

УДК 628.544

**АНАЛИЗ ПЕРСПЕКТИВ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ  
ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ****Т.М. МОНЯК***(Белорусский национальный технический университет, Минск)***Л.В. КУЛЬБИЦКАЯ; канд. техн. наук В.И. РОМАНОВСКИЙ***(Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск)*

В статье обозначены аспекты использования отходов гальванических производств. Рассмотрены проработанные направления вторичного использования отходов гальванических производств. Авторами на основе возможности применения современных методов синтеза предложены природоохранные направления использования рассматриваемых отходов. Предлагаемый способ синтеза отличается быстротой синтеза, низкими энергозатратами, экологичностью, низкими требованиями к отходам, возможностью совместной переработки различных по составу отходов. Отмечена перспективность использования получаемых материалов в качестве магнитных сорбентов и магнитных фотокатализаторов для очистки сточных вод от органических загрязняющих веществ.

**Ключевые слова:** гальваническое производство; гальваношлам; сорбент; катализатор.

**Введение.** Значительную часть отходов химических производств занимают отходы гальванической промышленности или гальваношламы, которые представляют собой гетерогенные дисперсные системы, разнообразного химического и минералогического состава [1]. Учитывая большое количество накопленных и образующихся на предприятиях гальванических шламов, вопросы утилизации и вторичного использования данных отходов имеет важное значение на сегодняшний день. Анализируя количество образовавшихся за последнее десятилетия гальванических отходов в Республике Беларусь (рисунок 1), можно сделать вывод, что каждый год образуется в среднем около 8 тыс. т отходов данного вида [2].

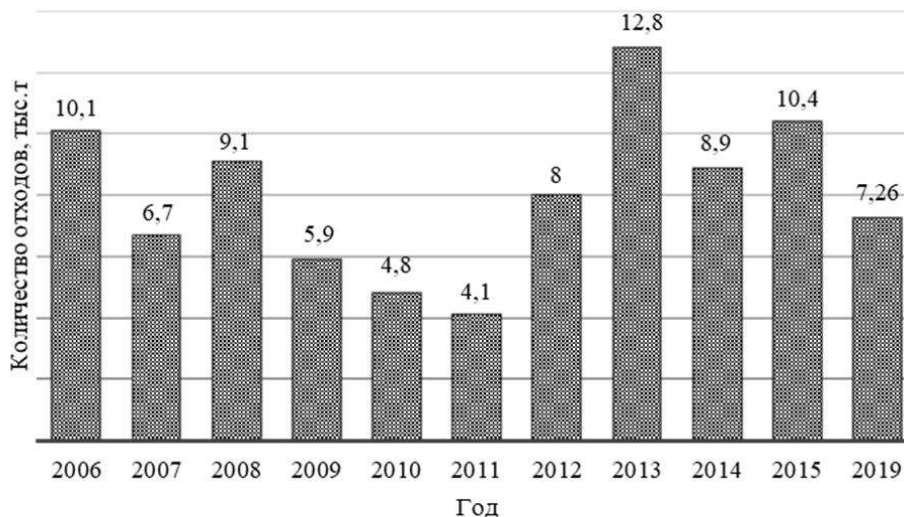


Рисунок 1. – Динамика образования отходов гальванического производства за 2006-2019 гг. [1]

Согласно статистическим данным реестров по использованию отходов в Республике Беларусь, зарегистрирован и представлен 21 объект по использованию отходов гальванических производств: 6 площадок, 2 хранилища отходов гальванического производства, 4 склада и помещения, существует 2 места хранения гальванических шламов, а также единично встречающиеся: ёмкость, шламосборник, резервуар и илосборник. Строительство и эксплуатация таких сооружений требует значительных экономических затрат, больших отчуждаемых территорий. Также необходимо учитывать тот факт, что находящиеся на хранении гальваношламы несут экологическую опасность, так как в своём составе имеют ряд опасных веществ: соединения цветных и тяжёлых металлов, кислоты. Данные соединения оказывают токсическое, канцерогенное и мутагенное воздействие на окружающий мир и человека, что ставит актуальной проблему их вторичной переработки и использования.

