



The problems of galvanic production waste recovery, conditions, influencing on the final tailings composition, influence of the chemical composition of final tailings on the ways of their recovery are examined.

А. С. ПАНАСЮГИН, С. В. ГРИГОРЬЕВ, БНТУ, В. А. ЛОМОНОСОВ, БГУ,
Д. П. МИХАЛАП, С. А. ПАНАСЮГИН, Р. В. ДЕГТЯРЕВ, БНТУ

УДК 541.183

ПРИГОДНОСТЬ Cu– И Ni–СОДЕРЖАЩИХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ШЛАМОВ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ В ЛИГАТУРЫ ДЛЯ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ

Характерной чертой гальванического производства является вовлечение в технологический процесс значительного количества цветных металлов. Часть используемых цветных металлов переходит в отходы (гальваношламы), в большинстве случаев находящиеся в жидком агрегатном состоянии. В настоящее время в Беларуси на многих предприятиях, имеющих гальванические производства, промышленные стоки утилизируются без надлежащего соблюдения экологических требований или остаются на территории предприятий в накопителях. Хранящиеся гальваношламы – это потенциальные источники экологических катастроф для тех территориальных комплексов, где они расположены.

Состав шламов зависит от многих условий. На форму соединений значительное влияние оказывают используемые реагенты и кислотность среды, в которой проходила реакция осаждения гальванических шламов, температура и концентрация составляющих. Химический состав веществ, получаемых в результате осаждения, влияет на дальнейший способ утилизации гальваношламов. Это обусловлено тем, что шламы гальванических производств представляют собой лабильные системы, где тяжелые металлы в идеальном случае находятся в виде оводненных аммиакатов или полигидроксикомплексов.

В работах [1, 2] приведено количество гидроксокомплексов для железа (12), меди (11), никеля (9). В реальных объектах, содержащих одновременно несколько металлов-комплексобразователей, 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 соединения. В результате этого возрастают 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.

Как показали анализы химического состава, гальваношламы ряда производств имеют достаточно высокое содержание меди и никеля. В связи с этим встал вопрос определения пригодности гальваношламов для дальнейшей переработки с целью получения модификаторов для нужд литейного производства Беларуси.

Известно, что для наиболее нагруженных машиностроительных деталей из железоуглеродистых сплавов основным методом повышения их эксплуатационной надежности является легирование цветными металлами, такими, как медь и никель. Легирование никелем способствует образованию перлита в чугунах, повышает его прочность, коррозионную и кавитационную стойкость, износостойкость. Наличие меди тормозит процесс сфероидизации графита, повышает прочность и износостойкость. В целом комплексное легирование никелем и медью способствует повышению прочности и твердости отливки [3].

В качестве объектов исследований был выбран ряд шламов, наиболее типичных для гальванических производств, а также вносящих наибольший вклад в суммарный объем образования по Республике Беларусь: шламы электрокоагуляционной очистки и химического никелирования.

Для определения химического состава гальваношламов использовался рентгенофлуоресцент-

ный микроанализатор Inca Energy 350 (Oxford Instruments, Англия) сканирующего электронного микроскопа Vega II LMV (Tescan, Чехия). Образец для исследования предварительно прессовали в таблетку диаметром 10 мм и высотой 2–3 мм на гидравлическом прессе при давлении 4,5 т/см². Анализировали участки поверхности образца размером 3,5×3,5 мм. Средние результаты вычисляли по данным измерений трех различных участков пробы.

Химический состав воздушно-сухих гальваношламов приведен в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав образцов воздушно-сухих гальваношламов

Элемент	Образец, %	
	1	2
C	2,61	4,82
O	35,90	43,02
Na	1,23	28,14
Mg	1,85	
Al	0,52	0,19
Si	1,39	0,03
P	2,05	
S	2,03	14,41
Cl	0,11	1,21
K	0,27	
Ca	6,16	
Ti	0,19	
Cr	8,76	
Mn	0,30	
Fe	27,28	2,85
Ni	0,39	5,33
Cu	1,27	
Zn	7,69	

Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре «Siemens 5000» с применением медного излучения (CuK_α) при скорости сканирования

