

Энерго- и ресурсосберегающие технологии утилизации металлосодержащих гальваношламов

© 2021. Л. Н. Ольшанская, д. х. н., профессор,

Е. А. Татаринцева, к. т. н., доцент, Е. Н. Лазарева, к. х. н., доцент,

Е. В. Яковлева, к. х. н., доцент, О. А. Арефьева, к. б. н., доцент,

Саратовский государственный технический

университет имени Гагарина Ю. А.,

410054, Россия, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77,

e-mail: ecos123@mail.ru, tatarinceva-elen@mail.ru, ms.elena.lazareva@list.ru,

elenayakovleva1977@list.ru, oarefeva@inbox.ru

Рассмотрены экологические проблемы образования и накопления различных видов отходов, в частности гальванических шламов (ГШ), которые являются загрязнителями биосферных комплексов. Загрязняя воздух, почвы, поверхностные и подземные воды, они создают серьёзную экологическую опасность для окружающей среды и здоровья населения. Вместе с этим, ГШ зачастую содержат очень ценные компоненты – чёрные и цветные металлы, которые могут быть использованы для получения продуктов и товаров, имеющих важное народно-хозяйственное значение. В работе представлены результаты по утилизации ГШ в материалы для создания композиционных магнитосорбентов (КМС) при удалении различных нефтезагрязнений из сточных и поверхностных вод. Предложен термический способ ферритизации железо содержащих ГШ, при котором благодаря наличию железа материал приобретает магнитные свойства (индукция насыщения составила около 0,02 Тл) и может использоваться в качестве магнитной составляющей КМС, что значительно упрощает процесс очистки поверхности воды от плёнки нефти и нефтепродуктов с помощью магнитной сепарации. Эмпирически установлены основные параметры процесса ферритизации: $t = 1000^\circ\text{C}$ и $\tau = 1,5$ ч. Для гидрофобизации ферритизированного ГШ (ФГШ) и получения гранулированных нефтесорбентов использовали парафин в соотношении компонентов 1 : 2 по массе. Установлено, что плавучесть полученных композиционных магнитосорбентов (КМС) в течение 96 ч составила 98–100%, водопоглощение не превышало – 0,2 г воды/г. Смачиваемость материалов оценивали методом измерения краевых углов сидящей капли, образуемой на поверхности уплотнённого слоя материала. Краевой угол равен 140° , что свидетельствует о хорошей гидрофобности материалов.

Предложены экологически безопасные способы изготовления КМС для очистки воды от нефти и нефтепродуктов. Показано, что при утилизации и рациональном использовании отходов ГШ в производстве композиционных магнитосорбентов для очистки водных объектов можно получить эколого-экономическую и социальную выгоду.

Ключевые слова: гальваношламы, утилизация, ферриты на основе железа, магнитосорбенты, извлечение, нефть, нефтепродукты.

Energy and resource-saving technologies for utilization of metal-containing galvanic sludges

© 2021. L. N. Olshanskaya ORCID: 0000-0002-8449-9368*

E. A. Tatarintseva ORCID: 0000-0002-5925-3227*, E. N. Lazareva ORCID: 0000-0001-7867-9576*

E. V. Yakovleva ORCID: 0000-0002-8489-9804*, O. A. Aref'eva ORCID: 0000-0002-2835-8595*

Yuri Gagarin State Technical University of Saratov,

77, Polytechnicheskaya St., Saratov, Russia, 410054,

e-mail: ecos123@mail.ru, tatarinceva-elen@mail.ru, ms.elena.lazareva@list.ru,

elenayakovleva1977@list.ru, oarefeva@inbox.ru

The environmental problems of the formation and accumulation of various types of wastes, in particular, galvanic sludge (GS), which are pollutants of biosphere complexes, are considered. By polluting air, soil, surface and underground waters, they pose a serious ecological hazard to the environment and public health. Along with this, galvanic sludge often contains very valuable components – ferrous and non-ferrous metals, which can be used to obtain products and goods that are of great importance for national economic.

