



The aim of the present article is development of the way of atmosphere moisture absorption decrease by prepared to metallurgical processing with copper-containing galvanoslags.

А. С. ПАНАСЮГИН, С. Л. РИМОШЕВСКИЙ,
С. В. ГРИГОРЬЕВ, Д. П. МИХАЛАП, БНТУ

УДК 541.183

РАЗРАБОТКА СПОСОБА УМЕНЬШЕНИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ АТМОСФЕРНОЙ ВЛАГИ ПОЛУПРОДУКТОВ, ПОДГОТОВЛЕННЫХ К МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ

Характерной чертой гальванического производства является вовлечение в технологический процесс значительного количества цветных металлов. Часть используемых материалов частично переходит в готовую продукцию, частично – в отходы, в большинстве случаев имеющих жидкое агрегатное состояние. Жидкие отходы подвергаются очистке, в результате которой образуются относительно чистые сточные воды, сбрасываемые в водоем либо вовлекаемые в производство повторно.

В настоящее время в Беларуси значительная часть предприятий с гальваническим производством имеет малоэффективные очистные сооружения и промышленные стоки утилизируются с ненадлежащими экологическими требованиями или хранятся на территориях предприятий в накопителях. Хранящиеся гальваношламы являются потенциальными источниками экологических катастроф для тех территориальных комплексов, где они расположены. Это обусловлено тем, что шламы гальванических производств представляют собой лабильные системы, где тяжелые металлы в идеальном случае находятся в виде оводненных аммиаков или полигидроксикомплексов.

Состав шламов зависит от многих условий. На форму соединений значительное влияние оказывают используемые реагенты и кислотность среды, в которой проходила реакция осаждения, в меньшей степени – температура и концентрации веществ. Химический состав веществ, получаемых в результате осаждения, оказывает влияние на дальнейший способ утилизации гальваношламов. К примеру, для алюминия количество упоминающихся в литературе гидроксокомплексов достигает 29 [1], для железа – 12 [2] и т. д. В реальных объектах, содержащих одновременно несколько

металлов-комплексообразователей, количество соединений данного типа более многообразно. Данные системы с точки зрения экологии опасны тем, что при любом даже незначительном смещении рН в более кислую область конденсированные формы легко переходят в растворимые. В результате этого возрастают их подвижность и вероятность потери огромного количества цветных металлов, необходимых промышленности, а окружающая природная среда загрязняется высокотоксичными металлами, такими, как хром, медь, железо, кобальт, никель, свинец, кадмий, цинк, олово.

Перспективным методом является использование медьсодержащих гальваношламов для нужд литейного производства, например, для легирования чугуна через шлаковую фазу [3,4].

В частности, легирование тяжелонагруженных машиностроительных деталей из чугуна повышает их эксплуатационную надежность. Легирование способствует образованию перлита, повышает прочность, коррозионную и кавитационную стойкость, износостойкость. Наличие меди тормозит процесс сфероидизации графита, повышает прочность и износостойкость. В целом легирование медью способствует повышению прочности и твердости отливки [5]. В связи с этим в качестве объекта исследований был выбран материал, образовавшийся после солянокислого травления печатных плат на основе фольгированного медью стеклотекстолита с последующим осаждением травильных растворов известковым молоком.

Химический состав может оказывать сильное влияние на способы переработки гальванических шламов с целью последующего применения для нужд литейного производства. В ходе проведения исследований было установлено, что ряд материа-

Таблица 1. Результаты анализа химического состава медьсодержащего гальванического шлама

Номер образца	Температура прокаливания, °С	Элемент, %						
		C	O	Al	Cl	Ca	Fe	Cu
Исходный	20,0	4,84	13,7	0,25	46,65	20,8	0,15	13,61
Отмытый (№ 2)	120	5,23	19,27	0,09	26,3	0,09	0,17	23,78
Отмытый (№ 3)	300	3,81	22,63	0,09	17,4	0,21	0,11	22,49
Отмытый (№ 4)	500	4,69	17,27	0,09	17,12	0,2	0,25	22,0
Отмытый (№ 5)	700	5,71	18,84	0,17	14,19	0,36	0,35	21,79

