

УДК 6.61.632:658.691.43

А.Н. Синюшкин, В.И. Супрунчук, Е.В. Иванюк, О.Б. Костоглод

УТИЛИЗАЦИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ШЛАМОВ

Национальный технический университет Украины «КПИ»

Выполнен количественный и фазовый состав отходов гальванических производств различных предприятий Украины. Показано, что многие шламы после предварительного обжига и подшихтовки пригодны для изготовления окрашенных глазурей в производстве керамической плитки. Получены глазурные покрытия от оливково-серого до темно-зеленой окраски при использовании доломитового концентрата. Глазури на основе фритт 33 и 26, в зависимости от состава и количества шлама окрашены во все оттенки коричневого цвета: от бежевого до черного. Опытно-промышленные партии соответствовали требованиям действующих стандартов.

Введение

Неутилизируемые отходы различных производств сейчас обычно складываются и хранятся на шламовых площадках, создавая неблагоприятные экологические условия за счет загрязнения атмосферы, литосферы, подземных и поверхностных вод.

Такие отходы зачастую содержат ценные компоненты и могут рассматриваться как техно-

генные месторождения. Утилизация их перспективна не только с точки зрения экономии сырья, но и позволяет улучшить экологическую обстановку окружающей среды.

Одним из трудноутилизируемых отходов являются шламы очистки сточных вод гальванических производств, которые отличаются разнообразием состава и содержат значительные количе-

ства соединений железа и цветных металлов. Качественный и количественный состав, сочетание компонентов в гальванических шламах различных пределах колеблется в широких пределах [1].

Ни на одном предприятии Украины не был реализован способ разделения стоков с селективной очисткой и получением отдельных компонентов (лишь на некоторых предприятиях есть маленькие установки). В большинстве случаев все заводские стоки (кроме циановых) направляют на общезаводские очистные сооружения.

Ионы цветных металлов, например, хрома(III), меди(II), цинка(II), никеля(II), кадмия(II), при нейтрализации щелочными реагентами образуют труднорастворимые гидроксиды.

Результаты обследования шламов более 60 предприятий различных отраслей промышленности Украины показали, что большой разнос значений состава гальванических шламов требует дифференциации в технологиях их переработки, а наличие большого количества цветных металлов в таких шламах позволяет сделать вывод о нецелесообразности их захоронения [2].

Согласно [3], в утилизации шламов очистки сточных вод гальванических производств можно выделить два направления. Первое — использование осадков в качестве компонентов сырьевых смесей для получения строительных материалов. Второе — применение модифицированных осадков в производстве, где наиболее полно могут быть использованы специфические свойства соединений, включающих железо, никель, цинк, медь, хром, как наиболее распространенные в шламах предприятий при достаточных для переработки в целевые продукты концентрациях.

Анализ гальванических шламов предприятий Украины также показал, что многие из них имеют составы, в которых соотношение оксидов железа и цветных металлов приближается к составу минеральных пигментов, используемых для изготовления керамических красок и цветных глазурей. Такие шламы после соответствующей обработки и подшифтовки могут быть использованы для производства пигментов, что снизит их себестоимость с одновременным решением экологических проблем.

Обзор данных литературы показал, что многие из гальванических шламов, с целью уменьшения себестоимости продукции, могут быть использованы в качестве исходного сырья для синтеза термоустойчивых неорганических пигментов разнообразной цветовой гаммы. В настоящее время в их производстве, в основном, используют дорогостоящие оксиды металлов или их соли при реакциях в твердых фазах.

Увеличение в последнее время стоимости металлов и их оксидов (и тенденция сохраняется) может способствовать увеличению рентабельности переработки и утилизации гальваношламов по любым направлениям и разработанным технологи-

ям.

Состав травильных и гальванических шламов зависит от следующих факторов: поверхности обрабатываемого материала; химического состава растворов и электролитов; вида нейтрализующего или осадительного агента.

Экспериментальная часть

Экспериментальными исследованиями, химическим, термогравиметрическим, рентгеноструктурным, ИК-спектроскопическим анализами были установлены структура и фазовый состав образцов шламов.

Усредненный химический состав гальванических шламов около 50 предприятий Украины приведен в таблице.