The paper presents the results on the utilization of galvanic sludge into materials for the creation of magneto sorbents (MS) when removing various oil contaminants from waste and surface waters. A method for ferritization of iron-containing galvanic waste is proposed, in which, due to the presence of iron, the material acquires magnetic properties and can be used as a magnetic component of composite MS, which greatly simplifies the process of cleaning the water surface from a film of oil and oil products using magnetic separation. During ferritization, films of mixed oxides of ions of heavy metals and iron – ferrites with the general formula $MeOFe_2O_3$ are formed on the surface of metal hydroxide particles. Investigation of the process of ferritization of iron-containing GS by the thermal method has been carried out. The main parameters of the ferritization process have been empirically established: $t = 1000^\circ\text{C}$ and $\tau = 1.5$ h. Received powdery ferritized galvanic sludge (FGSt) has well-pronounced magnetic properties, the saturation induction determined using a vibration magnetometer was 0.02 T. This allows it to be used as a component in the preparation of composite MS. For hydrophobization of FGSt and obtaining granular oil sorbents, paraffin was used in a ratio of components 1 : 2 by weight. It was found that the buoyancy of the obtained composite magneto sorbents (CMS) for 96 h was 98–100%, respectively, the water absorption did not exceed 0.2 g water/g. The wettability of the materials was evaluated by measuring the contact angles of a sitting drop formed on the surface of the compacted layer of the material. The contact angle is 140° , which indicates good hydrophobicity of the materials.

Technological solutions have been developed, environmentally friendly methods of manufacturing composite sorption materials for purification of waste and surface waters from various types of oil and oil products have been proposed. It is shown that with the disposal and rational use of galvanic sludge waste in the production of composite MS for the purification of water bodies from oil and oil products, ecological, economic and social benefits can be obtained.

Keywords: galvanic sludge, utilization, iron-based ferrites, magneto sorbents, extraction, oil, oil products.

Экономика большинства стран базируется на использовании различных природных ресурсов (ПР), мировое потребление которых стало соизмеримо с их запасами. Постоянный рост народонаселения (на 80 млн чел./год) ведёт к увеличению использования ПР, и, соответственно, образованию отходов производства и потребления (1,0–1,5 кг в сутки от одного человека). Это огромное количество отходов с учётом, что численность населения около 7,8 млрд человек. Отходы, попадая на свалки или на ландшафты, загрязняют воз-

дух, почвы, поверхностную и подземную воду. Вместе с тем, они содержат ценные компоненты, которые могут быть востребованы для получения вторичных материальных ресурсов. Актуальной проблемой является рациональное управление отходами путём внедрения малоотходных технологий, применения инновационных способов переработки отходов. Без этого существует большая вероятность превращения планеты Земля в громадную свалку. Это особенно актуально с учётом того, что в ряде стран большая часть от общего ко-

