DOI 10.15593/2409-5125/2016.01.03

УДК 504.064.4:658.567

**Л.Н. Ольшанская, Е.Н. Лазарева,
В.В. Егоров, А.В. Яковлев**

Энгельсский технологический институт (филиал)
Саратовского государственного технического университета
имени Ю.А. Гагарина

ПЕРЕРАБОТКА ЖЕЛЕЗО- И ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ ШЛАМОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Проведены исследования по возможности комплексного извлечения тяжелых металлов и их соединений из цинк- и железосодержащих гальваношламов. Исследованы процессы выделения соединений цинка и железа из гальванических шламов, содержащих эти металлы, на примере предприятий ООО «Сигнал-Недвижимость» и ОАО «Роберт-Бош-Саратов» г. Энгельса Саратовской области с целью определения оптимальных условий их извлечения и дальнейшего использования в качестве вторичных ресурсов для получения пигментов-наполнителей и масляных красок на их основе. Результаты проведенных испытаний показали соответствие свойств полученных оксидов свойствам традиционно используемых в промышленности пигментов-наполнителей (каолин, мел, слюда и др.). Установлена возможность использования полученных продуктов в технологиях производства пигментов-наполнителей для лакокрасочных материалов. Определена экономическая эффективность изготовления цинковых белил на основе пигмента-наполнителя ZnO, полученного из гальваношлама ООО «Сигнал-Недвижимость», стоимость которой сопоставима с рыночной стоимостью товарной краски марки «КВИЛ», что позволит получить предприятию годовую прибыль порядка 700 тыс. руб. от ее продажи.

Биотестированием (на хлорелле *Chlorella vulgaris* Beijer) и расчетным методом доказано, что извлечение тяжелых металлов позволяет снизить класс опасности гальваношламов со 2-го до 4-го класса.

Ключевые слова: отходы, гальваношламы, пигменты наполнители, краски, класс опасности отходов.

По данным Министерства природных ресурсов РФ [1] в нашей стране ежегодно образуется более 12 млрд т твердых отходов, включая все виды отходов производства и потребления. На территории Саратовской области их количество составляет более 3,6 млн т. Твердые отходы необходимо удалять, складировать, утилизировать. Затраты на хранение, удаление, перемещение от-

ходов достигают $\approx 10\%$ от стоимости готовой продукции, а под отвалами, свалками и полигонами, занятыми отходами, находятся миллионы гектаров земли. Отходы не только занимают полезную территорию, но и отравляют окружающую природную среду продуктами своего разложения или превращения в другие соединения, загрязняют среду за счет перемещения с потоками воздуха или воды, образуя с последней либо растворы, либо водные суспензии.

Однако отходы приносят столь существенный вред вследствие неправильного к ним отношения. Еще Д.И. Менделеев отмечал [2], что «...в производстве нет отходов, а имеется неиспользованное сырье».

Следовательно, важнейшими природоохранными мероприятиями являются разработка способов утилизации твердых отходов и превращение отходов в источник вторичного сырья.

Гальваношламы (ГШ) – это осадки, получаемые при очистке сточных вод гальванических производств путем обработки их щелочными растворами – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH , Na_2CO_3 . Поскольку на большинстве отечественных предприятий стоки при проведении различных гальванических операций (меднение, хромирование, никелирование и др.) перерабатывают совместно, то выделяемые ГШ обычно содержат все тяжелые металлы, а также железо и другие элементы в тех или иных соотношениях, что определяется спецификой предприятий [2].

Так, усредненное содержание металлов в ГШ в расчете на сухой вес, %: медь – 3–5; никель – 1–2; цинк – 8–10; хром – 8–0; железо – 8–10. В меньших количествах могут присутствовать кадмий, олово, свинец, марганец и др. Если осаждение производилось с помощью $\text{Ca}(\text{OH})_2$, то в сухих ГШ около 50 % массы приходится на долю гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Влажность ГШ обычно составляет 80–90 %. Гальваношламы являются экологически опасными продуктами из-за возможного загрязнения почв и природных вод ядовитыми ионами тяжелых металлов, поэтому их складирование или захоронение требует определенных условий.

