

Гальваношламы — как источник вторичных ресурсов для получения промышленных товаров

Л. Н. Ольшанская^{*,1}, Е. Н. Лазарева^{**}, Ю. В. Волошкина^{*}

** Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.,
Саратов, Россия*

*** Энгельсский технологический институт — филиал Саратовского государственного
технического университета имени Гагарина Ю.А., Энгельс, Россия*

Аннотация

Стихийное загрязнение больших территорий разнообразными твёрдыми и жидкими отходами достигло в нашей стране угрожающих масштабов. В связи с этим необходимо в ближайшем будущем создать специальную технологию массовой очистки земельных ресурсов от несанкционированных свалок различного мусора. Образующиеся и накопленные твёрдые промышленные отходы (ТПО) являются источником ценнейших вторичных материальных ресурсов (ВМР: чёрные, цветные, редкие, рассеянные металлы и их соединения). Технологические рекомендации по наиболее рациональному использованию отходов разрабатываются, исходя из их химического состава.

В настоящей работе представлены результаты исследований по извлечению из цинксо-держащих отходов оксида цинка и дальнейшего использования его в качестве вторичного ресурса для получения пигмента-наполнителя при изготовлении масляных красок (цинковые белила). Установлены рациональные условия извлечения ZnO (рН среды для выделения гидроксида Zn(OH)₂, температура и время его обжига); разработана принципиальная схема для изготовления пигмента-наполнителя.

Ключевые слова

Гальваношлам, гидроксид цинка, утилизация, пигменты-наполнители, оксид цинка, лакокрасочные изделия, технологическая схема получения ZnO.

Введение

В России постоянно увеличивается количество твердых отходов производства, которые свозятся на свалки или полигоны. Из них в лучшем случае подлежат переработке и последующей утилизации 3–5 %. Надежная и современная информация о состоянии проблемы твёрдых промышленных

отходов (ТПО) в нашей стране, к сожалению, отсутствует. По мнению аналитиков «Из всех экологических опасностей страны, опасность, связанная с твердыми коммунальными отходами ... наименее документирована». Известно, что в СССР отходы размещались где попало. Благо делать это позволяли огромные территории страны.

¹ Для переписки

Email: ecos123@mail.ru

До последнего времени такая ситуация была и в России. Следует отметить, что в России, по сравнению с Японией и рядом западных стран, большинство (~97 %) ТПО свозилось на свалки и на необустроенные в соответствии с требованиями полигоны, из которых 88 % находились в «неудовлетворительном санитарном состоянии» [1, 2]. ТПО представляют собой нестабильную неконтролируемую смесь строительного мусора, пластмассы, металлов, бумаги, пищевых отходов, резины, стекла и др. Вместе с тем доказано, что это богатый источник вторичных материальных ресурсов (ВМР: в том числе чёрных, цветных, редких и рассеянных металлов), а также, бесплатный энергоноситель.

До сих пор сортировка отходов в России практически не проводится. Это во многом обусловлено следующими факторами [3]: дефицит потребительских услуг и товаров; различия в культуре потребления приводили к меньшим, чем в других странах объемам отходов на одного человека; немаловажное значение имеет слабое экологическое законодательство и существовавшая экономическая система, не обеспечивающая эффективное использование ВМР. В то же время в России производятся, импортируются и потребляются сложные продукты развитого промышленного общества, то есть состав и количество отходов все более приближаются к западным.

Процессы, происходящие в России в настоящее время, приводят к резкому росту количества и разнообразию промышленно-коммунальных отходов, объем и состав которых чрезвычайно разнообразны (рисунок 1) [2].

В России большое количество отходов составляют органические (пищевые); металл, на стекло и пластик приходится по 9–11 %; на дерево, текстиль, резину по 4 % и др.

