

УДК 622.793

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА НА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКЕ МОДУЛЬНОГО ТИПА

Селиванов О.Г., Ширкин Л.А., Ильина М.Е., Васильев А.Н.

*Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, Владимир,
e-mail: selivanov6003@mail.ru*

Предложена технология переработки гальванических шламов сложного полиметалльного состава, содержащих не менее 10% (по сухому) тяжелых металлов, образующихся на предприятиях машиностроительного комплекса. Данная технология предполагает извлечение из отходов гальванического производства ценных компонентов, в первую очередь цветных металлов, с последующим использованием обезвреженного и обедненного шлама в производстве строительных материалов. Близость гальванических шламов по содержанию металлов к рудным образованиям позволяет использовать для их утилизации методы, которые нашли применение в гидрометаллургии для извлечения цветных металлов: выщелачивание, электролиз и т.д. Образующиеся сточные и промывные воды предлагается использовать для приготовления рабочих растворов и, в частности, сернокислотного раствора для выщелачивания гальванических шламов. Разработанная технология апробирована на экспериментальной установке модульного типа, при этом достигнута высокая эффективность извлечения тяжелых цветных металлов из отходов гальванического производства с получением востребованных продуктов, что позволяет снизить не только антропогенную нагрузку на окружающую природную среду, но и заменить первичное сырьё на вторичное, тем самым обеспечить более рациональное использование невозобновляемых природных ресурсов.

Ключевые слова: гальванический шлам, тяжелые цветные металлы, экспериментальная установка модульного типа

WASTE PROCESSING TECHNOLOGIES DEVELOPMENT GALVANIC PRODUCTION ON A EXPERIMENTAL INSTALLATION OF MODULAR TYPE

Selivanov O.G., Shirkin L.A., Ilina M.E., Vasilev A.N.

Vladimir State University named after A.G. and N.G. Stoletovs, Vladimir, e-mail: selivanov6003@mail.ru

The study contents the technology of processing of electroplating sludge with polymetal complex composition, containing at least 10% (dry basis) of heavy metals, produced at the enterprises of machine-building complex. This technology involves the recovery of valuable components from electroplating wastes, primarily non-ferrous metals, followed by using neutralized and depleted slurry in the production of building materials. The proximity of electroplating sludge on the metal content to ore formations give the possibility to use for its recycling methods that have been used in hydrometallurgy for recovery of nonferrous metals: leaching, electrolysis, etc. The resulting effluent and washings were proposed for the preparation of working solutions and, in particular, sulfuric acid solution for leaching of galvanic sludge. The developed technology has been tested on a pilot installation of modular type, thus achieving a high efficiency of extraction of heavy non-ferrous metals from electroplating waste with producing sought-after products, which not only reduces the anthropogenic burden, but also allow to replace primary raw material in the secondary, thereby ensuring more rational use of non-renewable natural resources.

Keywords: galvanic sludge, heavy non-ferrous metals, experimental installation of modular type

Приоритетным направлением в обеспечении экологически безопасного обращения с отходами на территории Владимирской области является сокращение объемов несанкционированного размещения опасных промышленных отходов через их вовлечение в повторное использование в качестве вторичного сырья [1]. Одним из таких опасных отходов на территории Владимирской области является гальванический шлам, образование которого на протяжении многих лет связано с развитием и работой регионального машиностроительного комплекса и, в частности, гальванических производств. Отсутствие эффективных технологий его утилизации приводит к накоплению гальванического шлама как на территории самих

предприятий, так и в местах его захоронения – полигонах промышленных отходов, что значительно увеличивает риски загрязнения окружающей среды опасными ионами тяжелых металлов. Целью данной работы является разработка малоотходной технологии утилизации гальванического шлама сложного полиметалльного состава на экспериментальной установке модульного типа.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования в данной работе являются гальваношламы (ГШ) одного из машиностроительных предприятий г. Владимира. Гальванические шламы образуются при реагентной очистке сточных вод гальванических производств и представляют собой влажную пастообразную массу (влажность 83%), содержащую в своем составе оксиды и гидроксиды

тяжелых металлов. Определение элементного состава ГШ на спектрофлуориметре «Спектроскан МАКС- G» показало, что наибольшее содержание в нем имеют гидроксиды металлов цинка, хрома, меди и никеля (таблица).

