

ОСОБЕННОСТИ ПОДГОТОВКИ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ШЛАМОВ ДЛЯ ДАЛЬНЕЙШЕЙ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

FEATURES OF PREPARATION OF COPPER-CONTAINING GALVANIC SLUDGE FOR FURTHER METALLURGICAL PROCESSING

А.С. Панасюгин, С.В. Григорьев, Д.П. Михалап, З.Н. Чипурко

Белорусский национальный технический университет, п-т Независимости, 65, 220013, г.

Минск, Беларусь, niilogaz@tut.by

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 у значительной части предприятий, имеющих гальванические производства 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.

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.

Количество упоминающихся в литературе гидроксокомплексов для меди -11 [1,2]. 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 рН в более кислую область, конденсированные формы легко переходят в растворимые соединения. 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.

Как показали анализы химического состава, гальваношламы ряда производств имеют достаточно высокое содержание меди. В этой связи встал вопрос определения пригодности гальваношламов для дальнейшей переработки с целью получения лигатур 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. Наличие меди тормозит процесс сфероидизации графита, повышает прочность и износостойкость. В целом комплексное легирование медью способствующее повышению прочности и твердости отливки [3-5].

Как с точки зрения содержания целевого продукта (соединений меди), так и с точки зрения перспектив последующей переработки оказался шлам, образовавшийся после солянокислого травления печатных плат на основе фольгированного медью стеклотекстолита с последующим осаждением известковым молоком.

Как отмечалось выше, химический состав может оказывать сильное влияние на способы переработки гальванических шламов с целью последующего применения для нужд

металлургии. В проведения исследований было установлено, что ряд материалов на стадии сушки полученные субпродукты активно адсорбировали атмосферную влагу, увеличивая массу до 15%. Эффект сохранялся для образцов, прокаленный 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, были предприняты шаги к устранению этого негативного явления.

В ходе предварительных исследований было установлено, что вышеуказанными негативными свойствами обладают в первую очередь шламы, образующиеся при осаждении 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.

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

Фазовый состав определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре "Simens 5000" с использованием медного катода при скорости сканирования 0,5 градуса в минуту.

Для определения химического состава гальвано-шлама был использован микроанализатор Inca Energy 350 (Oxford Instruments, Англия), сканирующего электронного микроскопа 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 . Анализировались участки поверхности образца размером 3,5х3,5 мм². Средние результаты вычислялись по данным измерений трех различных участков.

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

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

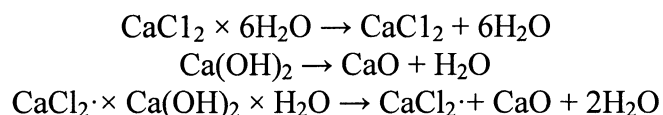
Таблица 1 - Результаты химического анализа

Образец	Элемент, %						
	C	O	Al	Cl	Ca	Fe	Cu
Исходный	4.84	13.7	0.25	46.65	20.8	0.15	13.61
120 °С	5.23	19.27	0.09	26.3	0.09	0.17	23.78
300 °С	3.81	22.63	0.09	17.4	0.21	0.11	22.49
500 °С	4.69	17.27	0.09	17.12	0.2	0.25	22.0
700 °С	5.71	18.84	0.17	14.19	0.36	0.35	21.79

В процессе рентгенофазового анализа было выявлено наличие соединений CaCl_2 , $\text{CaCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{CaCl}_2 \times \text{Ca}(\text{OH})_2 \times \text{H}_2\text{O}$.

По данным ДТА эндо-эффект, относящийся к удалению адсорбированной воды, находится в интервале температур 100- 115 °С. Второй эндо- эффект смещен в более высокотемпературную область (290 - 320 °С). Судя по анализам кривой ДТГ, максимальное удаление воды происходит в интервале 290 - 320 °С. Вероятно, причиной этого является дегидротация $\text{CaCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, образующегося при осаждении в результате реакции нейтрализации соляной кислоты гидроксидом кальция ($2\text{HCl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$). Хлорид кальция является одним из известных осушителей, эффект сушки которого обусловлен химическим связыванием воды. При 290-320 °С происходит полное удаление кристаллогидратной воды. При температурах 445 °С и 670 °С происходит разложение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{CaCl}_2 \times \text{Ca}(\text{OH})_2 \times \text{H}_2\text{O}$ с выделением воды.

Реакции термического разложения выявленных веществ протекают по следующим химическим уравнениям:



Анализ кривой ТГ позволил определить примерное содержание соединений кальция (табл. 2).

Таблица 2 Зависимость потери массы образца от температуры прокаливании

№ п/п	Вещество	Молекулярная масса	Потеря Воды, мг/г	Содержание, мг/г			
				вещество	Ca ²⁺	Cl ⁻	O ²⁻
1.	CaCl ₂ × 6H ₂ O	219	70	142.0	25.9	46.0	66.1
2.	Ca(OH) ₂	74	17	70.0	37.8	-	30.3
3.	CaCl ₂ · Ca(OH) ₂ × H ₂ O	203	13	73.3	28.8	25.63	17.3
сумма			100	285,3	92.5	71.63	113.7

Известно, что CaCl₂ как соединение может существовать в достаточно большом температурном интервале. Этот факт вызывает дополнительные расходы, что делает процесс переработки экономически не целесообразным.

С учетом вышеизложенного был предложен ряд изменений, касающийся технологии осаждения. На первом этапе осаждение проводится при pH раствора 8,5-9,0, на втором полученный осадок подвергается промывке водой при pH 10,0-11,0.

Проведенные сорбционные измерения образцов обработанных по предложенному методу показал, что удельная поверхность прокаленных при 120-800 °С проходит через максимум после прокаливании при 300 °С, затем до 1,5 м²/г.

При нахождении на открытом воздухе в течение 3-х суток увеличение массы образцов составило не более 1,2%, что обусловлено особенностью пористой структурой смеси оксидов и имеет физическую природу, т.е не обусловлена химическим связыванием воды.

Литература

1. Смирнов Д.Н., Генкин В.Е. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов. М.: Металлургия, 1980.
2. Проскуряков В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности. Л.: Химия, 1977.
3. Леках С.Н. Ресурсосберегающие технологии получения высококачественных чугунов для машиностроительных отливок. Мн., 1991.
4. Леках С.Н. Технология получения железоуглеродистых сплавов с использованием отходов производств // Литейное пр-во. 1993. № 5. С. 16–17.
5. Уткин Н.И. // Производство цветных металлов. М. "Интермет Инжиниринг", 2000.