

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

## STUDY OF THE PRECIPITATION OF METAL POWDER FROM INDUSTRIAL WASTE

**В.К. Шелег<sup>1</sup>, А.С. Ковчур<sup>2</sup>, С.М. Денисенко<sup>3\*</sup>**

<sup>1</sup> Белорусский национальный технический университет

<sup>2</sup> Витебский государственный технологический университет

<sup>3</sup> ООО «ТрейдСервисГрупп»

УДК.621.762

**V.K. Sheleg<sup>1</sup>, A.S. Kauchur<sup>2</sup>, S.M. Denisenko<sup>3\*</sup>**

<sup>1</sup> Belarusian National Technical University

<sup>2</sup> Vitebsk State Technological University

<sup>3</sup> Company Limited Liability «TradeServiceGroup»

### РЕФЕРАТ

ОПТИМИЗАЦИЯ, МОДЕЛЬ, ОСАЖДЕНИЕ, МЕДЬ, ПОРОШОК, НИКЕЛЬ

В данной статье производится выявление закономерностей максимального извлечения металлических порошков при минимальных затратах реагента – осадителя из гальванических отходов производства. При проведении экспериментов, направленных на выявление оптимальных параметров осаждения, позволяющих получить максимальный выход карбонатов никеля и меди с наибольшей скоростью, выявлено, что наибольшая масса осадка (максимальная степень извлечения меди, никеля и цинка) наблюдается при концентрации раствора реагента-осадителя 40 – 100 г/л. Также в статье представлена обработка полученных данных эксперимента с помощью пакета «STATISTICA for WINDOWS», рассчитана регрессионная модель и проведена графическая интерпретация данных. Также рассмотрен способ получения металлического порошка из карбонатов и гидроксикарбонатов. Получен полиметаллический композиционный материал, содержащий 81,2 % меди, 8,5 % никеля и 10,3 % цинка. Оставшийся после выделения всех тяжелых металлов фильтрат не представляет экологической опасности и пригоден для дальнейшего применения в строительстве.

### ABSTRACT

OPTIMIZATION, MODEL, PRECIPITATION, COPPER, POWDER, NICKEL

The identification of regularities for maximum extraction of metal powders at the lowest cost of precipitating reagent from electroplating waste is conducted in the article. The experiments were aimed at identifying of the optimum deposition parameters, allowing to obtain the maximum yield of carbonates of nickel and copper with the greatest speed. It was revealed that the greatest mass of sludge was observed at concentrations of the solution of precipitating reagent containing 40 – 100 g/l.

The processing of the experimental data with the package «STATISTICA for WINDOWS» was conducted, the regression model was calculated and the graphic interpretation of the data was carried out.

The method for producing metal powder from carbonates and hydroxy-carbonate was considered. The polymetallic composite material containing 81,2 % copper, 8,5 % nickel and 10,3 % zinc. was obtained. The filtrate remaining after the separation of heavy metals is environmental hazard and suitable for further use in construction.

Рациональное использование природных ресурсов в настоящее время приобретает особое

значение. Решение этой актуальной народно-хозяйственной проблемы предполагает разра-

\* E-mail: serge--cool@mail.ru (S.M. Denisenko)

ботку эффективных безотходных технологий за счёт комплексного использования сырья, что одновременно приводит к ликвидации огромного экологического ущерба, оказываемого хранилищами отходов. В то же время многие отходы промышленности, представляющие большой практический интерес, остаются недостаточно востребованными. Большинство отходов промышленного производства может заменить природные ресурсы, во многих случаях по своим качественным показателям являются уникальным сырьём [1, 2]. Годовой экономический ущерб от загрязнения окружающей среды отходами производства и потребления оценивается на уровне 10 % от ВВП.

Наиболее рациональным направлением утилизации промышленных отходов является их использование как техногенного сырья при получении различного вида продукции и, прежде всего, строительного назначения. Важнейший резерв ресурсосбережения в строительстве – широкое использование вторичных материальных ресурсов: неорганических отходов теплоэлектростанций и станций обезжелезивания. Одно из наиболее перспективных направлений утилизации промышленных отходов – их использование в производстве дорожных строительных материалов, что позволяет удовлетворить потребности в сырье до 40 %. Применение отходов промышленности позволяет на 10–30 % снизить затраты на изготовление дорожных строительных материалов по сравнению с их производством из природного сырья [3].

В настоящее время во всём мире актуальным является вопрос утилизации различных видов неорганических отходов. Одним из основных направлений является разработка технологии комплексной утилизации неорганических отходов промышленного производства.

Ежегодно в промышленности образуются тысячи тонн отходов, которые состоят в основном из нерастворимых оксидов, гидроксидов, карбонатов железа, кальция, магния, алюминия и являются ценным химическим сырьём. Образующиеся отходы вывозятся для складирования на специально отведённые полигоны или площадки и практически не утилизируются, в результате чего теряются ценные химические компоненты и происходит загрязнение окружающей среды, а

организация и эксплуатация полигонов требуют значительных затрат.