с последующим использованием обезвреженного и обедненного шлама в производстве строительных материалов. Учитывая тот факт, что основными металлами

Элементный состав гальванического шлама

Элементы в составе гидроксидов и оксидов	Ca	Zn	Cr	Cu	Ni	MnO	Pb	Fe ₂ O ₃	Si, O, H
Количество, % (по сухому)	36,245	6,620	5,908	1,165	1,145	0,142	0,072	0,043	остальное

Все экспериментальные данные получали усреднением минимум по трем параллельным опытам. Содержание влаги в ГШ определяли весовым методом. Анализ отобранных жидких проб на содержание ионов тяжелых металлов проводили с использованием атомно-абсорбционного спектрометра «КВАНТ-З.ЭТА-Т». Определение pH жидких проб проводили pH-метром-анализатором HANNA HI 83141.

Результаты исследования и их обсуждение

Выбор той или иной технологии переработки гальванических шламов определяется прежде всего их составом и содержанием цветных металлов. Утилизация ГШ путем получения нерастворимых отвержденных материалов достигается методами химической фиксации: спеканием, ферритизацией твердой фазы отходов, силикатизацией и т.д. Известны способы утилизации ГШ, обогащенных железом – это, прежде всего, получение окрашенных пигментов, магнитотвердых ферритов и т.д. [4, 6]. Разработаны технологии по использованию ГШ в качестве наполнителя в строительные материалы, после его сушки и измельчения [5, 8–9]. Но более востребованы в настоящее время методы переработки шламов, позволяющие селективно извлекать все цветные металлы или их концентраты из гальванических растворов и шламов, при этом в производство вторично вовлекаются ценные металлосодержащие ресурсы, а токсичное действие отходов гальванического производства на окружающую среду значительно снижается [2–3, 7]. Следует отметить, что основную проблему при создании таких технологий утилизации представляет сложный и непостоянный химический состав ГШ, содержащих разные металлы и примеси, разделение которых очень затруднено. Авторами предложена технология переработки гальваношламов сложного состава, содержащих не менее 10% (по сухому) тяжелых металлов и обедненных железом. Данная технология предполагает извлечение из отходов гальванического производства ценных компонентов, в первую очередь цветных металлов,

в утилизируемом ГШ являются цинк, хром, медь, никель, данная технология позволяет выделить из отходов медь и никель в виде солей или катодных осадков, цинк – в виде оксида или катодного осадка, хром – в виде 30%-ного раствора хромовой кислоты или хромата натрия.

Близость ГШ по содержанию металлов к рудным образованиям позволяет использовать для их утилизации методы, которые нашли применение в гидрометаллургии для извлечения цветных металлов: выщелачивание, электролиз и т.д. Это обстоятельство было учтено авторами при создании технологической схемы и разработке экспериментальной установки. Принципиальная схема комплексной утилизации ГШ полиметалльного состава представлена на рис. 1.

Предлагаемая технология включает следующие основные стадии:

- сернокислотное выщелачивание шламов с извлечением в раствор выщелачивания более 80% тяжелых металлов каждого (цинка – 98%, меди – 82%, хрома – 81%, никеля 93%);
- окисление хрома (III) в хром (VI) на 99,9%;
- извлечение более 97% цинка, меди, никеля, хрома (каждого) из раствора выщелачивания методами сорбции, обратного осмоса и электролиза с получением товарной продукции;
- утилизацию осадка от выщелачивания в производстве строительных материалов

На стадии кислотного выщелачивания проводились исследования зависимости эффективности выщелачивания металлов от следующих параметров: отношение исходного шлама (Т) к жидкому (Ж) (раствору кислоты) – Т:Ж, время выщелачивания, типа и концентрации кислоты, температуры. Оценка эффективности выщелачивания металлов определялась по суммарному выходу (γ) растворенных веществ, который определялся по разности твердого в исходном шламе и в осадке выщелачивания после высушивания и по степени извлечения тяжелых металлов в раствор выщелачивания (ε).



