

На правах рукописи



ЕГОРОВ Виталий Викторович

**ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ ЖЕЛЕЗО-, ЦИНК- И НИКЕЛЬ-
СОДЕРЖАЩИХ ГАЛЬВАНОШЛАМОВ ДЛЯ ВТОРИЧНОГО
ПРИМЕНЕНИЯ**

Специальность 03.02.08 – экология (в химии и нефтехимии)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Пенза – 2013

Работа выполнена в Энгельском технологическом институте (филиале) ФГБОУ ВПО “Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.” на кафедре “Экология и охрана окружающей среды”.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Ольшанская Любовь Николаевна.

Официальные оппоненты: **Прошин Иван Александрович,**
доктор технических наук, доцент,
ФГБОУ ВПО «Пензенская
государственная технологическая
академия», заведующий кафедрой
«Автоматизация и управление»;

Перельгин Юрий Петрович,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Пензенский
государственный университет»,
заведующий кафедрой «Химия».

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Казанский национальный
исследовательский технологический
университет», г. Казань.

Защита состоится 26 июня 2013 г. в 13 часов на заседании диссертационного совета ДМ 212.337.02 при Пензенской государственной технологической академии по адресу: 440039, г. Пенза, пр. Байдукова / ул. Гагарина, д. 1а/11, корпус 1, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО “Пензенская государственная технологическая академия”.

Автореферат разослан 23 мая 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Яшкин Михаил Ильич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Гальванические производства занимают ведущее место по степени отрицательного воздействия на окружающую среду. Экологическая опасность обусловлена тем, что гальваноотходы относятся ко 2-му и 3-му классам опасности, содержат ионы тяжелых металлов, оказывающих высокое токсичное, канцерогенное и мутагенное воздействие на живые организмы. Вместе с тем, при нахождении эффективного способа переработки, гальваношламы могут служить источником получения ценных компонентов, в частности, металлов и их соединений. Ежегодно в Саратовской области образуются многотоннажные гальванические отходы, содержащие железо, никель, цинк и другие металлы, которые могут быть использованы для производства товаров народного потребления (пигменты, краски, металлы, электроды для источников тока и др.). Учитывая особую экологическую опасность воздействия гальваношламов на окружающую среду, их утилизация с извлечением тяжелых металлов является **актуальной** задачей и имеет научную и практическую ценность.

Цель диссертационной работы – снижение антропогенного воздействия на окружающую среду цинк-, железо- и никельсодержащих отходов гальванических производств за счет извлечения из них токсичных металлов и их соединений для вторичного применения.

Для достижения поставленной цели решались **следующие задачи**.

1. Исследовать процессы выделения соединений цинка, железа и никеля 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.

2. Разработать процессы утилизации железо- и цинксодержащих гальваношламов с получением пигментов-наполнителей (оксиды цинка и железа) и красок на их основе.

3. Провести исследование физико-химических характеристик полученных пигментов и красок и установить их соответствие ГОСТам и требованиям к продуктам, используемым в промышленности.

4. Исследовать возможность применения гидроксида никеля, извлеченного из никельсодержащего гальваношлама, в качестве компонента активной массы катода никель-кадмиевого (железного) аккумулятора.

5. Разработать технологии производства пигментов-наполнителей, схемы извлечения металлического никеля и $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и дать эколого-экономическое обоснование указанных процессов.

Объектами исследования являются гальванические шламы линий травления, железнения, цинкования, никелирования, активации и др., содержащие железо, никель, цинк, а также водные вытяжки сульфата никеля, образующиеся на стадии кислотного растворения.

Предметом исследования являются ресурсосберегающие технологии извлечения токсичных металлов и их соединений из гальваноотходов для вторичного применения.

В ходе работы над диссертацией использованы следующие **методы исследований**: ситовой, химический, рентгенофазовый, дериватографический, фотометрический, потенциостатический, потенциодинамический, инверсионная хроновольтамперометрия, биотестирование (на хлорелле *Chlorella vulgaris Beijer*).

Научная новизна работы.

1. Установлены оптимальные параметры (температура, время обжига, pH водных вытяжек) процессов извлечения соединений железа, цинка и никеля из исследованных гальваношламов.

2. Впервые изучены физико-химические свойства (дисперсность частиц, маслосъемкость, кажущаяся плотность) пигментов-наполнителей на основе оксидов железа и цинка, извлеченных из железо- и цинксодержащих гальваношламов и установлено их соответствие характеристикам используемых в производстве лакокрасочных покрытий материалов (каолин, мел, слюда).

3. Получены регрессионные уравнения, адекватно описывающие процесс извлечения металлического никеля в потенциостатическом режиме в диапазоне потенциалов 400..500 мВ, и установлена зависимость количества выделяемого металла от величины потенциала катодной поляризации.

4. Впервые установлено, что электроды на основе гидроксида никеля, извлеченного из никельсодержащего гальваношлама, по емкостным характеристикам, длительности циклирования, коэффициенту использования отвечают требованиям, предъявляемым к катодам никель-кадмиевых (железных) аккумуляторов.

Практическая значимость результатов работы.

Разработаны способы утилизации соединений железа, цинка и никеля из гальванических шламов промышленных производств ООО “Сигнал-Недвижимость” и ОАО “Роберт-Бош-Саратов”.

Предложены технологические схемы извлечения из железо- и цинк содержащих гальваноотходов путем кислотно-щелочного растворения-осаждения оксидов железа и цинка для получения пигментов-наполнителей и масляных красок на их основе. При выбранных условиях (температура, время обжига, pH водных вытяжек) обеспечивается эффективное (~74..92 %) извлечение этих соединений. Предложен способ утилизации никельсодержащего гальваношлама для получения гидроксида Ni(OH)₂, применяемого в производстве электродов Ni-Cd и Ni-Fe аккумуляторов, и выделения металлического никеля.

На защиту выносятся.

1. Рекомендации по выбору оптимальных условий (температура, время обжига, pH водных вытяжек) для процессов извлечения гидроксидов и оксидов цинка и железа из цинк- и железосодержащих гальваношламов. Результаты сравнения характеристик (плотность, маслосъемкость, pH вытяжки) полученных (Fe₂O₃, ZnO) и используемых в промышленности пигментов-наполнителей (каолин, мел и др.).

2. Закономерности потенциостатического выделения металлического никеля из состава никельсодержащего гальваношлама.

3. Результаты испытаний катодов, изготовленных из гидроксида Ni(OH)₂, извлеченного методом кислотно-щелочного растворения-осаждения из никельсодержащего гальваношлама.