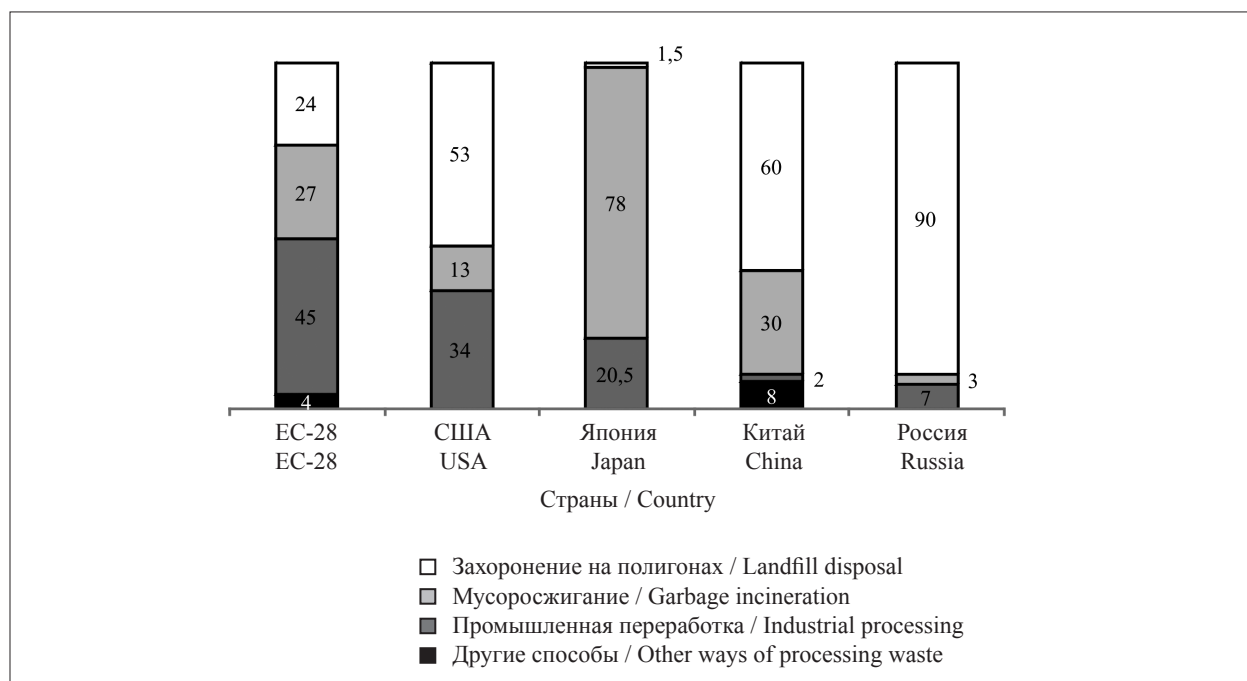


Рис. 1. Основные направления утилизации отходов по странам мира (в % к общему количеству отходов) [3]

Fig. 1. The main directions of waste disposal in the countries of the world (in % to the total amount of waste) [3]

личества отходов захораниваются на свалках и полигонах [3] (рис. 1).

Проведённые в России в конце XX века исследования состава накопленных гальваношламов (ГШ) показали, что они содержат огромное количество дефицитных ценных цветных металлов (около 30% Cr, Ni, Fe, Zn и др. от общего количества). Это послужило началом создания технологий их переработки и утилизации. Учитывая особую экологическую опасность воздействия ГШ на окружающую среду и здоровье населения, их необходимо утилизировать таким образом, чтобы происходило обезвреживание тяжёлых металлов (ТМ) путём перевода в слаборастворимые или нерастворимые малотоксичные соединения. После чего рекомендуется их извлечение для последующего применения – использования в качестве компонентов стройматериалов, керамики, асфальтовых смесей и др. [4–6]. Это приводит к безвозвратным потерям в больших количествах дорогостоящих компонентов ГШ – тяжёлых и цветных металлов, суммарная годовая стоимость которых составляет десятки миллионов долларов США. Торги, проводимые на Лондонской и других биржах, показывают, что цены, особенно на цветные металлы, в течение последних лет неуклонно растут и их извлечение из ГШ поможет решить проблему дефицита и уменьшить использование ПР. Выделение из ГШ чистых металлов, их соединений и последующее применение в различных отраслях народного хозяйства перспективно [5–9]. Для решения этих проблем в России планируется создание ряда региональных центров по комплексной переработке ГШ, что особенно актуально, так как предотвратить их образование не удастся и в будущем. При этом планируется решение задач по организации новых рабочих мест, снижению уровня безработицы при одновременном получении экономического эффекта экологической безопасности гальванического производства [10].

Целью настоящей работы является снижение антропогенного воздействия на окружающую среду железосодержащих отходов гальванических производств за счёт извлечения из них токсичных металлов и получения новых соединений для вторичного применения.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования служили: нефть Илишевского месторождения и нефтепродукты (керосин и масло И-20А); ГШ ООО Роберт БОШ Саратов (г. Энгельс), композиционные

магнитные сорбенты (КМС), изготовленные на основе ферритизированного ГШ + парафин в соотношении компонентов 1 : 2 по массе.

Изучение морфологии поверхности ферритизированного гальваношлама (ФГШ) проводили с использованием автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа MIRA 2 LMU фирмы Tescan. Для установления элементного состава веществ применяли рентгенофлуоресцентный спектрометр фирмы СПЕКТРОН. Определение удельной поверхности проводили на лазерном анализаторе ANALYSETTE 22 NanoTecplus. Размер наночастиц определяли на анализаторе «Malvern Zetasizer Nano ZS». Определение концентрации нефтепродуктов осуществляли на концентратометре нефтепродуктов КН-3, pH растворов контролировали с помощью ОБП метр Water Liner WRP-41.