К сожалению, до сих пор доминирует взгляд на ГШ только как на экологически вредные отходы, что и определяет пути их ликвидации – использование, в основном, как компонента строй-

материалов, керамики, асфальтовых смесей и др. Это приводит к безвозвратным потерям в больших количествах дорогостоящих компонентов гальваношламов – тяжелых цветных металлов. Их суммарная годовая стоимость составляет десятки миллионов долларов США. Согласно котировке «СЕТТЛМЕНТ» металлов на лондонской бирже, цены на цветные металлы за последние 5 лет изменялись в долларах США за 1 т металла в пределах: никель – 37,7 и 18,4 тыс. долл.; цинк – 3,8 и 2,1 тыс. долл., олово – 9,7 и 12,7 тыс. долл., свинец – 1,5 и 3,9 тыс. долл. (первая цифра 2006 г., вторая – 2013 г.) [3]. В настоящее время запасов полиметаллических руд, содержащих эти металлы, остается на 15–45 и менее лет [4]. По оценкам специалистов, при сохранении современных темпов добычи и потребления истощение запасов алюминия ожидается через 500–600 лет, железа – через 250 лет, цинка – 25 лет, свинца – 20 лет и др. При этом прогнозируется плавное повышение цен, несмотря на то, что горно-металлургические производства обладают рентабельностью. Основные инвестиции в области получения цветных металлов в последнее время перетекают из металлургии в горнорудную отрасль; миру все больше не хватает сырья. Поэтому гальваношламы следует рассматривать прежде всего как ценное техногенное сырье для получения меди, никеля, цинка, олова, свинца, хрома и др., что и должно определять технологии их утилизации. В целях предотвращения истощения природных ресурсов необходима разработка системы мероприятий по усиленной разведке запасов новых источников сырья, топлива и энергии, в том числе с привлечением вторичных природных ресурсов.

Сотрудниками многих научных центров проведены лабораторные и производственные исследования технологических вариантов утилизации различных гальваношламов. Чаще всего используют сернокислотное выщелачивание гальваношламов при комнатной температуре, в процессе которого происходит переход в раствор железа, хрома и цветных металлов, а в твердой фазе остается в основном гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Последний отфильтровывают и используют для получения строительного вяжущего материала – алебастра [2].

Опыт показывает, что экономически целесообразно организовать всю утилизацию ГШ не в каждом регионе, а на специализированном предприятии, куда ГШ должны поступать из нескольких регионов. Поэтому для снижения транспортных расходов ГШ необходимо предварительно подсушивать. Выбор конкретной технологической схемы утилизации должен базироваться на организационных и экономических факторах. В любом случае она должна осуществляться на серийном оборудовании с использованием доступных и недорогих реагентов при невысоких энерго- и трудозатратах. Общий экономический анализ показывает высокую рентабельность технологических решений и делает предлагаемые проекты утилизации ГШ инвестиционно привлекательными [2].

Утилизация соединений цинка и железа. Проведенные нами исследования по комплексному извлечению тяжелых металлов и их соединений из гальваношламов [5–8, 10] позволили установить, что при этом можно не только предотвратить вредное воздействие твердых отходов на окружающую среду, но превратить их во вторичные сырьевые ресурсы, снизить их класс опасности и получить прибыль [9].

Переработка отхода позволяет использовать территорию, предназначенную для складирования ГШ, для других целей. Следовательно, значительно снижается вредное воздействие данного вида отхода на окружающую среду.

Показано, что из цинк- и железосодержащих гальваношламов можно получать качественные пигменты-наполнители. Методом последовательной кислотнo-щелочной обработки из водных суспензий гальваношламов при определенных для каждого металла значениях pH, согласно последовательному ряду осаждения гидроксидов металлов, были извлечены гидроксиды железа ($\text{pH} = 1,6 \dots 3,8$) и цинка ($\text{pH} = 6,2 \dots 7,6$).

После дегидратации при температуре обжига $600 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 5–6 ч были получены оксиды цинка и железа. Порошок оксида железа (III) имел желто-коричневый окрас, а оксида цинка – белый с оттенком бежевого. Средний размер частиц пигментов-наполнителей по данным седиментационного анализа составил 10–40 мкм, что позволяет использовать материал без предварительного помола. Проведенные исследования показали, что

основная часть частиц (более 60 %) представляет непористые структуры размером от 5 до 30 мкм. Это свидетельствует о низкой маслосемкости материалов и является важной характеристикой для пигментов-наполнителей.