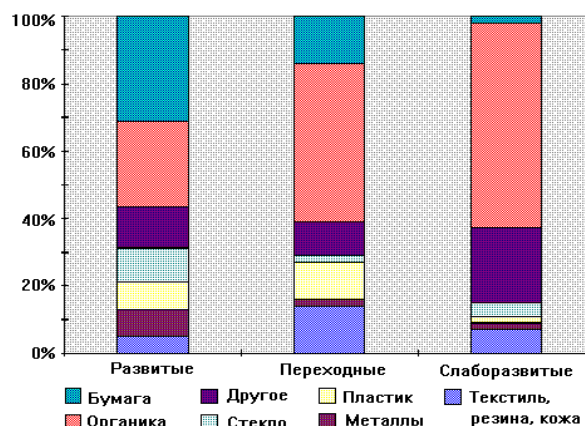


Рисунок 1 — Распределение отходов по категориям в различных странах (в %) [2].

Зарубежный опыт показывает, что рациональная организация переработки отходов даёт возможность использования до 90 % продуктов переработки и утилизации. Технологические рекомендации по наиболее рациональному использованию отходов разрабатываются, исходя из их химического состава. Например, шлаки цветной металлургии содержат до 40 % железа и других ценных металлов; в гальваншлаках (ГШ) находятся соединения никеля, цинка, меди, хрома и др. [4].

В настоящее время для России актуальными являются проблемы экологизации производств, переход к малоотходным, а в перспективе к безотходным технологиям; разрабатывается научно обоснованная концепция комплексного использования различных видов отходов, чтобы уже на стадии проектирования, строительства и реконструкции промышленных предприятий применять технические решения по недопущению образования ТПО и необходимости их утилизации. Для этого необходимо внедрение малоотходных энерго- и ресурсосберегающих технологий, позволяющих экономить материалы на каждом цикле производства, минимизировать экологический ущерб, имеющих низкие капитальные затраты и позволяющих получать прибыль.

Целью настоящей работы является разработка технологии переработки и утилизации цинк содержащих отходов с целью извлечения оксида цинка ZnO и использования его в качестве пигмента – наполнителя при изготовлении масляной краски (цинковые белила).

Экспериментальные данные и их обсуждение

Объектами исследования служили отходы линии цинкования предприятия ООО «Сигнал-Недвижимость». Анализы состава гальваношлама показали наличие в их составе соединений железа, цинка, никеля, хрома, и др. (таблица 1, рисунки 2, 3).

Идентификацию соединений в составе ГШ проводили на дериватографе Q-1500 Д в области температур 20÷1000 °С, скорость нагрева 10 °С/мин. в воздушной атмосфере (рисунок 2).

На рисунке 2 характеристические точки в соединениях в составе ГШ отвечают превращениям:

- 32 °С — удаление одной молекулы воды из соединения $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($-1 \text{H}_2\text{O}$);
- 150 °С — потеря кристаллизационной воды сульфитом хрома $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ($-12\text{H}_2\text{O} \sim t > 100 \text{ °C}$);
- 197 °С — разложение CrO_3 до Cr_2O_3 ;
- 230 °С — обезвоживание $\text{Ni}(\text{OH})_2$;
- 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 $t > 600 \text{ °C}$;

8. 846 °С — разложение безводного NiSO_4 ;

9. 920 °С — разложение CaCO_3 .

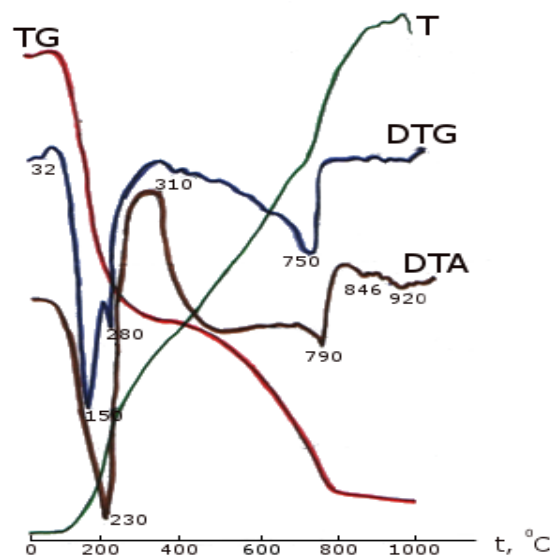


Рисунок 2 — Дериватограмма ГШ ООО «Сигнал-Недвижимость»:

TG — термогравиметрическая кривая;

T — кривая температуры;

DTG — дифференциальная термогравиметрическая скорость изменения массы; DTA — кривая, позволяющая определить изменение энтальпии.

