

УДК 502:174

Г.М. ЗАГОРОВСКИЙ, к.х.н., старший научный сотрудник

И.Г. СИДОРЕНКО, к.х.н., старший научный сотрудник

В.В. ЛОБАНОВ, д.х.н., ведущий научный сотрудник

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, г. Киев

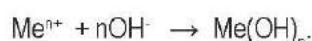
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ШЛАМОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Приведены результаты исследований по извлечению цветных металлов из шламов гальванических производств. Показана возможность раздельного выделения меди, никеля и хрома на трехмерных электродах из терморасширенного графита. Предложена гидроэлектрометаллургическая технологическая схема получения цветных металлов из шламов гальванических производств.

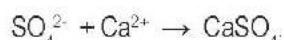
гальваноотходы, цветные металлы, извлечение

В гальванических цехах и отделениях, имеющихся практически на каждом машиностроительном предприятии, используются токсичные соединения цветных металлов – такие производства относятся к числу наиболее опасных с экологической точки зрения. Особый вред окружающей среде может быть нанесен при попадании неочищенных стоков гальванических производств в природные водоемы. Основной объем экологически опасных производственных стоков образуется при промывке деталей, которая в значительной мере предопределяет качество гальванопокрытия, – на эту операцию расходуется 90–95 % воды, потребляемой гальваническим производством.

При выгрузке деталей из каждой гальванической ванны микрорельеф их поверхности способствует захвату значительного количества концентрированного раствора электролита, который при промывке переходит в промывные воды, что приводит к образованию низкоконцентрированных растворов, содержащих до 1,5 г/дм³ Fe²⁺, Fe³⁺ и до 100 мг/дм³ Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Cr⁶⁺. Поэтому перед сбросом в канализацию промывные воды должны быть обезврежены. Большинство существующих технологий очистки сточных вод, применяемых на отечественных и зарубежных машиностроительных предприятиях, основаны на использовании реагентного метода очистки и реализованы в виде станций нейтрализации. При такой очистке сточных вод от ионов цветных металлов последние осаждаются в виде труднорастворимых соединений. Перевод ионов цветных металлов в нерастворимые гидроксиды осуществляется за счет изменения pH среды добавлением к очищаемым водам растворов гидроксидов. Чаще всего для этого используется известковое молоко Ca(OH)₂. В результате такой обработки образуются гидроксиды цветных металлов, выпадающие в осадок:



При этом также осаждаются сульфат-ионы



Отделение образовавшейся твердой фазы происходит в отстойниках, где ее частицы оседают под действием сил гравитации. В результате накапливается значительное количество шламов, которые представляют собой рыхлую массу, содержащую от 75 до 90 % воды, что делает экономически нецелесообразной их перевозку на большие расстояния с целью централизованной переработки. Проблема накопления таких техногенных отходов, относящихся к I–III классам опасности, вынуждает вести поиск возможных путей утилизации гальваношламов, не связанных с их перевозкой на большие расстояния. Было предложено добавлять гальваношламы в бетон для повышения его устойчивости к микробиологической коррозии [1, 2] или в стеклокерамические изделия [3]. Несмотря на большие затраты энергии, связанные с необходимостью тщательного высушивания шламов, проводились исследования по применению их в составе красок [4–6].

Наиболее перспективны гидрометаллургические схемы переработки гальваношламов с извлечением цветных металлов [7, 8]. Однако, если шламы участков изготовления печатных плат содержат практически только медь, которая может быть извлечена путем цементации, в шламах гальванических производств содержатся, как правило, несколько цветных металлов, которые не восстанавливаются железом. В настоящей работе исследована эффективность гидроэлектрометаллургической схемы передела гальваношламов с получением цветных металлов.

© И.Г. Сидоренко, Г.М. Загоровский, В.В. Лобанов



Исследования проводились как с использованием модельных электролитов, так и электролитов, приготовленных из гальванишламов Киевского мотозавода, Киевского радиозавода и Артемовского завода цветных металлов. Модельные электролиты готовили растворением рассчитанного количества сульфатов меди и никеля или хромокалиевых квасцов в 200 мл дистиллированной воды для получения раствора, содержащего 0,1 моль/дм³ соответствующего металла.