Выделенные оксиды цинка и железа были исследованы по гостированным методикам на плотность частиц, маслосемкость и pH водных вытяжек (табл. 1) и использованы в качестве пигментов-наполнителей в производстве масляных красок.

Таблица 1

Свойства пигментов-наполнителей

Наполнитель	Кажущаяся плотность, г/см ³	Маслосемкость, см ³ /100 г	pH вытяжки
Каолин	2,54–2,60	13–20	5–8
Мел	2,71–2,72	10–14	9–10
ZnO	5,38–5,44	24–26	8–10
Fe ₂ O ₃	4,79–4,89	23–26	8–9

Результаты проведенных испытаний показали соответствие свойств полученных оксидов свойствам традиционно используемых в промышленности пигментов-наполнителей (каолин, мел, слюда и др.). Пигменты использовались для приготовления масляных красок: цинковые белила и железный сурик, которые впоследствии были исследованы на содержание летучих и нелетучих веществ, укрывистость, время высыхания, вязкость и др. (табл. 2).

Таблица 2

Характеристики красок на основе пигментов-наполнителей

Наполнитель	Содержание веществ, %		Условная вязкость, с	Степень перетира, мкм	Укрывистость, г/м ²	Время высыхания, ч	Относит. твердость, усл. ед.
	летучих	нелетучих					
ZnO	4,9	95,1	61,3	32	59,3	22,8	0,063
Fe ₂ O ₃	11,4	88,6	69,6	38	109,7	23,3	0,074
По ГОСТу	До 20	≥ 60,0	65–140	≤ 70	≤ 170	24,0	≥ 0,05

Показано, что величины исследованных параметров полученных красок отвечают требованиям ГОСТ 10503–71 «Краски масляные, готовые к применению».

Определена экономическая эффективность изготовления цинковых белил на основе пигмента-наполнителя ZnO , полученного из гальванопласта ООО «Сигнал-Недвижимость», стоимость которой сопоставима с рыночной стоимостью товарной краски марки «КВИЛ», что позволит получить предприятию годовую прибыль порядка 700 тыс. руб. от ее продажи и сделать вывод об экологической рентабельности данного проекта.

Разработанная технологическая схема по производству пигментов-наполнителей (рисунок) состоит из транспортера, бункера для дозирования ГШ; ванны кислотной и щелочной обработок; центрифуги, для отделения образующихся гидроксидов; обжиговой печи; бункера готового пигмента, который направляется на фасовку. Эколого-экономическая оценка показала, что при производстве краски можно получить экономическую (расширение производства, увеличение ассортимента продукции, количества рабочих мест) и экологическую выгоду – уменьшение площадей для организации полигонов и свалок, снижение вредного воздействия отходов ГШ на окружающую среду.

Рис. Технологическая схема получения пигментов-наполнителей: 1 – транспортер; 2 – дозатор; 3 – ванна кислотной обработки; 4 – дозатор воды; 5 – дозатор кислоты; 6 – pH-метры; 7 – шнеки-питатели; 8 – дозатор щелочи; 9 – ванна щелочной обработки; 10 – центрифуга; 11 – печь обжига; 12 – бункер готовой продукции; 13 – на фасовку

Проведена оценка снижения класса опасности гальваношламов для окружающей природной среды по параметрам экологической безопасности. Биотестированием (на хлорелле *Chlorella vulgaris* Beijer) и расчетным методом доказано, что извлечение тяжелых металлов позволяет снизить класс опасности гальваношламов со 2-го до 4-го класса.

