УДК 669.387:669.054.8

А.С. ПАНАСЮГИН, к.х.н., заведующий лабораторией, **С.Л. РИМОШЕВСКИЙ,** старший научный сотрудник,
С.В. ГРИГОРЬЕВ, заведующий сектором, **Д.П. МИХАЛАП,** младший научный сотрудник
НИИЛОГАЗ НИЧ Белорусского национального технического университета
О.А. БЕЛЫЙ, к.т.н., ученый секретарь
Центр системного анализа и стратегических исследований НАН Белоруссии, г. Минск

ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ УТИЛИЗАЦИИ ГАЛЬВАНОШЛАМОВ*

Рассмотрены проблемы утилизации отходов гальванического производства, условия, влияющие на состав шламов, влияние химического состава шламов на способы их утилизации. Проведены лабораторные исследования и рассмотрен способ уменьшения поглощения атмосферной влаги медьсодержащими шламами, подготовленными к утилизации.

гальваническое производство, медьсодержащие гальваношламы, легирование, чугун, фазовый состав, удельная поверхность, дериватограф

Характерной чертой гальванического производства является вовлечение в технологический процесс значительного количества цветных металлов. Часть используемых материалов переходит в готовую продукцию, часть – в отходы, в большинстве случаев находящиеся в жидком агрегатном состоянии. Жидкие отходы подвергаются очистке, в результате которой образуются относительно чистые сточные воды, сбрасываемые в водоем либо направляемые в производство повторно.

В настоящее время в Беларуси у значительной части предприятий с гальваническим производством малоэффективные очистные сооружения, и промышленные стоки утилизируются без надлежащего соблюдения экологических требований или остаются на территории предприятий в накопителях. Хранящиеся гальваношламы являются потенциальными источниками экологических катастроф для тех территориальных комплексов, где они расположены. Это обусловлено тем, что шламы гальванических производств представляют собой лабильные системы, где тяжелые металлы (в идеальном случае) находятся в виде оводненных аммиакатов или полигидроксокомплексов.

Состав шламов зависит от многих условий. На форму соединений значительное влияние оказывают используемые реагенты и кислотность среды, в которой проходила реакция осаждения, в меньшей степени – температура и концентрация составляющих. Химический состав веществ, получаемых в результате осаждения, влияет на дальнейший способ утилизации гальваношламов. К примеру, количество упоминающихся в литературе гидроксокомплексов для алюминия достигает 29 [1], для железа – 12 [2] и т.д. В реальных объектах, содержащих одновременно несколько металлов-комплексообразователей, количество соединений данного типа более многообразно. Данные системы, с точки зрения экологии, опасны тем, что при любом, даже незначительном смещении pH в более кислую область конденсированные формы легко переходят в растворимые. В результате этого возрастает их подвижность и вероятность потери огромного количества цветных металлов, необходимых промышленности, а окружающая природная среда загрязняется высокотоксичными металлами, такими как хром, медь, железо, кобальт, никель, свинец, кадмий, цинк, олово.

Перспективным методом является использование медьсодержащих гальваношламов для нужд литейного производства, например, для легирования чугуна через шлаковую фазу [3, 4]. В частности, легирование тяжело нагруженных машиностроительных деталей из чугуна повышает их эксплуатационную надежность. Легирование способствует образованию перлита, увеличивает прочность, коррозионную и кавитационную стойкость, износостойкость. Наличие меди тормозит процесс сфероидизации графита, повышает прочность и износостойкость. В целом легирование медью способствует увеличению прочности и твердости отливки [5]. В этой связи в качестве объекта исследований был выбран материал, образовавшийся после солянокислого травления печатных плат на основе фольгированного медью стеклотекстолита с последующим осаждением травильных растворов известковым молоком.

* Статья опубликована по материалам XVI Международной конференции «Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов», г. Щелкино, АР Крым, 2008 г.

