



The methodology of rating of the galvanic final tailings applicability for further processing in the interests of needs of metallurgical production of the Republic Belarus is offered.

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

УДК 541.183

ОЦЕНКА ПРИГОДНОСТИ ШЛАМОВ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ И ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИКАТОРОВ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ

С точки зрения оценки антропогенной нагрузки, оказываемой на окружающую среду, гальваношламы являются одними из наиболее потенциально опасных источников загрязнения окружающей среды.

Отходы гальванических производств – это сильные яды, оказывающие канцерогенное, мутагенное воздействие на человека. Размещение территориальных объектов захоронения подобных отходов изымает из государственного пользования значительные территории, создает угрозу подземным водным горизонтам прилегающих территорий и ухудшения гидрохимического режима близлежащих водоемов. В конечном итоге, экологическое благополучие прилегающих территорий зависит только от целостности емкостей-накопителей. Хранилища отходов относятся к такой категории промышленных объектов, за которыми необходим постоянный контроль и наблюдение. На многих предприятиях объемы заполнения шламохранилищ давно достигли своего критического уровня и представляют большую угрозу окружающей среде.

Несмотря на значительное мировое снижение объемов гальванических производств в последние годы, проблема утилизации гальванических шламов и сточных вод гальванических производств остается одной из наиболее важных.

В странах Западной Европы делается упор на переработку гальванических шламов с выделением химических элементов в виде металлической фазы. Однако разнообразие по составу гальванических отходов в зависимости от конкретных условий реализации определенного гальванического процесса делает проблему разделения и получения из отходов гальванических производств от-

дельных металлов с высокой степенью чистоты трудно разрешимой.

В мировой практике рассматриваются следующие направления переработки гальванических шламов: изготовление строительных материалов и дорожных покрытий, получение пигментов для лакокрасочной промышленности, связывание инертными веществами или остекловывание высокими температурами с целью предупреждения проявления своих токсичных свойств.

Предложенные выше методы утилизации гальваношламов обладают рядом недостатков:

1) использование гальванических шламов для изготовления строительных материалов и дорожных покрытий в ряде случаев при контакте с кислотными атмосферными осадками может вызывать разрушение данных материалов и, как следствие, поступление токсичных веществ (соединений хрома, меди, никеля и др.) в окружающую среду;

2) получение из гальваношламов пигментов для лакокрасочной промышленности не позволяет даже в какой-то степени решить проблему их утилизации, поскольку, принимая во внимание непостоянство химического и дисперсного составов, трудно добиться воспроизводимости цветовой гаммы пигментов от партии к партии, что ведет к их ограниченному использованию;

3) связывание инертными веществами или остекловывание высокими температурами является весьма затратным и нерациональным подходом, так как при этом теряются большие количества дорогостоящих и дефицитных компонентов;

4) подход к утилизации гальваношламов, принятый в Западной Европе, когда делается упор на переработку гальванических шламов с выделением дорогих и дефицитных химических элементов

Т а б л и ц а 1. Химический состав образцов высушенных гальваношламов

Химический состав образцов, %	C	O	Na	P	S	K	Fe	Ni	Cu
Шлам омеднения стали (образец 1)	3,99	37,62	0,96	4,73	9,79	34,65	4,31		3,95
Шлам никелирования стали (образец 2)	3,44	34,10	0,80	8,20	10,65	5,40	8,69	9,81	18,91

в виде металлической фазы, мало применим для условий Республики Беларусь по причинам большого разнообразия применяемых гальванических процессов на фоне относительно небольших объемов их образования. Данное обстоятельство приводит к необходимости использования большого числа различных технологий переработки отходов гальванических производств.

Вместе с тем, в Республике Беларусь имеется необходимость в повышении эксплуатационной надежности наиболее нагруженных машиностроительных деталей из железоуглеродистых сплавов. Основным методом решения поставленной задачи является легирование этих сплавов 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 для изучения пригодности использования шламов в литейном производстве были выбраны материалы, образовавшиеся в ходе протекания различных гальванических процессов: шламы меднения и никелирования стали.

