



The methods of processing of the electrolysis and etching productions waste are examined and appraisal of possibility of their mastering in the Republic of Belarus is given.

О. С. КОМАРОВ, БНТУ

УДК 621.74; 699.13

ПРОБЛЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ЭЛЕКТРОЛИЗНЫХ И ТРАВИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

В Республике Беларусь порядка 120 предприятий имеют электролизные и травильные участки, в процессе функционирования которых образуются металлосодержащие шламы и растворы. По данным НИЦ «Экология», к концу 2009 г. общий объем этих отходов составил 4999,53 т (см. таблицу). Как видно из таблицы, по всем областям, кроме Могилевской, количество переработанных в течение года отходов существенно возросло, увеличилось и их количество по Республике Беларусь.

НИИЛ «Новые конструкционные материалы» БНТУ планирует проведение работ по изысканию методов переработки металлосодержащих отходов. Для этого предприятия Республики Беларусь должны были подать сведения о наличии отходов, их составе и темпах накопления. По полученным ответам и на основании анализа представленных образцов удалось классифицировать отходы и выявить труднообъяснимую тенденцию. Так, например, предприятие сообщает, что объем накопления отходов 10 т в год, а в наличии имеется 15 т. Возникает вопрос: «Куда исчезли накопления за 30–50 лет работы предприятия?» На ряде предприятий, на которых работают участки электролитических покрытий, вообще нет отходов. Очевидно, что они

смешиваются с другими отходами и вывозятся на полигоны захоронения бытовых отходов. Если учесть, что эти отходы состоят из хлористых или сернокислых солей тяжелых металлов (Zn, Cu, Fe, Ni и т. д.), легкорастворимых в воде, то можно утверждать, что, в конечном итоге, эти соли окажутся в грунтовых водах.

Из сказанного следует, что проблема разработки и освоения технологии переработки металлосодержащих отходов весьма актуальна для Республики Беларусь.

Химический анализ образцов отходов и данные, представленные предприятиями, показали, что в первом приближении отходы можно разделить на три группы. К первой группе относятся глинообразные отходы травильных производств, в которых содержится (после сушки) около 40% Cu, суммарное содержание Sn, Pb, Zn, Fe около 10%, остальное – соли кальция. Ко второй группе относятся травильные растворы, содержащие 80–100 г/л HCl, 400–450 г/л CuCl₂.

Наиболее впечатляющая по массе группа – осадки гальванических производств, в которых в широких пределах варьируется содержание металлов. В качестве примера приведем наиболее ха-

Анализ наличия отходов по областям (2009 г.)

Область	Наличие отходов на начало года, т	Объем образования отходов, т	Использовано, передано, реализовано отходов, т	Объем удаленных отходов, т	Наличие отходов на конец года, т
Брестская	387,54	94,33	38,40	67,73	402,22
Витебская	446,06	39,17	0,00	39,17	485,20
г. Минск	1726,27	1218,56	300,58	927,70	1787,54
Гомельская	818,99	4401,23	3421,13	1116,50	1361,35
Гродненская	273,16	21,84	8,42	13,84	286,58
Минская	558,22	103,76	45,70	59,05	604,43
Могилевская	95,05	45,83	15,80	55,74	72,22
Итого	4305,28	5924,71	3830,04	2279,73	4999,53

рактерный состав шлама: Fe – 8 г/кг; Ni – 0,6; Zn – 2; Cu – 10; Al – 3,5; Ca – 47; сульфат-ионы – 45; хлорид-ионы – 30; вода и балластные не токсичные компоненты – 840 г/кг.

Проблемой переработки металлосодержащих отходов озабочены ученые и инженеры многих стран. Наиболее радикально она решена в США, где за последние 20 лет фирмой «Molten metal» разработано и сдано в эксплуатацию большое количество установок для утилизации любого типа отходов, в том числе и металлосодержащих [1–6]. Общая идея разработок заключается в том, что высушенные и измельченные отходы вдуваются инертным газом в расплав чугуна, в результате чего образуются легированный чугун неопределенного состава, шлак, в котором в связанном состоянии находятся оксиды металлов, и газ с высоким содержанием пыли и токсичных компонентов. Недостатками этой схемы переработки металлосодержащих отходов являются высокая стоимость установки (свыше 50 млн. дол. США), сложная автоматика контроля параметров технологического процесса, сложная система улавливания пыли и нейтрализации газов. Основное преимущество – универсальность процесса, позволяющего перерабатывать отходы различного типа.

Процесс, разработанный В. Д. Хемби и М. Д. Слейдом [7], предназначен для выделения меди из растворов, образующихся при ее травлении. По этому методу сначала проводят селективное удаление хлоридов из раствора, а затем – электровыделение меди. Удаление хлорид-ионов проводят путем жидкостной экстракции, осуществление которой предполагает применение альфа-гидроксида LIX64N [8]. Технологическая схема весьма сложная и требует дорогих реагентов и простого оборудования.