**Методология исследований.** Элементный состав отходов гальваношламов определяли при увеличении до 1000 крат методом сканирующей электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе JSM 5610 LV с системой химического анализа EDX JED 2201 JEOL (Япония).

Нефтеемкость синтезированных материалов определяли следующим образом. В чашку Петри наливали водопроводную воду, а сверху наливали 5 мл машинного масла. Сверху в масло равномерно по поверхности вносили навеску 100 мг исследуемого сорбента. Сбор сорбированных нефтепродуктов осуществляли неодимовым магнитом, помещенным в полиэтиленовый пакетик. После однократного проведения магнитом по поверхности масла его поднимали над поверхностью и давали стечь избытку масла в течение 1 минуты. После этого магнит доставали из пакетика и взвешивали навеску сорбированных нефтепродуктов с пакетом. Расчет нефтеемкости сорбента, г/г, выполняли по формуле

$$HE = (m_1 - (m_2 + m_3)) / m_3,$$

где  $m_1$  – масса пакета с навеской сорбента и удерживаемым нефтепродуктом, г;

$m_2$  – масса пакетика с учетом удерживаемого нефтепродукта (холостая проба), г;

$m_3$  – масса навески сорбента, г.

**Основная часть.** В зависимости от состава, гальванические шламы относятся к отходам 1–3 классов опасности. В зависимости от основного металлкомпонента гальванические отходы можно разделять на группы: железо-, хром-, цинк-, свинец-, никель-, медьсодержащие гальваношламы. Нами были изучены 20 образцов гальваношламов, отобранных на предприятиях металлургической и машиностроительной промышленности страны. Усредненный элементный состав отходов гальванических производств (в мас.%): С – 7,7%, О – 20,0%, Na – 2,5%, Si – 2,9%, P – 1,6%, S – 1,6%, Ca – 6,4%, Cr – 7,0%, Fe – 32,3%, Pb – 2,8%, Zn – 6,6%, Cu – 3,7%, Ni – 1,6% от общей массы образца. Среднее содержание остальных элементов в исследуемых гальваношламах составляет менее 1%. При этом в единичных образцах содержится барий (9,9%), кадмий (7,1%), молибден (4,1%), олово (3,7%), алюминий (3,3%). Железо содержится во всех образцах и его содержание варьируется от 3,1 до 81,5%. Максимальное содержание хрома в образцах составляет 32,7%, кальция – 30,3%, кремния – 29,1, натрия – 14,4%, серы – 14,0%.

Нестабильность гальваношламов по химическому составу и консистенции (от жидкой суспензии до пастообразного состояния) является одним из основных факторов, отрицательно влияющих на поиск решения по обезвреживанию и использованию отходов гальванического производства [3]. В настоящее время проработаны следующие направления применения отходов гальванических производств: использование при получении строительных материалов, добавки в виде порошков к различным смесям, извлечение металлов из отходов [4; 5].

Большое количество исследовательских работ посвящено использованию гальваношламов в производстве строительных материалов. Существуют направления комплексного исследования по использованию железосодержащих осадков сточных вод гальванических производств в керамической промышленности [6]. В данных работах в качестве компонента керамической массы были использованы 15–25%-е осадки сточных вод гальванических производств. Такой способ позволил получать объемно окрашенную архитектурно-строительную керамику и кирпич насыщенных красно-коричневых и шоколадных тонов с достаточно высоким уровнем физико-технических свойств.

Метод утилизации гальваношламов с получением высокоэкологичной керамики описан в работе [7]. Он основан на прокаливании гальваношламов, содержащих гидроксидов железа 75–80% и хрома 20–25% при 500 °С, в качестве реагента керамического изделия использован фосфат алюминия. При последующей обработке и прокаливании из данного продукта удалялась вода и образовывалась смесь, содержащая малорастворимые соединения железа, хрома и алюминия. Были изучены и определены оптимальные параметры для проведения процесса по термической обработке шламов и их использования в качестве добавки к строительным материалам. В плане ресурсосбережения, использование гальваношламов в качестве добавок в массы строительной керамики наиболее целесообразно, так как в этом случае уменьшается потребление природного сырья до 30 мас.%, при этом утилизируется токсичный отход и уменьшается техногенная нагрузка на окружающую среду [8].