Для извлечения цветных металлов из гальванишламов засыпали 100 г шлама в колбу, содержащую 0,5 л 20 % раствора серной кислоты, или 25 г шлама добавляли к такому же количеству 15 % раствора сульфата аммония и перемешивали магнитной мешалкой в течение 30 мин. После этого твердый остаток отделяли от раствора на бумажном фильтре.

Определение общего содержания металлов в электролите проводили выделением металлов из 40 мл раствора электролизом в стеклоуглеродном тигле, служившем катодом. В качестве анода использовали платиновую пластинку размером 20x20 мм. Через раствор пропускали постоянный электрический ток силой 0,5 А от источника Б5-49 в течение одного часа. По окончании электролиза раствор сливали, а осадок металлов промывали дистиллированной водой и этиловым спиртом. После высушивания чашку с металлом взвешивали на аналитических весах АДВ-200.

Раздельное содержание металлов в электролите определяли вольтамперометрическим методом при помощи потенциостата ПИ-50-1.1 в трехэлектродной стеклянной ячейке. В качестве рабочего электрода использовали ртутный электрод типа «висячая капля» или пастовый электрод из углеродных нанотрубок. Вспомогательным электродом служила пластина из стеклоуглерода размером 20x20 мм, а электродом сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод.

Выделение металлов из раствора вели в электролизере проточного типа, изготовленном из стеклянной трубы диаметром 30 мм и длиной 150 мм, с дисперсным катодом из терморасширенного графита, расположенным в верхней части. В качестве токоподвода использовали кружок диаметром 29,5 мм из никелевой фольги и никромовый провод. Проток электролита осуществлялся через зазор между краем никелевого кружка и стенкой электролизера. Анодом служил графитовый стержень диаметром 6 мм, помещенный для предотвращения контакта с частицами катода в стеклянную пробирку. Для обеспечения ионной проводимости в стенке пробирки прорезали окошко с размерами 3x6 мм, которое закрывали катионпроводящей диафрагмой МК-41.

Прокачку электролита вели перистальтическим насосом РР1-05 со скоростью 1 мл/мин. Электролизер подключали к стабилизированному источнику питания постоянного тока Б5-49.

Выщелачивание цветных металлов, содержащихся в шламе в виде гидроксидов, может быть осуществлено обработкой шлама растворами серной [9], лимонной [10] или смесью лимонной и азотной [11] кислот. Однако наличие в нем значительного количества карбоната кальция ведет к перерасходу кислоты, что ухудшает показатели процесса. Поэтому выщелачивание цветных металлов предпочтительнее проводить в нейтральных и щелочных растворах. Известно, что гидроксиды цветных металлов могут быть переведены в водный раствор в присутствии солей аммония за счет образования аммонийных комплексов. Из большого разнообразия солей аммония наиболее подходящим для этого представляется сульфат аммония.

Для сравнения были проведены исследования по полноте извлечения цветных металлов при обработке шламов растворами серной кислоты и сульфата аммония. Результаты исследований показали, что цветные металлы практически полностью извлекаются из шламов как разбавленной серной кислотой, так и раствором сульфата аммония (табл. 1). Большее содержание металла в остатке после обработки шламов раствором сульфата аммония связано с нерастворимостью в этом электролите соединений железа.

Состав остатка, нерастворимого в серной кислоте и растворе сульфата аммония, по данным рентгеноспектрального анализа приведен в табл. 2. Видно, что после выщелачивания цветного металла остаток не представляет опасности для окружающей среды и может быть использован в качестве пластифицирующей добавки к бетону.