В новой редакции «Классификатор отходов, образующихся в Республике Беларусь», введённой в действие постановлением Минприроды от 30 июня 2009 г., отмечается, что величина экологического налога за размещение отходов на полигонах напрямую связана с классом опасности этих отходов.

С 23 января 2008 года вступил в силу Закон Республики Беларусь «Об обращении с отходами». В нём, в частности, запрещается захоронение вторичных материальных ресурсов на полигонах твёрдых коммунальных отходов. В связи с этим актуальной научно-технической задачей является разработка новых технологий комплексной утилизации неорганических отходов.

Целью данной статьи является выявление закономерностей максимального извлечения металлических порошков при минимальных затратах реагента–осадителя.

Далее приведен количественный состав отходов, образующихся после основных гальванических операций (исследования проводились отделом физико-химических исследований Государственного научного учреждения «Институт порошковой металлургии» (ГНУ ИПМ) в 1999 году). Элементный анализ проведен на атомно-эмиссионном спектрометре «Spectroflame-ICP». Для определения состава солей был проведен качественный химический анализ, результаты которого сопоставлялись с результатами количественного элементного анализа.

Из таблицы 1 видно, что концентрация химических элементов в отходах, образующихся в различных гальванических и травильных процессах, достаточно велика, и их извлечение целесообразно [4].

На примере наиболее наглядной операции, такой как меднение, можно заметить, что отходы содержат значительное количество элемента, соответствующего названию гальванического процесса. Так, после данной операции сливаемый раствор содержит около 60 г/л меди, что теоретически позволяет получать до 60 кг меди с каждой тонны отходов.

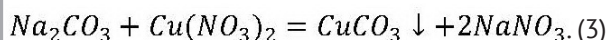
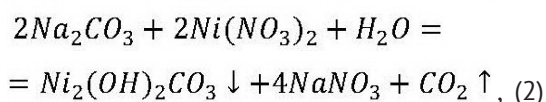
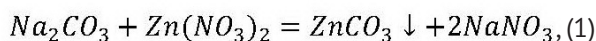
Таблица 1 – Содержание химических элементов в гальваноотходах, г/л

Элемент	Меднение	Хромирование	Никелирование	Травление стеклотекстолита	Фосфохромирование
<i>Cu</i>	60,01	1,23	0,49	13,82	1,53
<i>Ni</i>	1,82	0,28	63,03	2,29	-
<i>Zn</i>	1,66	0,53	0,91	1,21	1,32

### ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ ГАЛЬВАНОШЛАМОВ

Основными критериями осаждения порошков, а следовательно, и оптимизации является максимальное количество получаемого порошка при минимальных затратах металла-осадителя и время осаждения. Однако в ходе экспериментов установлено, что в основном реакции протекают в течение 5 минут.

В лабораторных условиях были проведены эксперименты, направленные на выявление оптимальных параметров осаждения, позволяющих получить максимальный выход карбонатов никеля и меди с наибольшей скоростью. К 10 мл нитратного раствора, содержащего 16,5 г/л меди, 1,7 г/л никеля и 2,0 г/л цинка, добавлялось, исходя из уравнений реакций:



стехиометрически рассчитанное количество раствора карбоната натрия с различной концентрацией при постоянном перемешивании. В течение 5 минут проводили фильтрацию раствора. После чего осадок высушивался на воздухе на протяжении 4-х часов при комнатной температуре, отделялся от фильтра, взвешивался на аналитических весах. Проводилось по 5 параллельных измерений с последующей статистической обработкой для каждой концентрации раствора и определялись доверительные границы. Результаты представлены в виде:

$$\mu = x_{\text{cp}} \pm \frac{tS}{\sqrt{n}}, (4)$$

где  $X_{\text{cp}}$  – среднее значение, подсчитанное после проверки результатов по  $Q$ -критерию;  $t$  – коэффициент нормированных отклонений, взятый при доверительной вероятности  $P = 0,95$ ;  $S$  – стандартное отклонение;  $n$  – число измерений.