4. Регрессионная модель процесса извлечения металлического никеля в потенциостатическом режиме и зависимость количества выделяемого металла от величины потенциала катодной поляризации.

5. Технология и схема производства пигментов-наполнителей и эколого-экономическое обоснование процессов извлечения гидроксидов и оксидов металлов (железо, цинк).

6. Технологическая схема извлечения металлического никеля из никельсодержащих гальваноотходов и экономическое обоснование процесса.

Реализация и внедрение результатов работы. Работа проводилась в соответствии с основными научными направлениями СГТУ по заданию Министерства образования и науки РФ в рамках АВЦП “Развитие научного потенциала высшей школы” (2009–2011 гг.); планами НИР СГТУ по направлениям: 08.В.04 “Разработка новых высокоэффективных материалов, технологий и оборудования для пищевой, химической, машиностроительной и легкой промышленности” (2007–2009 гг.) и 14.В.03 “Разработка энергосберегающих технологий, способов контроля, очистки и обеззараживания воды, почвы, переработки и утилизации техногенных образований и отходов в товары народного потребления” (2010–2012 гг.); в рамках ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы” (Госконтракт № 14.740.12.0865 по обобщенной теме “Исследование новых конструктивных и функциональных материалов и технологий их обработки”).

Основные положения диссертации апробированы в ОАО “Завод автономных источников тока” (г. Саратов). Результаты работы используются в учебном процессе ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А. по дисциплинам “Химия окружающей среды”, “Техника защиты окружающей среды”, “Экологизация технологий и безотходные производства”, “Промышленная экология”, при выполнении курсового и дипломного проектирования.

Публикации и апробация работы. По теме диссертационной работы опубликовано 19 статей, включая 3 статьи в журналах из перечня ВАК. Результаты работы докладывались и обсуждались на 7 международных, 4 всероссийских научных конференциях и совещаниях: “Экологические проблемы промышленных городов” (Саратов, 2009, 2013), “Инновации в теории и практике обращения с отходами” (Пермь, 2009), “Теоретические и прикладные аспекты современной технологии гальванических покрытий и химических источников тока” (Санкт-Петербург, 2009), “Татищевские чтения: актуальные проблемы науки и практики” (Тольятти, 2010), “Эколого-правовые и экономические аспекты техногенной безопасности регионов” (Украина, Харьков, 2010, 2011), “Экология: синтез естественнонаучного, технического и гуманитарного знания” (Саратов, 2010), “Актуальные проблемы электрохимической технологии” (Энгельс, 2011), “Экология: образование, наука, промышленность и здоровье” (Белгород, 2011), “Экологические проблемы горнопромышленных регионов” (Казань, 2012). Доклады и разработки представлялись на V и VI Саратовских салонах изобретений, инноваций и инвестиций (Саратов, 2010, 2011).

Личный вклад автора. Все результаты, составляющие содержание диссертации, получены автором самостоятельно. Работы опубликованы в соавторстве с научным руководителем, которому принадлежат формулировка концепции

решаемой задачи и постановка цели исследования. Лично автором проведены экспериментальные исследования, интерпретированы и обобщены полученные результаты, сформулированы выводы.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 163 страницах, содержит 49 таблиц, 32 рисунка, библиографический список из 172 литературных источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, отражены научная новизна и практическая значимость, приведены основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1. Литературный обзор

В главе рассмотрены аспекты загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами, процессы образования и свойства отходов гальванических производств. Проанализированы основные способы утилизации осадков гальванических производств – гальваношламов, приведены преимущества и недостатки рассмотренных методов. Проанализированы основные направления переработки гальваношламов: в металлы и сплавы; химическое выщелачивание тяжёлых металлов из гальваношламов; утилизация при изготовлении строительных материалов (бетон, кирпич, керамзитовый гравий и др.) и дорожных покрытий; иммобилизация гальваношламов в полимерную матрицу для инкапсулирования солей и оксидов металлов; применение в качестве полиоксидных катализаторов при очистке отходящих газов и др.

Глава 2. Объекты и методы исследования

Объектами исследования в работе являлись:

1) смешанный цинксодержащий гальваношлам № 1 ООО “Сигнал-Недвижимость”, образующийся при травлении, железнении, цинковании, кадмировании и др.; никельсодержащий гальваношлам № 2 ОАО “Роберт-Бош-Саратов”, образующийся на предприятии в процессе никелирования, и железосодержащий гальваношлам № 3, образующийся на том же предприятии после ванн травления и активации. Анализы гальваношламов (ГШ) показали наличие в их составе соединений никеля, железа, цинка, хрома, и др. (таблица 1, рисунки 1, 2);

2) раствор сульфата никеля (на основе гальваношлама № 2), для выделения металлического никеля электрохимическим способом.

Таблица 1 – Составы ГШ (%): ООО “Сигнал-Недвижимость” (1) и предприятия ОАО “Роберт-Бош-Саратов” после ванн никелирования (2) и активации (3)

Состав ГШ	Ni ²⁺	Fe ³⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cr ⁶⁺	Cr ²⁺ и Cr ⁺³	Na ⁺	Ca ²⁺
состав 1	0,01	8,98	21,86	0,21	10,2	3,21	18,63	8,3	3,4
состав 2	44,0	0,67	0,58	0,003	6,4	остальное – вода 15–20 %, песок, карбонаты магния, натрия 3–6 %, органические примеси и СПАВ ~ 28–30 %			
состав 3	21,6	11,3	0,65	0,003	5,6	остальное – вода 10–15 %, карбонаты магния, натрия, песок 8–15 %, органические примеси и СПАВ ~ 32–36 %			

В ГШ 1 содержатся: свинец 0,01 %, марганец 0,008 %, кобальт 0,0018 %, кадмий 0,3 %, олово 0,003 %, хлориды 6,8 %, нитраты 0,6 %, вода 5–11 %, органические примеси и СПАВ 6–13 %.

Идентификацию соединений в составе гальваношлама проводили с помощью дериватографа Q-1500 Д в области температур от 20 до 1000 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин, рабочая среда – сухой воздух (рисунок 1).