Концентрация цветных металлов в конечных электролитах недостаточна для эффективного проведения процесса их электроосаждения в электролизерах стандартного типа. Обработку еще одной порции шлама полученным электролитом с целью увеличения содержания в нем цветных металлов проводить нецелесообразно вследствие снижения полноты извлечения. Хотя при проведении исследований на этапе опытных работ этот недостаток может быть устранен в аппарате с непрерывным режимом работы, в котором обработка шлама производится обедненным цветными металлами электролитом после электроэкстракции из него металлов. Поэтому выделение цветных металлов из электролитов, полученных при обработке шламов раствором сульфата аммония, предпочтительнее вести в проточных электролизерах с трехмерными катодами из терморасширенного

Таблица 1 – Эффективность выщелачивания цветных металлов в кислых и щелочных электролитах

Электролит выщелачивания	Шлам	Содержание металлов в электролите, г/дм ³	Содержание металлов в остатке, % масс.	Полнота извлечения, %
20 % серная кислота	Киевского радиозавода	15	0,8	97
	Киевского мотозавода	11	0,5	99
	Артемовского завода цветных металлов	7	0,5	95
20 % раствор сульфата аммония	Киевского радиозавода	12	1,4	94
	Киевского мотозавода	8	1,8	98
	Артемовского завода цветных металлов	10	0,5	96

Таблица 2 – Состав нерастворимого остатка шламов Киевского радиозавода

Компоненты	Содержание, % масс.	
	H ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄
Сульфат кальция (гипс)	25	8
Алюмосиликат кальция (глина)	70	82
Титан	1	1
Олово	2,0–2,5	2,3
Железо	1	6,3
Медь	1,0–0,5	0,7–0,8

графита, которые показали высокую эффективность при извлечении меди и никеля из разбавленных водных растворов [12]. Протекание процесса в таких электролизерах имеет свои особенности.

Необходимость применения электродов с развитой поверхностью возникает в силу того, что пространственное разделение электродных процессов приводит, как правило, к ограничению возможных скоростей реакции. Причина этого связана с переносом вещества и зарядов на макроскопические расстояния. В большинстве случаев это относится к переносу по электролиту, поскольку проводимость электродов достаточно большая. Наиболее существенное значение имеет замедленность диффузионной подачи реагирующих веществ к поверхности электрода через слой электролита, который прилегает к твердой поверхности электрода.

Немного увеличить скорость переноса в приэлектродном слое можно за счет перемешивания электролита. Однако этот метод неэффективен, поскольку движение жидкости интенсивно гасится в приэлектродном слое силами трения. В результате затраты энергии на перемешивание растут пропорционально 2–4-й степени от скорости процесса, которая достигается на электроде. Уже при сравнительно умеренных скоростях процесса последующая его интенсификация за счет перемешивания электролита становится нецелесообразной.

Эти вопросы могут быть решены при использовании в электрохимических системах пористых электродов.

Применение пористых матричных систем как элементов электрохимических аппаратов создает предпосылки для реализации новых технологических решений, более рациональных по сравнению с традиционными системами.

Следует отметить, что в области промышленного электролиза пористые электроды относительно менее распространены, чем в химических источниках тока. Частично это связано с тем, что в процессах электролиза поддержка достаточно интенсивного режима обеспечивается за счет соответствующего увеличения потерь напряжения на поляризацию электрода. В итоге это влияет на экономику процесса, но не делает его невозможным.

Одной из характеристик интенсивности электрохимического процесса является плотность тока на электродах. При этом имеют в виду так называемую габаритную плотность тока на электродах, которая определяется как отношение величины тока, протекающего через рабочую поверхность электрода, к величине его геометрической поверхности.

По физическому содержанию от габаритной плотности тока отличается величина «истинной» или «действительной» плотности тока, которая определяется отношением величины тока к полной («действительной», «истинной») поверхности электрода. Последняя, как правило, значительно превышает величину геометрической площади электрода. Развивая поверхность электрода можно при неизменной «действительной» плотности тока увеличить габаритную плотность тока. В общем случае интенсификация процессов за счет развития реакционной поверхности характерна и для химических и для электрохимических процессов.

В пористых матрицах электрохимические и химические процессы проходят внутри объема, в порах. Благодаря развитой внутренней поверхности, которая в ряде случаев достигает сотен квадратных метров на один кубический сантиметр объема, можно получить высокие габаритные скорости процесса.