Рис. 1. Схема комплексной утилизации ГШ полиметалльного состава

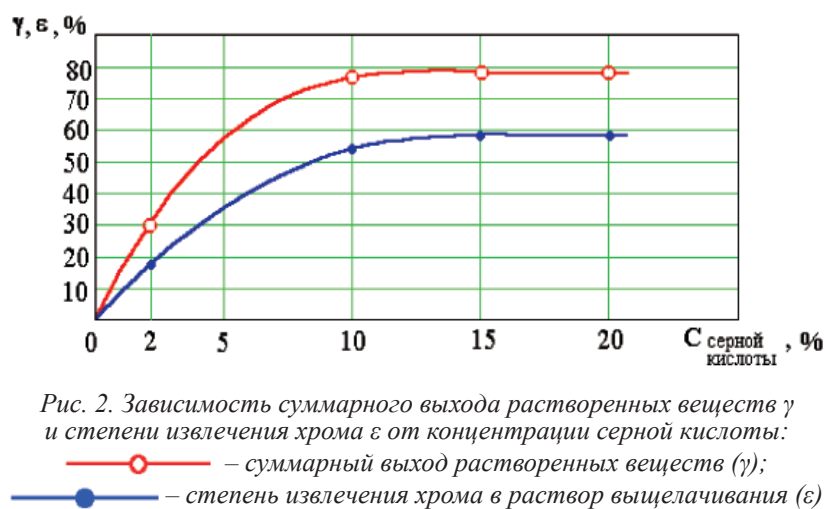


Рис. 2. Зависимость суммарного выхода растворенных веществ γ и степени извлечения хрома ϵ от концентрации серной кислоты:

—○— суммарный выход растворенных веществ (γ);
—●— степень извлечения хрома в раствор выщелачивания (ϵ)

На рис. 2 представлена зависимость эффективности выщелачивания от концентрации серной кислоты (при оптимальных значениях $T:Ж = 1:3$ и времени выщелачивания 30 мин).

Были проведены экспериментальные исследования и выявлены аналогичные зависимости степени извлечения и для других металлов (Zn, Cu, Ni).

Полученные результаты экспериментальных данных были заложены в основу технологии выщелачивания и разработки экспериментальной установки по переработке шламов гальванического производства. Было определено, что оптимально

проводить выщелачивание в одну стадию 10–15% раствором серной кислоты при соотношении $T:Ж = 1:3$ (по влажному шламу) при перемешивании в течение 1,5–2 часов (с учетом времени загрузки и выгрузки шламов) и температуре процесса 35–40°C. После отстаивания в течение 2–3 часов с использованием флокулянтов и фильтрации через сорбционный фильтр, с целью отделения примесей нефтепродуктов и органических веществ, раствор выщелачивания, имеющий $pH = 1$, направляется на окисление ионов хрома (III) в хром (VI) электрохимическим методом.

Образовавшийся осадок подвергается промывке водой. Отработанные промывные кислые воды используются для приготовления рабочего раствора серной кислоты. Осадок после промывки фильтруют на вакуумфильтре. Фильтрат присоединяют к промывным водам, а обезвреженный осадок сушится, измельчается и используется в качестве добавки при изготовлении керамической плитки или других строительных материалов.

После электрохимической обработки раствор выщелачивания поступает на сорбцию, где на сильноосновном селективном анионите АМ-п сорбируется хром (VI). Полученный насыщенный ионит поступает на десорбцию хромата натрия смешанным раствором 8% раствора NaOH и 6% NaCl. После сорбции хрома раствор выщелачивания поступает на катионообменную колонну, где на ионите КУ-23Na идет коллективная сорбция ионов цинка, меди, никеля. Десорбция ионов металлов осуществляется селективно растворами серной кислоты различной концентрации: Zn – 0,2 Н, Cu и Ni – 2Н, при этом степень извлечения Zn в цинковый десорбат составила – 99,2%, Cu и Ni в медно-никелевый десорбат – 96,6% и 98,3% соответственно, хрома в хромовый десорбат – 99,9%. Десорбаты направляются в электролизный аппарат для выделения из них металлов в виде катодных осадков либо на получение солей и оксидов этих металлов по известным технологиям. Хромосодержащий элюат после концентрирования (например, методом обратного осмоса) может быть использован в основном гальваническом производстве для приготовления электролитов хромирования.