В ходе экспериментов в сотрудничестве с Государственным научным учреждением «Институт порошковой металлургии» (ГНУ ИПМ) г. Минск выявлено, что наибольшая масса осадка (максимальная степень извлечения меди, никеля и цинка) наблюдается при концентрации раствора реагента-осадителя 40 – 100 г/л. Для определения, какую именно концентрацию  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  целесообразнее использовать для более полного осаждения металлов при наименьших затратах, было проведено математическое моделирование и оптимизация процесса осаждения ионов никеля из модельного раствора. При исследовании процесса осаждения никеля из водного раствора приняты обозначения: концентрация карбоната  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , в г/л –  $X_1$ ; объем раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в мл –  $X_2$ . Для проведения полного двухфакторного эксперимента была составлена матрица планирования (таблица 2) и выбраны диапазоны варьирования факторов (таблица 3). В качестве критерия оптимизации принимаем массу образующегося карбонатного осадка в г. Осаждение проводилось в течение 5 минут при постоянном перемешивании. Концентрация реагента-осадителя  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  изменялась от 40 г/л до 100 г/л, а объем приливаемого раствора изменялся в интервале от 20 мл до 50 мл. Определяемой величиной являлась масса осадка карбонатов меди, никеля и цинка. Все измерения повторялись по пять раз. На основании экспериментов с помощью программного пакета «STATISTICA for WINDOWS» была рассчитана регрессионная модель и проведена графическая интерпретация данных. В результате реализации матрицы планирования двухфакторного эксперимента получена полиномиальная математиче-

ская модель вида:

$$y = 1.75595 + 0.121625X_1 + 0.095875X_2 - 0.095175X_1X_2. \quad (5)$$

Проекция поверхности отклика по результатам полного двухфакторного эксперимента показана на рисунке 1. Исходя из стехиометрических коэффициентов уравнений химических реакций осаждения ионов меди, никеля и цин-

Таблица 2 – Матрица планирования полного двухфакторного эксперимента

№	$X_1$	$X_2$	$Y$
1	-1	-1	1,7326
2	1	-1	1,7792
3	-1	1	1,7955
4	1	1	1,7960
5	0	0	1,7926
6	0	0	1,7924

Таблица 3 – Уровни варьирования факторов

№	Наименование фактора	Единица измерения	Обозначение фактора	Интервал варьирования		
				-1	0	+1
1	Концентрация	г/л	$X_1$	60	70	80
2	Объем	мл	$X_2$	30	35	40

Коэффициенты регрессии имеют следующие значения:  $b_0 = 1.75595$ ;  $b_1 = 0.121625$ ;  $b_2 = 0.095875$ ;  $b_{12} = 0.095175$  и являются значимыми с 95 %-ной доверительной вероятностью и адекватными по критерию Фишера.

ка, максимальное значение массы осадка составляет 1,8 грамма. По изолиниям видно, что оптимальные значения варьируемых факторов  $X_1$  и  $X_2$  лежат в интервале от +0,3 до +0,5, что соответствует концентрации  $CNa_2CO_3 =$

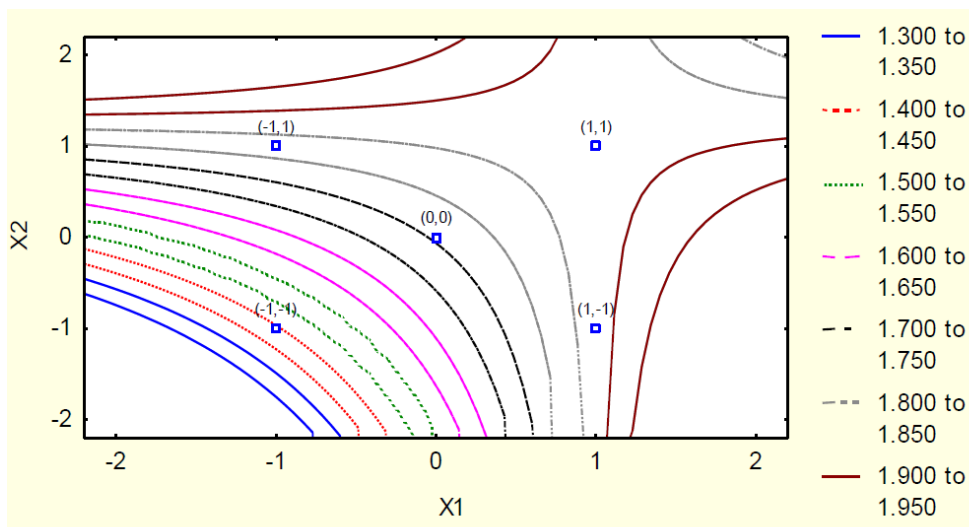


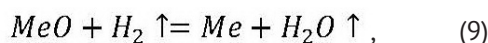
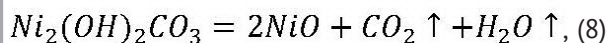
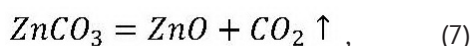
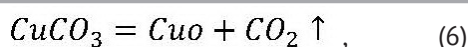
Рисунок 1 – Проекция поверхности отклика

75 г/л и объему раствора реагента-осадителя  $V_{Na_2CO_3} = 38$  мл.

Из сказанного выше становится ясно, что для наиболее полного совместного извлечения меди, никеля и цинка из водных растворов с минимальными затратами реагента-осадителя целесообразно использовать раствор карбоната натрия с концентрацией 75 г/л [4].

