

УДК 504.064.43/47:628.3/4-403/-405

**О НЕЙТРАЛИЗАЦИИ
ТОКСИЧНЫХ ОТХОДОВ ГАЛЬВАНОПРОИЗВОДСТВ**З.Х.Ахметжанова
Канд. геол.-мин. наук И.Б.Саматов

Рассматривается природа миграции ионов тяжелых металлов в окружающую среду от гальванопроизводства. Показана опасность использования осадков гальванических производств без дополнительной обработки в строительной индустрии. Предложен метод превращения токсичных осадков гальванопроизводства в нетоксичные. Рассмотрена природа образования химически стабильных осадков ионов тяжелых металлов.

Наиболее распространенный метод очистки сточных вод от суммы ионов тяжелых металлов состоит в обработке их щелочными реагентами. В результате такой обработки основная масса 2-х и 3-х валентных ионов тяжелых металлов осаждается в виде смеси мало растворимых в воде гидроксидов металлов $Me(OH)_2$, $Me(OH)_3$. Для завершения очистки сточных вод этим способом суспензиям гидроксидов тяжелых металлов дают отстояться до четкого разделения на два слоя, после чего верхний слой воды декандируют, а нижнюю сконцентрировавшуюся суспензию дополнительно обезвоживают фильтрованием.

До середины 80-х годов, выделенные из сточных вод осадки гидроксидов тяжелых металлов сбрасывались промышленными предприятиями на городские свалки. Однако, с течением времени выяснилось, что стоком дождевых и талых вод, в которых в последние десятилетия повсеместно отмечается снижение величины pH до 4-5 единиц. В поверхностные и

подземные воды полностью выносятся ионы тяжелых металлов, вследствие легкого растворения их гидроксидов в кислых стоках с образованием свободных ионов тяжелых металлов.

Согласно санитарным правилам [5] допускается подвергать долговременному складированию, "захоронению" гидроксидных осадков сточных вод гальванических производств на специальных полигонах, исключаящих вынос тяжелых металлов в окружающую среду. Для строительства таких полигонов требуются значительные капитальные вложения и земельные площади. Сооружения для захоронения экологически опасных промстоков имеют ограниченный объем, по заполнению которого необходимо строить такие же сооружения со всеми вытекающими отсюда последствиями.

В многочисленных патентах и публикациях гидроксидные осадки сточных вод рекомендуется подвергать совместному отверждению с цементом, глиной или другими вяжущими материалами, а продукты отверждения: бетоны, кирпичи и т.д., использовать в строительной индустрии. Однако, как показано в фундаментальной работе американских исследователей [6], такой способ "стабилизации" гидроксидных осадков экологически небезопасен. Из экспериментальных образцов бетона, приготовленного с добавкой гидроксидов кадмия и свинца, после выдерживания их, сначала в течение 3-х лет в камере с абсолютной влажностью воздуха, а затем в течение 20-40 суток в модельной морской воде, началась интенсивная миграция ионов кадмия и свинца в раствор. Моделирование в камере с абсолютной влажностью и выдерживание образцов бетона в морской воде приближало условия эксперимента к реальным природным средам.

Вследствие изложенного, использование осадков очистных сооружений гальванических производств, которые являются токсичными веществами, относящихся ко 2-му и 3-му классам опасности, в строительной индустрии будет возможным только после понижения класса опасности, или же после превращения токсичных отходов в нетоксичные.

С этой целью был определен химический состав осадков гальванического цеха станкостроительного завода г. Алматы, который приведен в таблице 1.