© А.С. Панасюгин, С.Л. Римошевский, С.В. Григорьев, Д.П. Михалап, О.А. Белый

Химический состав может оказывать сильное влияние на способы переработки гальванических шламов с целью последующего применения для нужд литейного производства. В ходе проведения исследований было установлено, что некоторые материалы после стадии сушки активно сорбировали атмосферную влагу, увеличивая массу до 15 %, что приводило к образованию конденсированной влаги на поверхности образцов. Данный эффект сохранялся для образцов, прокаленных при всех технически возможных температурах – 300, 500, 700, 900 °С, и не зависел от времени прокаливания. Поскольку ввод в высокотемпературную зону плавильной печи столь обводненного продукта чреват значительным парообразованием и взрывом, необходимо предпринимать шаги к устранению этого негативного явления.

Целью настоящего исследования являлось получение способа уменьшения поглощения атмосферной влаги подготовленными к металлургической переработке медьсодержащими гальваношламами.

В ходе предварительных исследований было установлено, что вышеуказанными негативными свойствами обладают в первую очередь шламы, образующиеся при осаждении травильных растворов известковым молоком сточных вод производства печатных плат с использованием соляной кислоты в качестве реакционной среды.

Для выяснения причин столь бурного влагопоглощения были проведены работы по определению удельной поверхности, химического и фазового состава осадков травильных растворов.

Удельную поверхность ($S_{уд}$) определяли по низкотемпературной сорбции азота на экспресс-анализаторе «Micromeritics 2200», расчеты значений вели по методу БЭТ (Брунауера–Эмметта–Теллора) [6].

Фазовый состав определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре «Siemens 5000» с применением медного излучения (Cu K_α) при скорости сканирования 0,5 градуса в минуту.

Для определения химического состава гальваношлама были использованы микроанализатор «Inca Energy 350» (Oxford Instruments, Англия) и сканирующий электронный микроскоп «Vega LMV» (Tescan, Чехия). Химический состав определяли по стандартной программе «Point and ID». Образец для исследования предварительно прессовался в таблетку диаметром 10 мм и высотой 2–3 мм на гидравлическом прессе при давлении 4,5 т/см^2. Анализировались участки поверхности образца размером 3,5×3,5 мм^2. Средние результаты вычислялись по данным измерений трех различных участков.

Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе «Derivatograph-Q 1500 D» при скорости нагрева 10 °С/мин и массе навески образца 600 мг.

Результаты химического анализа (табл. 1) показали наличие в исходных образцах большого количества хлора и кальция.

Таблица 1 – Результаты анализа химического состава медьсодержащего гальванического шлама

Образец	Температура прокаливания, °С	Элемент, %						
		C	O	Al	Cl	Ca	Fe	Cu
Исходный	20	4,84	13,7	0,25	46,65	20,8	0,15	13,61
Отмытый (2)	120	5,23	19,27	0,09	26,3	0,09	0,17	23,78
Отмытый (3)	300	3,81	22,63	0,09	17,4	0,21	0,11	22,49
Отмытый (4)	500	4,69	17,27	0,09	17,12	0,2	0,25	22
Отмытый (5)	700	5,71	18,84	0,17	14,19	0,36	0,35	21,79

В процессе рентгенофазового анализа было выявлено наличие соединений $CaCl_2$, $CaCl_2 \times 6H_20$, $Ca(OH)_2$ и $CaCl_2 \times Ca(OH)_2 \times H_2O$.

На рис. 1 представлена кривая ДТА для исходного шлама. Эндоэффект, относящийся к удалению адсорбированной воды, находится в интервале температур 100–115 °С. Второй эндоэффект смещен в более высокотемпературную область (290–320 °С). Судя по кривой ДТГ, максимальное удаление воды происходит в интервале 290–320 °С (рис. 2). Вероятно, причиной этого является дегидратация $CaCl_2 \times 6H_20$, образующегося при осаждении в результате реакции нейтрализации соляной кислоты гидроксидом кальция ($2HCl + Ca(OH)_2 \rightarrow$