Химический состав типовых образцов травильных и гальванических шламов

	Гальванические шламы	
	высокожелезистые	высокохромистые
	массовая доля компонентов в шламах, %	
Cr ₂ O ₃	0,98–1,98	15,21–50,00
ZnO	2,03–6,68	2,36–4,28
Fe ₂ O ₃	10,52–21,55	5,05–30,42
NiO	0,46–4,07	0,10–3,13
CuO	3,65–8,90	0,10–0,19
CaO	6,81–10,52	3,11–20,31
MgO	6,85–14,21	1,02–1,85
SiO ₂	0,89–9,65	1,42–2,57
SO ₄ ²⁻	0,10–8,25	0,90–11,43
PO ₄ ³⁻	2,89–3,84	–
CO ₃ ²⁻	3,96–8,13	–

Структурно-механические и реологические свойства промышленных шламов исследовались как для порошкообразных образцов во влажном и высушенном состоянии, так и для шламовых пульп (при T=298 К).

В систему комплексной оценки структурно-механических свойств порошкообразных образцов шламов вошли: относительная плотность (2,14–2,97) г/см³, уплотнение (29–38)%, углы естественного откоса (51–65) град. и обрушения (13–22) град., усилия сдвига на «конус» в свободнонасыпном состоянии (196,2–268,7) Па и после уплотнения на протяжении 2-х минут (3710–6750) Па. Для влажных (49–83)% шламов относительная плотность (1,21–1,46) г/см³ и температура замерзания (~269 К).

Были исследованы также токсикологические свойства шламов и изделий из них. Известно, что большая часть тяжелых металлов, которые входят в состав гальваношламов, в той или иной мере представляют опасность для растений, животных, людей, биосферы (кроме кальция, магния, натрия, калия). Среди важных веществ, присутствующих в шламах, наиболее токсичными являются соедине-

ния кадмия, свинца и хрома(VI). С целью увеличения стойкости химических соединений шламов к вымыванию в шламохранилищах, шламы смешивают с силикатами и другими добавками которые образуют с металлами малорастворимые соединения.

Образцы производственных шламов при проверке их на острую токсичность по выживаемости дафний при 48-часовой экспозиции показали гибель последних при концентрации шламов в воде 2,5–5,0 г/дм³. Выживаемость дафний значительно увеличивалась при введении в состав шлама (в качестве добавки к традиционному сырью) силикатных продуктов: при экспозиции железобетона (с добавками до 10% шламов) – (86,2–94,2)%. Практически нетоксичным оказались керамические плитки, которые были изготовлены с добавкой шламов путем прессования с дальнейшим обжигом при температурах выше 1150°C.

Обычно в момент формирования шламы находятся в виде пульпы с влажностью 75–85%. С помощью термогравиметрического анализа была получена комплексная характеристика массопотерь шламов (в динамике) в зависимости от температуры и рассчитаны теплообменные параметры шламов:

– отдача основной части влаги (для шламов это не связанная влажность) идет до 393 К;

– при температурах 573–923 К идет разложение гидроксидных соединений;

– потеря массы шламов практически полностью отвечает стехиометрии указанных физико-химических процессов, расчет которых основывается на результатах анализа химического и солевого состава образцов шламов;

– сушка шламов характеризуется периодами постоянно падающей скорости: коэффициенты теплопередачи подчиняются соотношению

$$\alpha_{T/B} = \left[(8,5 \div 8,8) \cdot V^n \right] / L^{0,2}, \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град}),$$

где: V – массовая скорость носителя, кг/м²·с; L – характерный линейный размер, м; n – показатель (0,35–0,80).

Критическое водосодержание образцов шламов колеблется от 6 до 21% (в зависимости от размера частиц).

При проведении термогравиметрических исследований образцов шламов изучались также превращения, имеющие место при предварительном обжиге гальванических шламов. В результате проведенных работ можно сделать вывод о необходимости предварительной термообработки шламов перед использованием их в качестве красителя при производстве черепицы, неглазурованной и глазурованной плитки или при добавлении шламов к фритте при ее плавке, потому что при прокаливании шлама происходят следующие процессы:

– значительные потери массы – от 23% до 85%, вследствие чего может измениться количественный состав черепицы, плитки, глазури;

– экзоэффекты в широком интервале температур (250–400)⁰С за счет спонтанной кристаллизации Cr_2O_3 и Fe_2O_3 при обезвоживании их гидроксидов;

– эндоэффекты при (780–800)⁰С, вызванные разложением карбонатных составляющих. При этом выделяется CO_2 , что может провоцировать появление пузырей в глазури и уменьшению прочности черепицы и плитки.

Поэтому при использовании шламов в качестве красителя необходимо его предварительно прокалить при температуре не ниже 800⁰С.

Исследованные шламы имели такие основные свойства: влажность от (7–10)% до (40–50)%; склонны к налипанию, слеживанию и смерзанию; насыпная плотность находилась в пределах 0,9–1,4 г/см³; гранулометрический состав изменялся в очень больших интервалах (от сотых долей до нескольких миллиметров). Все шламы не разлагаются со временем и не способны к самовоспламенению.