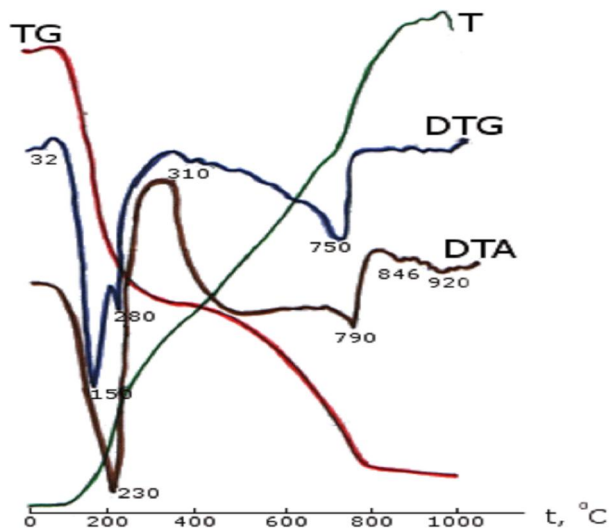


Рисунок 1 – Дериватограмма гальваношлама ООО “Сигнал-Недвижимость”:

TG – термогравиметрическая кривая; *T* – кривая температуры; *DTG* – дифференциальная термогравиметрическая скорость изменения массы; *DTA* – кривая, позволяющая определить изменение энтальпии

На рисунке 1 характеристические точки в соединениях в составе гальваношлама отвечают превращениям: 1) 32 °С – удаление одной молекулы воды из соединения $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (-1 H_2O); 2) 150 °С – потеря кристаллизационной воды сульфитом хрома $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (-12 H_2O ~ $t > 100$ °С); 3) 197 °С – разложение CrO_3 до Cr_2O_3 ; 4) 230 °С – обезвоживание $\text{Ni}(\text{OH})_2$; 5) 280 °С – ступенчатая дегидратация семиводного сульфата цинка $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 6) 310 °С – перестройка кристаллической решетки CaSO_4 с превращением нерастворимого CaSO_4 в растворимый; 7) 790 °С – последующее обезвоживание ZnSO_4 при $t > 600$ °С; 8) 846 °С – разложение безводного NiSO_4 ; 9) 920 °С – разложение CaCO_3 .

Рентгенофазовый анализ исходных компонентов и полученных образцов (рисунок 2) осуществляли с помощью рентгеновского дифрактометра “Дрон-3” с $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -излучением и никелевым фильтром.

площадью 1 см², покрытый слоем никеля ~ 3 мкм. Вспомогательными электродами служили стержни из спектрального графита диаметром 6 мм, площадью ~ 20 см². Потенциал рабочего электрода измеряли относительно нормального хлорсеребряного электрода сравнения марки ЭВЛ-1М в растворе 1М КСl.

Приведены методики проведения ситового, рентгенофазового, дериватографического, фотометрического, потенциостатического, потенциодинамического и др. методов исследования. Приведены основные уравнения и методики для расчета содержания металлов в гальваношламах, количества электричества, затраченного на извлечение металлов и др. В работе использовались роботизированный комплекс “Экспертиза ВА-2D” с электродом “3 в 1”, спектрофотометр ПЭ 5300 В, потенциостат Р-30, атомно-абсорбционный спектрофотометр ААС-3 и др. Обработка результатов эксперимента производилась методом наименьших квадратов.

Глава 3. Технологии извлечения соединений цинка, железа и никеля из гальваношламов

3.1. Технология извлечения оксидов цинка и железа

Исследовались процессы извлечения оксидов цинка и железа из гальванических шламов составов № 1 и № 3 для использования их в качестве пигментов-наполнителей (см. таблицу 1). Методом последовательной кислотно-щелочной обработки из водных суспензий гальваношламов № 1 и № 2 при определенных для каждого металла значениях рН, согласно последовательному ряду осаждения гидроксидов металлов, были извлечены гидроксиды железа (рН=1,6...3,8) и цинка (рН=6,2...7,6).

После дегидратации при температуре обжига $600 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 5..6 часов были получены оксиды цинка и железа. Порошок оксида железа (III) имел желто-коричневый окрас, а оксида цинка – белый с оттенком бежевого цвет. 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 рН водных вытяжек (таблица 2) и использованы в качестве пигментов-наполнителей в производстве масляных красок.

Таблица 2 – Свойства пигментов-наполнителей

Наполнитель	Кажущаяся плотность, г/см ³	Маслосемкость, см ³ /100 г	рН вытяжки
Каолин	2,54 ÷ 2,60	13 ÷ 20	5 ÷ 8
Мел	2,71 ÷ 2,72	10 ÷ 14	9 ÷ 10
ZnO (ГШ 1)	5,38 ÷ 5,44	24 ÷ 26	8 ÷ 10
Fe ₂ O ₃ (ГШ 2)	4,79 ÷ 4,89	23 ÷ 26	8 ÷ 9
Fe ₂ O ₃ (ГШ 3)	4,83 ÷ 4,91	23 ÷ 25	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. (таблица 3).

Таблица 3 – Характеристики красок на основе пигментов-наполнителей

Характеристики	Содержание веществ, %		Условная вязкость, с	Степень перетира, мкм	Укрывистость, г/м ²	Время высыхания, ч	Относит. твердость
	летучих	нелетучих					
ZnO (1)	4,9	95,1	61,3	32	59,3	22,8	0,063
Fe ₂ O ₃ (2)	11,4	88,6	69,6	38	109,7	23,3	0,074
Fe ₂ O ₃ (3)	2,2	97,8	60,7	28	85,2	21,6	0,083
ГОСТ	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”.

3.2. Технология извлечения никеля из гальваношлама

Для определения потенциала выделения металлического никеля проводили потенциодинамическую поляризацию рабочего электрода в 40 % растворе NiSO₄, при температуре 20 ± 2 °С, в диапазоне потенциалов от 0 мВ до –900 мВ со скоростью развертки потенциала $V_p=20$ мВ/с, при которой достигается стационарное состояние электрода (рисунок 3). На потенциодинамической кривой обнаружено несколько участков изменения катодного тока. Пик тока в области потенциалов –450...–520 мВ указывает на присутствие катионов Ni²⁺ в растворе электролита. Если учесть, что равновесный потенциал, характеризующий процесс выделения Ni в соответствии с реакцией:



равен –250 мВ (относительно нормального водородного электрода сравнения), то относительно хлорсеребряного электрода эта величина составит –473 мВ. То есть пик, обнаруженный нами в области потенциалов –450.. –520 мВ, свидетельствует о наличии катионов Ni²⁺ в объеме раствора. Последующее снижение скорости процесса, характеризующееся уменьшением величины катодного тока, указывает на обеднение раствора в катодном пространстве ионами Ni²⁺, вследствие происходящего осаждения металла и за счет пассивации поверхности. В области потенциалов ниже –800 мВ процесс сопровождался выделением на катоде водорода в результате разряда ионов H⁺ из кислого раствора (выделение пузырьков газа наблюдали визуально). На основе анализа потенциодинамической кривой нами выбрана область потенциалов выделения никеля от –400 до –500 мВ.