Рентгенофазовый анализ ГШ проводили с помощью рентгеновского дифрактометра «Дрон-3» с $\text{Cu}_{k\alpha}$ — излучением и никелевым фильтром (рисунок 3).

Таблица 1 — Состав ГШ (%) ООО «Сигнал-Недвижимость» (г. Энгельс, Саратовской области)

Состав ГШ	Ni^{2+}	Fe^{3+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	SO_4^{2-}	Cr^{6+}	Cr^{+3}	Na^+	Ca^{2+}
Состав, %	0.01	8.98	21.86	0.21	10.2	3.21	8.63	8.3	3.4

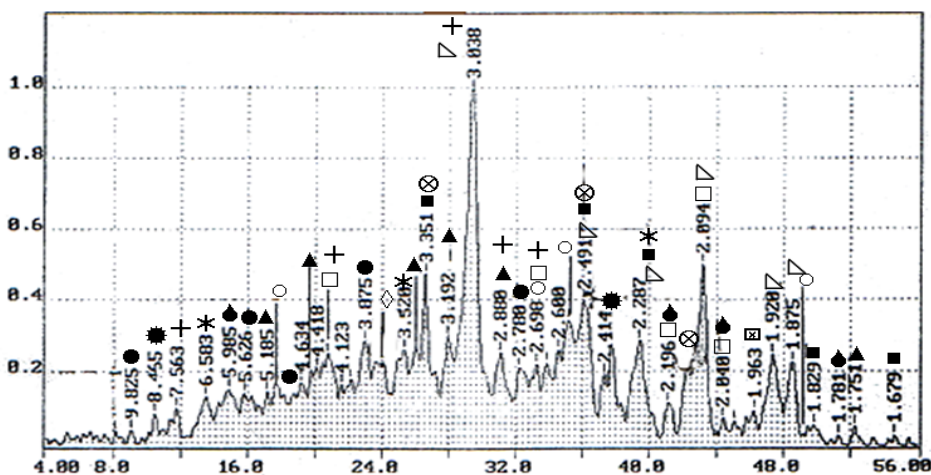


Рисунок 3 – Рентгенограмма гальваноанода ООО «Сигнал-Недвижимость»

- — $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4$; ▲ — $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; ○ — Fe_2O_3 ; □ — FeOOH ; ◆ — $\text{Zn}(\text{OH})_2$;
- — SiO_2 ; ▽ — CaCO_3 ; * — $\text{Ca}(\text{OH})_2$; * — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; + — NiSO_4 ;
- ⊠ — ZnCl_2 ; ⊗ — NaOH ; ◇ — $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$

Таблица 2 — Последовательный ряд осаждения гидроксидов металлов [5]

Ион	Fe (III)	Cr (III)	Cu (II)	Zn (II)	Fe (II)	Ni (II)	Mn (II)	Mg (II)
pH*	1.5*–4.1**	4.0–5.8	5.3–6.2	5.4–8.0	6.5–9.7	6.7–9.5	7.8–10.4	9.4–12.4

*первое число — начало осаждения;

**второе число — полное осаждение гидроксида.

Исходный гальваноанод растворяли дистиллированной водой до консистенции сметаны и затем в раствор добавляли концентрированную серную кислоту H_2SO_4 , доводя кислотность до $\text{pH}=2$, при которой достигалось наиболее высокое растворение компонентов гальваноанода и их переход в сульфаты металлов. Полученный раствор, содержащий сульфаты металлов, отделяли фильтрованием от глинисто-песочного осадка и использовали для выделения гидроксида цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$ путём щелочной обработки сульфатных растворов ГШ 40%-м раствором щелочи NaOH в соответствии с последовательным рядом осаждения гидроксидов металлов (таблица 2).