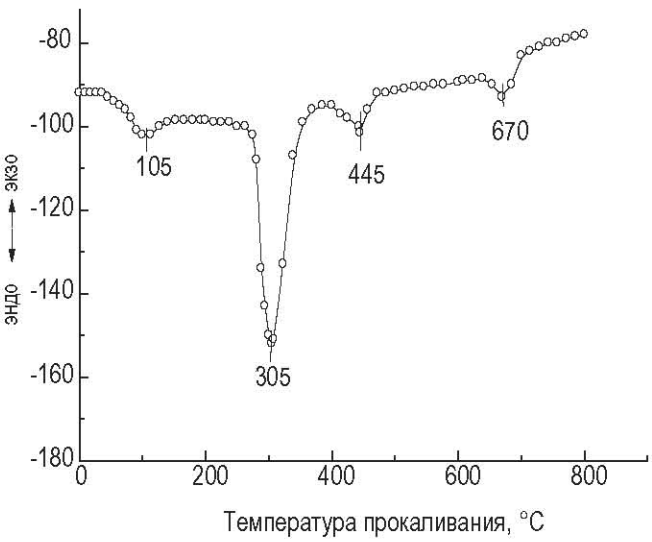

Рисунок 1 – Дифференциальная зависимость фазовых переходов образца от температуры прокаливания (кривая ДТА)

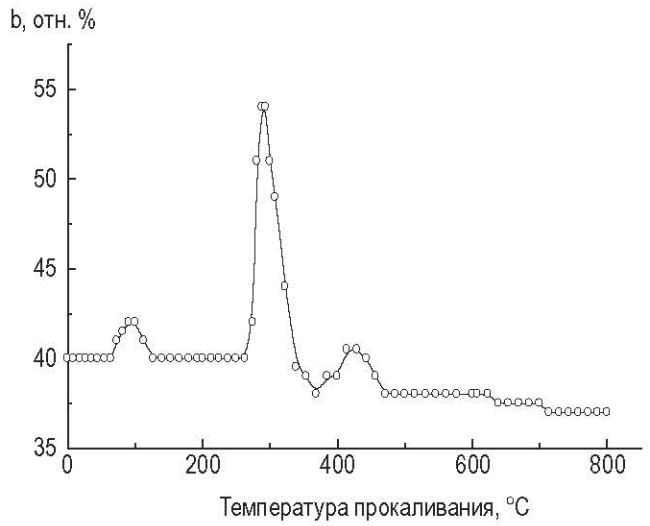

Рисунок 2 – Дифференциальная зависимость потери массы образца от температуры прокаливания (кривая ДТГ)

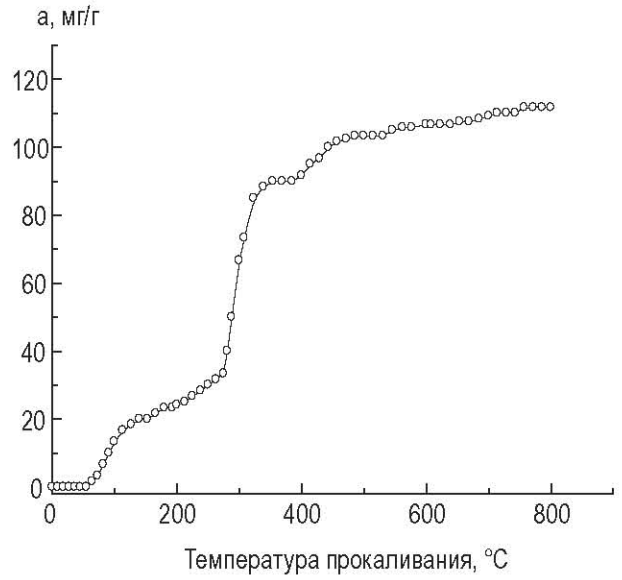

Рисунок 3 – Зависимость потери массы образца *a* от температуры прокаливания (кривая ТГ)

$CaCl_2 + 2H_20$). Хлорид кальция является одним из известных осушителей, этот эффект обусловлен химическим связыванием воды. Согласно данным, приведенным в работе [7], при 290–320 °С происходит полное удаление кристаллогидратной воды. Два других эндоэффекта, находящихся в более высокотемпературной области – при 445 и 670 °С, соответствуют разложению $Ca(OH)_2$ и $CaCl_2 \times Ca(OH)_2 \times H_2O$ с выделением воды (рис. 1) [8].