Для определения токсичности КМС использовали ракообразных *Daphnia magna* Straus. Метод биотестирования основан на определении смертности дафний в опыте (в %) по отношению к контролю. Тест-объекты *D. magna* помещали в водную вытяжку из сорбционного материала. Продолжительность биотестирования составила 72 ч, результат определяли подсчётом выживших рачков. В случае смертности более 50% тест-объектов, проводили разбавление исследуемых водных вытяжек в 3, 9, 27 и 81 раз по ПНД Ф Т 14.1:2:4.12-06. По величине биологически безопасного разбавления, при котором рассчитанный индекс отклонения (*I*) превышает критерий токсичности воды, происходит установление качества воды. При этом в контрольном эксперименте гибель рачков не должна превышать 10%. Установлено отсутствие токсичности КМС и возможность его использования для очистки водных объектов. На основании приказа Минприроды России № 536 от 4.12.2014 г. КМС отнесён к V классу опасности.

Результаты, полученные при исследованиях, подвергали статистической обработке с использованием пакета программ Microsoft Excel 2010 с надстройкой «Описательная статистика» [11]. Для получения статистически достоверных данных каждый эксперимент был выполнен 3 раза с двумя параллельными определениями (X_1 и X_2), в качестве окончательного результата концентраций рассчитывали среднее арифметическое значение ($X_{cp.}$) при выполнении условия $[X_1 - X_2] \leq 0,01 \cdot r \cdot X_{cp.}$, (r – предел повторяемости). Доверительный

интервал (погрешность измерения) в экспериментах составил не более 5%.

Результаты и обсуждение

Город Саратов и Саратовская область входят в десятку индустриально развитых регионов страны. Здесь имеются крупные предприятия машиностроительного профиля (ОАО «Трансмаш», ОАО завод металлоконструкций, ООО «Сигнал-недвижимость», ООО Роберт БОШ Саратов и др.) с крупными гальваническими цехами и участками, на территории которых накоплено и продолжает образовываться большое количество гальваноотходов, содержащих соединения железа, никеля, цинка, меди и других металлов. Выбор надёжных способов переработки и утилизации этих отходов и реализация малоотходных технологий весьма актуальны и своевременны. В составе ГШ предприятия ООО Роберт БОШ Саратов в наибольшем процентном соотношении находятся металлы: никель (64,59%) и железо (29,65%) и в незначительных количествах медь, цинк, хром, марганец и др. Присутствующие в ГШ никель, хром и медь определяют 2

и 3 классы опасности отхода для окружающей среды и здоровья человека. Для снижения класса опасности ГШ подвергали последовательной кислотной (HNO_3 или H_2SO_4) и щелочной (NaOH или KOH) обработке, для избирательного осаждения содержащихся в нём гидроксидов металлов (Ni , Cr , Cu , Zn) при установленных величинах pH (табл.) [12].

Наличие железа в составе гальваношлама позволяет получить магнетит и ферриты при ферритизации ГШ, что обусловило проявление у ферритизированного гальваношлама (ФГШ) магнитных свойств [13–15].

Известен метод образования ферритов ТМ путём химической стабилизации шламов при протекании процесса ферритизации [14] благодаря наличию ионов Fe(II) . Полученный порошкообразный ФГШ обладает хорошо выраженными магнитными свойствами (установленная с помощью вибрационного магнитометра индукция насыщения составила 0,02 Тл). Это позволяет использовать его в качестве составного компонента при получении КМС.

При ферритизации на поверхности частиц гидроксидов металлов формируются плёнки

Таблица / Table

Ряд осаждения гидроксидов металлов из кислого раствора [12]
A series of precipitation of metal hydroxides from an acidic solution [12]

Ион Ion	Fe(III)	Cr(III)	Cu(II)	Zn	Fe(II)	Ni(II)	Mn(II)	Mg
pH	1,5*–4,1**	4,0–6,8	5,3–6,2	5,4–8,0	6,5–9,7	7,2–9,5	7,8–10,4	9,4–12,4

Примечание: *первая цифра – начало осаждения; вторая – полное осаждение гидроксида.
Note: *the first digit is the beginning of precipitation; second – complete precipitation of hydroxide.

