

Научная статья
УДК 628.477.6

ПОВТОРНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА

Е.Н. Казимирская^{1,*}, А.В. Лихачева¹

¹ Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

* E-mail: kazimirskaekaterina@gmail.com

Аннотация. Статья обобщает практический опыт получения кондиционных продуктов из металлосодержащих отходов производства, что позволяет рассматривать данные отходы в качестве сырьевого металлосодержащего материала. Исследования проведены на примере переработки отработанных технологических растворов гальванического производства и железной окалины с получением таких кондиционных продуктов, как сорбенты, мелиоранты, железный купорос, коагулянты, пигменты, удобрения и др. Приведен сравнительный анализ способов обращения с отработанными травильными растворами. Исследована возможность переработки железной окалины с получением магнитных сорбентов. На наш взгляд наиболее востребованным вариантом обращения с отработанными травильными растворами гальванического производства является получение из них пигментов, так как для Республики Беларусь получение пигментов, особенно из отходов, является чрезвычайно актуальным. Такое направление позволяет решить не только экологические проблемы, но и задачу по переработке отработанных травильных растворов в целевой продукт, а также создаст предпосылки для снижения расхода дорогостоящих, дефицитных соединений тяжелых металлов необходимых для производства пигментов, которые на данный момент не производятся в Республике Беларусь. Полученные пигменты могут использоваться в лакокрасочной промышленности для изготовления красок, эмалей, грунтовок, шпатлевок и других пигментированных материалов.

Ключевые слова: металлосодержащий отход; альтернативный сырьевой ресурс; переработка; пигмент; сорбент.

Для цитирования: Казимирская Е.Н., Лихачева А.В. Повторное использование металлосодержащих отходов производства // Вестник науки и образования Северо-Запада России. 2024. Т.10. №1. С. 96–103.

Original article

RECYCLING OF METAL-CONTAINING PRODUCTION WASTE

E.N. Kazimirskaya^{1,*}, A.V. Likchachova¹

¹ Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

* E-mail: kazimirskaekaterina@gmail.com

Abstract. The article summarizes the practical experience of obtaining conditioned products from metal-containing industrial waste, which allows us to consider these wastes as a raw metal-containing material. The research was carried out on the example of processing spent technological solutions of galvanic production and iron scale to obtain such conditioned products as sorbents, meliorants, iron sulfate, coagulants, pigments, fertilizers, etc. A comparative analysis of the

methods of handling spent pickling solutions is given. The possibility of processing iron scale to obtain magnetic sorbents has been investigated. In our opinion, the most popular option for handling spent pickling solutions of electroplating production is to obtain pigments from them, since for the Republic of Belarus, the production of pigments, especially from waste, is extremely relevant. This direction allows us to solve not only environmental problems, but also the task of processing spent pickling solutions into the target product, and will also create prerequisites for reducing the consumption of expensive, scarce heavy metal compounds necessary for the production of pigments, which are currently not produced in the Republic of Belarus. The resulting pigments can be used in the paint and varnish industry for the manufacture of paints, enamels, primers, putties and other pigmented materials.

Key words: *metal-containing waste; alternative raw material resource; processing; pigment; sorbent.*

For citation: Kazimirskaia E.N Likchachova A.V.. Recycling of metal-containing production waste. *Journal of Science and Education of North-West Russia*. 2024. V. 10. No.1. pp. 96–103.

Введение

Металлообработка – это один из ключевых технологических процессов на предприятиях многих отраслей промышленности, которые, с одной стороны, играют важную роль в экономике Республики Беларусь, а с другой – являются источниками образования металлосодержащих отходов, сформировавших серьезную экологическую проблему. Эти отходы могут представлять угрозу для окружающей среды и здоровья людей. Существует несколько основных методов утилизации металлургических отходов, которые разрабатывались и совершенствовались на протяжении десятилетий.