В качестве базовых технологических смесей исследуемых масс использовались смеси на основе Веселовской глины, используемые при производстве керамической плитки.

Технологические смеси готовились по шликерной технологии с измельчением компонентов в барабанной мельнице до остатка на сите № 0063 1,5 мас.%. Количество добавляемого шлама – (1–30)%.

Выявленный оптимальный гранулометрический состав, обуславливающий минимальную плотность прессовки для одинаковых смесей, содержит частиц: крупнее 1 мм – 2%, от 1 мм до 0,5 мм – 8%, от 0,5 мм до 0,25 мм – 65%, меньше 0,25 мм – 25%.

Полученные образцы спекали в печи при температуре (1000–1070)⁰С на протяжении 45 мин. Было определено оптимальное содержание шлама в черепке (15–20)%. Измеренные физико-химические свойства образцов после спекания показали, что общая усадка увеличивается с увеличением содержания в шихте отходов до 20% от 2,8% до 3,3%, а потом снова снижается. Т.е. эти результаты указывают на то, что с увеличением количества шламовых отходов в смесях изменяется интенсивность спекания черепка.

Водопоглощение образцов керамической плитки с увеличением количества шламовых отходов в смесях до 20% вначале снижается от 7,0% до 5,5%, а затем вновь увеличивается до исходного значения.

В качестве базы для синтеза цветных глазурей с вводом шламов была выбрана образцы заводских фритт 33 и 26, а также доломитовый концентрат.

Для получения глазури высокого качества проводили подшихтовку каолином, песком, боем стекла (до 10 мас. % каждого компонента), а также отходами гальванических шламов от 0,5 до 30 мас. %. Сырые глазури готовили мокрым помолом в барабанной мельнице до остатка на сите № 0056 0,1 мас. % Плотность глазурных суспензий — (1480–1570) кг/м³.

Суспензию наносили на поверхность предварительно высушенного до влажности не более 0,5% черепка методом пульверизации. Плитки обжигали при использовании фритт при температуре (880–900)^oC, а при использовании доломитового концентрата при температуре (1050–1070)^oC на протяжении 45 мин.

Внешний вид, качество, цвет и свойства глазурованных покрытий широко изменялись в зависимости от химического состава. При использовании доломитового концентрата цвет покрытия зависел от количества отходов и изменялся от оливково-серого при массовой доле шламов (10–15)% до серо-зеленого и темно-зеленого (до 30% шламов) разной интенсивности. При использовании более 30% шламовых отходов получено зеленовато-коричневый цвет глазури.

При использовании вышеуказанных фритт была получена широкая гамма цветов — от бежевого до черного, включая все оттенки коричневого. Глазури, полученные из фритт при подшихтовке до 30% шламовых отходов, имели сильный блеск и хорошую растекаемость, а при увеличении содержания шламов более 30% глазурь имела матовое покрытие.

Полученные результаты прошли промышленные испытания, в которых подтвердилась возможность использования гальванических шламов в качестве пигментов в производстве строительных керамических изделий, которые соответствовали требованиям ГОСТа по оплавлению и гляncу глазури.

Выводы

Изучен химический и фазовый составы шламовых отходов гальванических, травильных и химических производств Украины.

Шламовые отходы перспективны для получения пигментов, которые можно использовать в синтезе коричневых, сине-зеленых и pinkовых оттенков окрашенных глазурей в производстве керамической плитки.

Результаты работы указывают на необходимость разработки промышленной технологии производства неорганических пигментов с частичной (а возможно и полной) заменой дорогостоящих минеральных составляющих на шламы гальванических производств.

Дальнейшие исследовательские работы также необходимо направить на поиск условий синтеза пигментов других оттенков с технологическими и эксплуатационными свойствами, соответствующими требованиям стандартов на этот вид продукции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Запольский А.К., Образцов В.В.* Комплексная переработка сточных вод гальванических производств. — К: Техника, 1989. — 199 с.
2. *Перспективы* получения цветных и редких металлов из техногенных отходов на Украине / Галецкий Л.С., Бент О.И., Макогон В.Ф. и др. — К: Знание, 1994. — 29 с.
3. *Утилизация* промышленных отходов гальванических производств / Тищенко Г.П., Мойсенко Н.Ю., Журавлев В.С. и др. // *Обз. инф. Сер. Актуальные вопросы хим. науки и технолог. и охраны окруж. среды.* НИИТехим. — 1991. — № 3. — С.1-84.

Поступила в редакцию 8.11.2011