Пробы шлама для исследований отбирали из пяти различных точек из шламособорника по 250–300 г и из перемешанной суммарной пробы методом квартования выбирали образцы для исследований. Их подвергали сушке при 105 °С до постоянной массы с последующим усреднением путем перемешивания проб.

Для определения способности к влагопоглощению отобранные образцы подвергали термообработке при температурах 300, 500, 700, 900 °С. Такие температурные интервалы были выбраны с учетом ранее выполненных исследований, в которых для шламов выявлены фазовые переходы в диапазоне выбранных температур.

Термообработку выполняли следующим образом: 16 навесок (по четыре для каждого образца) массой порядка 5500–6000 мг подвергали нагреву при указанных выше температурах в течение 3 ч на воздухе. Далее образцы помещали в эксикатор, где охлаждали до комнатной температуры, произ-

водили взвешивание и приводили в контакт с атмосферным воздухом, затем через определенные промежутки времени вновь производили 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).

Для определения химического состава гальваношламов использовали рентгенофлуоресцентный микроанализатор Inca Energy 350 сканирующего электронного микроскопа Vega II LMU. 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 образцов высушенных гальваношламов приведен в табл. 1.

Рентгенофазовый анализ выполнен на диффрактометре «Siemens 5000» с применением медного излучения (CuK_α) при скорости сканирования 0,5 град/мин. Идентификацию обнаруженных фаз проводили с использованием базы данных «Siemens D5000».

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

Т а б л и ц а 2. Фазовый состав исследованных гальваношламов

Образец	
1	2
фаза	
K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄
CuSO ₄	CuSO ₄ · 3Cu(OH) ₂
K ₄ P ₄ O ₁₂ · 2H ₂ O	K ₄ P ₄ O ₁₂ · 2H ₂ O
KOH	NiOOH
FeOOH	FeOOH

Термический анализ выполняли 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 при скорости нагрева 10 град/мин. Погрешность измерения весов составляла 2 мкг.

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

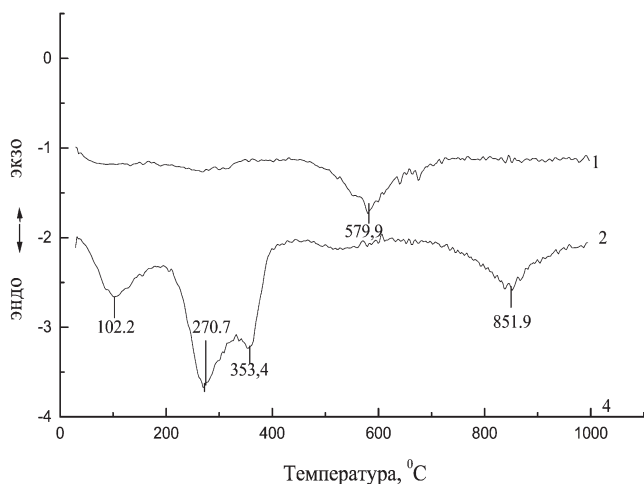
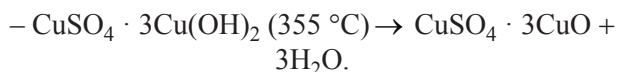
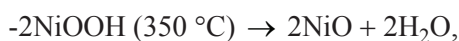


Рис. 1. Кривые DTG: 1 – шлам меднения стали; 2 – шлам никелирования стали

Для образца № 1 эндоэффект при 579,9 °С обусловлен кристаллизацией смешанного оксида Fe^{2+} и Fe^{3+} , сопровождающейся примерно 3% потерей массы от начальной навески образца (кривая TG, рис. 3).