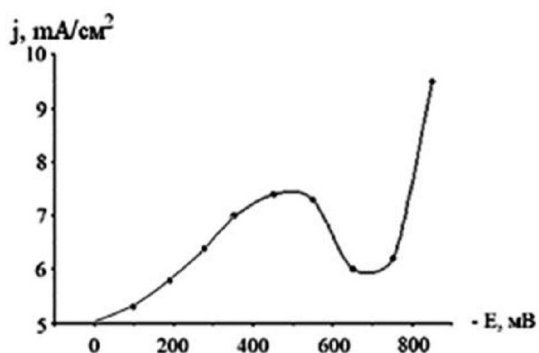


Рисунок 3 – Потенциодинамическая j, E -кривая ($V_p=20$ мВ/с), полученная на никелированном стеклографитовом электроде в 40 % растворе NiSO_4

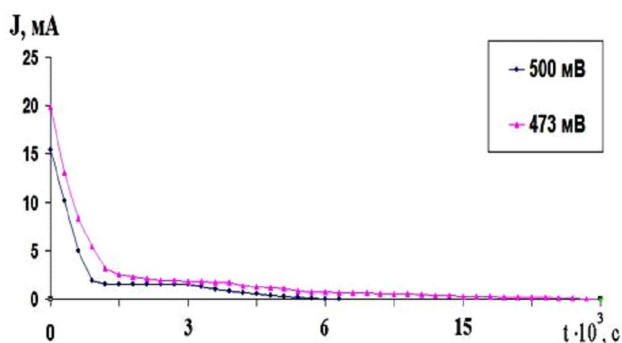


Рисунок 4 – Потенциостатические J, t -кривые, полученные при $E_{\text{кп}}=-473$ мВ и -500 мВ на никелированном стеклографитовом электроде в 40 % растворе NiSO_4

Проведена серия экспериментов по выделению никеля на никелированном стеклографитовом электроде (рисунок 4) в потенциостатическом режиме при потенциалах катодной поляризации от -400 до -500 мВ (шаг 25 мВ). Путем интегрирования площади под кривыми определяли суммарное количество электричества (Q , мА·ч), затраченное в основном на выделение никеля (доля выделяющегося в этих условиях водорода невелика и не приводит к разогреву раствора и изменению хода реакции):

$$Q = \sum(\Delta j \cdot \Delta t), \quad (2)$$

где j – плотность тока, мА/см²; t – время, затраченное на выделение никеля, ч.

Массу m выделившегося на катоде вещества при различных $-E_{\text{кп}}$ определяли по закону М. Фарадея:

$$m = q \cdot Q = q \cdot J \cdot t \text{ [г]} \quad (3)$$

где $q=1,095$ г/А·ч – электрохимический эквивалент Ni^{2+} .

Полученные данные позволили установить, что наибольшее количество никеля извлекалось при потенциале $E_{\text{кп}} = -473 \pm 2$ мВ, близкие результаты получены и весовым методом (таблица 4).

Таблица 4 – Сравнительные данные по извлечению никеля из одной тонны ГШ 2 ОАО “Роберт-Бох-Саратов” при различных потенциалах катодной поляризации (расчетный и весовой методы)

$-E_{\text{кп}}$, мВ	400	425	450	473	500
m_{Ni} , кг, расчетный	1,50	2,10	3,70	9,20	2,50
m_{Ni} , кг, весовой	1,42	2,04	3,63	9,17	2,51

На полученной зависимости можно выделить три интервала потенциалов для выделения никеля: на первом – от -400 до -450 мВ наблюдается постепенное увеличение количества выделившегося на катоде никеля; на втором – от -450 до -473 мВ происходит образование наибольшей массы выделившегося металла; на третьем – от -473 до -500 мВ наблюдается резкое уменьшение массы выделяющегося на катоде металла.

Для этих интервалов были определены коэффициенты уравнений регрессии. За аппроксимирующую функцию взят многочлен второй степени:

$$y = ax^2 + bx + c.$$

Для первого участка: $m_{\text{Ni}(1)} = 6 \cdot 10^{-4} E_{\text{кп}}^2 - 0,49 E_{\text{кп}} + 96,75$;
 для второго участка: $m_{\text{Ni}(2)} = -2 \cdot 10^{-2} E_{\text{кп}}^2 + 20,99 E_{\text{кп}} - 4958,1$;
 для третьего участка: $m_{\text{Ni}(3)} = 1,4 \cdot 10^{-2} E_{\text{кп}}^2 - 13,61 E_{\text{кп}} + 3409,4$.

Каждый участок аппроксимируется квадратичной зависимостью с величиной достоверности (коэффициент детерминации) $R^2 \sim 0,95$. Результаты представлены на рисунке 5.

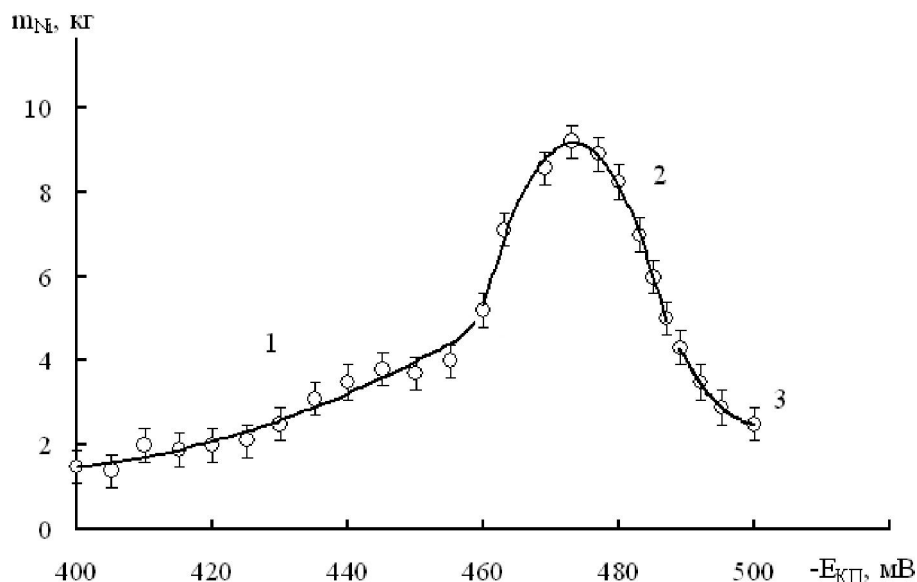


Рисунок 5 – Влияние величины катодного потенциала на извлечение никеля из водной 40 % вытяжки NiSO_4 из гальваношлама № 2

3.3. Технология извлечения гидроксида никеля для изготовления катода никель-кадмиевого аккумулятора

На следующем этапе исследовалась возможность получения гидроксида никеля методом кислотно-щелочного растворения-осаждения из гальваношлама № 2 ОАО “Роберт-Бош-Саратов” и использования его в качестве активной массы положительного электрода (катода) никель-кадмиевого аккумулятора. В составе гальваношлама содержались компоненты, определенные в аккредитованной лаборатории предприятия ОАО “Завод автономных источников тока” (таблица 5).