Результаты проведенных исследований были использованы при разработке экспериментальной установки по переработке шламов гальванического производства. Экспериментальная установка разработана совместно ВлГУ и ООО «БМТ», г. Владимир. Основной особенностью данной установки является модульный принцип построения. Она предназначена для проведения полного цикла экспериментальных работ по отработке высокоэффективных технологий переработки различных шламов, очистки растворов, которые базируются на современных мембранных (нанофильтрация и обратный осмос) и традиционных методах (реагентное выщелачивание, фильтрация, сепарация, флотация, электрохимические процессы, ионный обмен и др.) и включает пять технологически взаимосвязанных автономных модулей:

1) модуль механической обработки – предназначен для операций кислотного вы-

щелачивания шлама, растворения, фильтрации, отстаивания, реагентного окисления хрома (III), а также для приготовления растворов серной кислоты;

2) модуль электрохимической обработки – для проведения электролиза десорбатов, содержащих медь, никель и цинк, а также для эффективного электрохимического окисления хрома (III) в хром (VI) с эффективностью не менее 99,9%;

3) модуль обратноосмотический – предназначен для концентрирования селективных десорбатов до концентраций, необходимых для электролитического выделения металлов в виде катодных осадков.

4) модуль адсорбции и ионного обмена – предназначен для выделения цветных металлов из раствора выщелачивания сорбционными методами с получением селективных десорбатов хрома (VI), цинка, а также меди с никелем;

5) модуль управления – предназначен для автоматизированного управления технологическими модулями.

Каждый технологический модуль оснащен датчиками, контролирующими все основные технологические параметры процесса и обеспечивающими самодиагностику системы. Наличие в составе экспериментальной установки пяти основных автономных модулей позволяет оперативно осуществлять выбор оптимальных параметров на всех стадиях разработанной технологии. Так, на модуле механической обработки при выщелачивании гальваношлама можно проводить испытания, направленные на выявление возможности снижения концентрации кислоты, времени и температуры выщелачивания, определения массы единовременной загрузки гальваношлама, а также типа и расхода флокулянта для ускорения фильтрации раствора выщелачивания, что очень важно при работе с отходами гальванического производства, имеющими непостоянный и сложный состав. Экспериментальная установка может быть использована с некоторыми доработками при очистке сточных вод, а также при переработке других отходов предприятий машиностроения и металлургии, содержащих соединения тяжелых цветных металлов.

Выводы

Разработана комплексная технология переработки шламов гальванических производств машиностроительного предприятия, содержащих в своем составе не менее 10% (по сухому) меди, цинка, хрома, никеля. Разработанная технология апробирована на экспериментальной установке модульного типа, при этом достигнута

высокая эффективность извлечения тяжелых металлов из отходов гальванического производства с получением востребованных продуктов, что позволяет снизить не только антропогенную нагрузку на окружающую природную среду, но и обеспечить более рациональное использование невозобновляемых природных ресурсов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ВлГУ № 936/14 «Обеспечение проведения научных исследований».