Для образца № 2 эндоэффект при 102,2 °С соответствует удалению адсорбированной влаги, при 270,7 °С, наиболее вероятно, – процессу разложения $FeOOH$, при 329,5 °С – термическому разложению $NiOOH$, а эндоэффект при 353 °С связан с процессом разложения соединения меди $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$. Табличные данные протекающих термохимических процессов для индивидуальных соединений железа, никеля и меди следующие:



Эндоэффект при 852,1 °С, наиболее вероятно, соответствует процессу разложения соединения $CuO \cdot CuSO_4 \rightarrow 2CuO + SO_3$,

На кривой DSC (см. рис. 2) для образца № 1 пик при 358,2 °С, что соответствует процессу плавления соединения KOH. На кривой TG для данного образца в интервале температур 300–400 °С практически не наблюдается потери массы (рис. 3). Для образца № 2 на кривой DSC (см. рис. 2) имеются четыре пика, которые можно отнести к определенным термохимическим процессам.

Согласно [6], пик при 133 °С можно отнести к фазовым превращениям гидроксидных соединений железа по схеме:

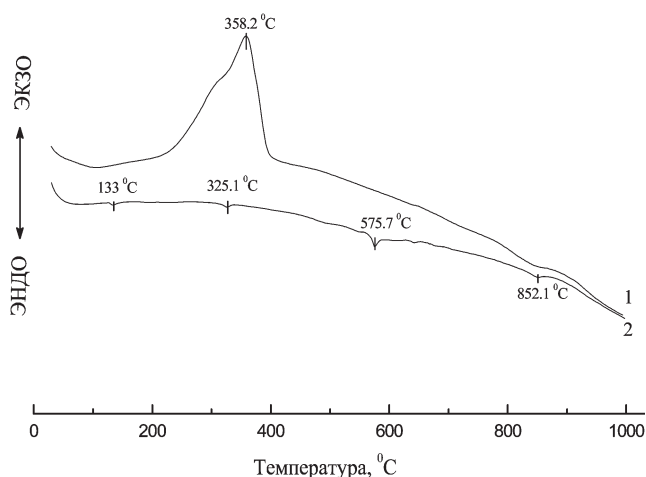
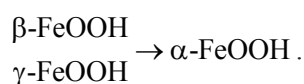


Рис. 2. Кривые DSC: 1 – шлам меднения стали; 2 – шлам никелирования стали

Пик при 325,1 °С, по данным работы [7], соответствует переходу $\gamma-Fe_2O_3$ в $\alpha-Fe_2O_3$. Эффект при 575,7 °С, вероятнее всего, можно отнести к эвтектичным превращениям Fe_3O_4 , описанным в работе [8]. Температурный эффект 852,1 °С относится к тонкопленочной кристаллизации $NiFe_2O_4$ на поверхности образцов [8].

На рис. 4 представлены данные, характеризующие общую тенденцию изменения объема влагопоглощения в зависимости от температуры прокаливания изученных образцов.

Из рис. 5, 6 видно, что в интервале температур 300–500 °С для образца № 1 происходит увеличение влагопоглощения (сорбционного объема) с 14,99 до 19,88 мас.% ($\Delta 4,89\%$), где Δ – абсолютная разница в значении влагопоглощения для образцов, прокаленных при соседних температурах, например 300 и 500 °С. Повышение температуры прокаливания с 500 до 700 °С ведет к более значитель-