Таблица 5 – Состав шламового осадка после ванны никелирования

Определяемый показатель	Влажность	Ионы цинка	Ионы меди	Ионы никеля	Ионы железа	Ионы хлора
Содержание, %	54,74	0,58	0,003	44,0	0,67	Ниже предела обнаружения

На начальной стадии проводилось предварительное растворение исходного гальваношлама № 2 в концентрированной серной кислоте (до pH=2). После отделе-

ния растворимых в кислоте сульфатов металлов от нерастворимых веществ (глинистые минералы, песок и др.), полученный маточный раствор обрабатывался 40 % раствором щелочи NaOH для выделения Ni(OH)₂. При добавлении щелочи при pH ≈ 2,4..7,0 образовывалось незначительное количество осадка (гидроксиды железа, цинка и меди), которое отфильтровывалось. При дальнейшем добавлении щелочи в области pH=7,0..9,0 происходило образование светло-зеленых комочков гидроксида никеля, которые отделялись от раствора путем фильтрования.

Для удаления избыточной влаги осадок сушился при 155 °С. Плотность выделенного вещества составила 3,96–4,12 г/см³, что соответствует плотности товарного гидроксида никеля – 4,09–4,10 г/см³. Таким образом, было получено подтверждение состава выделенного вещества. Выделенный Ni(OH)₂ по данным атомно-абсорбционного спектрофотометрии и дериватографического анализа содержал в своем составе остаточные количества исходных компонентов гальваношлама (таблица 6).

Таблица 6 – Данные дериватографического анализа образцов гидроксида никеля (числитель – полученный, знаменатель – ОАО “Завод автономных источников тока”)

Наименование компонента	Количество, масс. %	Количество, масс. % по ГОСТ
Ni	54,8 / 60,9	не <58,5
влага	3,5..3,6 / 0,6..3,5	0,5-5,4
Cu/Ni	0,008 / 0,006	не >0,015
Mg/Ni	0,120 / 0,080..0,118	не >0,15
Fe/Ni	0,108 / 0,02..0,03	не >0,12

Полученный Ni(OH)₂ использовался для изготовления катодов никель-кадмиевых аккумуляторов. Исследование химического состава вещества после предварительной подготовки, изготовление опытных образцов электродов, и макетные испытания проведены в лаборатории ОАО “Завод автономных источников тока” г. Саратова. Ситовой метод анализа позволил установить, что 94,2 % частиц гидроксида имели размер менее 15 мкм, что позволяет рекомендовать его для изготовления электродов без предварительного измельчения.

Выделенный гидроксид никеля имел высокое содержание сульфат-ионов, поэтому его тщательно отмывали дистиллированной водой методом декантации и добавляли в качестве компонента активной массы положительного электрода. Результаты проведенных макетных испытаний при формировке изготовленных электродов показали, что их емкость постепенно увеличивалась с циклированием (рисунок 6, а). Если на первых двух циклах ее величина составляла 0,573–0,821 А·ч и характеризовалась низким коэффициентом использования ($K_{исп}$ = 48,7 и 69,6 %, соответственно), то на последующих циклах (3..100) эффективность циклирования составила 82,6–86,3 % (рисунок 6, б).

Полученные результаты позволяют рекомендовать выделенный гидроксид никеля для изготовления катодов перезаряжаемых источников тока.

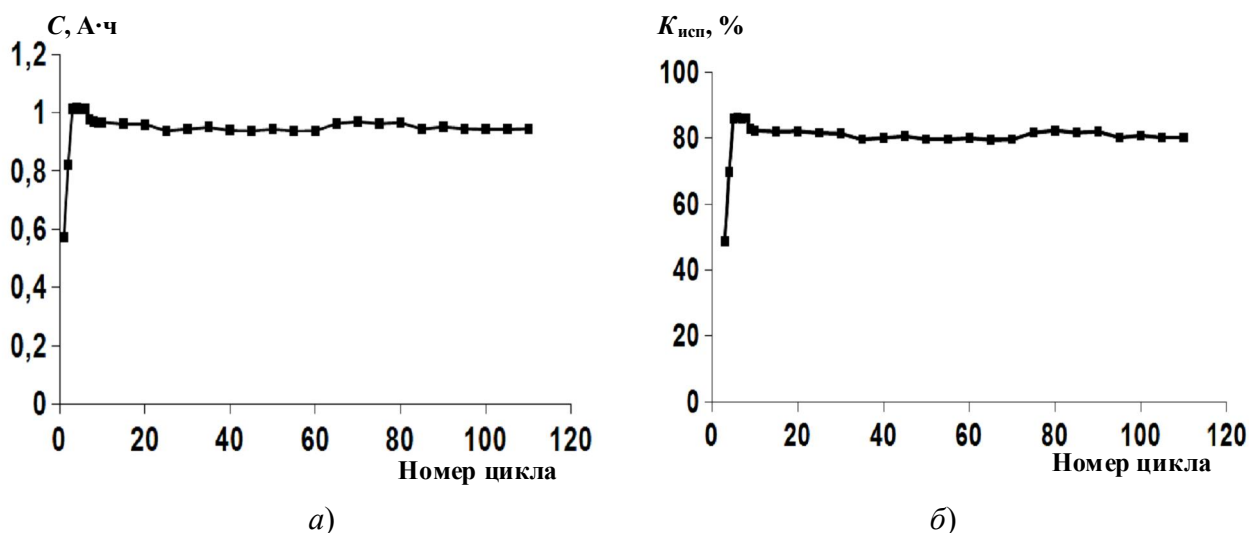


Рисунок 6 – Влияние длительности циклирования аккумуляторов с электродами (КН, КЛ), изготовленных из $Ni(OH)_2$, на электрохимические характеристики:
a – емкость; *б* – коэффициент использования активной массы