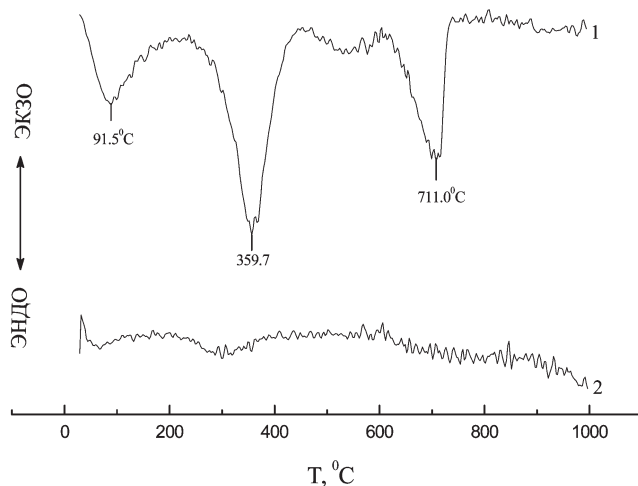


Рис. 1. Кривые DTG: 1 – шлам электрокоагуляционной очистки; 2 – шлам химического никелирования

0,5 град/мин. Идентификацию обнаруженных фаз проводили с использованием базы данных «Siemens D5000».

Фазовый состав воздушно-сухих гальваношламов приведен в табл. 2.

Таблица 2. Фазовый состав изученных образцов

Образец	
1	2
фаза	
FeOOH	NiSO ₄
CrOOH	FeSO ₄
CuSO ₄ · 3Cu(OH) ₂	NiCO ₃
ZnO · 2ZnSO ₄	Na ₂ SO ₄
Fe ₂ (SO ₄) ₃	Fe ₃ O ₄

Термический анализ проводили на синхронном термическом анализаторе STA-409 Netzsch (Германия) в открытых корундовых тиглях в окислительной (воздух) атмосфере со скоростью подачи воздуха 20 см³/мин в диапазоне температур 20–1000 °С. Нагрев осуществляли со скоростью 10 град/мин, чувствительность весов составляла 2 мкг.

Данные дифференциального термического анализа представлены на рис. 1, 2.

Для образца № 1 эндозффект при 91,5 °С относится к удалению адсорбированной воды, при 359 °С соответствует процессам фазовых превращений соединений железа, меди, хрома и цинка, протекающим с выделением структурной воды. Табличные данные протекающих термохимических процессов для индивидуальных соединений железа, хрома, меди и цинка следующие:

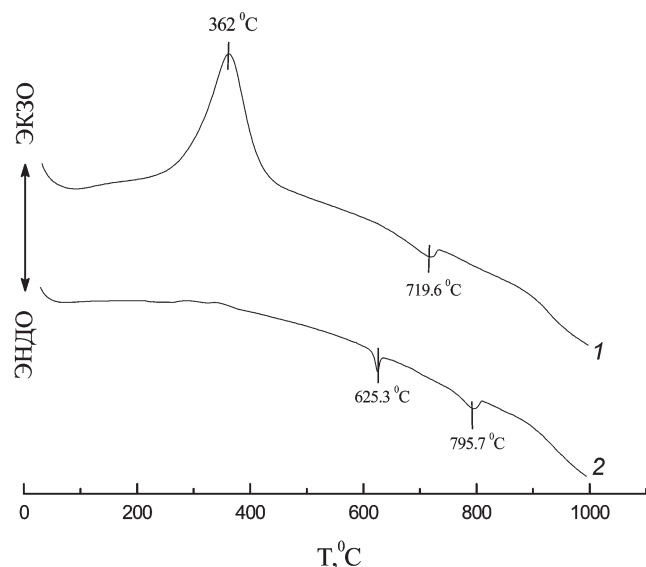
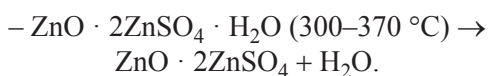
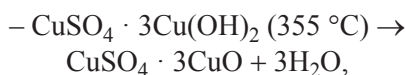
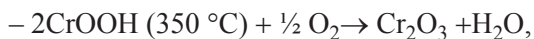
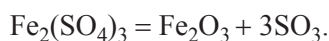


Рис. 2. Кривые DSC: 1 – шлам электрокоагуляционной очистки; 2 – шлам химического никелирования



В ходе данных превращений формируется материал, имеющий определенную пористую структуру. Поскольку соединения железа составляют основную массу его состава, именно они определяют скорость спекания образца, снижение сорбционной емкости в зависимости от температуры прокаливании.