В исследованиях [9; 10] изучалась возможность приготовления обожженных глиняных кирпичей с добавлением гальванического шлама путем оценки физических свойств и экологического риска подготовленных глиняных кирпичей. Результаты показали, что использование гальванического шлама в производстве обожженного глиняного кирпича или керамики приводит к снижению водопоглощения и увеличению прочности на сжатие полученных образцов.

Также существует возможность переработки и использования твердого осадка сточных вод цеха гальванопокрытий при производстве керамзитового гравия. Предложенный способ утилизации гальва-

ношлама отвечает всем необходимым экологическим, технологическим и экономическим требованиям: высокотемпературная обработка переводит тяжелые металлы в невыщелачиваемые формы, обеспечивает их обезвреживание в составе керамзитового гравия, качество которого при этом улучшается за счет снижения плотности и увеличения коэффициента вспучивания, а производительность процесса повышается за счет расширения температурного интервала вспучивания [11].

Выполненный количественный и фазовый анализ состава отходов гальванических производств различных предприятий Украины показал, что многие шламы после предварительного обжига и подшихтовки пригодны для изготовления окрашенных глазурей в производстве керамической плитки. Получены глазурные покрытия имели цвета от оливково-серого до темно-зеленой окраски при использовании доломитового концентрата [12].

Исследование способов применения гальваношламов в качестве добавки к смесям на основе портландцемента, а также в шлакощелочные вяжущие принесли положительный результат. Было доказано, что даже при содержании гальваношламов в количестве 15 мас.% такие металлы, как хром, медь, цинк, стронций, олово, кобальт из изделий, на основе этих вяжущих не вымываются, т. е. обеспечивается их 100%-е связывание [13]. Успешно применены результаты модификации ангидридовых вяжущих гальваническими шламами, подвергнутыми термической обработке при повышенных температурах (до 1200 °С), за счет чего происходит повышение физико-механических показателей, прежде всего прочности при сжатии. Данный процесс происходит за счёт формирования более плотной структуры камня вследствие структурирования ангидридовой матрицы ультрадисперсным порошком обожженного шлама [14].

В работе [15] разработаны составы комплексных противоморозных химических добавок в цементы с применением гальванического шлама. Введение в состав цементного теста гальваношламов влияет и на тепловыделение при гидратации цемента. Разработанная противоморозная добавка предотвращает замерзание бетонной смеси при транспортировке, укладке и уплотнении, а также до начала активной тепловой обработки. Предложены и способы разработки комплексного ускорителя твердения на основе гальваношлама. Данный ускоритель твердения при введении в состав бетонной смеси позволяет увеличить прочность бетона в возрасте 16 часов и 1 суток на 200% и 13% соответственно при дозировке 3% от массы цемента [16]. Некоторые исследования подтверждают возможность применения технологий переработки и модификации гальваношламов в активированный минеральный порошок для асфальтобетона.

Была произведена комплексная экологическая оценка защитного полимерного покрытия, модифицированного тетраэтоксисилоаном и содержащего в качестве наполнителя отход гальванического производства. Разработанное защитное покрытие может использоваться для защиты бетонных поверхностей зданий и сооружений, элементов конструкций от воздействия неблагоприятных внешних воздействий: повышенная влага, ультрафиолетовое излучение, атмосферный озон [17].

Одним из направлений применения гальваношламов является возможность его использования в качестве пигментов. Проведенные авторами [18] исследования показали, что путем кислотно-щелочной обработки из гальваношламов можно получать компоненты, которые могут найти широкое применение для изготовления товаров народного потребления, а именно изготовление пигментов-наполнителей и красок, на основе выделенных из гальваношламов  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Авторами [19] получен ряд пигментов из отработанных гальванических растворов. Результаты экспериментов, приведенных в статье [20], показывают широкие возможности варьирования цветовых решений тротуарной плитки в зависимости от количества введенного в смесь шлама. Качественный анализ и определение показателя pH дали возможность сделать вывод о безопасности химического состава гальванического шлама и возможности его введения в состав бетонной смеси для изготовления тротуарной плитки.