При извлечении $\text{Zn}(\text{OH})_2$ в раствор постепенно добавляли щелочь в интервале $\text{pH} = 4.0 \div 5.6$ и отделяли и отфильтровывали смесь изумрудного цвета гидроксидов хрома (III) и меди (II). При кислотности $\text{pH} = 6.2 \div 7.6$ в осадок выпадали белесые кристаллы $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Их предварительно

высушивали при $t = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ и полученный порошок $\text{Zn}(\text{OH})_2$ измельчали и прокаливали в муфельной печи ЭКСП-10 при выбранной температуре $t = 600 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5–6 часов. При этом был получен оксид ZnO , который исследовали согласно ГОСТ 10503-71 «Краски масляные, готовые к применению» [6] на размер частиц, маслосмолность, плотность частиц, pH водных вытяжек (таблица 3) и применимость в качестве пигмента-наполнителя для изготовления масляной краски (цинковые белила). Порошок оксида цинка имел белый с бежевым оттенком цвет. По данным седиментационного анализа размер частиц составил 10–40 мкм, при котором не требуется предварительный помол. Более 60 % частиц составляли непористые структуры размером 5–30 мкм. Это указывает на их низкую маслосмолность и служит важной характеристикой пигментов-наполнителей.

Таблица 3 — Свойства пигментов-наполнителей

Наполнитель	Кажущаяся плотность, г/см ³	Маслоемкость, см ³ /100 г	pH вытяжки
Каолин	2.54÷2.60	13÷20	5÷8
Мел	2.69÷2.72	10÷14	9÷10
ZnO	5.36÷5.43	23÷25	8÷10

Результаты испытаний показали соответствие свойств оксида ZnO характеристикам традиционно используемых в промышленности пигментов-наполнителей (каолин, мел, слюда и др.).

По ГОСТ 10503-71 готовили цинковые белила и исследовали содержание в них летучих и нелетучих веществ, укрывистость, время высыхания, вязкость и др. (таблица 4). Установлено, что полученные цинковые белила соответствуют требованиям ГОСТ.

Авторами разработана принципиальная технологическая схема производства (рисунок 4) пигмента-наполнителя на основе ZnO, состоящая из широко применяемого в промышленности оборудования. Здесь применяются: транспортер (1), бункера для дозирования гальваношлама (2), ванны кислотной и щелочной обработок (3, 9), центрифуги (10) для отделения образующихся гидроксидов, обжиговая печь (11), бункера готового пигмента (12), который направляется на фасовку.

Проведенная нами эколого-экономическая оценка показала, что при производстве краски можно получить экономическую (расширение производства, увеличение ассортимента продукции, количества рабочих мест, прибыль и др.) и экологическую выгоду — уменьшение площадей для организации полигонов и свалок, снижение отрицательного влияния отходов гальваношламов на окружающую среду и здоровье населения.

Таблица 4 — Характеристики красок (цинковые белила) требованиям ГОСТ 10503-71

Характеристики	Содержание веществ, %		Условная вязкость, с	Степень перетира, мкм	Укрывистость, г/м ²	Время высыхания, ч	Относительная твердость
	летучих	нелетучих					
ZnO	4.9	95.1	61.3	32	59.3	22.8	0.063
ГОСТ [6]	до 20	≥ 60.0	65–140	≤ 70	≤ 170	24.0	≥ 0.05