Наличие эндоэффекта при 711 °С обусловлено разложением сульфата железа по реакции:



На кривой DSC (рис. 2) для образца № 1 имеются пики при 362,0 и 719,9 °С, что соответствует процессам удаления структурной воды и разложению $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ с одновременным протеканием фазовых превращений оксидов железа. Для образца № 2 имеются два пика, которым соответствует фазовый переход Fe_3O_4 в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (пик при 625,3 °С) и фазовый переход $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (пик при 795,4 °С).

Как известно, химический состав может оказывать значительное влияние на способы переработки гальванических шламов.

Ранее было установлено, что в ряде случаев некоторые материалы после стадии сушки активно адсорбировали атмосферную влагу, увеличивая массу до 15%, что приводило к образованию конденсированной влаги на поверхности образцов. Поскольку ввод в высокотемпературную зону плавильной печи столь обводненного продукта может сопровождаться значительным парообразованием и взрывом, для установления причин данного явления были проведены исследования, в ходе которых было установлено, что причиной указанного процесса служит присутствие соединения CaCl_2 , которое активно адсорбирует влагу и образует соединение $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [4].

Образцы, отобранные для определения способности к влагопоглощению, препарировали следующим образом: 10 навесок (по пять для каждого образца) массой порядка 5500–6000 мг подвергали термообработке при температурах 300, 500, 700, 900 °С в течение 3 ч. Далее образцы помещали в эксикатор, где охлаждали до комнатной температуры, производили взвешивание и приводили в контакт с атмосферным воздухом, затем через определенные промежутки времени вновь произ-

водили взвешивание, рассчитывали процент прироста массы относительно массы исходного образца. В ходе эксперимента температура в помещении составляла 20–22 °С при относительной влажности 60–63%. Взвешивание осуществляли на весах второго класса точности марки OHAUS Explorer Pro (Германия).

Такие температурные интервалы были выбраны исходя из того, что при указанных температурах для соединений, которые могут образовываться с участием элементов, содержащихся в образцах (см. табл. 1), обнаруженные в ходе рентгенофазового анализа кристаллографические фазы (см. табл. 2), соответствуют температурным интервалам их образования и фазовым переходам (табл. 3).

Таблица 3. Температурные интервалы образования фаз

DSC, пик температура, °С	DTG/TG		Процесс
	$T_{\text{пика}}$, °С	температурный интервал, °С	
	91,5	50–162	Удаление адсорбированной воды
362,0(+)	359,7	270–432	Удаление структурной воды
719,9(-)	711,0	618–731	Разложение $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
625,3(-)	–	–	Фазовый переход Fe_3O_4 в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
795,4(-)	–	–	Фазовый переход $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$

На рис. 3 приведены данные, характеризующие общую тенденцию изменения объема влагопоглощения в зависимости от температуры прока-

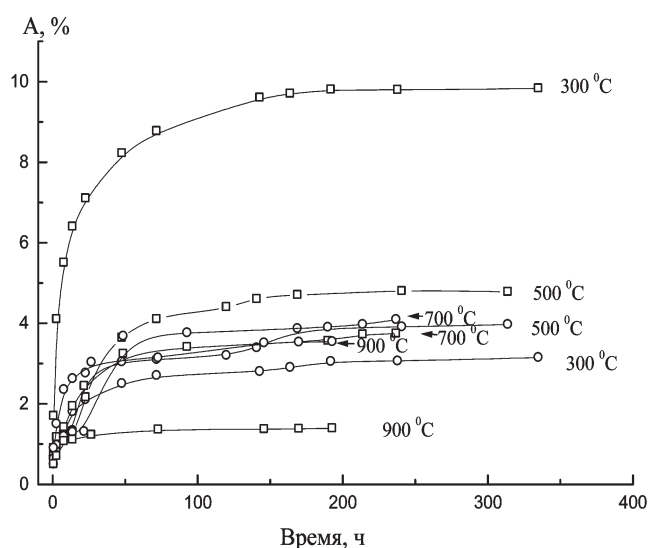


Рис. 3. Влагопоглощение образцов, прокаленных при 300–900 °С: □ – шлам электрокоагуляционной очистки (образец № 1); ○ – шлам химического никелирования (образец № 2)