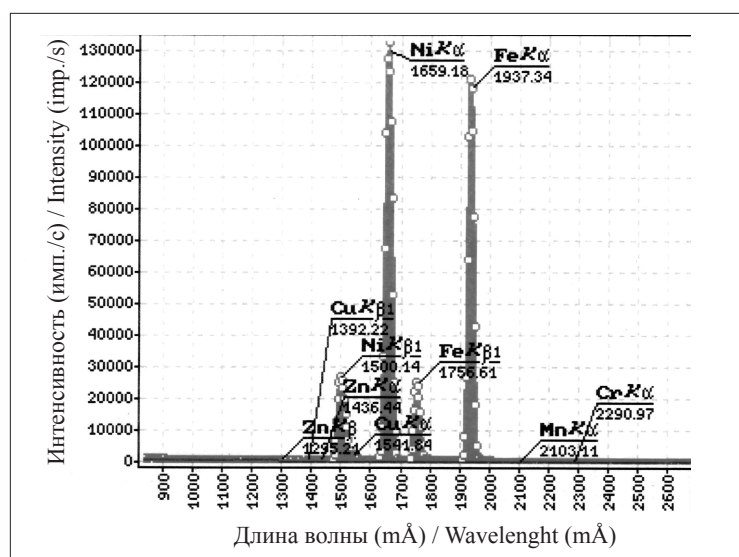


Рис. 2. Качественный анализ ГШ_{исх.}
Спектр Кристалл LiF200
Fig. 2. Qualitative analysis of GSinit.
Spectrum Crystal LiF200

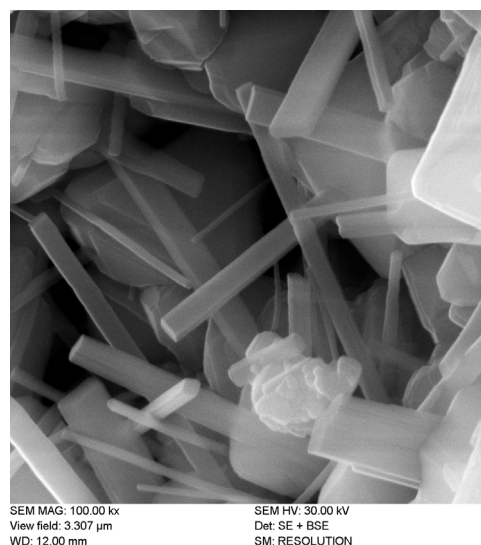


Рис. 3. Морфология поверхности ФГШ, ×100000
Fig. 3. Surface morphology of FGSt, ×100000

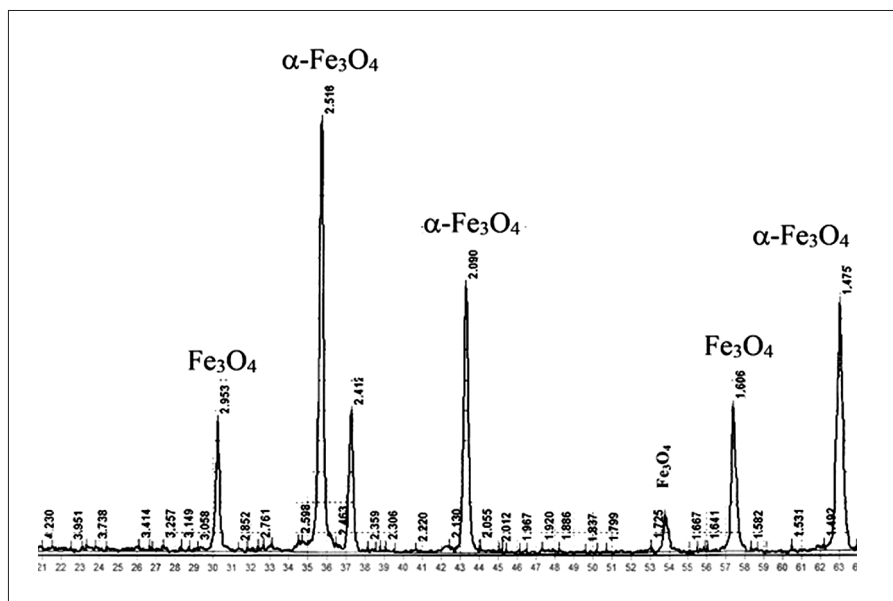


Рис. 4. Данные РФА ГШ после термической обработки
Fig. 4. Data from the XRD of GS after heat treatment

смешанных оксидов ИТМ и железа – ферритов с общей формулой MeOFe_2O_3 . Нами проведено исследование процесса ферритизации железосодержащего ФГШ термическим методом (ФГШ_т). Эмпирически установлены основные параметры процесса ферритизации: $t = 1000^\circ\text{C}$ и $\tau = 1,5$ ч. Качественный анализ исходного ГШ и морфология поверхности ФГШ_т представлены на рисунках 2 и 3.