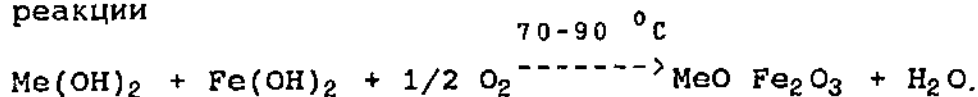
Таблица 1

Результаты химического анализа осадков гальванического цеха станкостроительного завода г. Алматы

Соединения и элементы	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	ZnO	Ni	Cu	Co	Pb	*
Содержание в %	5,62	22,30	9,79	0,60	1,40	0,27	0,01	1,00	59

* - органические вещества

Как известно, при гальванокоагуляционной очистке образуются гидроксиды двухвалентного железа, присутствие которого дает возможность химической стабилизации осадков гидроксидов тяжелых металлов. Сущность способа стабилизации осадков гидроксидов тяжелых металлов гальванического производства состоит в превращении смеси осадков гальваники в смесь ферритов тех же металлов по реакции



Реакция протекала в кислородной среде при нагревании осадков от 70 до 90 °С. Как следует из данных таблицы 2, до нагревания осадки гальваники имели кислую среду, после температурной обработки она становилась нейтральной. РН - коэффициент, определяющий кислотность среды. При РН=7 среда становится нормальной, при РН<7 она становится кислой, при РН>7 - щелочной.

Таблица 2

Характеристика среды осадков гальваники
до и после обработки

Номер осадка	I	I	I	2	2	2	3	3	3
РН осадка до обработки	4,0	3,5	3,8	4,2	3,5	4,0	3,8	4,0	4,0
Температура обработки в °С	70	70	70	80	80	80	90	90	90
РН осадка после обработки	7,3	7,1	7,2	7,2	7,0	7,3	7,0	7,0	7,1

Из данных таблицы 2 видно, что дальнейшее увеличение температуры не дает изменения в РН среды. Токсичность осадков гальваники определяется наличием в них агрессивных химических соединений и в первую очередь - закисного железа Fe^{2+} [2]. По этой причине РН осадков является кислой. После обработки, даже при самой низкой температуре - 70 °С, РН среды становится нейтральной, означающей, что осадок стал нетоксичным.

С целью выяснения природы превращения токсичного осадка в нетоксичный были исследованы исконые образцы осадков гальваники на фазовый состав термического анализа (рис.). Интерпретация термического поведения изучаемого объекта выявила наличие в обработанных осадках развития новой фазы ферритов двухвалентных металлов (меди, магния, цинка, двухвалентного железа и т.д.).

