он состоит из минералов группы плагиоклазов, водных сульфатов двухвалентных элементов и соединений «вад» — водосодержащего марганцевого оксида переменного состава MnO₂(0—1)·MnO·nH₂O. «Вад» в нашем случае представляет собой смесь коллоидальных или плохо раскристаллизованных минералов, близких по составу к соединению Mn²⁺+Mn⁴⁺+O₄ с *n* количеством воды.

Знание минералогического состава шлама позволило предсказать трудности, связанные с использованием этого материала в качестве основного сырья для получения стеклотары. Наличие в составе шлама значительного количества сульфата кальция должно было затруднить варку стекла из-за замедленного взаимодействия CaSO₄ с SiO₂ даже в присутствии угля. С другой стороны, в шламе содержатся в больших количествах оксиды марганца, которые могут спо-

собствовать интенсивному разьеданию огнеупоров. Проверка этих предположений при синтезе стекла состава (%): 68—74 SiO₂, 1—11 Al₂O₃, 8—12 RO, 12—16 R₂O полностью подтвердила практическую нецелесообразность применения отходов ЭДМ как основного сырья в производстве стеклотары.

Введение в шихту стекла шлама свыше 12—15 % приводило к чрезмерному увеличению температуры варки (до 1550—1580 °C) и сильному разьеданию огнеупоров.

При введении в состав шихты стекла указанного состава 5—10 % шлама ЭДМ температура варки снижалась по сравнению с промышленными стеклами на 50 °C. Для выяснения причин такого эффекта было проведено комплексное исследование процессов, протекающих в шихтах при нагреве в интервале температур 100—1450 °C. Полученные данные приведены в табл. 1.

Результаты сравнительных исследований не позволяют одно-