Процесс, разработанный Х. Фукуока [9], предусматривает смешивание шлама, содержащего менее 10% воды, с окалиной, связующим и углеродсодержащим материалом и последующее брикетирование смеси и сушку брикетов. Брикеты добавляются в шихту при выплавке легированного чугуна и стали. Процесс отличается простотой технологической схемы, не требует специального оборудования и реагентов, но его применение оправдано при выплавке низколегированных железоуглеродистых сплавов. Для высоколегированных сплавов потребуется введение большого количества брикетов, что приведет к увеличению количества шлама и времени плавки. Кроме того, этот процесс не приемлем для шламов с высоким содержанием цинка, испарения которого усложнит систему улавливания пыли.

Для шламов с высоким содержанием железа может быть использован процесс, разработанный М. Ватанабе [10], включающий обработку шлама кислотой, продувку раствора кислородом с целью перевода ионов Fe^{2+} в Fe^{3+} , проведение электролиза, в котором полученный раствор является анолитом. Экстракцию ионов Fe^{3+} проводят с помощью органического растворителя, который подлежит регенерации. На заключительной стадии железо осаждается методом диафрагменного электролиза. Технологическая схема отличается сложностью, ее реализация требует специального оборудования и реагентов.

Процесс, разработанный Х. Райнхардтом [11], применим для шламов смешанного состава, в частности, содержащих цинк и железо. Как и в предыдущем случае, предполагается обработка шлама серной кислотой и последующий контакт раствора с органическим раствором реагента, экстрагирующего железо и цинк. Органический раствор промывается серной кислотой, в результате чего цинк и железо переходят в промывочный раствор, из которого они извлекаются известными методами, например электролизом. Недостатки способа аналогичны описанным выше.

Для выделения цинка из шламов процесса нанесения электропокрытия предложен способ, описанный в [12]. Цинк выделяется в виде комплекса при добавлении хлористого натрия к раствору, кислотность которого значительно снижается путем диафрагменного диализа. Аппаратура для реализации процесса отличается сложностью, а сам процесс предполагает использование ионообменных смол.

Проведенный анализ переработки шламов и травильных растворов свидетельствует о том, что применительно к условиям Республики Беларусь наиболее приемлемым является метод, рассмотренный в [9]. Остальные методы отличаются сложностью технологии переработки, необходимостью применения диафрагменного электролиза или диализа, органических растворителей и ионообменных смол.

Следует отметить, что независимо от метода переработки шламов процесс переработки заведомо убыточен, т. е. для его реализации необходима дотация из бюджета и не только на исследование технологических параметров и освоение, но и на переработку. В качестве варианта решения проблемы убыточности можно рассматривать оплату предприятиями переработки шламов на специализированных предприятиях, но для этого необходимо ужесточить ответственность за несанкционированную утилизацию металлосодержащих отходов и определиться с ценами на переработку в за-

висимости от содержания дорогих металлов. Чем проще состав отходов и выше содержание дорогих элементов (Ni, Zn, Cu и др.), тем естественно ниже должна быть оплата.

Работы по организации переработки шламов и травильных растворов в Республике Беларусь, по нашему мнению, должны проводиться в следующей последовательности:

- лабораторная проработка технологического процесса по схеме, описанной в работе [9], заканчивающаяся выпуском опытной партии брикетов;
- оценка на основе промышленной плавки степени усвоения дорогих металлов железоуглероди-

стым расплавом и состава образующихся при плавке газов;

- организация специализированного участка по переработке отходов, на котором будет отработана технология и определены тип и характеристики оборудования;
- создание сети предприятий по переработке шламов и травильных растворов вблизи мест их образования.

Естественно, что для проведения перечисленных работ необходимо включить проект в одну из программ и изыскать финансирование на организацию специализированного участка.

Литература

1. McGeever United States Patent. № 5,866,095.
2. Abramovich. United States Patent. № 5,858,059.
3. Nagel. United States Patent. № 5,776,420.
4. Beel. United States Patent. № 5,745,861.
5. Wilkinson. United States Patent. № 5,744,117.
6. Raenzahn. United States Patent. № 5,679,132.
7. Хемби В. Д., Слейд М. Д. United States Patent. № 4,083,758.
8. Хемби В. Д. United States Patent. № 3,224,873.
9. Фукока Х. United States Patent. № 4,123,257.
10. Ватанабе М. United States Patent. № 4,113,583.
11. Райнхардт Х. United States Patent. № 3,966,569.
12. Берн. United States Patent. № 4,108,744.