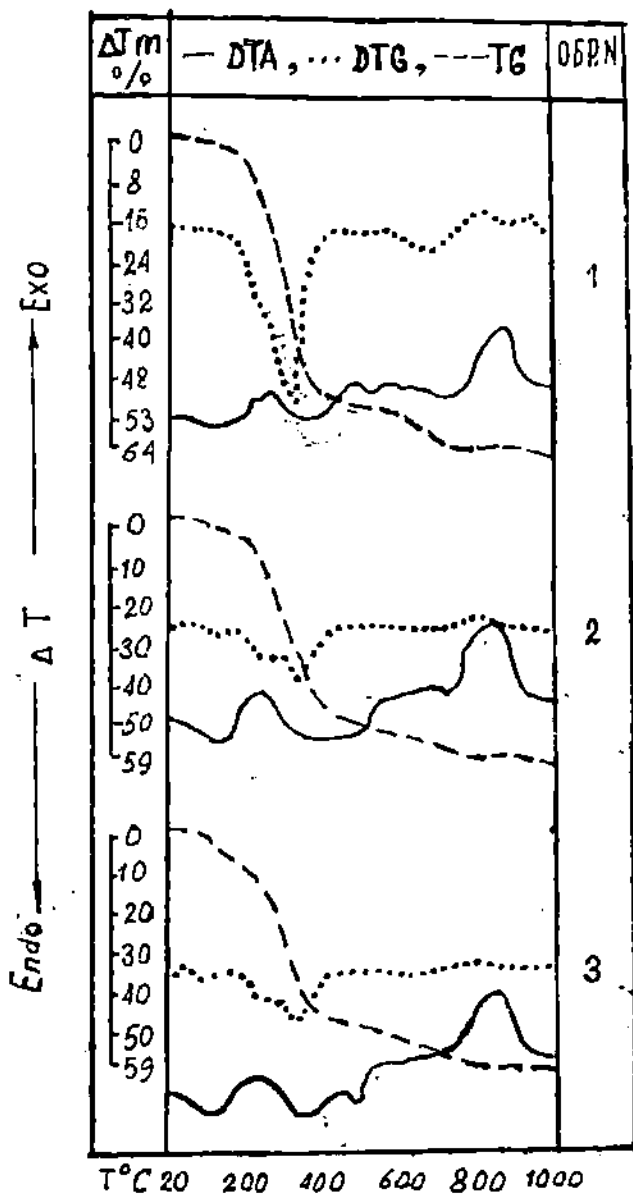


Рис. Термограммы образцов, подвергнутых обработке: 1-70 $^{\circ}\text{C}$, 2-80 $^{\circ}\text{C}$, 3-90 $^{\circ}\text{C}$, ОБР.N - номера образцов, DTA - спектр дифференциально-термического анализа, DTG - дифференциальная термогравиметрическая кривая, TG - кривая термогравиметрии.

Дериватограммы обработанных осадков показали, что в начальной стадии разложения 150-380 °С нагреваемая система дает в потерях массы (TG) сложное термическое проявление, выраженное суммой эндо- и экзотермического эффектов неодинаковой интенсивности. Это обусловлено выгоранием органических веществ и удалением абсорбированной и химически связанной воды. При температуре 240 °С дифференциальная термическая кривая (DTA) отмечает скрытую для образцов 2 и 3 и явную для образца 1 экзотермическую реакцию окисления железа до формы маггемита $Fe^{2+} \cdot A_2^{3+}O_4$. Вынесенная при этом энергия имеет не химическое происхождение, а образована в результате перестройки кубической формы структуры маггемита в тригональное строение гематита [3].

Эндотермическая реакция образцов 1, 2, 3 максимум которой отмечен при температурах 530, 500 и 495 °С, соответственно, протекает без потери веса, что свидетельствует об изменении только физического состояния системы. Природа данного процесса - смена ферромагнитной формы строения структуры в парамагнитную. По [4] основной вклад в намагниченность ферритов дают ионы Fe^{2+} , так как по теории Нееля направление магнитных моментов ионов Fe^{3+} противоположны друг другу, а результирующий момент обусловлен лишь ионами Fe^{2+} . Понижение температуры перехода из ферромагнитного состояния в парамагнитное от 530 °С до 495 °С по мере увеличения температуры обработки образцов связано также и с тем, что магнитная восприимчивость с увеличением температуры падает [4]. Таким образом, прослеживается зависимость температуры фазового превращения от термических условий предварительной обработки образцов.

Мало заметный и растянутый по температуре эндотермический эффект в области 710, 715 и 620 °С для образцов 1, 2 и 3, соответственно, относится к процессу превращения гематита из триго-

нальной ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) в кубическую структуру маггемита ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$). Конечная гамма-структура феррита является одновременно структурой шпинели (от названия минерала MgAl_2O_4) и характеризуется как самая устойчивая форма [1]. Структуру шпинели можно представить как кубическую плотноупакованную решетку ионов кислорода O_2^{2-} , между узлами которой располагаются трехвалентные ионы железа и двухвалентные ионы магния. Ионы магния занимают тетраэдрические позиции (каждый ион Mg^{2+} окружен четырьмя ионами кислорода). Ионы железа Fe^{3+} занимают октаэдрические позиции (каждый ион Fe^{3+} окружен шестью ионами кислорода). Такое расположение ионов в шпинельной структуре называют нормальным (нормальная шпинель).

DTA и дифференциальная термогравиметрия образцов 1 и 2 фиксирует незначительную по интенсивности эндотермическую реакцию, связанную с разложением карбоната кальция, присутствующего в образце в пределах 5 % и имеющего искусственное происхождение (процесс синтеза по-видимому протекал в период накопления и хранения гальванических отходов). В результате повышения числа pH, при выдержке температуры на отметке 90°C (образец 3), эффект, обусловленный диссоциацией кальцита, исчезает, что означает наличие в указанных условиях факторов, влияющих на деструкцию CaCO_3 .