лов после стадии сушки активно сорбировали атмосферную влагу, увеличивая массу до 15%, что приводило к образованию конденсированной влаги на поверхности образцов. Данный эффект сохранялся для образцов, прокаленных при всех технически возможных температурах (300, 500, 700, 900 °С) и не зависел от времени прокаливания. Поскольку ввод в высокотемпературную зону плавильной печи такого обводненного продукта чреват значительным парообразованием и взрывом, необходимо предпринимать шаги к устранению этого негативного явления.

Целью настоящей работы являлась разработка способа уменьшения поглощения атмосферной влаги подготовленными к металлургической переработке медьсодержащими гальваношламами.

В ходе предварительных исследований было установлено, что указанными выше негативными свойствами обладают в первую очередь шламы, образующиеся при осаждении травильных растворов известковым молоком сточных вод производства печатных плат с использованием соляной кислоты в качестве реакционной среды.

Для выяснения причин такого быстрого влагопоглощения были выполнены работы по определению удельной поверхности, химического и фазового состава осадков травильных растворов.

Удельную поверхность $S_{уд}$ определяли по низкотемпературной сорбции азота на экспресс-анализаторе «Micromeritics-2200», расчеты значений проводили по методу БЭТ (Брунауэра–Эмметта–Теллора) [6].

Фазовый состав определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре «Simens-5000» с использованием медного излучения (CuK_{α}) при скорости сканирования 0,5 °С/мин.

Для установления химического состава гальваношлама был использован микроанализатор Inca Energy-350 (Oxford Instruments, Англия) сканирующего электронного микроскопа Vega LMV (Tescan, Чехия). Химический состав определяли по стандартной программе «Point and ID». Образец для исследования предварительно прессовали в таб-

летку 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 мм². Средние результаты вычисляли по данным измерений трех различных участков.

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

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

В процессе рентгенофазового анализа было выявлено наличие соединений $CaCl_2$, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $Ca(OH)_2$ и $CaCl_2 \cdot Ca(OH)_2 \cdot H_2O$.

На рис. 1 показана кривая ДТА для исходного шлама. Эндозффект, относящийся к удалению адсорбированной воды, находится в интервале температур 100–115 °С. Второй эндозффект смещен в более высокотемпературную область (290–320 °С). Судя по кривой ДТГ, максимальное удаление воды происходит в интервале 290–320 °С (рис. 2). Вероятно, причиной этого является дегидратация $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, образующегося при осаждении в результате реакции нейтрализации соляной кислоты гидроксидом кальция ($2HCl + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl_2 + 2H_2O$). Хлорид кальция является одним из известных осу-

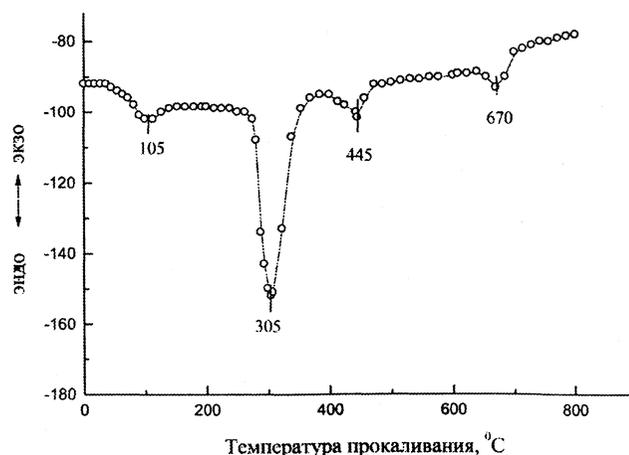


Рис. 1. Дифференциальная зависимость фазовых переходов образца от температуры прокаливания (кривая ДТА)