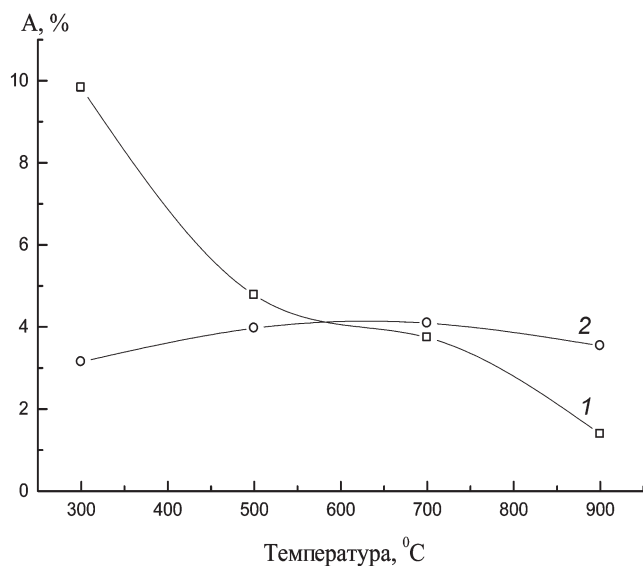


Рис. 4. Суммарное влагопоглощение образцов: 1 – шлам электрокоагуляционной очистки (образец № 1); 2 – шлам химического никелирования (образец № 2)

ливания изученных образцов. В качестве критерия изменения эффективности было принято значение Δ – разница в значении влагопоглощения между двумя соседними температурами прокаливания.

Из рис. 4, 5 видно, что в интервале температур 300–500 °C для образца № 1 происходит значительное снижение влагопоглощения с 9,83 до 4,78 мас.% ($\Delta 5,05\%$) по сравнению с образцом, прокаленным до 300 °C, состав которого представлен в основном совместно осажденными гидроксидами.

Повышение температуры прокаливания с 500 до 700 °C ведет к менее значительному снижению влагопоглощения с 4,78 до 3,74 мас.% ($\Delta 1,04\%$), связанного с тем, что в данном интервале температур идут процессы перестройки кристаллической структуры образца. При температурах от 700 до 900 °C продолжается процесс спекания образца, результатом чего является снижение влагопоглощения с 3,74 до 1,39 мас.% ($\Delta 2,35\%$) после пребывания в атмосфере со 100%-ной влажностью воздуха более 200 ч.

Для образца шлама химического никелирования стали (образец № 2) изменение влагопоглощения (сорбционного объема по парам воды) от температуры прокаливания носит несколько другой характер. При прокаливании в интервале температур 300–500–700 °C идет незначительное увеличение влагопоглощения: 3,15 \rightarrow 3,97 ($\Delta 0,82\%$) \rightarrow 4,09 ($\Delta 0,12\%$).

При увеличении температуры до 900 °C следует падение значений величины влагопоглощения