Все металлосодержащие отходы можно условно разделить на две большие группы. К первой группе относят лом черных и цветных металлов, которые являются вторичными материальными ресурсами, поэтому в Республике Беларусь создана строгая система их классификации, учета, сбора и переработки. К другой группе отходов относят несколько десятков видов различных отходов, которые характеризуются разным составом, образуются на многих предприятиях, но не в больших количествах и периодически, что затрудняет их сбор и переработку. Тем не менее, по выполненным оценкам показано [1], что такие отходы являются искусственно созданными человеком полиметаллическими рудами, залежи которых находятся в крупных промышленных центрах страны.

Переработка и вторичное использование – один из основных методов, позволяющий извлекать ценные металлы из отходов и возвращать их в производство. Таким образом, многие виды отходов можно рассматривать как вторичные материальные ресурсы, разумное использование которого позволит не только окупить затраты на его сбор и переработку, снизить воздействие на компоненты окружающей среды, но и получить значительную прибыль.

В качестве объектов исследований выступали такие металлосодержащие отходы, как отработанные травильные растворы (ОТР), образующиеся на ОАО «Речицкий метизный завод», ОАО «Минский автомобильный завод», ОАО «Сморгонский завод оптического станкостроения», отходы железной окалины, образующиеся на ОАО «Минский автомобильный завод», ОАО «Керамика» и ОАО «Минский тракторный завод».

Задача проводимых исследований заключалась в том, чтобы разработать такие технологии переработки металлосодержащих отходов, которые позволили бы получать кондиционный продукт [1-2].

Анализ способов повторного использования металлсодержащих отходов

В лабораторных условиях исследовалась возможность использования металлсодержащих отходов в следующих направлениях:

- Переработка с получением пигментов [3-4].
- Переработка с получением железного купороса.
- Переработка с получением коагулянтов [5].
- Переработка с получением сорбентов [6].
- Переработка в вяжущие материалы.
- Переработка с получением мелиорантов и удобрений [7].
- Переработка с получением бишофита (хлорида магния).
- Переработка с целью выделения металлов и других соединений.
- Регенерация отработанных технологических растворов.
- Выделение металлов из отработанных технологических растворов.

В результате была составлена матрица (табл. 1), в которой отражена оценка указанных выше показателей по способам обращения с ОТР. Суммарная оценка может учитываться при выборе рекомендуемого способа обращения с ОТР в конкретном производственном случае.

Таблица 1 – Сравнительный анализ способов обращения с отработанными травильными растворами

Показатель	Переработка с получением							Регенерация	Сброс совместно с промывными сточными водами
	пигментов	металлов	железного купороса	коагулянтов	сорбентов	мелиорантов и удобрений	строительных материалов (бишофита и вяжущих)		
1. Использование воды	5	3	1	2	3	2	1	1	1
2. Использование энергии	3	2	3	3	2	4	3	5	1
3. Использование химических веществ	3	3	2	4	2	3	4	2	4
4. Сброс сточных вод	4	3	1	1	4	1	2	1	5
5. Выбросы в атмосферный воздух	2	3	1	2	1	1	2	1	1
6. Образование твердых отходов	1	1	–	1	1	1	1	1	5
7. Риск пожара и взрыва	2	3	1	1	1	1	2	1	-
8. Риск разлива химических веществ	2	3	2	2	2	1	2	4	2
9. Уровень шума, вибрации, теплового, электромагнитного воздействия	3	2	1	3	3	3	3	5	1
10. Востребованность полученных продуктов	1	2	2	3	3	3	3	1	5
11. Стоимость оборудования	3	5	4	5	4	4	5	5	2
Итого:	29	30	18	27	26	24	28	28	27
Примечание: для сравнительного анализа способов обращения с отработанными травильными растворами использовали следующую шкалу: – 1 балл – очень слабое воздействие; высокая востребованность; – 2 балла – слабое воздействие; востребованность выше среднего; – 3 балла – среднее воздействие; средняя востребованность; – 4 балла – сильное воздействие; востребованность ниже среднего; – 5 баллов – очень сильное воздействие; низкая востребованность.									

Исходя из данных табл. 1 видно, что наименее затратным способом, оказывающим сравнительно менее значимое воздействие на окружающую среду, и позволяющим получить

достаточно востребованный продукт является способ переработки ОТР в железный купорос. Однако, данный способ целесообразно применять в том случае, если травление осуществляется в больших масштабах и соответственно образуется значительное количество ОТР, поэтому в Республике Беларусь данный метод реализуется на таких предприятиях как: ОАО «Речицкий метизный завод» и ОАО «Белорусский металлургический завод».