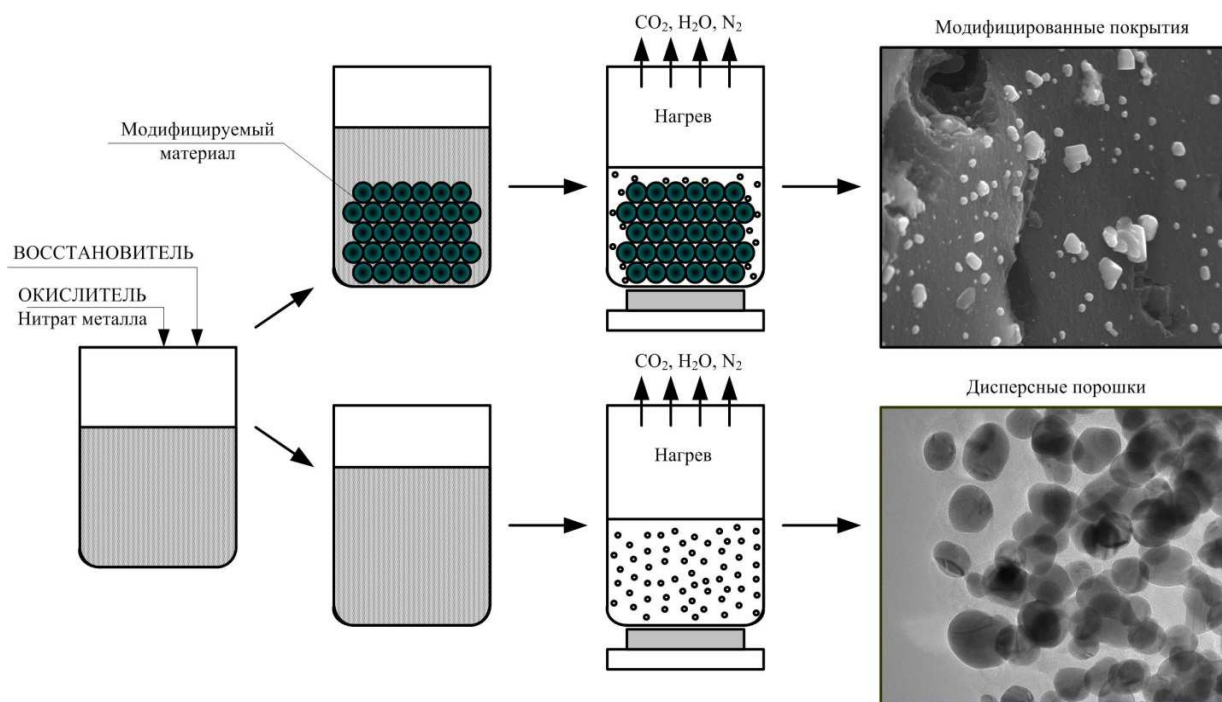
В исследовании [21] были изучены способы получения и использования гальваношлама в качестве антипиреновой добавки в количестве 10–50 мас.%, что позволило значительно улучшить огнестойкие свойства защитного покрытия на основе эпоксидной диановой смолы и полиметилфенилсилоксана. Предложена и изучена технология переработки гальваношламов сложного состава, содержащих не менее 10% тяжелых металлов и обедненных железом. Предлагаемая технология включает четыре основные стадии и предполагает извлечение из гальваношламов ценных компонентов с последующим использованием обезвреженного и обедненного шлама в производстве строительных материалов [22]. Авторами [23; 24] представлены результаты исследований по извлечению железа, хрома и никеля различными кислотами и другими химическими реагентами, а именно серной, соляной и азотной кислотой, Трилоном Б. Из исследования были сделаны выводы, о том, что серная кислота оказалось наиболее подходящим для выщелачивания агентом, который дал 99,6% железа 99,56% хрома и 99,7% извлечения никеля. Другие используемые кислоты, показали сравнительно одинаковый эффект извлечения металлов. Выщелачивание осадка Трилоном Б обеспечивает заметную степень извлечения меди и никеля в раствор при умеренном растворении

хрома. Одним из направлений использования гальванического шлама является технологический процесс восстановления меди из отходов с использованием разработанной комбинации выщелачивания, фильтрации и электрохимического извлечения [25].