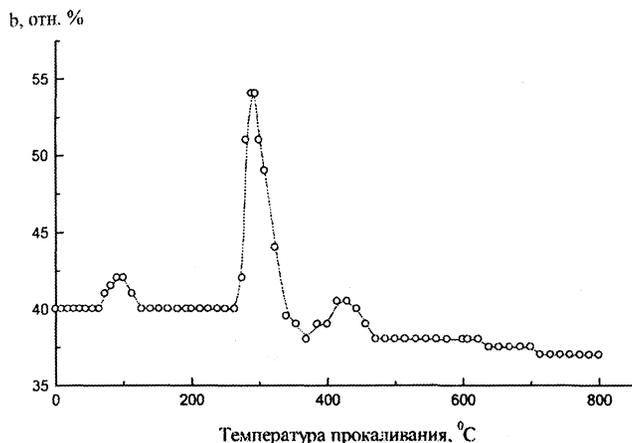
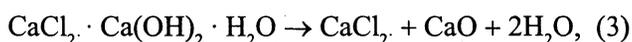
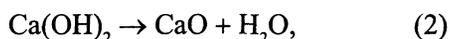


Рис. 2. Дифференциальная зависимость потери массы образца от температуры прокаливания (кривая ДТГ)

шителей, эффект сушки которого обусловлен химическим связыванием воды. Согласно данным, приведенным в работе [7], при 290–320 °С происходит полное удаление кристаллогидратной воды. Два других эндозффекта, находящихся в более высокотемпературной области при 445 и 670 °С, соответствуют разложению $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с выделением воды (см. рис. 1) [8].

Взяв за основу реакции термического разложения выявленных веществ



анализ кривых ТГ (рис. 3) позволил определить примерное содержание соединений кальция, а также входящих в их состав элементов (табл. 2).

Сопоставив приведенные выше данные с данными для исходного образца шлама (см. табл. 1), можно предположить, что соединения меди, железа и алюминия представлены соответствующими гидроксидами, карбонатами, хлоридами и смешанными солями.

Вместе с тем, анализ литературы показал, что CaCl_2 как соединение может существовать в достаточно большом температурном интервале. Этот факт вызывает дополнительные расходы, что дела-

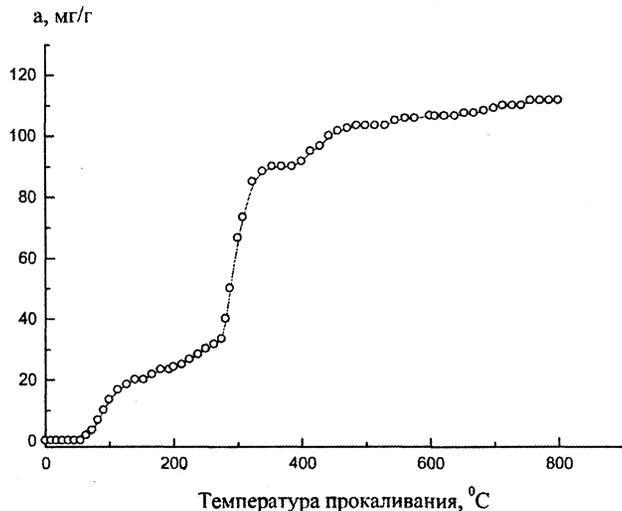


Рис. 3. Зависимость потери массы образца (a) от температуры прокаливания (кривая ТГ)

ет процесс переработки экономически нецелесообразным.

С учетом приведенных ранее данных был предложен ряд изменений, касающихся технологии нейтрализации отработанных травильных растворов, содержащих соляную кислоту. На первом этапе осаждение проводится при рН раствора 8,5–9,0, после этого полученный осадок подвергается промывке водой, на втором этапе рН доводится до 10–11, что приводит к удалению значительного количества хлора и большей части кальция. Следовательно, в результате предложенных операций происходит устранение причины оводнения материалов, подготовленных к переработке. Подтверждением этому могут служить данные рентгенофазового и химического анализов образцов 2–4 (см. табл. 1).