При создании потока реагента через пористый электрод значительно облегчаются условия переноса веще-



ства к поверхности твердой фазы в приэлектродном слое. Ограничения по диффузионному переносу могут возникнуть лишь внутри пор. Это дает существенные результаты, поскольку условия внутренней диффузии с потока до стенок пор более благоприятные, чем условия внешней диффузии, за счет большей величины поверхности, через которую проходит диффузионный поток, и меньшей величины диффузионного слоя. Проницаемость пористых матриц может быть использована для рационального конструктивного решения вопросов подачи реагентов или отвода и разделения продуктов реакции.

Пористые электроды и устройства на их основе представляют собой очень сложный объект электрохимического исследования. Следует считать, что интенсивное изучение процессов с пористыми электродами не только будет помогать правильному и глубокому пониманию механизма их действия, но и приведет к более широкому, нежели в настоящий момент, применению их в промышленности, где в полной мере будут использованы их преимущества. Электрод из терморасширенного графита является одной из разновидностей пористых электродов и представляет собой систему с распределенными параметрами. В электролите, который находится в порах, наблюдается омическое падение потенциала вследствие обеднения раствора. Поэтому локальная плотность тока, рассчитанная на единицу площади истинной поверхности, разная на разных глубинах пористого электрода. Она максимальна на внешней поверхности электрода и спадает по мере продвижения в глубину электрода. Математический расчет распределения плотности тока по глубине электрода достаточно сложен [13], поэтому для конкретных электродов эти зависимости чаще всего исследуют экспериментально.

Поскольку в состав шламов гальванических производств входит, как правило, смесь цветных металлов, были проведены исследования по извлечению меди, никеля и трехвалентного хрома из их смеси в электролизере с трехмерным катодом из терморасширенного графита (табл. 3).

Таблица 3 – Изменение содержания цветных металлов в электролите

№ опыта	Содержание в исходном электролите, г/дм ³			Содержание в электролите после прохождения через электролизер, г/дм ³			Выход по току, %
	Cu	Ni	Cr	Cu	Ni	Cr	
1	5	5	5	0,5	5	5	100
2	0,5	5	5	0,4	0,4	4,8	94
3	0,4	0,35	4,8	0,4	0,3	1	82
4	3	1	4	0,4	0,95	4	70
5	0,4	0,95	4	0,25	0,2	4	62
6	0,25	0,2	4	0,2	0,18	0,7	67

Примечание. В опытах 4–6 использован шлам Киевского мотозавода.

Как следует из приведенных результатов, при прохождении электролита через электролизер с трехмерным катодом из него вначале выделяется только медь. При повторной обработке электролита в этом же электролизере сначала наблюдается снижение концентрации никеля, а затем извлекается хром, т.е. при протоке электролита, содержащего смесь меди, никеля и хрома, через батарею из трех электролизеров при установлении оптимальных режимов электролиза можно получить эти металлы раздельно.

В результате промывки нерастворимого осадка и порошка меди образуются достаточно значительные объемы (до 5 м³ на 1 т шлама) промывных вод, загрязненных ионами меди, концентрация которых превышает ПДК, поэтому необходимо вести их очистку перед сбросом в канализацию.

Очистку промывных вод вели в реакторе с дисперсным катодом из терморасширенного графита.

Разработанная конструкция электрохимического реактора позволяет снижать содержание меди в растворе до 0,1 мг/дм³, что позволяет применять замкнутую систему водопользования и сбрасывать сточные воды в канализацию после обработки известняком для доведения pH до 8.