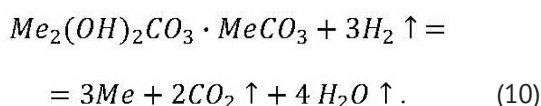
#### ПОЛУЧЕНИЕ МЕДНО-НИКЕЛЕВО-ЦИНКОВОГО ПОРОШКА

Металлические порошки могут быть получены из карбонатов и гидроксокарбонатов путем последовательного или одновременного проведения двух процессов. Необходимо провести разложение и получить оксиды металлов, а затем восстановить их до металлов. Эти процессы протекают по следующим реакциям:



где  $Me - Cu, Zn$  или  $Ni$ .

Оба вышеприведенных процесса весьма энергоемки, поэтому целесообразно их объединение. Для проведения объединенных процессов использовалась водородная печь. В этом случае процесс можно представить схемой



Основное влияние на протекание всех процессов в водородной печи, а также на дисперсность образующихся порошков оказывает состав газовой атмосферы в печи, порядок подачи и давление газа-восстановителя. В результате проведенных исследований была разработана определенная последовательность проведения процесса. Сначала производится нагревание до необходимой для разложения гидроксокарбоната никеля и карбонатов меди и цинка температуры с помощью подачи в печь аргона. Аргон создает взрыво-безопасную инертную среду и он дешевле водорода. После завершения разложе-

ния к аргону добавляется водород и проводится восстановление металлов.

Эмпирическим путем было определено, что разложение гидроксокарбонатов и карбонатов можно считать законченным через 50 минут после начала проведения процесса. Установлено также, что оптимальным можно считать соотношение аргона к водороду 3:1. При большем содержании водорода в смеси скорость восстановления практически не увеличивается, а стоимость процесса возрастает. Меньшее содержание водорода приводит к увеличению времени восстановления и энергоемкости процесса. Время восстановления при таких условиях составляет 4 – 4,5 часа при температуре 400 °С. Таким образом, был получен полиметаллический композиционный материал, содержащий 81,2 % меди, 8,5 % никеля и 10,3 % цинка. Оставшийся после выделения всех тяжелых металлов фильтрат не представляет экологической опасности и может быть использован в качестве добавки при изготовлении железобетонных изделий [4].

#### ВЫВОД

Были проведены эксперименты в ходе которых выявлена оптимальная концентрация реагента-осадителя, равная 75 г/л, позволяющая проводить наиболее полное совместное извлечение меди, никеля и цинка из водных растворов с минимальными затратами.

Экспериментальным путем получен полиметаллический композиционный материал, в результате чего остался фильтрат, не представляющий экологической опасности, пригодный для добавки в строительстве.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Бусел, А.В. (1994), Использование крупнотоннажных бытовых и промышленных отходов, *Строительные материалы*, 1994, № 9, С. 7–9.
2. Дворкин, Л.И., Дворкин, О.Л. (2007), *Строительные материалы из отходов промышленности*, Ростов-на-Дону, Феникс, 2007, 368 с.
3. Киушкин, Э.В. (2002), Разработка экологически безопасной технологии утилизации шлама химводоподготовки ТЭЦ, автореф. дис. ... канд. техн. наук: 250036, *Нижегор. гос. арх. строит. ун-т*, Н.Новгород, 2002, 21 с.
4. Шелег В.К., Ковчур А.С., Пятов В.В. (2004), *Переработка гальваноотходов*, Витебск, УО «ВГТУ», 185 с.

## REFERENCES

1. Busel, A.V. (1994), Use of large-capacity household and industrial wastes [Ispol'zovanie krupnotonnazhnyix byitovyix i promyishlennyix otkhodov], *Construction materials*, 1994, № 9, pp. 7–9.
2. Dvorkin, L.I., Dvorkin, O.L. (2007), *Stroitel'nyie materialyi iz otkhodov promyishlennosti: uchebnospravochnoe posobie* [Construction materials from waste of the industry: educational handbook], Rostov-na-Dony, Phoenix, 368 p.
3. Kiushkin, E.V. (2002), Razrabotka ekologicheski bezopasnoy texnologii utilizatsii shlama ximvodopodgotovki TETS: avtoref. dis. ... kand. texn. nauk: 250036 [Development of ecologically safe technology of utilization of slime of chemical water treatment of combined heat and power plant: abstract. diss. ... cand. tech. sci.: 250036], N.Novgorod, *Nizhny Novgorod state architectural and construction university*, 21 p.
4. Sheleg, V.K., Kovchur, A.S., Pyatov, V.V. (2004), *Pererabotka galvanoothodov* [Processing of a galvanic waste], Vitebsk, EE «VGTU», 185 p.

Статья поступила в редакцию 10. 10. 2016 г.