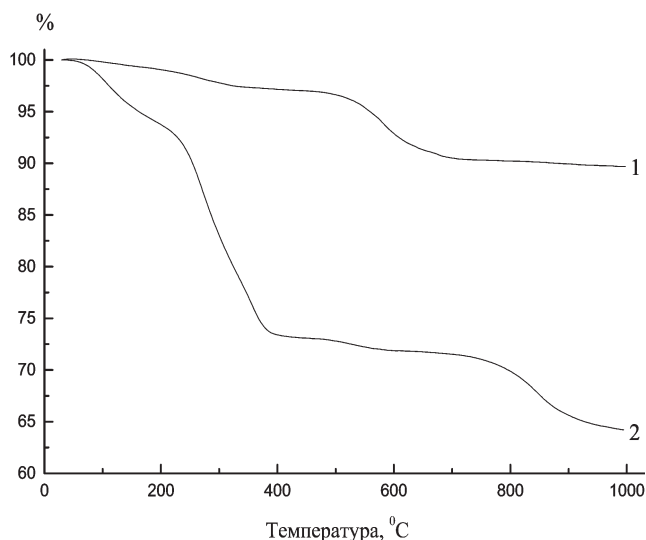


Рис. 3. Кривые TG: 1 – шлам меднения стали; 2 – шлам никелирования стали

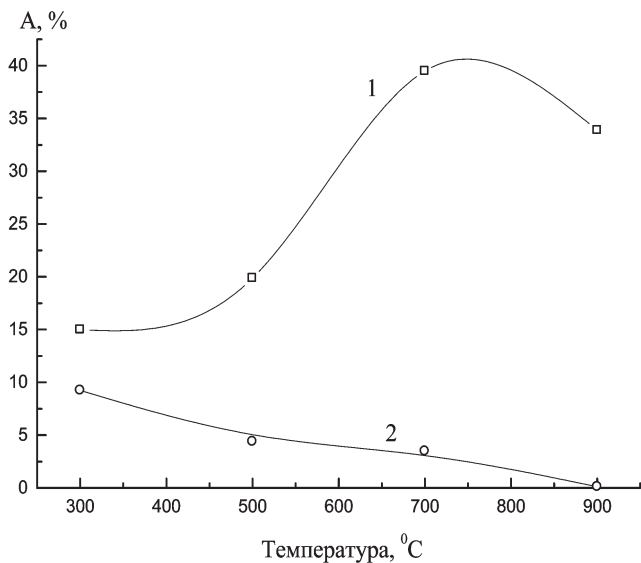


Рис. 4. Суммарное влагопоглощение образцов: 1 – шлам меднения стали; 2 – шлам никелирования стали

ному увеличению влагопоглощения с 19,88 до 39,5 мас.% ($\Delta 19,62\%$). Причиной данного эффекта в первую очередь явилось наличие значительного количества в составе образца шлама гидроксида калия, который способствует химическому связыванию воды. При дальнейшем повышении температуры от 700 до 900 °C происходит процесс частичного спекания образца, результатом чего является некоторое снижение влагопоглощения с 39,5 до 33,89 мас.% ($\Delta 5,61\%$).

Для образца шлама никелирования стали (образец № 2) изменение влагопоглощения (сорбционного объема по парам воды) от температуры прокаливания носит несколько другой характер. При прокаливании в интервале температур 300–500–700–900 °C идет снижение влагопоглощения: 9,24 → 4,39 ($\Delta 4,89\%$) → 3,48 ($\Delta 0,91\%$) → 0,12 ($\Delta 5,61\%$), что является особенностью формирования пористой структуры совместно осажденных соединений железа-меди-никеля.

Данные результаты получены после пребывания образцов в атмосфере со 100%-ной влажностью воздуха более 200 ч.

Анализируя результаты исследований, можно отметить, что изученный образец шлама меднения не пригоден для переработки в интересах нужд металлургического производства по двум основным причинам: содержание меди менее 4 мас.% (согласно экономическим расчетам, рентабельной является переработка шламов, содержащих не менее 10% меди); большое содержание щелочи в составе образца. Шлам никелирования, исходя из содержания целевых компонентов и низкого влагопоглощения, служит перспективным источником сырья для получения модификаторов железоуглеродистых сплавов.

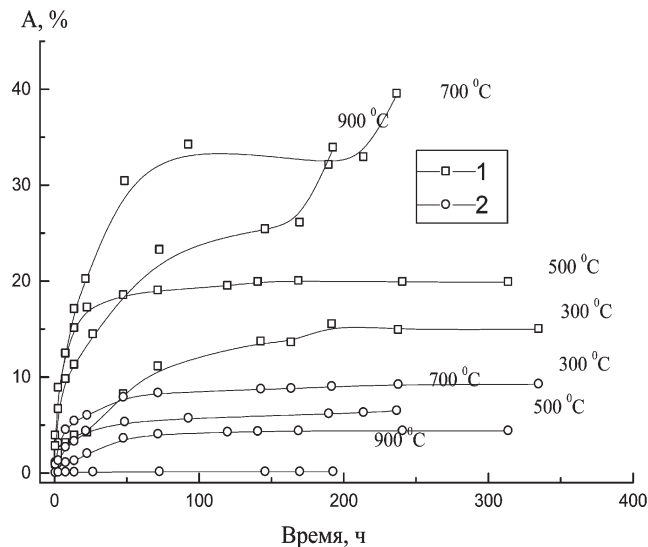


Рис. 5. Влагопоглощение образцов, прокаленных при 300–900 °C: 1 – шлам меднения стали; 2 – шлам никелирования стали