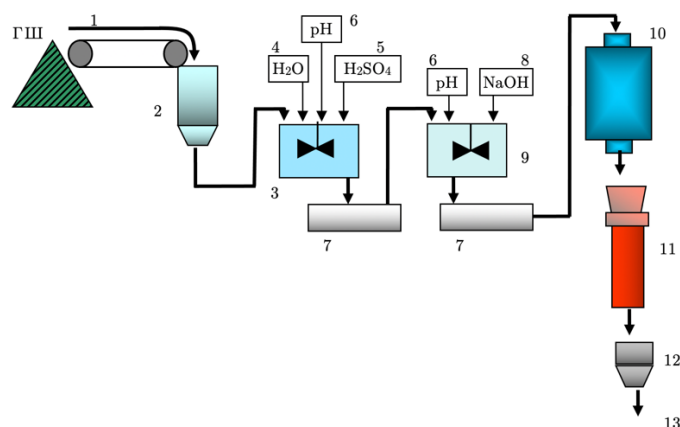


Рисунок 4 — Принципиальная технологическая схема получения пигмента-наполнителя на основе ZnO: 1 — транспортер; 2 — дозатор; 3 — ванна кислотной обработки; 4 — дозатор воды; 5 — дозатор кислоты; 6 — pH-метры; 7 — шнеки-питатели; 8 — дозатор щелочи; 9 — ванна щелочной обработки; 10 — центрифуга; 11 — печь обжига; 12 — бункер готовой продукции; 13 — на фасовку

Заключение

Проведённые исследования показали, что из цинк содержащих гальваношлямов можно получать качественные пигменты-наполнители для производства краски (цинковые белила).

На данном этапе на основе проведенных исследований установлены рациональные режимы извлечения ZnO: pH осаждения гидроксида цинка составила $6.2 \div 7.6$; температура дегидратации — 600 ± 2 °C. Определены основные характеристики пигмента-наполнителя: дисперсность частиц 10–20 мкм; маслосмолность 23–25 г/100 г; кажущаяся плотность 5.36–5.43 г/см³ и для цинковых белил: относительная твердость покрытий 0.063; укрывистость 59.3 г/м²; время высыхания краски 22.8 ч; содержание летучих веществ 4.9; условная вязкость 61.3 с; степень перетира 32 мкм. Установлено их соответствие требованиям ГОСТ на получение лакокрасочных покрытий.

Предложена принципиальная технологическая схема для извлечения оксида цинка из отходов гальванических производств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Родионов А. И., Клушин В. Н., Систер В. Г. Технологические процессы

экологической безопасности (Основы эконвайронменталистики). М.: Высшая школа, 2008, 801 с.

[2]. Гринин А. С., Новиков В. Н. Промышленные и бытовые отходы: хранение, утилизация, переработка. М.: Изд-во ФАИР-ПРЕСС, 2002, 332 с.

[3]. Булгаков С. Н. Новые технологии комплексной переработки твердых коммунальных отходов — дублирующая сырьевая экономика. *Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века*, 2007, № 6(101), с. 62–64

[4]. Ольшанская Л. Н., Лазарева Е. Н., Егоров В. В. и др. Технологические аспекты утилизации тяжелых металлов и их соединений из гальваношлямов для вторичного применения: монография. Саратов: СГТУ имени Гагарина Ю.А., 2017, 127 с. ISBN 978-5-9907991-5-8.

[5]. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971, 454 с.

[6]. ГОСТ 10503-71. Краски масляные, готовые к применению. Технические условия. Введен 1971.05.08. М.: Госстандарт СССР: Изд-во стандартов, 1971, IV, 27 с.

Ольшанская Любовь Николаевна — д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры «Экология и техносферная безопасность», Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А. (Российская Федерация, 410054, Саратов, ул. Политехническая, д. 77).

Лазарева Елена Николаевна — канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры «Естественные и математические науки», Энгельский технологический институт — филиал Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А. (Российская Федерация, 413100, Саратовская обл., Энгельс, пл. Свободы, д. 17, к. 3).

Волошкина Юлия Викторовна — магистрант 1 курса кафедры «Экология и техносферная безопасность», Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А. (Российская Федерация, 410054, Саратов, ул. Политехническая, д. 77).

Galvanic sludge as a source of secondary resources for industrial goods

L. N. Olshanskaya ^{*,1}, E. N. Lazareva ^{**}, Yu. V. Voloshkina ^{*}

^{*} *Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov Russia*

^{**} *Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov,
Engels, Saratov region, Russia*

Abstract

Spontaneous pollution of large areas with a variety of solid and liquid waste has reached alarming proportions in our country. In this regard, it is necessary in the near future to create a special technology for the mass cleaning of land resources from unauthorized dumps of various garbage. The generated and accumulated solid industrial wastes are a source of the most valuable secondary material resources (SMR: ferrous, non-ferrous, rare, scattered metals and their compounds). Technological recommendations for the most rational use of waste are developed based on their chemical composition.