Список литературы

1. Ежегодный доклад «О состоянии окружающей среды и здоровья населения Владимирской области в 2012 году». – Владимир, 2013. – Вып. 20. – 106 с.
2. Ильин В.И. Разработка технологических процессов переработки и утилизации техногенных металлосодержащих отходов // Экология промышленного производства. – 2014. – № 3(87). – С. 2–5.
3. Наумов В.И., Наумов Ю.И., Галкин А.Л., Сазонтьева Т.В. Утилизация шламов гальванических производств // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2009. – № 3. – С. 41–47.
4. Макаров В.М., Ладыгина О.В., Индейкин Е.А. Ферриты кальция на основе гальваношламов – новые эффективные антикоррозионные пигменты // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1999. – № 5. – С. 3–4.
5. Селиванов О.Г., Чухланов В.Ю., Селиванова Н.В., Михайлов В.А., Савельев О.В. Оценка экологической опасности полимерных строительных покрытий, наполненных гальваническим шламом // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2013. – Т.15. – № 3(6). – С. 1956–1960.
6. Соколова Н.А., Шевелев А.В., Макаров В.М. Получение и свойства магнитно-твердых ферритов из гальваношламов // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56. – Вып. 10. – С. 88–90.
7. Трифонова Т.А., Селиванова Н.В., Селиванов О.Г., Ширкин Л.А. Утилизация гальваношламов сложного состава // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2012. – Т. 14. – № 5(3). – С. 850–852.
8. Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г., Селиванова Н.В. Разработка защитного полимерного покрытия повышенной огнестойкости на основе модифицированного полиуретана, наполненного шламовым отходом // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 3. – URL: www.science-education.ru / 117-13214 (дата обращения: 09.07.2015).
9. Чухланов В.Ю., Усачева Ю.В., Селиванов О.Г., Ширкин Л.А. Новые лакокрасочные материалы на основе модифицированных пипериленистирольных связующих с использованием гальваношлама в качестве наполнителя // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2012. – № 12. – С. 52–55.

References

1. Ezhegodnyj doklad «O sostojanii okruzhajushhej sredy i zdorovja naselenija Vladimirskoj oblasti v 2012 godu». Vladimir, 2013. Vyp. 20. 106 p.
2. Il'in V.I. Razrabotka tehnologicheskikh processov pererabotki i utilizacii tehnogennykh metallsoedержashhih othodov // Jekologija promyshlennogo proizvodstva. 2014. no. 3(87). pp. 2–5.
3. Naumov V.I., Naumov Ju.I., Galkin A.L., Sazonteva T.V. Utilizacija shlamov galvanicheskikh proizvodstv // Galvanotekhnika i obrabotka poverhnosti. 2009. no. 3. pp. 41–47.
4. Makarov V.M., Ladygina O.V., Indejkin E.A. Ferrity kalcija na osnove galvanoshlamov novye jeffektivnyje antikorrozionnye pigmenty // Lakokrasochnye materialy i ih primenenie. 1999. no. 5. pp. 3–4.
5. Selivanov O.G., Chuhlanov V.Ju., Selivanova N.V., Mihajlov V.A., Savelev O.V. Ocenka jekologicheskoj opasnosti polimernyh stroitelnyh pokrytij, napolnennyh galvanicheskim shlamom // Izvestija Samarskogo nauchnogo centra Rossijskoj akademii nauk. 2013. T. 15. no. 3(6). pp. 1956–1960.
6. Sokolova N.A., Shevelev A.V., Makarov V.M. Poluchenie i svojstva magnitno-tverdych ferritov iz galvanoshlamov // Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Serija: Himija i himicheskaja tehnologija. 2013. T. 56. Vyp. 10. pp. 88–90.
7. Trifonova T.A., Selivanova N.V., Selivanov O.G., Shirkin L.A. Utilizacija galvanoshlamov slozhnogo sostava // Izvestija Samarskogo nauchnogo centra Rossijskoj akademii nauk. 2012. T. 14. no. 5(3). pp. 850–852.
8. Chuhlanov V.Ju., Selivanov O.G., Selivanova N.V. Razrabotka zashhitnogo polimernogo pokrytija povyshennoj ognestojkosti na osnove modifirovannogo poliuretana, napolnennogo shlamovym othodom // Sovremennye problemy nauki i obrazovanija. 2014. no. 3. URL: www.science-education.ru / 117-13214 (data obrashhenija: 09.07.2015).
9. Chuhlanov V.Ju., Usacheva Ju.V., Selivanov O.G., Shirkin L.A. Novye lakokrasochnye materialy na osnove modifirovannyh piperilienstirolnych svjazujushhih s ispolzovanijem galvanoshlama v kachestve napolnitelja // Lakokrasochnye materialy i ih primenenie. 2012. no. 12. pp. 52–55.

Рецензенты:

Малафеев С.И., д.т.н., профессор кафедры управления и информатики в технических и экономических системах, Институт инновационных технологий, Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, г. Владимир;
Панов Ю.Т., д.т.н., профессор, зав. кафедрой химических технологий, Институт прикладной математики и информатики, био- и нанотехнологий, Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, г. Владимир.