Далее были проведены эксперименты по определению влагопоглощения. При нахождении на открытом воздухе в течение 3 сут масса образцов увеличилась не более чем на 1,2%. Также были проведены сорбционные измерения образцов, обработанных по предложенному методу. Установлено, что удельная поверхность прокаленных образцов при температуре 120–800 °С проходит через максимум после прокаливании при 300 °С, затем до 1,5 м²/г (рис. 4).

Т а б л и ц а 2. Содержание в исходном образце соединений кальция

Вещество	Молекулярная масса	Потеря воды, мг/г	Содержание, мг/г			
			вещество	Ca ²⁺	Cl ⁻	O ²⁻
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	219	70	142,0	25,9	46,0	66,1
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	74	17	70,0	37,8	—	30,3
$\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	203	13	73,3	28,8	25,63	17,3
Сумма		100	285,3	92,5	71,63	113,7

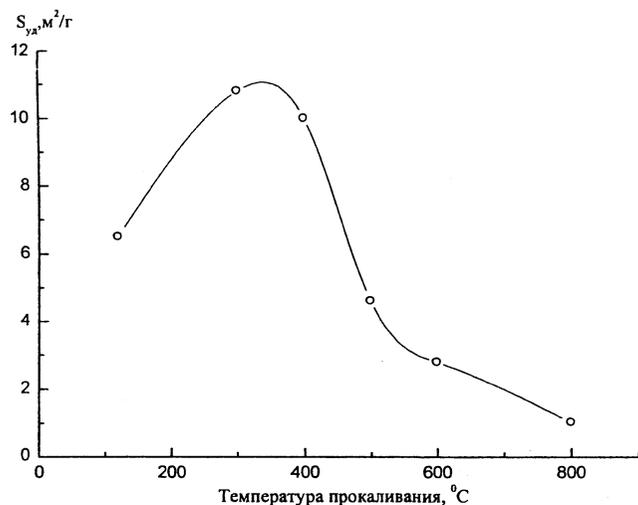


Рис. 4. Зависимость удельной поверхности образца от температуры прокаливания

Следовательно, влагопоглощение исследованных образцов 2–5 обусловлено особенностью пористой структуры, имеет физическую природу, т. е. не обусловлено химическим связыванием воды.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить причину повышенного влагопоглощения, которая проявлялась в наличии следующих соединений: CaCl_2 , $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, определить их примерное количество, а также предложить способ проведения процесса нейтрализации отработанных травильных растворов, содержащих соляную кислоту, который позволил удалить соединения, способствующие повышенному влагопоглощению, что дало возможность подготовить материалы к безопасному использованию в металлургическом производстве.

Литература

1. Панасюгин А. С., Михалап 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., Михалап 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. Панасюгин А. С., Римошевский С. Л., Иванов Д. Э., Михалап Д. П. и др. Анализ источников образования гальваношламов в РБ и возможностей эффективной их утилизации с использованием в машиностроительном комплексе РБ // *Литье и металлургия*. 2005. № 1. С. 76–79.
4. Трибушевский В. Л., Римошевский С. Л., Панасюгин А. С., Иванов Д. Э. и др. Перспективные источники ресурсов металлов (Cu, Ni) для легирования чугунов, образующиеся на территории Республики Беларусь // *Литье и металлургия*. 2005. № 1. С. 103–104.
5. Лекаш С. Н., Мартынюк М. Н., Слущкий А. Г. Экономное легирование железоуглеродистых сталей. Мн.: Наука и техника, 1996.
6. Плаченов Т. Г., Колосенцев С. Д. Порометрия. Л.: Химия, 1988.
7. Краткий справочник химика / Под общ. ред. Б. В. Некрасова. М.: ГНТИ, 1955.
8. Romero M., Rawlings R. D., Rincon J. Ma. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2000. Vol. 271. P. 106–118.