Следующим предпочтительно значимым по результатам оценки является способ переработки ОТР с получением мелиорантов и удобрений. Однако следует отметить, что для реализации данного способа могут использоваться только те ОТР, которые в своем составе содержат уротропин. Кроме того, применение данного способа затруднено, так как травильные растворы могут содержать в своем составе тяжелые металлы, а это в свою очередь обуславливает необходимость организации строгого контроля за качеством получаемых продуктов. На данный момент в Республике Беларусь хорошо развито производство мелиорантов и удобрений на крупнейших предприятиях химической отрасли, которые гарантируют качество производимой продукции.

На сегодняшний день наиболее распространенным способом является совместная очистка ОТР с промывными сточными водами на локальных очистных сооружениях, при этом товарные продукты не образуются. Очищенные сточные воды, как правило, не соответствуют требованиям, предъявляемым к воде, используемой повторно. Кроме того, образующиеся осадки сточных вод являются многокомпонентными отходами, которые трудно перерабатывать из-за переменного во времени состава, поэтому использование данного способа нецелесообразно.

Способ регенерации является достаточно хорошим вариантом с точки зрения организации процесса травления, рационального использования химических реагентов и др. Но данный способ энергоемкий, требует сложного в исполнении оборудования и достаточно трудный в реализации, поэтому в промышленности не находит широкого применения.

Получение сорбентов из ОТР на данный момент менее востребован, так как данный способ недостаточно проработан, не изучены особенности и свойства получаемых сорбентов.

Получение из ОТР коагулянтов и строительных материалов не считается целесообразным, так как получаемые продукты загрязнены компонентами присутствующими в отходах, что снижает их качество, а также может приводить ко вторичному загрязнению очищаемых сточных вод (в случае применения полученных коагулянтов) и к рассеиванию загрязняющих веществ в окружающую среду, вследствие разрушения используемых строительных материалов, вымыванию загрязняющих веществ атмосферными осадками и прочее.

На наш взгляд, наиболее востребованным способом обращения с ОТР является получение из них пигментов, так как в Республике Беларусь нет собственных месторождений руд и поэтому использование в качестве сырьевого ресурса отходов, которые на протяжении нескольких десятилетий складировались в накопителях и таким образом сформировали своего рода техногенные месторождения, является чрезвычайно актуальным. Такое направление позволяет решить не только экологические проблемы, но и задачу по переработке ОТР в целевой продукт, а также создаст предпосылки для снижения расхода дорогостоящих, дефицитных соединений тяжелых металлов необходимых для производства пигментов, которые на данный момент не производятся в Республике Беларусь. Полученные пигменты могут использоваться в лакокрасочной промышленности для изготовления красок, эмалей, грунтовок, шпатлевок и других пигментированных материалов.

Для примера переработки твердых металлосодержащих отходов, образующихся на всех предприятиях, имеющих в своем производственном цикле металлообработку, были выполнены исследования, подтверждающие целесообразность использования в качестве сырьевого ресурса железной окалины, образующейся при очистке металлических изделий с получением коагулянта и сорбента для очистки сточных вод.

В соответствии с Классификатором отходов, образующихся в Республике Беларусь, исследуемый отход имеет следующее наименование: смесь железной окалины и сварочного шлака. Он относится к 4 классу опасности, представляет собой пластинки различного размера, твердые, неправильной формы, коричневого цвета с металлическим блеском, без запаха, не растворимые в воде. По химическому составу окалина содержит: $Fe_{\text{общ}} - 61-72,4$, $SiO_2 - 0,22-2,70$, $CaO \leq 2,02$, $Al_2O_3 \leq 0,40$, $MgO - 0,17-4,07$, $MnO - 0,03-0,86$, $C - 0,3-4,1$, $S - 0,011-0,12$, $P - 0,007-0,03$, $Ni - 0,025-0,05$, % масс.

