

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ШЛАМОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ТОВАРОВ НАРОДНОГО ПОТРЕБЛЕНИЯ

Л.Н. Ольшанская, Е.Н. Лазарева, В.В. Егоров, А.А. Сорокин

*Рассмотрена технология извлечения ценных компонентов из гальваношламов и их использование при изготовлении пигментов-наполнителей и катодов никель-кадмиевых аккумуляторов*

*Ключевые слова: утилизация гальваношламов, изготовление пигментов-наполнителей, изготовление никель-кадмиевых аккумуляторов.*

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных проблем современности является очистка и утилизация образующихся отходов производства [1-4].

Шламы гальванических производств являются одними из основных загрязнителей окружающей природной среды. Их опасность обусловлена наличием ионов тяжелых металлов, обладающих высокими токсичными, канцерогенными и мутагенными воздействиями на живые организмы. Учитывая экологическую опасность воздействия составляющих гальваношламов необходимо осуществлять их утилизацию в комплексе с получением ценных веществ и материалов, которые могут найти применение в различных отраслях народного хозяйства.

Нахождение оптимального способа утилизации гальваношламов (ГШ) с получением полезных компонентов и товаров народного потребления, является актуальным и своевременным.

### АНАЛИЗ ПУБЛИКАЦИЙ

Гальванические шламы представляют собой пастообразную массу, характеризующуюся сложностью и нестабильностью состава, от темно-серого до темно-коричневого цвета, плотностью 1,16-1,24 г/см<sup>3</sup> и влажностью от 60 до 85 %, pH=3,2–7,9. В состав гальванических шламов наряду с малотоксичными соединениями железа и кальция входят соединения тяжелых металлов (хрома, меди, свинца, кадмия, никеля, марганца) [1-5].

Особое внимание при утилизации шламов гальванического производства обращается на токсичность соединений, входящих в состав шлама, и возможность постепенного выделения вредных веществ из получаемых изделий.

Рациональная технологическая схема утилизации гальваношламов должна содержать обоснованную технологию обработки гальваношламов, включающую операции их уплотнения, стабилизации, обезвоживания и захоронения [1, 2].

Современным и рациональным методом является утилизация, проводимая в две стадии:

На первой стадии осуществляется избирательное извлечение тяжелых металлов путем кислотнo-щелочной обработки. Извлеченные компоненты применяют для изготовления сплавов, пигментов-наполнителей, стеклоизделий, глазури, полиоксидных катализаторов.

На второй – осуществляется утилизация пустых шламов, используемых для изготовления строительных материалов, дорожных покрытий и др.

Такое поэтапное извлечение тяжелых металлов позволяет наряду с получением ценных металлов, переводить гальванические шламы из 2 и 3 класса опасности в отходы 4 и 5 класса опасности, что значительно снижает плату предприятий за их утилизацию [1, 2].

### ЦЕЛЬ, ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Целью работы явилось изучение характеристик пигментов-наполнителей и катодов никель-кадмиевых и никель-железных аккумуляторов, изготовленных на основе компонентов, выделенных из гальваношламов.

В качестве объекта исследования были выбраны гальваношламы трех составов: состав 1 содержит ионы никеля в количестве 44%, железа - 0,67%, цинка - 0,58%, меди - 0,003%, сульфат ионы - 6,4%; состав 2 - ионы никеля в количестве 21,6%, железа - 11,3%, цинка - 0,65%, меди - 0,003%, сульфат ионы - 5,6%; состав 3 - ионы цинка - 22%, хрома - 18%, железа (II и III) - 21%, никеля - 7%.

### ИЗВЛЕЧЕНИЕ ГИДРОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

В работе проводилось избирательное извлечение металлов путем кислотно-щелочной обработки ГШ. Из очищенного от нерастворимых соединений (глина, песок) раствора сульфатов металлов проводили осаждение гидроксидов путем обработки  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  или  $\text{NaOH}$  и доведения pH до определенного для каждого металла значения. Последовательный ряд осаждения гидроксидов металлов из кислого раствора приведен в таблице 1 [6].