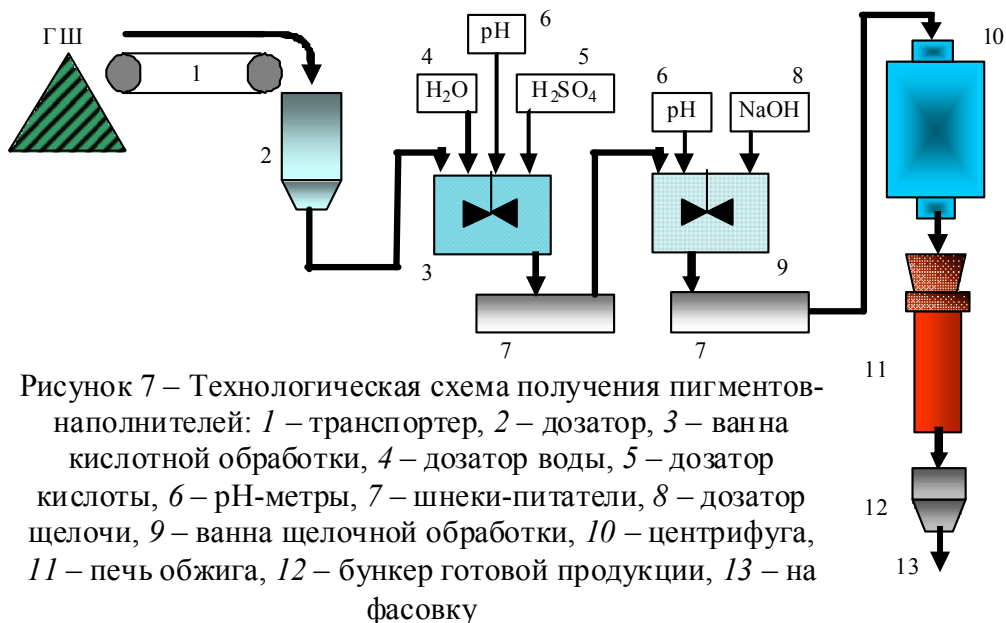
Для полученных экспериментальных данных определялась корреляционная зависимость емкости от числа циклов: 1) от 1 до 7 циклов с объемом выборки $N=21$; от 8 до 110 цикла – с объемом выборки $N=69$. Для каждого участка строились прямые линии регрессии, рассчитывались выборочные коэффициенты корреляции ($r=0,734$ (1) и $r=0,296$ (2)), значения которых использовались для проверки гипотезы о наличии линейной корреляции между емкостью и числом циклов. Проверка проводилась при уровне значимости $\alpha=0,05$. Установлено, что коэффициент регрессии имеет порядок 10^{-4} , что указывает на очень медленное изменение емкости по мере роста числа циклов.

Глава 4. Практические рекомендации по утилизации гальваношламов

4.1. Утилизация соединений цинка и железа

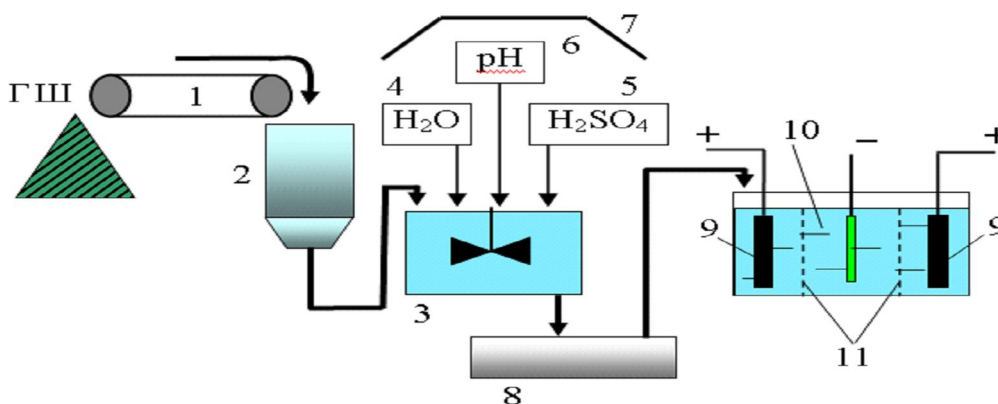
По результатам исследования разработана технологическая схема (рисунок 7) по производству **пигментов-наполнителей из оксидов железа и цинка**, состоящая из: транспортера (1), бункера для дозировки гальваношлама (2), ванн кислотной и щелочной обработок (3, 9), центрифуги (10) для отделения образующихся гидроксидов, обжиговой печи (11), бункера готового пигмента (12), который направляется на фасовку. Эколого-экономическая оценка показала, что при производстве красок 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 гальваношламов на окружающую среду.

Определена эколого-экономическая эффективность изготовления цинковых белил на основе пигмента-наполнителя ZnO , полученного из гальваношлама № 1 ООО «Сигнал-Недвижимость», стоимость которых сопоставима с рыночной стоимостью товарной краски марки «Квил», что позволит предприятию получить годовую прибыль порядка 700 тыс. рублей от ее продажи и сделать вывод об экологической рентабельности данного проекта.



4.2. Технологическая схема извлечения никеля и получение гидроксида никеля из гальваношлама

Технологическая схема извлечения **металлического никеля** (рисунок 8) состоит из следующих стадий: 1) растворение никельсодержащего гальваношлама в воде; 2) отделение нерастворимой минеральной части (песок, глина, карбонаты кальция, магния и др.) отстаиванием или фильтрованием; 3) добавление в водную суспензию гальваношлама серной кислоты (до pH=2) при тщательном перемешивании и охлаждении для получения сульфатов металлов; 4) осаждение металлического никеля в гальванической ванне с нерастворимыми графитовыми анодами на никелированном стеклографитовом (стальном или медном) катоде в потенциостатическом режиме при $E_{\text{кп}} = -473 \pm 2$ мВ; 5) обдир металла для вторичного применения.



Учитывая, что на ОАО “Роберт-Бощ-Саратов” за год образуется в среднем 200 тонн никельсодержащего гальваношлама, можно подсчитать прибыль пред-

приятия при извлечении и продаже металлического никеля. Из одной тонны можно получить 9,2 кг никеля, соответственно, из 200 тонн – 1840 кг. Тогда годовая прибыль при получении и продаже никеля составит более 1 миллиона рублей.

Полученный при $pH=7,0..9,0$ гидроксид $Ni(OH)_2$ использовался для изготовления катодов никель-кадмиевых (железных) аккумуляторов.

Для определения электрохимической активности гидроксида никеля готовилась активная масса согласно “Комплекту документов технологического процесса КН, КЛ, НКНБ 05758523.02200.21003” состав которой приведен в таблице 7.