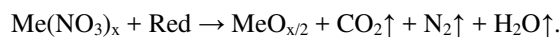
**Рисунок 2. – Направления использования отходов гальванических производств**

Из анализа литературных источников можно сделать вывод, что для обеспечения использования отходов гальванических производств в качестве вторичного сырья возможно использование новых технологий. Например, можно предложить использование метода экзотермического горения в растворах для получения порошков или покрытий [26–28] соответствующих оксидов металлов (рисунок 3).



**Рисунок 3. – Получение металлических или оксидных наноразмерных частиц в виде порошка или покрытий методом экзотермического горения в растворах**

Данные реакции возможны при наличии окислителя (нитрат металла) и органического восстановителя, в качестве которого наиболее часто используются глицин, лимонная кислота, гексаметилентетрамин, мочевина. Схема протекающих реакций представлена ниже:



Получение наноразмерных частиц по данной реакции возможно за счет молекулярного перемешивания веществ (образование органометаллических комплексов) и большой доли выделяемых газов к единице образовавшегося оксида металла. Данные реакции отличаются существенным преимуществом

среди альтернативных методов. Время реакции составляет менее минуты, и она самоподдерживающаяся, отсутствуют сточные воды и отходы, выбрасываемые вещества не нормируются к выбросу, процесс легко масштабируем.

Наличие в составе отходов гальваношламов железа и никеля обеспечит магнитные свойства получаемых материалов, что позволит эффективно выделять их из обрабатываемых сред. А выбранный метод синтеза позволяет получать порошки с высокой удельной поверхностью. Так, предварительные исследования половины образцов показали, что наибольшую нефтеемкость имеют образцы, синтезированные при использовании в качестве восстановителя глицина. Нефтеемкость образцов составила от 2 до 7 г/г. Худшие результаты по нефтеемкости характерны для образцов, синтезированных с использованием гексаметилентетрамина в качестве восстановителя.

Наличие в первую очередь цинка обеспечит высокие фотокаталитические свойства синтезируемых материалов. При этом в совокупности с железом (феррит цинка) фотокаталитическая активность только возрастет. Также очень широко распространено применение железосодержащих катализаторов в органическом синтезе, например, в процессе Бериуса (гидрирование) используются катализаторы на основе оксида железа, олова и молибдена, а также в процессах дегидрирования (оксид железа), синтеза аммиака из водорода и азота (оксид железа), разложение спиртов и др.

Установлено, что в некоторых условиях синтеза методом экзотермического горения в растворах возможно образование металлов, а также полиметаллических структур и металл-графеновых структур. Сырьем для графена служит используемый органический восстановитель, а сам металл – катализатором.

Таким образом, полученные предложенным методом материалы могут найти применение в каталитическом органическом синтезе, технологии очистки сточных вод в качестве фотокатализаторов [29–31] или магнитных сорбентов нефтепродуктов [32; 33], либо применяться в качестве пигментов. Получаемые по данной технологии материалы характеризуются высокой удельной поверхностью и экологичностью процесса синтеза, в сравнении с аналогами [34].