На данный момент отход на предприятиях не перерабатывается, а находится на временном хранении для дальнейшего захоронения на промышленных полигонах.

Исследования свойств получаемых сорбентов показали, что наилучшими сорбционными свойствами обладает материал, полученный при обработке отхода 20 % раствором серной кислоты. Переработка железосодержащих отходов позволяет получать материалы для очистки производственных сточных вод. В результате выполненных исследований физико-химических свойств и структуры магнитных сорбентов, полученные из отходов железной окалины разных предприятий, установлено, что они обладают схожими физико-химическими свойствами (табл. 2) [6, 8].

Таблица 2 – Физико-химические свойства полученных магнитных сорбентов

Показатели для сравнения	Сорбенты, полученные из железной окалины, образующейся на		
	Предприятия 1	Предприятия 2	Предприятия 3
Насыпная плотность, г/см ³	0,8072	0,8422	0,8592
Удельная поверхность, м ² /г	203,57	206,29	207,96
Размер частиц, нм	79-300		
Строение частиц	Аморфное	Аморфное	Кристаллическое
Магнитная проницаемость, МГн/м	0,42	0,44	0,77

Как видно из табл. 2, сорбенты, полученные из окалины предприятие 3, имеют кристаллическое строение, ввиду чего характеризуются более сильными магнитными свойствами, что связано с тем, что данные сорбенты были получены без дополнительного окисления на воздухе, что позволяет скорректировать методику получения магнитных сорбентов. Сравнительная характеристика магнитных сорбентов, полученных из отходов производства с природными материалами, представлена в табл. 3.

Таблица 3 – Сравнительная характеристика магнитных сорбентов, полученных из отходов производства, с другими сорбционными материалами

Показатели для сравнения	Сорбенты				
	магнитные сорбенты	алюмосиликатные глины	ископаемые угли	сапропели	активированный уголь
Насыпная плотность, г/см ³	0,83	1,4-1,7	0,8-1	1,05	0,51
Удельная поверхность, м ² /г	203-208	109-119	80	1,1-3,2	213
СОЕ по КПАВ, мг/г	167	92,28	1,65	0,85	150-300

Стоит отметить, что полученные результаты говорят о высокой сорбционной активности синтезированных магнитных сорбентов в отношении ПАВ, которая

соответствует сорбционной активности активированного угля. Однако применение активированного угля в схемах водоочистки характеризуется как высокой эффективностью, так и стоимостью.

Заключение

1) Технология получения пигментов из отработанных травильных растворов позволит рационально использовать вторичные материальные ресурсы. Полученный пигмент будет востребован предприятиями лакокрасочной промышленности, которые изготавливают краски, эмали, грунтовки, шпатлевки и другие пигментированные материалы, предприятиями керамической промышленности, а также для окраски изделий в массе (строительные материалы, пластмассы, резина и др.).

В результате из 1 м³ ОТР будет образовываться 0,29 т железосодержащего пигмента, 4,4 т дополнительной продукции (жидких калийных удобрений, которые представляют собой фильтрат, образующийся после стадии осаждения) и 0,5 т потенциального вторичного ресурса основного производства (фильтрат, образующийся после стадии автоклавирования, который может быть возвращен в производство пигмента, так как содержит непрореагировавшую щелочь и неосажденные ионы железа в незначительном количестве). Например, на одном из предприятий страны образуется 18,9 м³/мес. отработанного травильного раствора, что позволит получить 5,5 т/мес. пигмента.

Так как на сегодняшний день в Республике Беларусь при производстве пигментов используется дорогое химически чистое сырье, которое ввозится из-за рубежа, то производство пигментов из отходов очень актуально. Анализ работы очистных сооружений гальванических производств Республики Беларусь показывает, что в большинстве случаев ОТР подаются в общую систему очистки совместно с промывными сточными водами. Это приводит к увеличению нагрузки на очистные сооружения и опасности нарушения установленных нормативов содержания загрязняющих веществ в очищенной воде. Поэтому данный способ обращения с ОТР, позволяет решить эту проблему и получить готовый ценный продукт – пигмент.