Таблица 7 – Анализ активной массы катода никель-кадмиевого аккумулятора

Вещество	Ni+Co	Co/Ni+Co	C	Ba/Ni+Co	Fe/Ni+Co	Mg/Ni+Co	Влага и электролит
Кол-во, %	34,4	2,4	18,4	2,6	1,6	0,06	40,54

Электроды на основе $Ni(OH)_2$ изготавливались на ОАО “Завод автономных источников тока” в виде ламели (рисунок 9) с использованием нестандартного оборудования: штампы брикетирования, гофрирования, обжима ребер на ламели и 15-ти тонного гидравлического пресса. Формировка катодов проводилась на “Стенде для испытания производственных масс ЖУКИ 70387-0”.



Рисунок 9 – Ламельный электрод на основе $Ni(OH)_2$, выделенного из гальваношлама № 2

Проведен расчет предотвращенного экологического ущерба земельному фонду Саратовской области, исходя из объемов снижения отрицательного воздействия и величины показателя удельного экологического ущерба, наносимого загрязнениями по конкретному виду природных ресурсов и объектов, величина которого составит ≈ 95 тыс. руб.

Биотестированием (на хлорелле *Chlorella vulgaris Beijer*) и расчетным методом показано, что извлечение тяжелых металлов позволяет снизить класс опасности гальваношламов со 2-го, при котором степень вредного воздействия высокая, до 4-го класса, при котором степень вредного воздействия низкая.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Показано, что из цинк- и железосодержащих гальваношламов можно получать качественные пигменты-наполнители. Установлены оптимальные условия процессов извлечения оксидов цинка и железа: pH осаждения гидроксидов железа (III) ($pH=1,6..3,8$) и цинка ($pH=6,2..7,6$), температура их дегидратации ($600 \pm 2^\circ C$).

2. Определены основные параметры полученных пигментов-наполнителей: дисперсность частиц 10–20 мкм; маслосъемность 23–26 г/100 г; кажущаяся плотность 4,79–5,44 г/см³ и красок (цинковые белила и железный сурик) на их осно-

ве: относительная твердость покрытий 0,063–0,082; укрывистость 59–110 г/м²; время высыхания краски 21–23 ч; содержание летучих веществ 2,2–11,4; условная вязкость 60,7–69,6 с; степень перетира 29–38 мкм. Установлено их соответствие требованиям ГОСТ на получение лакокрасочных покрытий.

3. Выбраны оптимальные потенциостатические условия для эффективного извлечения металлического никеля из сульфатного раствора на основе никельсодержащего гальваношлама. При потенциале катодной поляризации $E_{\text{кп}} = -473 \pm 2$ мВ (относительно хлорсеребряного электрода сравнения) можно извлечь более 9 кг чистого никеля из 1 т гальваношлама ОАО “Роберт-Бош-Саратов”. Получены регрессионные уравнения, описывающие процесс извлечения металлического никеля в потенциостатическом режиме.

4. Установлено, что катод на основе гидроксида Ni(OH)₂, выделенного из гальваношлама (рН=7,0..9,0), при работе в условиях производственного режима отличается высокой стабильностью и длительностью разряда, имеет удовлетворительные параметры по емкости 0,93–1,0 А·ч и коэффициенту использования 83–86 % в течение 110 зарядно-разрядных циклов.

5. Разработаны технологии и предложены схемы, обеспечивающие при выбранных условиях эффективное извлечение оксидов цинка и железа, гидроксида никеля, металлического никеля из отходов гальванических производств.

6. Дано эколого-экономическое обоснование процессов извлечения металлов и их гидроксидов из гальваношлама, установлено, что извлечение металлического никеля позволит получить ежегодную прибыль в сумме более 1 млн. рублей в год; при получении цинковых белил (ООО “Сигнал-Недвижимость”) – порядка 700 тыс. рублей. Рассчитан предотвращенный экологический ущерб земельным ресурсам Саратовской области, величина которого составила ≈95 тыс. руб.

7. 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.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Егоров, В.В. Электроды для никель-кадмиевых и никель-железных аккумуляторов на основе гальваношламов [Текст] / В.В. Егоров, Е.Н. Лазарева, Л.Н. Ольшанская // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2012. – Т. 55. – № 12. – С. 70–73.

2. Егоров, В.В. Утилизация гальванических шламов предприятий Саратовского региона в товары народного потребления [Текст] / Л.Н. Ольшанская, Е.Н. Лазарева, В.В. Егоров // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – № 3. – С. 41–47.

3. Егоров, В.В. Использование шламов гальванических производств при изготовлении товаров народного потребления [Текст] / Л.Н. Ольшанская, Е.Н. Лазарева, В.В. Егоров, А.А. Сорокин // Ползуновский вестник. – 2011. – № 4-2. – С. 203–206.

В зарубежных изданиях:

4. Егоров, В.В. Применение гальваношламов при изготовлении красок [Текст] / Е.Н. Лазарева, Л.Н. Ольшанская, В.В. Егоров, А.С. Стриженко // Вестник Харьковского

национального автомобильно-дорожного университета: Сборник научных трудов. – Харьков: ХНАДУ, 2011. – Вып. 52. – С. 83–87.

5. Егоров, В.В. Переработка металлосодержащих гальваношламов в реагенты многофункционального назначения [Текст] / Е.Н. Лазарева, В.В. Егоров, Л.Н. Ольшанская, П.Н. Никифоров // Эколого-правовые и экономические аспекты техногенной безопасности регионов: Материалы VI Международной научно-практической конференции (г. Харьков, 19–21 октября 2011 г.). – Харьков: ХНАДУ, 2011. – С. 324–327.

6. Егоров, В.В. Применение шламов гальванических производств при изготовлении катализаторов процессов [Текст] / Е.Н. Лазарева, Л.Н. Ольшанская, В.В. Егоров, В.В. Лазарев // Эколого-правовые и экономические аспекты техногенной безопасности регионов: Материалы V Международной научно-практической конференции (г. Харьков, 20–22 октября 2010 г.). – Харьков: ХНАДУ, 2010. – С. 379–380.

В других изданиях:

7. Егоров, В.В. Технологические и экономические аспекты утилизации гальваношламов [Текст] / Л.Н. Ольшанская, Е.Н. Лазарева, В.В. Егоров // Экологические проблемы промышленных городов: Материалы VI Всероссийской конференции (г. Саратов, 10–12 апреля 2013 г.). – Саратов: СГТУ, 2013. – Ч. 2. – С. 147–149.