**Заключение.** На основании анализа перспектив использования отходов гальваношламов можно сделать следующие выводы:

- переработка отходов гальваношламов затруднена вследствие:
  - 1) многокомпонентного состава отходов;
  - 2) небольших объемов образования, от нескольких тонн до нескольких десятков тонн в год на предприятии, в пересчете на сухое вещество;
  - 3) в некоторых случаях, наличия нефтепродуктов в составе отхода;
- в настоящее время проработаны направления использования отходов гальваношламов, включающие их непосредственное использование в качестве сырьевого компонента в составе смесей;
- использование новых, более экологичных методов по переработке отходов гальваношламов позволит значительно расширить спектр направлений их вторичного использования, например, для очистки сточных вод в качестве каталитических материалов и сорбентов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мальцева, И.В. Об использовании шламов отходов при производстве строительных материалов / И.В. Мальцева // Инженерный вестник Дона. – 2018. – № 2. – С.49.
2. Министерство природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://minpriroda.gov.by/uploads/files/Reestr-objektov-po-ispolzovaniju-otxodov-5-1-2-3-4-5-6-7-8-9-10-11-12-13-14-15.pdf> – Дата доступа: 20.11.2020.
3. Некоторые направления использования отходов гальванического производства / В.Н. Марцуль [и др.] // Труды БГТУ. – 2012. – № 3 (150). – С. 70–75.
4. Инвентаризация гальванических шламов и осадков очистных сооружений, образующихся на предприятиях Республики Беларусь / В.Н. Марцуль [и др.] // Труды БГТУ. – 2012. – № 3 (150). – С. 76–83.
5. Some applications of galvanic manufacture waste / V. Martsul [et al.] // Proceedings of BSTU. Chemistry and technology of inorganic substances. – 2012. – № 3. – P. 66–70.
6. Получение стекловидных материалов с использованием осадков сточных вод гальванических производств / О.В.Кичкайло [и др.]. // Новейшие достижения в области инновационного развития в химической промышленности и производстве строительных материалов : межд. науч.-техн. конф., Минск, 18–20 нояб. 2015 г. / Белор. гос. техн. ун-т. ; редкол.: И.М. Жарский (гл. ред.) [и др.]. – Минск : БГТУ, 2015. – С. 81–85.
7. Котов, В.В. Утилизация твердых отходов гальванического производства с получением керамических материалов / В.В. Котов, Г.Н. Данилова, И.С. Горелов // Науч. Вестн. Воронеж. гос. архит.-строит.

- ун-та. Сер. Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. – 2013. – № 7. – С. 158–160.
8. Суржко, О.А. Термообработка шламов гальванических производств и использование их в производстве строительных материалов / О.А. Суржко, В.В.Пишин, К.О. Оковитая // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. – 2015. – № 7–4. – С. 176–180.
  9. Use of electroplating sludge in production of fired clay bricks: Characterization and environmental risk evaluation / M. Zhang [et al.] // Construction and Building Materials. – 2018. – Т. 159. – С. 27–36.
  10. Valorization and inertization of galvanic sludge waste in clay bricks / L. Pérez-Villarejo [et al.] // Applied Clay Science. – 2015. – Т. 105. – С. 89–99.
  11. Озерянская, В.В. Использование твердых осадков при производстве товарной продукции / В.В. Озерянская, И.Н. Лоскутникова // Изв. вузов. Северо-кавказский регион. Естественные науки. – 2004. – №3. – С.82–87.
  12. Утилизация гальванических шламов / А.Н.Синюшкин [и др.]. // Вост.-Европ. журн. передовых технологий. – 2012. – № 2. – С. 58–61.
  13. Войтович, В.А. Гальваношламы: не перерабатывать, а использовать в цементных смесях / В.А. Войтович // СтройПРОФИль. – 2009. – № 1. – С. 50–51.
  14. Сычугов, С.В. Применение гальванического шлама для активации ангидритового вяжущего / С.В. Сычугов // Изв. Казан. гос. архит.-строит. ун-та. – 2010. – № 1. – С. 347–351.
  15. Степанов, С.В. О возможности использования отходов гальванического производства / С.В. Степанов, И.В. Боровских, Г.Р. Хилавиева // Инновационная наука. – 2016. – № 4. – С. 159–160.
  16. Степанов, С.В. Исследование долговечности бетонов с ускорителем твердения на основе гальванического шлама / С.В. Степанов, Н.М. Морозов, В.Г. Хозин // Изв. КГАСУ. Строительные материалы и изделия. – 2013. – № 2. – С. 268–272.
  17. Селиванов, О.Г. Комплексная экологическая оценка полимерного покрытия, содержащего отходы гальванического производства / О.Г. Селиванов, В.А. Михайлов // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 6. – С. 14–18.
  18. Использование шламов гальванических производств при изготовлении товаров народного потребления / Л.Н. Ольшанская [и др.]. // Ползун. вестн. – 2011. – № 4–2. – С. 203–206.
  19. Cheprasova, V.I. Spent zinc-plating electrolytes as secondary raw material for production of pigments / V.I. Cheprasova, O.S. Zalyhina // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2017. – Vol. 90, Issue 3. – P. 380–388.
  20. Колесников, А.Г. Использование переработанных гальванических шламов как одна из рециклинговых технологий / А.Г. Колесников, А.А. Белкин // Биосферная совместимость: человек, регион, технологии. – 2019. – № 1. – С. 54–62.
  21. Курочкин, И.Н. Применение отходов гальванического производства для повышения огнестойкости полимерных защитных покрытий / И.Н. Курочкин, М.Е. Ильина // Междунар. науч.-исслед. журн. – 2019. – №. 9(87). – С. 36–38.
  22. Разработка технологии переработки отходов гальванического производства на экспериментальной установке модульного типа / О.Г. Селиванов [и др.]. // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 7. – С. 568–572.
  23. Garole, D.J. Recovery of Metal Value from Electroplating Sludge / D.J. Garole, V.J. Garole, D.S. Dalal // Research Journal of Chemical Sciences. – 2012. – Vol. 2(3). – P. 61–63.
  24. Makovskaya, O. Leaching of non-ferrous metals from galvanic sludges / O. Makovskaya, K. Kostromin // Materials Science Forum. – 2019. – Vol. 946. – P. 591–595.
  25. Electrochemical copper recovery from galvanic sludge / P.T. Huyen [et al.] // Hydrometallurgy. – 2016. – №. 164. – P. 295–303.
  26. One-step synthesis of polymetallic nanoparticles in air environment / V.I. Romanovskiy [et al.] // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. – 2018. – Vol. 61. – № 9–10. – P. 43–48.
  27. Modified activated carbon for deironing of underground water / D. Propolsky [et al.] // Environmental Research. – 2020. – Т. 182. – P. 108996.
  28. Romanovski V. New approach for inert filtering media modification by using precipitates of deironing filters for underground water treatment / V. Romanovski // Environmental Science and Pollution Research. – 2020. – Vol. 27. – P. 31706–31714.
  29. Получение каталитических материалов для водоподготовки и очистки сточных вод из отходов станций обезжелезивания / В.И. Романовский [и др.]. // Вода magazine. – 2017. – № 6 (118). – С. 12–15.
  30. Железосодержащие фотокатализаторы из осадков очистки промывных вод фильтров обезжелезивания / В.И. Романовский [и др.]. // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. – 2019. – № 4. – С. 18–22.
  31. Романовский, В.И. Сравнительный анализ методов очистки сточных вод от красителей / В.И. Романовский, В.В. Лихавицкий, М.В. Пилипенко // Вода magazine. – 2016. – № 12 (112). – С. 54–58.