ФГШ_т использовали в качестве магнитной составляющей при изготовлении КМС для очистки сточных и поверхностных вод от нефти (Н) и нефтепродуктов (НП).

Морфология поверхности ФГШ_т, изученная с использованием сканирующего электронного микроскопа, представляет сформированные соединения ферритов шпильного типа (рис. 3), с остроконечной формой кристаллов. Данные рентгенофазового анализа (РФА) полученного осадка (рис. 4) подтверждают отсутствие в обезвреженном шламе ионов других металлов и образование магнетитов $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ при термообработке ГШ. На анализаторе ANALYSETTE 22 NanoTecplus была измерена площадь удельной поверхности ФГШ_т ($3609 \text{ см}^2/\text{см}^3$) и распределение частиц по размерам (от 10 до 250 мкм).

Для гидрофобизации ФГШ_т и получения гранулированных нефтесорбентов использовали парафин в соотношении компонентов 1 : 2 по массе. Выбор парафина как связующего обусловлен присущими ему физико-химическими свойствами: меньшая плотность

($0,880\text{--}0,915 \text{ г}/\text{см}^3$ – при 15°C) по сравнению с водой, гидрофобность, инертность к большинству химических реагентов и нерастворимость в воде, а также его органическая природа, определяющая взаимодействие и средство разработанного материала к Н и НП. Установлено, что плавучесть полученных КМС в течение 96 ч составила 98–100%, водопоглощение не превышало – $0,2 \text{ г}$ воды/ г . Смачиваемость материалов оценивали методом измерения краевых углов сидящей капли, образуемой на поверхности уплотнённого слоя материала. Краевой угол равен 140° , что свидетельствует о хорошей гидрофобности материалов. При контакте с маслом марки И-20А и Н происходит полное смачивание материалов, что указывает на их высокую олеофильность. Смачиваемость представляет собой один из адгезионных эффектов и указывает на то, что адгезия является основным механизмом взаимодействия органических поллютантов с поверхностью разработанных материалов. Кинетические кривые сорбции Н и НП представлены в виде зависимостей изменения адсорбционной ёмкости во времени (рис. 5).

Сорбционное равновесие при насыщении всеми видами Н и НП достигается в первые 10–15 мин контакта. Максимальная сорбционная ёмкость КМС составила $1,8 \text{ г}/\text{г}$ и характерна для масла в виду его большей вязкости по сравнению с остальными поллютантами. Сорбционные свойства КМС оценивали по степени очистки воды от нефтезагрязнений: масла И-20А, нефти Илишевского место-