За основу взяты реакции термического разложения выявленных веществ

$$CaCl_2 \times 6H_20 \rightarrow CaCl_2 + 6H_20, \quad (1)$$

$$Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_20, \quad (2)$$

$$CaCl_2 \times Ca(OH)_2 \times H_2O \rightarrow CaCl_2 + CaO + 2H_2O. \quad (3)$$

Анализ кривой ТГ (рис. 3) позволил с учетом формулі (1–3), определить примерное содержание соединений кальция, а также входящих в их состав элементов (табл. 2).

Сравнив вышеуказанные данные с данными для исходного образца шлама (табл. 1), можно предположить, что соединения меди, железа и алюминия представлены соответствующими гидроксидами, карбонатами, хлоридами и смешанными солями.

Вместе с тем анализ литературы показал, что $CaCl_2$ как соединение может существовать в гораздо большем температурном интервале. Этот факт вызывает дополнительные расходы, что делает процесс переработки экономически нецелесообразным.

С учетом приведенных ранее данных был предложен ряд изменений, касающихся технологии нейтрализации отработанных травильных растворов, содержащих соляную кислоту. На первом этапе осаждение происходит при pH раствора 8,5–9,0, после этого полученный осадок подвергается промывке водой, на втором – pH доводится до 10,0–11,0, что способствует удалению значительного количества хлора и большей части кальция. Следовательно, в результате предложенных операций устраняются причины оводнения материалов, подготовленных к переработке. Подтверждением этого могут служить данные рентгенофазового и химического анализа образцов 2–4 (табл. 1).

Далее проходили эксперименты по определению влагопоглощения. При нахождении на открытом воздухе в течение трех суток увеличение массы образцов составило не более 1,2 %.

Сорбционные измерения образцов, обработанных по предложенному методу, показали, что удельная поверхность образцов, прокаленных при 120–800 °С, максимальна после 300 °С, а затем уменьшается (рис. 4).

Таблица 2 – Содержание в исходном образце соединений кальция

Вещество	Молекулярная масса	Потеря воды, мг/г	Содержание, мг/г			
			Вещество	Ca^{2+}	Cl^-	O^{2-}
$CaCl_2 \times 6H_20$	219	70	142,0	25,9	46,0	66,1
$Ca(OH)_2$	74	17	70,0	37,8	–	30,3
$CaCl_2 \times Ca(OH)_2 \times H_2O$	203	13	73,3	28,8	25,63	17,3
Сумма		100	285,3	92,5	71,63	113,7

Следовательно, влагопоглощение исследованных образцов 2–5 обусловлено особенностью пористой