This paper presents the results of studies on the extraction of zinc oxide from zinc-containing waste and its further use as a secondary resource for obtaining a filler pigment in the manufacture of oil paints (zinc white). Rational conditions for the extraction of ZnO (pH of the medium for the extraction of Zn(OH)₂ hydroxide, temperature and time of its firing) have been established; a schematic diagram for the manufacture of pigment-filler have been developed.

Keywords

Galvanic sludge, zinc hydroxide, recycling, filler pigments, zinc oxide, paints and varnishes, ZnO production flow chart.

REFERENCES

- [1]. Rodionov A. I., Klushin V. N., Sister V. G. *Tekhnologicheskiye protsessy ekologicheskoy bezopasnosti (Osnovy envayronmentalistiki) [Technological processes of ecological safety (Fundamentals of environmental studies)]*. Moscow, Higher school Publ., 2008, 801 p. (In Russ.)
- [2]. Grinin A. S., Novikov V. N. *Promyshlennyye i bytovyye otkhody: khraneniye, utilizatsiya, pererabotka [Industrial and household waste: storage, utilization, processing]*. Moscow, FAIR-PRESS Publishing House, 2002, 332 p. (In Russ.)
- [3]. Bulgakov S. N. *Novyye tekhnologii kompleksnoy pererabotki tverdykh kommunal'nykh otkhodov — dubliruyushchaya syr'yevaya ekonomika [New technologies for complex processing of solid*

¹ *Corresponding author*
Email: ecos123@mail.ru

municipal waste — duplicating raw materials economy]. *Stroitel'nyye materialy, oborudovaniye, tekhnologii XXI veka* [Building materials, equipment, technologies of the XXI century], 2007, No. 6(101), p. 62–64. (In Russ.)

[4]. Olshanskaya L. N., Lazareva E. N., Egorov V. V. et al. *Tekhnologicheskiye aspekty utilizatsii tyazhelykh metallov i ikh soyedineniy iz gal'vanoshlamov dlya vtorichnogo primeneniya: monografiya* [Technological aspects of utilization of heavy metals and their compounds from galvanic sludge for secondary use: monograph]. Saratov, Yuri Gagarin

State Technical University of Saratov Publ., 2017, 127 p. ISBN 978-5-9907991-5-8. (In Russ.)

[5]. Lurie Yu. Yu. *Spravochnik po analiticheskoy khimii* [Handbook of analytical chemistry]. Moscow, Chemistry Publ., 1971, 454 p. (In Russ.)

[6]. GOST 10503-71. *Kraski maslyanyye, gotovyye k primeneniyu. Tekhnicheskiye usloviya* [Oil paints, ready to use. Specifications]. Introduced 1971.05.08. Moscow, Gosstandart of the USSR: Publishing house of standards, 1971, IV, 27 p.

Olshanskaya L. N. — Dr. Sc. (Chem.), Professor, Department of Ecology and Technosphere Safety, Yuri Gagarin State Technical University of Saratov (Polytechnic st., 77, Saratov, 410054, Russian Federation).

Lazareva E. N. — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of Natural and mathematical sciences, Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov (Svoboda sq., 17, bldg. 3, Engels, 413100, Russian Federation).

Voloshkina Yu. V. — undergraduate student, Department of Ecology and Technosphere Safety, Yuri Gagarin State Technical University of Saratov (Polytechnic st., 77, Saratov, 410054, Russian Federation).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Гальваношламы — как источник вторичных ресурсов для получения промышленных товаров / Л. Н. Ольшанская, Е. Н. Лазарева, Ю. В. Волошкина // *Промышленные процессы и технологии*. 2023. Т. 3. № 1(8). С. 7–14.

DOI: 10.37816/2713-0789-2023-3-1(8)-7-14

Please cite this article as:

Olshanskaya L. N., Lazareva E. N., Voloshkina Yu. V. Galvanic sludge as a source of secondary resources for industrial goods. *Industrial processes and Technologies*, 2023, vol. 3, no. 1(8), pp. 7–14.

DOI: 10.37816/2713-0789-2023-3-1(8)-7-14