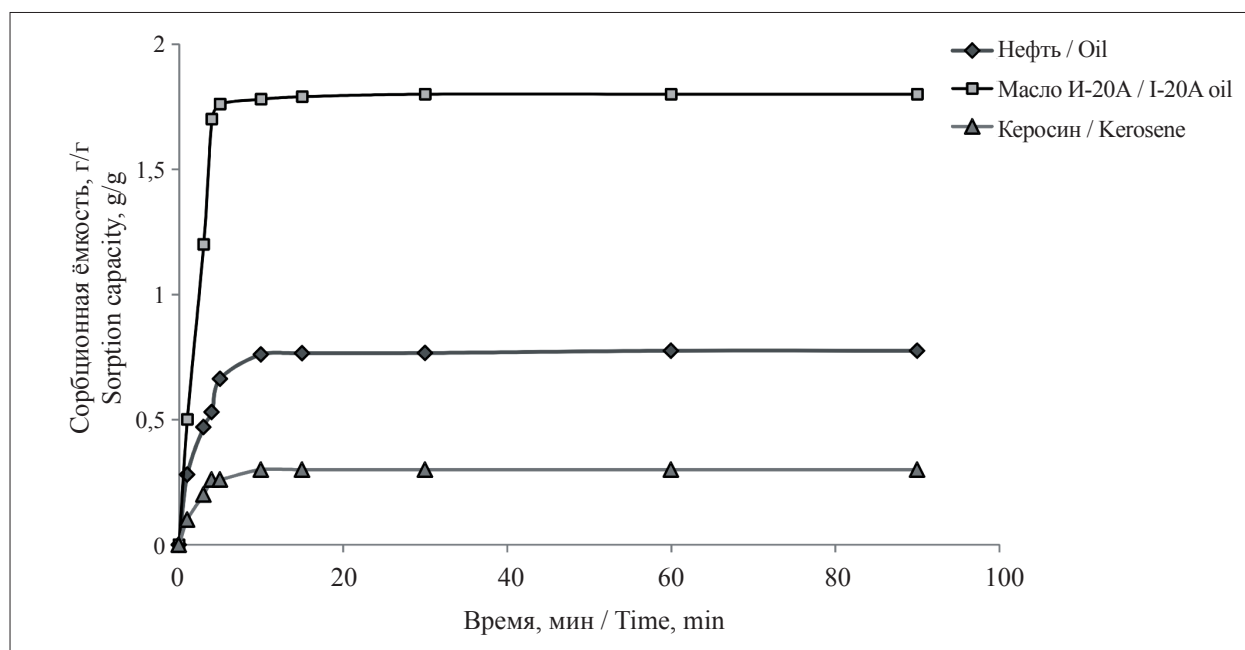


Рис. 5. Кинетические кривые сорбции нефтепродуктов КМС
Fig. 5. Kinetic curves of sorption of petroleum products by CMS

рождения, керосина в статических условиях (условия сорбции: $v = 200$ об./мин, $m_{\text{КМС}} = 1$ г/100 см³, $\tau_{\text{сорбции}} = 1$ ч, $t = 20$ °С). Эффективность очистки воды от НП составляет 89,0–99,0%. При этом адсорбенты, насыщенные НП, сохраняли свои магнитные свойства. Изучено влияние толщины плёнки (1–5 мм) НП на сорбционную ёмкость полученных магнитосорбентов. Установлено, что контакт нефтяной плёнки с поверхностью КМС является наибольшим и препятствует контакту адсорбента с водой. Установлено, что максимальная сорбционная ёмкость КМС достигается при толщине плёнки около 3 мм и составляет, г/г: 0,3 (керосин), 0,4 (Н) и 1,3 (масло И-20А).

При контакте твёрдых олеофильных частиц магнитосорбента с плёнкой Н и вокруг них образуются мицеллы, которые взаимодействуют между собой с образованием специфической сетчатой структуры, что приводит к образованию агрегатов КМС-НП, которые легко удаляются с помощью магнита. Поверхность воды после удаления насыщенного КМС была чистой, без нефтяной плёнки.

Разработанные КМС могут быть использованы также в процессах удаления с водной поверхности других органических загрязнений при распылении порошка или мелких гранул. Сбор нефтесорбентов осуществляется судами со специальными магнитами, после чего проводят регенерацию НП и повторное использование сорбента. По завершении процесса сорбции поглощённые Н и НП из-

влекаются методом центрифугирования или на вакуум-фильтрах. Это позволяет повторно использовать НП в промышленности, а также регенерировать сорбенты с возможностью их повторного использования.

По истечении способности к сорбции/десорбции (после 5–7 циклов регенерации) материалы могут подвергаться утилизации, например, пиролизом с получением тепловой энергии или в качестве смолистых добавок в асфальтовые смеси при производстве дорожных покрытий. При этом порошок отходов стальной металлической пыли, образующийся на конечной стадии пиролиза, может быть возвращён в процесс получения магнитосорбентов.

Заключение

Представленные в работе данные по утилизации металлосодержащих ГШ для получения ферритов железа, обладающих магнитными свойствами для изготовления КМС, свидетельствуют о возможности использования ГШ при получении продуктов и товаров, имеющих важное народно-хозяйственное значение. Определены рациональные условия, разработаны технологические решения и предложены экологически безопасные принципиальные технологии изготовления КМС для эффективной очистки сточных и поверхностных вод от различных поллютантов (нефть, нефтепродукты, органические вещества).