8. Егоров, В.В. Влияние добавок пирокатехина на выделение ионов никеля из шламов гальванических производств [Текст] / Е.Н. Лазарева, Л.Н. Ольшанская, В.В. Егоров, Н.А. Соболевская // Экологические проблемы горнопромышленных регионов: Материалы докладов и выступлений участников Международной конференции (г. Казань 11–12 сентября 2012 г.). – Казань: КГХТУ, 2012. – С. 80–82.

9. Егоров, В.В. Новый способ переработки металлосодержащих твердых отходов в реагенты многофункционального назначения [Текст] / Л.Н. Ольшанская, Е.Н. Лазарева, В.В. Егоров // Шестой Саратовский Салон изобретений, инноваций и инвестиций: Сборник в 2 ч. – Саратов: СГАУ, 2011. – Ч. 1. – С. 25–27.

10. Егоров, В.В. Переработка шламов гальванического производства в реагенты [Текст] / В.В. Егоров, Е.Н. Лазарева, Л.Н. Ольшанская // Экология: образование, наука, промышленность и здоровье: Сборник докладов IV Международной научно-практической конференции (г. Белгород 15–18 ноября 2011 г.). – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2011. – Ч. 1. – С. 51–54.

11. Егоров, В.В. Исследование составов растворов, выделенных из гальванических шламов при различных условиях [Текст] / Л.Н. Ольшанская, Е.Н. Лазарева, В.В. Егоров, Н.А. Соболевская // Экология: образование, наука, промышленность и здоровье: Сборник докладов IV Международной научно-практической конференции (г. Белгород, 15–18 ноября 2011 г.). – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2011. – Ч. 1. – С. 90–95.

12. Егоров, В.В. Экологически безопасные технологии переработки шламов гальванических производств [Текст] / В.В. Егоров, Е.Н. Лазарева, Л.Н. Ольшанская // Актуальные проблемы электрохимической технологии: Материалы Международной конференции (г. Энгельс, 25–28 апреля 2011 г.). – Саратов: СГТУ, 2011. – Т. 2. – С. 245–248.

13. Егоров, В.В. Применение выделенных из гальваношламов оксидов металлов при производстве лакокрасочных материалов и Ni-Cd аккумуляторов [Текст] / Л.Н. Ольшанская, Е.Н. Лазарева, В.В. Егоров // Татищевские чтения: Актуальные проблемы науки и практики: Материалы VII Международной научно-практической конференции (г. Тольятти, 15–18 апреля 2010 г.). – Тольятти: Волжский ун-т им. В.Н. Татищева (ВУиТ), 2010. – С. 372–376.

14. Егоров, В.В. Переработка шламов гальванических производств в пигменты-наполнители, краски и активную массу аккумуляторов [Текст] / Е.Н. Лазарева, Л.Н. Ольшанская, В.В. Егоров, А.С. Стриженко // Экология: синтез естественнонаучного технического и гуманитарного знания: Материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием (г. Саратов, 19–22 октября 2010 г.). – Саратов: СГТУ, 2010. – С. 216–218.

15. Егоров, В.В. Электроды для никель-кадмиевых, никель-железных аккумуляторов и пигменты-наполнители для красок на основе гальваношламов [Текст] / Е.Н. Лазарева, Л.Н. Ольшанская, В.В. Егоров, А.С. Стриженко // Пятый Саратовский салон изобретений, инноваций и инвестиций: Сборник в 2 ч. – Саратов: СГТУ, 2010. – Ч. 1. – С. 32–33.

16. Егоров, В.В. Пигменты-наполнители и краски на основе цинк- и железосодержащих гальваношламов [Текст] / Л.Н. Ольшанская, Е.Н. Лазарева, В.В. Егоров, Е.И. Курапова // Теоретические и прикладные аспекты современной технологии гальванических покрытий и химических источников тока: Материалы научно-практической конференции (20–22 октября 2009 г.). Межвузовский сборник научных трудов. – СПб: СПбГТИ, 2009. – С. 42–44.

17. Егоров, В.В. Катоды для Ni-Cd аккумуляторов на основе никельсодержащего гальванического шлама [Текст] / Е.Н. Лазарева, Л.Н. Ольшанская, В.В. Егоров, Т.М. Цечоев // Теоретические и прикладные аспекты современной технологии гальванических покрытий и химических источников тока: Материалы научно-практической конференции (20–22 октября 2009 г.). Межвузовский сборник научных трудов. – СПб: СПбГТИ, 2009. – С. 63–65.

18. Егоров, В.В. Технологические рекомендации и схемы по утилизации гальванических шламов в товары народного потребления [Текст] / Л.Н. Ольшанская, Е.Н. Лазарева, В.В. Егоров, Т.М. Цечоев // Инновации в теории и практике обращения с отходами: Материалы Международной научно-практической конференции (г. Пермь, 5–6 ноября 2009 г.). – Пермь: ПермГТУ, 2009. – С. 201–206.

19. Егоров, В.В. Извлечение металлического никеля из никельсодержащего гальваношлама ОАО “Роберт-Бош-Саратов” [Текст] / Л.Н. Ольшанская, Е.Н. Лазарева, В.В. Егоров, Т.М. Цечоев // Экологические проблемы промышленных городов: Материалы Всероссийской конференции (г. Саратов, 4–6 апреля 2009 г.). – Саратов: СГТУ, 2009. – Ч. 1. – С. 298–302.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю признательность и благодарность своему научному руководителю д.х.н., профессору Л.Н. Ольшанской за участие в обсуждении полученных результатов; к.х.н., доценту кафедры “Экология и охрана окружающей среды” Е.Н. Лазаревой за техническую помощь в организации эксперимента и обсуждении полученных результатов и инженеру кафедры Р.Ш. Валиеву за постоянное внимание и полезные советы при оформлении работы.

ЕГОРОВ Виталий Викторович

**ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ ЖЕЛЕЗО-, ЦИНК- И НИКЕЛЬ-
СОДЕРЖАЩИХ ГАЛЬВАНОШЛАМОВ ДЛЯ ВТОРИЧНОГО
ПРИМЕНЕНИЯ**

Специальность 03.02.08 – экология (в химии и нефтехимии)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Компьютерная верстка Д.Б. Фатеева, Н.Н. Зосимовой

Сдано в производство 21.05.13. Формат 60x84 $\frac{1}{16}$
Бумага типогр. №1. Печать трафаретная. Шрифт Times New Roman Cyr.
Усл. печ. л. 1,16. Уч.-изд. л. 1,18. Заказ № 2302. Тираж 100.

Пензенская государственная технологическая академия.
440605, Россия, г. Пенза, пр. Байдукова/ ул. Гагарина, 1^а/11.