Библиографический список

1. Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2009 г. / М-во природ. ресурсов РФ. – М., 2010. – 191 с.
2. Баркан М.Ш., Федосеев И.В., Логинова А.Ю. Технологические и экологические аспекты утилизации гальваношламов // Экология и промышленность России. – 2007. – № 6. – С. 24–25.
3. Обзоры цен на нефть и металлы. Международные котировки металлов [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.metaltorg.ru/analytics/publication>; [http://fx-commodities.ru/category/nickel,olovo,plumbum et all](http://fx-commodities.ru/category/nickel,olovo,plumbum%20et%20all) (дата обращения: 5.10.2015).
4. Вронский В.А. Прикладная экология: учеб. пособие. – Ростов н/Д: Феникс, 1996. – 512 с.
5. Утилизация гальванических шламов предприятий Саратовского региона в товары народного потребления / Л.Н. Ольшанская, Е.Н. Лазарева, В.В. Егоров, И.Г. Шайхиев // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – № 3. – С. 41–47.
6. Егоров В.В. Технологии утилизации железо-, цинк- и никельсодержащих гальваношламов для вторичного применения: дис. ... канд. техн. наук: 03.02.08. – Пенза, 2013. – 171 с.
7. Егоров В.В. Технологии утилизации железо-, цинк- и никельсодержащих гальваношламов для вторичного применения: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 03.02.08. – Пенза, 2013. – 20 с.
8. Применение гальваношламов при изготовлении красок / Е.Н. Лазарева, Л.Н. Ольшанская, В.В. Егоров, А.С. Стриженко // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. – 2011. – Вып. 52. – С. 83–87.
9. Технологические аспекты извлечения токсичных металлов из гальваноотходов для вторичного применения / Л.Н. Ольшанская, Л.А. Булкина, Е.Н. Лазарева, В.В. Егоров, И.Г. Шайхиев // Вестник Казанского технологического университета (КТУ). – 2014. – Т. 17, № 7. – С. 195–199.
10. Рубанов Ю.К., Токач Ю.Е. Утилизация отходов гальванического производства // Экология и промышленность России. – 2010. – № 10. – С. 2–3.

References

1. Gosudarstvennyj doklad o sostoyanii i ob okhrane okruzhayushchej sredy Rossijskoj Federatsii v 2009 g. [State report about the condition and protection of the environment in the Russian Federation in 2009]. Ministry of natural resources. Moscow, 2010. 191 p.

2. Barkan M.S., Fedoseev V.I., Loginova A.Yu. Tekhnologicheskie i ekologicheskie aspekty utilizatsii gal'vanoshlamov [Technological and ecological aspects of the utilization of galvanostatic]. *Ecology and industry of Russia*, 2007, no. 6, pp. 24–25.
3. Obzory tsen na nef' i metally. Mezhdunarodnye kotirovki metallov [Reviews of oil and metals prices. International metal quotes], available at: <http://www.metaltorg.ru/analytics/publication>; <http://fx-commodities.ru/category/nickel>, olovo, plumbum et all (accessed 5 October 2015).
4. Vronskij V.A. Prikladnaya ekologiya [Applied ecology]. Rostov na Donu: Feniks, 1996. 512 p.
5. Olshanskaya L.N., Lazarev E.N., Egorov V.V., Shajkhiev I.G. Utilizatsiya gal'vanicheskikh shlamov predpriyatij Saratovskogo regiona v tovary narodnogo potrebleniya [Utilization of galvanic sludge of Saratov region enterprises in consumer goods]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2012, no. 3, pp. 41–47.
6. Egorov V.V. Tekhnologii utilizatsii zhelezo-, tsink- i nikel'soderzhashchikh gal'vanoshlamov dlya vtorichnogo primeneniya [Technology of utilization of the iron-, zinc- and nickel containing electroplating sludges for recycling]. Thesis of doctor's degree dissertation. Penza, 2013. 171 p.
7. Egorov V.V. Tekhnologii utilizatsii zhelezo-, tsink- i nikel'soderzhashchikh gal'vanoshlamov dlya vtorichnogo primeneniya [Technology of utilization of the iron-, zinc- and nickel containing electroplating sludge for recycling]. Abstract of the thesis of the candidate technical sciences. Penza, 2013. 20 p.
8. Egorov V.V., Olshanskaya L.N., Egorov V.V., Strizhenko A.S. Primenenie gal'vanoshlamov pri izgotovlenii krasok [Using of electroplating sludge in process of paints production]. *Vestnik Khar'kovskogo natsional'nogo avtomobil'no-dorozhnogo universiteta*, 2011, iss. 52, pp. 83–87.
9. Olshanskaya L.N., Bulkina L.A., Lazareva E.N., Egorov V.V., Shajkhiev I.G. Tekhnologicheskie aspekty izvlecheniya toksichnykh metallov iz gal'vanootkhodov dlya vtorichnogo primeneniya [Technological aspects of extraction of toxic metals from galvanic wastes for recycling]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2014, vol. 17, no. 7, pp. 195–199.
10. Rubanov Y.K., Tokach Yu.E. Utilizatsiya otkhodov galvanicheskogo proizvodstva [Disposal of electroplating waste]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*, 2010, pp. 2–3.