Выделенные путем кислотно-щелочной обработки гидроксиды железа и цинка из ГШ составов 2 и 3 можно применять в качестве пигментов-наполнителей для изготовления лакокрасочных материалов, а гидроксид никеля - для изготовления активной массы положительных электродов никель-кадмиевых и никель-железных аккумуляторов.

Таблица 1

Последовательный ряд осаждения гидроксидов металлов из кислого раствора [6]

Ион	Fe(III)	Zn	Cr	Cu(II)	Fe(II)	Ni
pH	2,0	5,2	5,28	5,3	5,5	7,0

### ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПИГМЕНТОВ-НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Средний размер выделенных частиц  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , предлагаемых для использования в качестве пигментов-наполнителей, по данным седиментационного анализа, составил 10-40 мкм. Полученные данные характеризуют эти материалы, как имеющие высокую степень монодисперсности, поэтому предварительного помола не требуется. Микроструктурные исследования показали, что основную часть частиц (более 60%) составляют непористые структуры размером от 5 до 30 мкм. Это свидетельствует о низкой маслосемкости материалов, и является важной характеристикой для пигментов-наполнителей [7].

На основании выделенных  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , согласно стандартной методике, были приготовлены краски: цинковые белила и железный сурик, которые впоследствии были исследованы на содержание летучих и нелетучих веществ, укрывистость и время высыхания (таблица 2).

Проведенные испытания выделенных в работе из гальваношламов пигментов-наполнителей показали их соответствие традиционно используемым в промышленности пигментам-наполнителям, таким, как каолин,

мел, слюда и соответствующим краскам. Значения исследованных параметров полученных красок находятся в соответствии с требованиями [7].

Таблица 2

Свойства пигментов-наполнителей и красок, изготовленных на основе ГШ составов 2 и 3

Наполнитель	Маслосемкость наполнителей	pH вытяжки из наполнителей	Содержание веществ, %		Укрывистость, г/м <sup>2</sup>	Время высыхания час
			летучих	нелетучих		
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (2)	28,3	8-9	0,18	99,82	53,9	23,6
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (3)	23-25	8-9	11,1	74,7	110,2	21,3
ZnO (3)	24-28	8-10	4,9	79,6	59,26	22,8

### ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОДНОЙ АКТИВНОЙ МАССЫ

Было проведено изучение влияния кислотности раствора (в диапазоне pH=2...6) на состав извлеченного гидроксида никеля (таблица 3).

Таблица 3

Содержание компонентов в составе выделенного гидроксида никеля из гальваношлама состава 1 при различных значениях pH

Наименование соединений	Содержание компонентов в составе вещества, выделенного при различных значениях pH, %					Требования ТУ 48-3-63-90
	Значение pH раствора					
	6	5	4	3	2	
Ni	39,5	42,4	42,9	44,1	44,8	57,5
SO <sub>4</sub>	11,8	15,7	15,8	16,3	16,4	0,7
Cl	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,2
Ca	0,005	0,002	0,005	0,06	0,07	0,2

Анализ полученных данных свидетельствует о более чем 20-ти кратном превышении содержания сульфат-ионов в составе выделенного гидроксида никеля и, соответственно, несколько заниженном содержании никеля.

Ситовой метод анализа выделенного  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  из гальваношлама состава 1 позволил

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ШЛАМОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ТОВАРОВ НАРОДНОГО ПОТРЕБЛЕНИЯ

установить, что 94,2 % частиц имеют размер менее 15 мкм, что позволяет рекомендовать его для изготовления электродов никель-кадмиевых и никель-железных аккумуляторов также без предварительного измельчения.

Катоды никель-кадмиевых аккумуляторов изготавливали в виде ламели типа КН, КЛ. Состав активной массы приведен в таблице 4.