2) Особый интерес представляет переработка железосодержащих отходов с получением магнитных сорбентов. На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что основной механизм сорбции загрязняющих веществ на магнитных сорбентах — электростатический, поэтому важно понимать, какой заряд несут интересующие загрязняющие вещества в растворе. А магнитный компонент отвечает за последующее выделение сорбента. При наведении внешнего магнитного поля, например, с помощью постоянного магнита, частицы сорбента притягиваются к нему, их можно отмыть и затем отделить уловленные вещества с поверхности сорбента. Кроме того, поверхность магнитных сорбентов возможно функционализировать, что способствует изменению селективности и сорбционной активности синтезированных сорбентов по отношению к различным загрязняющим веществам.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Марцуль В.Н., Лихачева А.В., Залыгина О.С., Шибeka Л.А., Романовский В.И. Элементарный и фазовый состав гальванических шламов, осадков очистных сооружений машиностроительных и приборостроительных предприятий Республики Беларусь // Природные ресурсы. 2013. №1. С. 113-117.

2. Лихачева А.В., Мусская В. Д. Рациональное использование сырьевых ресурсов при нанесении гальванических покрытий // Дальневосточная весна: Материалы 14-й Международной научно-практической конференции по проблемам экологии и безопасности.

Комсомольск-на-Амуре: Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет, 2016. С. 128-130.

3. Лихачева, А.В., Рылко Н.Н. Получение пигментов из отходов ОАО "Речицкий метизный завод" // Актуальные вопросы охраны окружающей среды и обеспечения экологической безопасности промышленных регионов: Материалы Международной научно-практической конференции. Кемерово: Кемеровский технологический институт пищевой промышленности, 2017. С. 310-312.

4. Лихачева, А.В. Варианты схем получения пигментов из отработанных электролитов цинкования // НЕФТЕХИМИЯ - 2018: Материалы I Международного научно-технического форума по химическим технологиям и по нефтегазо-переработке. В 2-х частях (Минск, 27–30 ноября 2018 года). Том Часть 1. Минск: Изд-во БГТУ, 2018. С. 109-112.

5. Лихачева, А.В., Бескостая Л.Ф. Получение коагулянтов для очистки сточных вод из производственных отходов // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: Международная научно-техническая конференция (Минск, 24-26 ноября 2010 г.). Минск: Изд-во БГТУ, 2010. Ч. 1. С. 313-316.

6. Казимирская, Е.Н., Лихачева А.В. Производственные отходы как сырьевой ресурс для получения магнитных сорбентов // Химия и жизнь: Сборник статей XXI Международной научно-практической студенческой конференции (Новосибирск, 19 мая 2022 года). Новосибирск: Издательский центр Новосибирского государственного аграрного университета «Золотой колос», 2022. С. 322-324.

7. Лисинецкая М.А., Лихачева А.В. Направления использования и переработки отработанных растворов травления черных металлов // Тезисы 79-й НТК (Минск, февраль 2015 г.). Минск: Изд-во БГТУ, 2015. С. 40.

8. Казимирская, Е.Н., Лихачева А.В. Исследование физико-химических свойств магнитных сорбентов // Химическая технология и техника: Материалы 87-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (Минск, 31 января 2023 года). Минск: Изд-во БГТУ, 2023. С. 349-351.

REFERENCES

1. Martsul V.N., Likhacheva A.V., Zalygina O.S., Shibeka L.A., Romanovsky V.I. *Elementarnyj i fazovyy sostav galvanicheskix shlamov, osadkov ochistnyx sooruzhenij mashinostroitelnyx i priborostroitelnyx predpriyatij Respubliki Belarus* [Elementary and phase composition of galvanic sludge, sediments of treatment facilities of machine-building and instrument-making enterprises of the Republic of Belarus]. *Prirodnye resursy*. 2013. No. 1, pp. 113-117.

2. Likhacheva A.V., Musskaya V. D. *Racionalnoe ispolzovanie syr'evyx resursov pri nanesenii galvanicheskix pokrytij* [Rational use of raw materials when applying electroplating coatings]. *Dalnevostochnaya vesna: Materialy 14-j Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii po problemam ekologii i bezopasnosti. Komsomolsk-on-Amur: Komsomolsk-on-Amur State Technical University*, 2016, pp. 128-130.