Подтверждением присутствия в осадках магнетита служит также наличие в интервале $700-900^\circ\text{C}$ значительного по величине экзотермического эффекта, вызванного окислением не полностью прореагировавших в начале диапазона температур частиц железистого компонента пробы. В качестве контрольных факторов окисления магнетита в данном промежутке температур служит явно выраженный пик на дифференциальной термогравиметрической кривой (DTG) при 800°C и некоторое повышение веса за счет образования в системе кислорода.

Рентгенофазовый анализ также подтверждает наличие в обработанных осадках гальваники ферритов маггемита и гематита. Полосы поглощения рент-

генофазового анализа (2,95; 2,51; 2,08; 2,70; 2,52; 1,68; 1,83) характерны для маггемита и гематита, соответственно.

Как правило, образуемые осадки после гальванокоагуляции в силу их токсичности, являются основным фактором загрязнения окружающей среды. Токсичность определяется наличием в осадках химических активных гидроксидов тяжелых металлов Fe, Mg, Cu, Pb и т.д. (для исследованных образцов - ионов Fe^{2+} , присутствие которых дает кислую среду). По мере предложенной обработки среда осадков гальваники из кислой становится нейтральной, что обуславливает переход осадков из токсичных в нетоксичные. Таким образом, использование недеактивированных осадков в строительной индустрии экологически недопустимо. Для решения этой проблемы предлагается осадки сточных вод гальваники нагреванием до $90^{\circ}C$ переводить в химически стабильные нетоксичные соединения ферритов. На основе результатов термических, рентгеноструктурных и химико-аналитических исследований выявлена природа образуемых ферритов маггемита и гематита: их молекулярная структура, которая близка к наиболее устойчивой структуре - шпинели.

Полученные результаты могут быть применены для перевода токсичных осадков гальваники в нетоксичные с помощью предложенной методики. Эти соединения представляют собой класс ферритов, которые являются весьма перспективными продуктами и могут служить основой для различных красителей, пигментов и т.д. Ферриты, не являясь токсичными соединениями, могут храниться продолжительное время до появления новых технологических методов извлечения присутствующих в них металлов (как того требуют нормативные документы).

Утилизация отходов в гальванике является актуальным вопросом, но для успешного применения необходимо доведение их состояния до безопасного для окружающей среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. - М.: Наука. 1971. - 399 с.
2. Временный классификатор токсичных промышленных отходов и Методические рекомендации по определению класса токсичности промышленных отходов. - М. - Министерство здравоохранения СССР, Государственный комитет СССР по науке и технике.-1987. - 23 с.
3. Термический анализ минералов и горных пород / В.П. Иванова, Б.К. Касатов, Т.Н. Красавина и др. - Л.: Недра, 1974. - 398 с.
4. Киттель Ч. Физика твердого тела . - М.: Наука, 1965. - 368 с.
5. Полигоны по обезвреживанию и захоронению токсичных промышленных отходов / Основные положения по проектированию. СНиП 02.01.28-85. - М., - Государственный комитет СССР по делам строительства. - 1985. - 15 с.
6. Cambell K.M., Korchi F., Criss B.D. Stabilisation of cadmium and lead hydroxide in portland cement paste using a synthetic seawater leachant // Environ. Program. - 1987. - Vol. 6, N 2. - P. 99-101.

Алматинский Государственный
университет им. Абая

Институт геологических наук МН-АН РК

ГАЛЬВАН ӨНДІРІСІНІҢ УЫТТЫЛЫ ШЫҒЫНЫН НЕЙТРАЛИЗАЦИЯЛАУ

Геол. - мин. ф. канд. З.Х.Ахметжанов
И.Б.Саматов

Гальван өндірісінен шығатын ауыр металл иондарының қоршаған ортада көшуі қарастырылған. Құрылыс индустриясында гальван өндірісі шөгінділерін қосымша өңдеуден өткізбей пайдаланудың қауіптілігі көрсетілген. Гальван өндірісінде уыттылы шөгінділерін уыттылықсызға айналдыру әдістері ұсынылған. Ауыр металдың химиялы тұрақты шөгінділерінің табиғи пайда болуы қарастырылған.