Таблица 4

Состав активной массы катодов (согласно ГОСТ)

Показатель	Ni(OH) <sub>2</sub> , %	C, %	Co, %	Fe, %	Mg, %	a, %	W, %
Значение	41,5	17,0	1,5	0,4	0,2	1,7	10-12,5

Испытания изготовленного электрода на основе гидроксида никеля, извлеченного при pH=2 проводили в электролите состава KOH+10 г/л LiOH (плотность 1,19-1,21 г/см<sup>3</sup>). Формировку электродов проводили производственным режимом: заряд 200 мА – 12 ч, разряд 140 мА–до U=1,58 В.

Результаты проведенных макетных испытаний показали, что емкость катода постепенно увеличивалась с циклированием. Если на первых двух циклах ее величина составляла 0,573 - 0,821 А·ч и характеризовалась низким коэффициентом использования (K<sub>исп</sub> = 48,7 и 69,6%, соответственно), то на последующих циклах (3-100) величина емкости достигла 1,017 - 0,944 А·ч при коэффициентах использования 86,1 - 80,1 % от номинальной емкости 1,25 А·ч (рисунок 1).

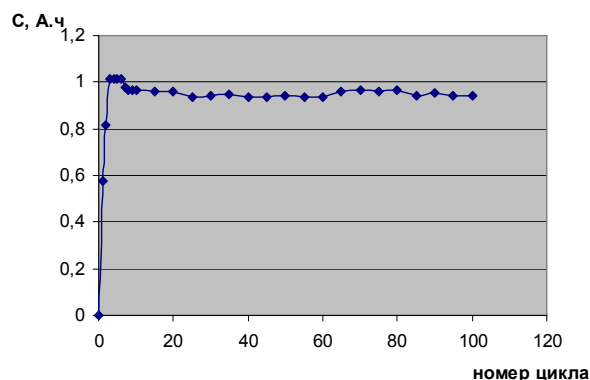


Рисунок 1. Емкость ламельного катода Ni(OH)<sub>2</sub> типа КН, КЛ, изготовленного из гальваношлама состава 1.

Для повышения циклических характеристик электрода требуется уменьшить содержание сульфат-ионов и, соответственно, увеличить долю никеля в составе применяемого гидроксида никеля.

Этого можно добиться путем проведения дополнительной многократной промывки выделенного гидроксида никеля перед изготовлением из него активной массы. Но в этом случае, как показали проведенные нами исследования, наблюдается уменьшение содержания не только сульфат-ионов, но и гидроксида никеля.

Поэтому было проведено извлечение ионов никеля из водного раствора в присутствии комплексона – пирокатехина, взятого вместо серной кислоты.

Комплексоны — органические хелатообразующие соединения, в молекулах которых находятся способные к координации атомы N, S и (или) P, а также карбоксильные, фосфоновые, фосфонистые и другие группы. Важное свойство комплексонов — выраженная селективность по отношению к ионам металлов [8].

Селективным реагентом, способным избирательно образовывать прочные соединения с ионами никеля является пирокатехин.

Исследовалось влияние концентрации пирокатехина в объеме раствора от 0 до 2,5 г/л на состав фильтрата. Кислотность растворов изменялась от 8,56 до 8,17 соответственно. Оптимальным значением является концентрация 2 г/л (таблица 5).

Таблица 5

Содержание компонентов в составе выделенного гидроксида никеля из гальваношлама состава 1 при использовании добавки 2,0 г/л пирокатехина и pH=8,16

Наименование соединений	Содержание компонентов, %	Требования ТУ 48-3-63-90
Ni	58,3	57,5
SO <sub>4</sub>	0,62	0,7
Cl	0,02	0,2
Ca	0,005	0,2

Было установлено, что выделенный гидроксид никеля из обработанного таким образом раствора, не содержит избыточного количества сульфат-ионов, оказывающих ингибирующее влияние на эффективность работы электродов при циклировании.

Полученные результаты являются рекомендацией по использованию выделенного из гальваношлама Ni(OH)<sub>2</sub> для изготовления катодов никель-кадмиевых и никель-

железных аккумуляторов. Работы в этом направлении ведутся.