Показано, что при утилизации и рациональном использовании ГШ для применения в производстве КМС для очистки водных объектов от Н и НП можно получить экономическую и социальную выгоду. Так за счёт расширения производства ожидается увеличение количества рабочих мест, получение прибыли, расширение ассортимента продукции и др. Переработка ГШ позволит предприятиям снизить плату за хранение опасных отходов и получить дополнительную экономическую выгоду от реализации новой промышленной продукции. Одновременно с этим будет решён и ряд важных экологических проблем: уменьшение площадей для организации и содержания полигонов и свалок, снижение вредного воздействия ГШ на окружающую природную среду и здоровье населения.

References

1. Larionov N.M., Ryabyshenkov A.S. Industrial ecology: textbook. Moskva: Yurayt, 2016. 495 p. (in Russian).
2. All about waste Recycling, utilization, equipment, technologies [Internet resource] <http://www.waste.org.ua> (Accessed: 23.04.2021).
3. When will Russia be able to recycle waste like in Europe? [Internet resource] <https://www.factograph.info/a/29011375.html> (Accessed: 23.04.2021).
4. Remneva T.A., Volkov M.I. Utilization of galvanic sludge // Ecology and Industry of Russia. 2003. No. 8. P. 16–17 (in Russian).
5. Olshanskaya L.N., Lazareva E.N., Egorov V.V., Yakovlev A.V., Yakovleva E.V. Technological aspects of utilization of heavy metals and their compounds from galvanic sludge for secondary use. Saratov: SSTU named after Gagarin Yu.A., 2017. 127 p. (in Russian).
6. Sverguzova S.V., Tarasova G.I. Obtaining pigments-fillers from the tailings of enrichment of ferruginous quartzites // Building materials. 2005. No. 7. P. 13–15 (in Russian).
7. Maryin V.K., Kuznetsov Yu.S., Novokreshchenov S.Yu. Experience of utilization of industrial waste in the Penza region // Ecology and Industry of Russia. No. 5. P. 28–33 (in Russian).
8. Olshanskaya L.N., Lazareva E.N., Egorov V.V., Yakovlev A.V. Processing of iron and zinc-containing sludge from electroplating industries // PNRPU Bulletin. Applied ecology. Urban studies. 2016. No. 1 (21). P. 40–49 (in Russian).
9. Petrov V.G., Suksin N.E. Utilization of solid waste from galvanic production for the application of zinc coatings // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 4. P. 106–109 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4304-2020-4-106-110
10. Nester A.A., Nikitin A.A., Romanishina O.V., Mysliborsky V.V., Ataev S.V., Tyutyunnik O.S., Gordiy N.M. Economic effect of ecological safety of galvanic production // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 4. P. 86–92 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4304-2020-4-086-092
11. Makarova N.V., Trofinets V.Ya. Statistics in Excel. Moskva: Finansy i statistika, 2002. 368 p. (in Russian).
12. Lurie Yu.Yu. Handbook of Analytical Chemistry. Moskva: Khimiya, 1971. 454 p. (in Russian).
13. Semenov V.V., Podolskaya Z.V., Buzaeva M.V., Klimov E.S. Sorption treatment of waste water from ions of heavy metals using galvanic sludge // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavod. North Caucasian region. Technical science. 2009. No. 6 (154). P. 99–101 (in Russian).
14. Tatarintseva E.A., Dolbnya I.V., Bukharova E.A., Olshanskaya L.N., Politaeva N.A. Purification of natural water and waste water from petroleum and petroleum products by sorption materials on a basis of industrial waste // IOP Conference Series Earth and Environmental Science V. 288. International Scientific and practical Conference: Water Power Energy Forum 2018. Kazan, 2019. Access 012030. doi: 10.1088/1755-1315/288/1/012030
15. Olshanskaya L.N., Chernova M.A., Bakanova E.K., Aref'eva O.A., Yakovleva E.V., Arzamastsev S.V. Technology of obtaining sorbents based on metal dust and carbonized biopolymers for purification of surface and waste water from oil and oil products // Ecology and Industry of Russia. 2020. V. 24. No. 3. P. 24–28 (in Russian). doi: 10.18412/1816-0395-2020-3-24-28