Получено 30.11.15

**L. Olshanskaya, E. Lazareva,
V. Egorov, A. Yakovlev**

PROCESSING IRON- AND ZINC-CONTAINING SLUDGES OF GALVANIC PRODUCTION

Researches on comprehensive recovery of heavy metals and their compounds from zinc- and iron-containing galvanic sludges have been carried out. Processes of extraction of zinc and iron compounds from electroplating sludge of LLC "Signal-Nedvizhimost" and PLC "Robert Bosch Saratov" (the city of Engels) have been studied. The work aims at determining optimal parameters of extraction and further use of substances as secondary resources to obtain pigments and oil paints based on them. The research results proved the compliance between the properties of the obtained oxides and pigments-extenders which are traditionally used in industry (kaoline, chalk, mica etc.) The possibility of using these products in production technologies of pigments-extenders for paints has been found.

It is determined that it is cost effective to produce zinc white paint based on pigment-extender ZnO (extracted from galvanic sludge of LLC "Signal-Nedvizhimost") which price was comparable with the market price of commercial paint KVIL. This fact may enable a company to get an annual income of about 700 thousand rubles, if they sell it.

The bioassay (*Chlorella Chlorella vulgaris* Beijer) and calculation method proved that the recovery of heavy metals allows reducing the hazard galvanochemical class from the 2nd to the 4th one.

Keywords: waste, galvanic slimes, pigments, fillers, paint, hazard class waste.

Ольшанская Любовь Николаевна (Энгельс, Россия) – д-р хим. наук, профессор, завкафедрой «Экология и дизайн», Энгельсский технологический институт (филиал) СГТУ им. Ю.А. Гагарина (413100, Саратовская обл., г. Энгельс, пл. Свободы, 17, e-mail: ecos123@mail.ru).

Егоров Виталий Викторович (Энгельс, Россия) – канд. техн. наук, замдиректора ЭТИ (филиал) СГТУ им. Ю.А. Гагарина (413100, Саратовская обл., г. Энгельс, пл. Свободы, 17, e-mail: eti@techn.sstu.ru)

Лазарева Елена Николаевна (Энгельс, Россия) – канд. хим. наук, доцент кафедры ЭД ЭТИ (филиал) СГТУ им. Ю.А. Гагарина (413100, Саратовская обл., г. Энгельс, пл. Свободы, 17, e-mail: ecos123@mail.ru).

Яковлев Андрей Васильевич (Энгельс, Россия) – д-р техн. наук, первый замдиректора ЭТИ (филиал) СГТУ им. Ю.А. Гагарина (413100, Саратовская обл., г. Энгельс, пл. Свободы, 17, e-mail: aw_71@mail.ru).

Olshanskaya Lyubov (Engels, Russian Federation) – Doctor of Chemical Sciences, Prof., Head of the Department "Ecology and design", Engels Technological Institute (branch) Yuri Gagarin State Technical University of Saratov (413100, Engels, Sq. Svoboda, 17, e-mail: ecos123@mail.ru).

Egorov Vitalij (Engels, Russian Federation) – Ph.D. in Technical Sciences, Deputy director of Engels Technological Institute (branch) Yuri Gagarin State Technical University of Saratov (413100, Engels, Sq. Svoboda, 17, e-mail: eti@techn.sstu.ru).

Lazareva Elena (Engels, Russian Federation) – Ph.D. in Chemical Sciences, Associate professor of the Department «ED», Engels technological Institute (branch) Yuri Gagarin State Technical University of Saratov (413100, Engels, Sq. Svoboda, 17, e-mail: ecos123@mail.ru).

Yakovlev Andrej (Engels, Russian Federation) – Doctor of Technical Sciences, first deputy director, Engels technological Institute (branch) Yuri Gagarin State Technical University of Saratov (413100, Engels, Sq. Svoboda, 17, e-mail: aw_71@mail.ru).