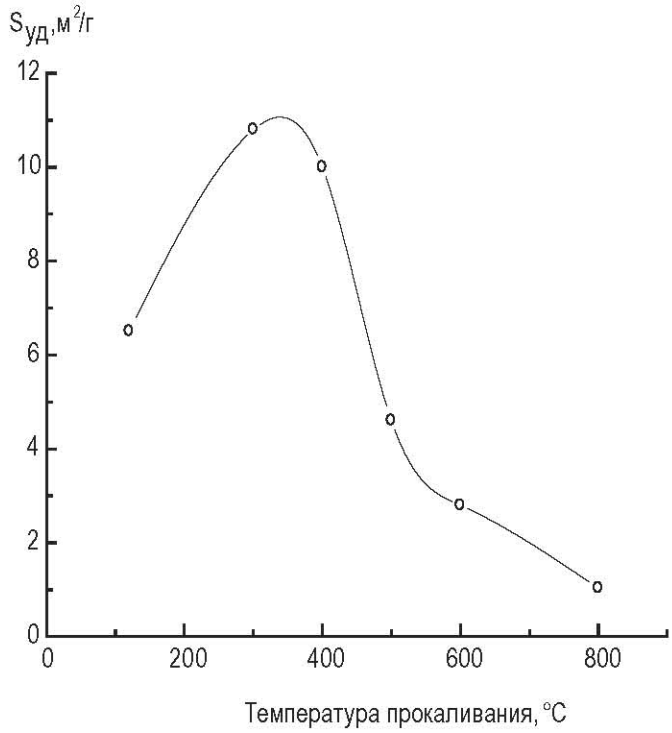

Рисунок 4 – Зависимость удельной поверхности $S_{уд}$ образца от температуры прокаливания

структуры и имеет физическую природу, т.е. не обусловлено химическим связыванием воды.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить причину повышенного влагопоглощения – наличие соединений $CaCl_2$, $CaCl_2 \times 6H_20$, $Ca(OH)_2$ и $CaCl_2 \times Ca(OH)_2 \times H_2O$ – и определить их примерное количество, а также предложить способ проведения нейтрализации отработанных травильных растворов, содержащих соляную кислоту. Этот способ позволяет удалить соединения, вызывающие повышенное влагопоглощение, что дает возможность подготовить материалы к безопасному использованию в металлургическом производстве.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Панасюгин, А.С**. Влияние коллоидно-химического состояния ионов тяжелых металлов на морфологию и фазовый состав их оксидных форм (Al) [Текст] / А.С. Панасюгин, Д.П. Михалап, С.Л. Римошевский // Литье и металлургия. – 2005. – № 3. – С. 64–68.
2. **Панасюгин, А.С**. Влияние коллоидно-химического состояния ионов тяжелых металлов на морфологию и фазовый состав их оксидных форм (Fe) [Текст] / А.С. Панасюгин, Д.П. Михалап, С.Л. Римошевский [и др.] // Литье и металлургия. – 2006. – № 1. – С. 44–51.
3. **Панасюгин, А.С.** Анализ источников образования гальваношламов в РБ и возможностей эффективной их утилизации с использованием в машиностроительном комплексе РБ [Текст] / А.С. Панасюгин, С.Л. Римошевский, Д.Э. Иванов, Д.П. Михалап [и др.] // Литье и металлургия. – 2005. – № 1. – С. 76–79.
4. **Трибушевский, В.Л.** Перспективные источники ресурсов металлов (Cu, Ni) для легирования чугунов, образующиеся на территории Республики Беларусь [Текст] / В.Л. Трибушевский, С.Л. Римошевский, А.С. Панасюгин, Д.Э. Иванов [и др.] // Литье и металлургия. – 2005. – № 1. – С. 103–104.
5. **Леках, С.Н.** Экономное легирование железоуглеродистых сталей [Текст] / С.Н. Леках, М.Н. Мартынюк, А.Г. Слуцкий. – Мн. : Наука и техника, 1996. – 173 с.
6. **Плаченов, Т.Г.** Порометрия [Текст] / Т.Г. Плаченов, С.Д. Колосенцев. – Л. : «Химия», 1988. – 176 с.
7. Краткий справочник химика [Текст] / под общ. ред. Б.В. Некрасова. – М. : ГНТИ, 1955. – 559 с.
8. **Romero, M**. / M. Romero, R.D. Rawlings, J.Ma. Rincon [Text] // Journal of Non-Crystalline Solids. – V. 271 (2000). – P. 106–118.

Поступила в редакцию 10.04.2008

Розглянуто проблеми утилізації відходів гальванічного виробництва, умови, які впливають на склад шламів, вплив хімічного складу шламів на способи їх утилізації. Проведено лабораторні дослідження та розглянуто спосіб зменшення поглинання атмосферної вологи мідьвмісткими шламами, підготовленими до утилізації.

Paper informs about problems of galvanizing wastes recycling, conditions influencing on sludge composition as well as influence of sludge chemical composition on ways for its recycling. Laboratory research was carried out and the way enables reducing absorption of atmospheric moisture by copper-bearing sludge, prepared to recycling, is considered.