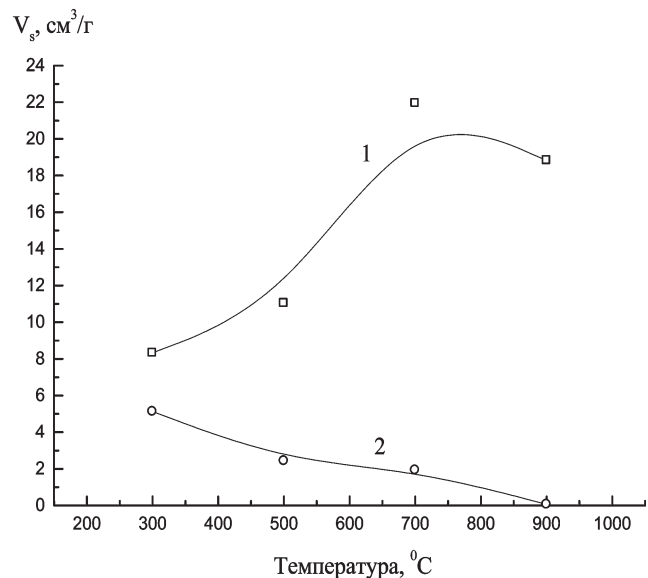


Рис. 6. Изменение сорбционного объема образцов, прокаленных в интервале 300–900 °C: 1 – шлам меднения стали; 2 – шлам никелирования стали

Таким образом, учитывая результаты исследований, приведенных выше, предложена методология оценки пригодности гальваношламов для дальнейшей переработки в интересах нужд металлургического производства Республики Беларусь, которая заключается в следующем:

- проводится отбор проб методом квартования;
- выполняется химический анализ с целью определения содержания компонентов;
- на основании полученных данных оценивается экономическая целесообразность дальнейшей переработки (содержание целевых компонентов – Cu и Ni, наличие соединений, активно поглощающих влагу, связанные с этим затраты на переработку);

- при целесообразности дальнейших исследований проводится процедура определения влагопоглощения для материала, прокаленного при температурах 300, 500, 700, 900 °С;

- материалы, у которых влагопоглощение остается в пределах 1,5%, направляются на дальнейшую переработку для получения модификаторов для чугунов;

- материалы с повышенным влагопоглощением подвергаются различным методам исследова-

ний (РФА, DTA-DTG-TG-DSC, элементному анализу, прямым сорбционным измерениям) с целью выявления причины повышенного влагопоглощения;

- предлагаются мероприятия по снижению влагопоглощения и оценивается их эффективность;

- на основании полученных данных проводится окончательная оценка экономической целесообразности дальнейшей переработки.

Литература

1. Панасюгин А. С., Михалач 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., Михалач 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. M. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2000. Vol. 271. P. 106–118.
5. Pelovski Y., Petkova V., Nikolov S. Study of the mechanism of the thermochemical decomposition of ferrous sulphate monohydrate // *Thermochimica Acta*. 1996. Vol. 274. P. 273–280.
6. Чалый В. П. Гидроокиси металлов. Киев: Наукова думка, 1972.
7. Научные основы приготовления катализаторов / Под общ. ред. А. П. Ильина // Иваново: ГОУ ВПО, 2008.
8. Биронт В. С., Дроздова Т. Н., Блохин И. В. и др. Особенности окисления трехкомпонентных сплавов на основе системы железо-никель-кобальт // *Журн. Сибирского Федерального ун-та. Engineering & Technologies* 2. 2009. № 2. P. 139–150.