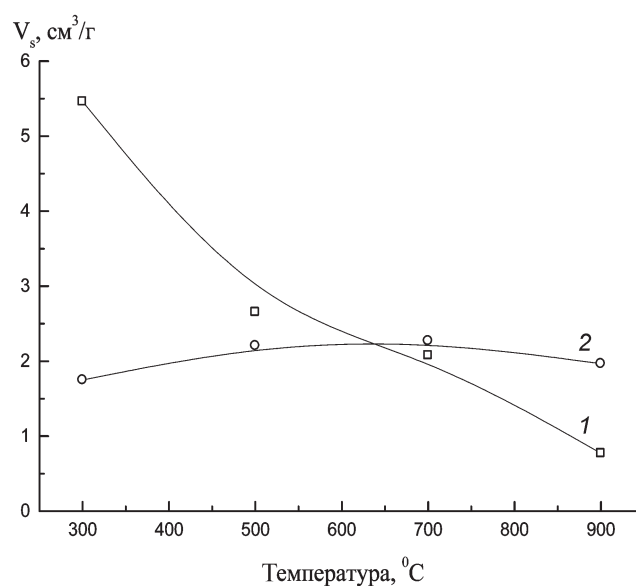


Рис. 5. Изменение сорбционного объема образцов, прокаленных в интервале 300–900 °C: 1 – шлам электрокоагуляционной очистки (образец № 1); 2 – шлам химического никелирования (образец № 2)

до 3,54 ($\Delta 0,55\%$), что является особенностью формирования пористой структуры совместно осажденных соединений железа-никеля.

Указанная тенденция изменения влагопоглощения в зависимости от исходного соотношения металлов комплексообразователей и температуры прокаливания достаточно подробно описана в научной литературе для модельных систем получения адсорбентов, катализаторов, а также носителей активных фаз на основе совместно осажденных оксидно-гидроксидных фаз многовалентных металлов [5, 6].

Таким образом, для гальванических шламов, образующихся в ходе технологических процессов, рассмотренных в данной статье, влагопоглощение связано не с хемосорбцией (за счет образования химических соединений типа кристаллогидратов), а обусловлено процессами физической сорбции, определяющими показателями которой являются особенности пористой структуры, сформировавшейся в процессе осаждения и последующей термической обработки образцов. Выбранный температурный интервал прокаливания образцов (до 900 °C) является оптимальным как с точки зрения экономических показателей, так и с точки зрения обеспечения минимального влагопоглощения изученных образцов, что делает приемлемым использование их в качестве исходных материалов в ходе получения модификаторов чугунов для нужд литейного производства Беларуси.

Литература

1. Панасюгин А. С., Михалап Д. П., Римошевский С. Л. Влияние коллоидно-химического состояния ионов тяжелых металлов на морфологию и фазовый состав их оксидных форм (Al) // Литье и металлургия. 2005. № 3. С. 64–68.
2. Панасюгин А. С., Михалап Д. П., Римошевский С. Л. и др. Влияние коллоидно-химического состояния ионов тяжелых металлов на морфологию и фазовый состав их оксидных форм (Fe) // Литье и металлургия. 2006. № 1. С. 44–51.
3. Краткий справочник химика / Под общ. ред. Б. В. Некрасова. М.: ГНТИ, 1955.
- 4 Romero M., Rawlings R. D., Rincon J. Ma. // Journal of Non-Crystalline Solids. 2000. Vol. 271. P. 106–118.
5. Научные основы приготовления катализаторов. Творческое наследие и дальнейшее развитие работ профессора И. П. Кирилова / Под ред. А. П. Ильина. Иваново: ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-тех. ун-т, 2008.
6. Галанов С. И., Водянкин А. Ю., Попов В. Н. и др. Катализаторы сжигания природного газа // Изв. Томского политех. ун-та. 2005. Т. 308. № 4. С. 109–112.

Вести АЛиМ

На заседании Совета Ассоциации литейщиков и металлургов (Протокол № 6 от 21 декабря 2010 г.) были утверждены номинации конкурса на звание Лауреата премии АЛиМ за 2011 год:

1. Лучший инновационный проект, внедренный на литейном и металлургическом производствах, направленный на повышение качества продукции, энерго- и ресурсосбережение.
2. Лучшая научно-производственная работа молодого ученого или инженера.
3. За многолетнюю работу в области литейного и металлургического производств.

К конкурсу на звание Лауреата премии АЛиМ могут быть представлены как юридические, так и физические лица, в том числе деятели науки, производства, образования и работники других отраслей народного хозяйства – граждане Республики Беларусь, стран СНГ и дальнего зарубежья. Ходатайства представляются в произвольной форме до 15.08.2011. в секретариат АЛиМ и рассматриваются на заседании Совета АЛиМ. Награждение победителей конкурса будет проводиться на 19-й Международной научно-технической конференции «Литейное производство и металлургия 2011. Беларусь».