Показана эффективность применения 20 % водного раствора сульфата аммония для выщелачивания цветных металлов из шламов гальванических производств. Из полученных электролитов в электролизере с трехмерным катодом из терморасширенного графита могут быть раздельно извлечены медь, никель и хром с высокой эффективностью.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гончарова, Е.Н. Исследование возможности применения гальванических шламов в качестве биоцидной добавки к бетону / Е.Н. Гончарова, Л.А. Порожнюк, Н.Н. Ользина // Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов: сб. науч. статей XV Междунар. науч.-практ. конф. в 2-х т. Т. 2 / УкрГНТЦ «Энергосталь». – Х. : Сага, 2007. – С. 369–371.
2. Paszek, A. Badania nad utilizacją szlamu zawierającego metale ciezarze / A. Paszek // Chemik. – 2007. – V. 60, № 10. – С. 488–490.
3. Стеклокерамика специального назначения / С.Ю. Новокрещенова, А.П. Прошин, Ю.С. Кузнецов. – Пенза : ПГУАС, 2007. – 114 с.
4. Применение отходов гальванического производства в составе противопригарных красок / И.О. Леушин, С.В. Беляев, И.С. Крюкова, С.В. Калистов // Загот. пр-ва в машиностр. – 2007. – № 7. – С. 5–7.

5. Комплексная утилизация гальванишламов машиностроительных предприятий / Э.М. Соколов, В.М. Макаров, Н.И. Володин. – Тула : ТулГУ, 2006. – 283 с.
6. Ольшанская, Л.Н. Физико-химические характеристики пигментов-наполнителей, полученных из шламов гальванических производств / Л.Н. Ольшанская, О.Ю. Котенко, Е.Н. Лазарева // Актуальные проблемы электрохимической технологии: сб. статей молодых ученых. – Саратов : СГТУ, 2008. – С. 444–449.
7. Баркан, М.Ш. Технологические и экономические аспекты утилизации гальванишламов / М.Ш. Баркан, И.В. Федосеев, А.Ю. Логинова // Экология и промышленность России. – 2007. – № 6 – С. 24–25.
8. Орфанова, М.Н. Гальванишламы как источник получения порошковой меди / М.Н. Орфанова, М.М. Орфанова, В.И. Пустогов // Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов: сб. науч. статей XV Междунар. науч.-практ. конф. в 2-х т. Т. 2. / УкрГНТЦ «Энергосталь». – Х. : Сага, 2007. – С. 410–411.
9. Синюшкін, О.М. Кислотне вилучення міді з гальванічних шламів / О.М. Синюшкін, О.В. Іванюк // Наук. вісник НТУУ «КПІ». – 2006. – № 5. – С. 111–118.
10. Chen, J.-H. Selective separation of Cu and Zn in the citric acid leachate of industrial printed wiring board sludge by D₂EHPA-modified Amberlite XAD-4 resin / J.-H. Chen, C.-E. Huang // Ind. And Eng. Chem. Res. – 2007. – V. 46, № 2. – P. 7231–7238.
11. Lee, I. Factorial experimental design for recovering heavy metals from sludge with ion-exchange resin / I. Lee, Shien, Kuan Yu-Chung, Chern Jia-Ming. // J. Hazardous Mater. – 2006. – V. 138, № 3. – P. 549–559.
12. Disperse carbon cathodes for non-ferrous metals extraction from technological waste waters / G.M. Zagorovsky, I.G. Sidorenko, G.P. Prikhod'ko, V.M. Ogenko, A.A. Gunyaev // Chemistry, physics and technology of surfaces / Interdepartmental Digest of Scientific Papers. NAS of Ukraine. Institute of Surface Chemistry (Editor-in-Chief A.A. Chuiko). – K. : 2001, iss. 4–6. – P. 217–229.
13. Коровин, Н.В. Жидкостногазовый пористый электрод / Н.В. Коровин, Г.Н. Максимов, А.Ф. Феоктистов // Итоги науки и техники. Электрохимия. – 1981. – Т. 17. – С. 188–209.

Поступила в редакцию 15.04.2010

Наведено результати досліджень щодо видалення кольорових металів із шламів гальванічних виробництв. Показано можливість роздільного виділення міді, никелю та хрому на тримірних електродах з термороозширеного графіту. Запропоновано гідроелектрометалургійну технологічну схему отримання кольорових металів зі шламів гальванічних виробництв.

The results of investigation on extracting nonferrous metals from galvanic sludge are given. The possibility of separate release of copper, nickel and chromium by three-dimensional electrodes from thermoexpansion graphite is shown. Hydroelectrometallurgical technological scheme for obtaining non-ferrous metals from galvanic sludge is suggested.