### ВЫВОДЫ

1. Проведенные исследования показали, что из гальваношламов путем кислотно-щелочной обработки можно получать компоненты, которые могут найти широкое применение для изготовления товаров народного потребления.

2. Проведено изготовление пигментов-наполнителей и красок на основе выделенных из гальваношламов  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,

3. Показана возможность изготовления из никельсодержащих отходов катодов на основе  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  для никель-кадмиевых и никель-железных аккумуляторов.

4. Исследованы основные свойства и характеристики полученных товаров.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поваров А.А., Павлова В.Ф., Шиненкова Н.А., Начева И.И., Коломинцева О.Н. // Экология производства – 2007.-№5. –С.68-71.

2. Климов С.Е., Эврюкова М.Е., Абрамова Н.Н. // Экология и промышленность России. - 2005. - декабрь - С.3-5.

3. Верболю С.В., Запарий М.М., Козлов В.В. // Экология и промышленность России. - 2001. – февраль. - С.7-8.

4. Патент № 2170276. Способ переработки шламов гальванических производств / Элькин К.М.; Смирнова В.М.; Тишков К.Н.; Трунова И.Г.; Кондрашев П.Ю.; заявитель и патентообладатель (и) Нижегородский государственный технический университет / 2000116742/02; заявл. 23.06.2000; опубл. 10.07.2001 // Изобретения. Полезные модели.- 2001.-№ 19-С. 267.

5. Ольшанская Л.Н., Липатова Е.К. // Вестник Белгородского государственного технологического университета имени В.С.Шухова.-2006.-№ 13.- С.62-63.

6. Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды – М.: Высшая школа, 2008. – 512 с.

7. ГОСТ 10503-71: Краски масляные, готовые к применению. М.: Изд-во стандартов, 1971.

8. Завальцева О.А. // Экология и промышленность России. - 2010. - февраль. – С.36-38.

## ПЕРСПЕКТИВЫ ТЕХНОЛОГИИ КРАСНОГО ФОСФОРА С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Г.Т. Шечков

*В работе показана невозможность физико-химических свойств аморфного красного фосфора ( $\alpha\text{-P}_k$ ), полученного промышленным периодическим способом. Рассмотрена стадийность процесса полимеризации  $\alpha\text{-P}_k$ . С позиций физики полупроводников флуктуации свойств объясняются различием вида и концентрации дефектов (оборванные связи, вакансии, бивакансии, дислокации и т.п.). Предложена гидрогенизация  $\alpha\text{-P}_k$  по аналогии с As, Ge, Si, Se, S с целью получения  $\alpha\text{-P}_k$  с заданными полупроводниковыми свойствами. Предложена непрерывная технология полимеризации  $\alpha\text{-P}_k$  с заданными свойствами.*

*Ключевые слова: фосфор, красный, физика, химия, свойства, регулирование, технология.*

### ВВЕДЕНИЕ

Аморфный красный фосфор ( $\alpha\text{-P}_k$ ) применяется как гетер в электроламповой промышленности, в спичечной промышленности, как реактив и сырьё, и особенно широко в пиротехнике [1 ÷ 10].

Применение аморфного красного фосфора ( $\alpha\text{-P}_k$ ) обусловлено прежде всего его способностью к окислению, а затем уже, как реагента и сырьевого материала. Окисление белого фосфора и фосфина рассмотрено в известных работах Н.Н. Семёнова.

Парадоксально, но факт, в опубликованной литературе отсутствует описание даже примитивного механизма окисления красного фосфора, а также нет рассмотрения путей и способов получения красного фосфора с заданными свойствами. Совершенно не рассматриваются причины невозможности физико-химических свойств и многообразия форм красного фосфора от партии к партии [7, 8, 9], а также в рамках одной партии [2].

В настоящей работе сделан акцент на три аспекта физико-химии аморфного красного фосфора, ранее в литературе не рассматривавшиеся.