32. Горелая, О.Н. Сорбент для очистки нефтесодержащих сточных вод на основе отходов станций обезжелезивания / О.Н. Горелая, В.И. Романовский // Водоснабжение и санитарная техника. – 2020. – № 10, – С. 48–54.
33. Горелая, О.Н. Магнитный сорбент из отходов водоподготовки для очистки нефтесодержащих сточных вод / О.Н. Горелая, В.И. Романовский // Вестник БрГТУ. – 2020. – №2. – С. 61–64.
34. Xanthopoulou, G. An overview of some environmental applications of self-propagating high-temperature synthesis / G. Xanthopoulou, G. Vekinis // Advances in environmental research. – 2001. – Т. 5. – №. 2. – С. 117–128.

Поступила 09.12.2020

#### **ANALYSIS OF THE PERSPECTIVES OF USE OF ELECTROPLATING INDUSTRY WASTE**

**T. MONAK, L. KULBITSKAIA, V. ROMANOVSKI**

*The article outlines the aspects of using waste from electroplating industries. The elaborated directions of the recycling of waste from electroplating industries were considered. Authors, on the basis of the possibility of using modern synthesis methods, proposed environmental directions for the use of the considered waste. The proposed synthesis method is distinguished by the rapidity of synthesis, low energy consumption, environmental friendliness, low requirements for waste, the possibility of joint processing of wastes of different composition. Prospects of using the obtained materials as magnetic sorbents and magnetic photocatalysts for purifying wastewater from organic pollutants were noted.*

**Keywords:** *electroplating production; galvanic sludge; sorbent; catalyst*