3. Likhacheva, A.V., Rylko N.N. *Poluchenie pigmentov iz otxodov ОАО "Rechitskij metiznyj zavod"* [Obtaining pigments from waste of JSC Rechitsky Hardware Plant] *Aktualnye voprosy oxrany okruzhayushhej sredy i obespecheniya ekologicheskoy bezopasnosti promyshlennyyx regionov: Materialy Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii. Kemerovo: Kemerovo Technological Institute of Food Industry*, 2017, pp. 310-312.

4. Likhacheva, A.V. *Varianty sxem polucheniya pigmentov iz otrabotannyx elektrolitov cinkovaniya* [Variants of schemes for obtaining pigments from spent galvanizing electrolytes] *Nefteximiya - 2018: Materialy I Mezhdunarodnogo nauchno-texnicheskogo foruma po ximicheskim texnologiyam i po neftegazo-pererabotke. V 2-x chastyax. Part 1. Minsk: BSTU*, 2018, pp. 109-112.

5. Likhacheva, A.V., Beskostaya L.F. *Poluchenie koagulyantov dlya ochistki stochnyx vod iz proizvodstvennyx otxodov* [Obtaining coagulants for wastewater treatment from industrial waste] *Resurso- i energosberegayushhie tekhnologii i oborudovanie, ekologicheski bezopasnye tekhnologii: Mezhdunarodnaya nauchno-tekhnicheskaya konferenciya. Part 1. Minsk: BSTU, 2010, pp. 313-316.*

6. Kazimirskaya, E.N., Likhacheva A.V. *Proizvodstvennye otxody kak syrevoj resurs dlya polucheniya magnitnyx sorbentov* [Industrial waste as a raw material resource for obtaining magnetic sorbents]. *Ximiya i zhizn: Sbornik statej XXI Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy studencheskoj konferencii. Novosibirsk: Publishing Center of Novosibirsk State Agrarian University "Zolotoy Kolos", 2022, pp. 322-324.*

7. Lisinetskaya M.A., Likhacheva A.V. *Napravleniya ispolzovaniya i pererabotki otrabotannyx rastvorov travleniya chernyx metallov* [Directions of use and processing of spent solutions of etching of ferrous metals]. *Tezisy 79-j NTK (s mezhdunarodnym uchastiem). Minsk: BSTU, 2015, p. 40.*

8. Kazimirskaya, E.N., Likhacheva A.V. *Issledovanie fiziko-ximicheskix svoystv magnitnyx sorbentov* [Investigation of the physico-chemical properties of magnetic sorbents]. *Ximicheskaya tekhnologiya i tekhnika: Materialy 87-j nauchno-tekhnicheskoy konferencii professorsko-prepodavatelskogo sostava, nauchnyx sotrudnikov i aspirantov (s mezhdunarodnym uchastiem). Minsk: BSTU, 2023, pp. 349-351.*

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Казимирская Екатерина Николаевна – аспирант, преподаватель-стажер, Белорусский государственный технологический университет (220006, Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, e-mail: kazimirskaaekaterina@gmail.com).

Лихачева Анна Владимировна – кандидат технических наук, доцент, Белорусский государственный технологический университет (220006, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, e-mail: alikhachova@mail.ru).

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Kazimirskaya Ekaterina Nikolaevna – Graduate student, Assistant, Belarusian State Technological University, (220006, Belarus, Minsk, Sverdlov street. 13a, e-mail: kazimirskaaekaterina@gmail.com).

Likhachova Anna Vladimirovna – Ph.D. (Eng.), Assoc. Prof., Belarusian State Technological University, (220006, Belarus, Minsk, Sverdlov street. 13a, e-mail: alikhachova@mail.ru).

Статья поступила в редакцию 05.02.2024; одобрена после рецензирования 15.02.2024, принята к публикации 20.02.2024.

The article was submitted 05.02.2024; approved after reviewing 15.02.2024; accepted for publication 20.02.2024.