

Орфанова М.М., канд. техн. наук, **Орфанова М.М.,** канд. техн. наук,
Пустогов В.І., канд. техн. наук

*Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу
вул. Карпатська, 15, 76019 Івано-Франківськ, Україна, e-mail: orfanova@rambler.ru*

Перспективні напрямки використання відходів гальванічного виробництва

Розглянуто перспективність використання відходів гальванічного виробництва як техногенної сировини для вилучення кольорових металів. Вирішення екологічних проблем гальванічного виробництва в сучасних умовах спрямовано головним чином на розробку методів регенерації або нейтралізації гальваностоків з утворенням гідроксидів важких металів у вигляді шламів з подальшим їх зберіганням. Такий підхід в принципі не вирішує проблеми використання гальваношламів як вторинної сировини, яка містить цінні компоненти. Показано ефективність застосування методу механоактивації для вирішення проблеми утилізації гальвановідходів. Наведено аналіз результатів досліджень з вилучення міді із шламів нейтралізації відходів травлення друкарських плат. Використання методу механоактивації дає змогу отримувати з гальванічних відходів мідь у вигляді порошку високої чистоти. У залежності від умов проведення процесу обробки відходів можливе регулювання фракційного складу порошкової міді. *Бібл. 11.*

Ключові слова: гальванічні відходи, утилізація, механоактивація, порошок міді.

Актуальність проблеми. У зв'язку з відсутністю промислових родовищ міді в Україні актуальним стає питання розробки економічно ефективних технологій її вилучення з відходів виробництва з подальшим використанням як сировини для нової продукції. Одним із джерел, що містять значну кількість міді, є відходи гальванічного виробництва. Гальваношлами — малотоннажні відходи, що утворюються практично на кожному підприємстві машинобудівельної галузі. Незважаючи на суттєве зменшення об'ємів гальванічного виробництва, проблема утилізації або знешкодження гальванічних шламів та стічних вод гальванічного виробництва залишається однією з найбільш важливих. Тільки в Івано-Франківській обл. нагромаджено близько 1,6 тис. т гальваношламів. Вони характеризуються непостійним хімічним складом, що впливає на вирішення проблеми їх знешкодження.

Сучасні дослідження в області використання відходів гальванічного виробництва спрямовані в основному на розробку методів регенерації або нейтралізації гальваностоків з утворенням гідроксидів важких металів та вилученням їх у вигляді шламів, що в принципі не вирішує проблеми їх використання. Утворені при цьому гальваношлами є високотоксичними відходами, які містять гідроксиди кольорових металів,

гідроксиди та сульфати кальцію, та вимагають дотримання відповідних умов зберігання, що в сучасних умовах виробництва проблематично.

Наприклад, на підприємстві ВАТ «Промприлад» (м.Івано-Франківськ), на якому існує декілька ліній гальванічної обробки деталей, утворюються гальваношлами з різноманітним хімічним складом. Всі вони зберігаються на спеціально пристосованих складах у металевих контейнерах розмірами 5×8×3 м та 3×2×2 м, які встановлені на майданчику бетоновузла (0,1956 га). Майданчик має тверде покриття. Контейнери встановлені один на другий, огляд їх ускладнений. Конструкція складів не забезпечує захисту від затікання до них атмосферних вод через отвори під стінами. Контейнери зберігаються вже понад 20 років, та через складний економічний стан підприємства відповідний нагляд за умовами зберігання небезпечних відходів не проводиться. Такий стан не може гарантувати безпеку екологічної ситуації на території зберігання через розгерметизацію контейнерів та потрапляння небезпечних хімічних сполук у ґрунти з атмосферними опадами, подальшу їх міграцію та забруднення прилеглих територій. Тому розробка ефективних методів переробки гальвановідходів з позицій вирішення проблем ресурсозбереження та вирішення екологічних проблем є актуальною задачею.

Історія досліджень. На даний час існуючі технології утилізації гальвановідходів вимагають значних капіталовкладень, є досить трудомісткими та у більшості випадків дозволяють виділяти метали у вигляді їх сполук. Основними напрямками поводження з гальваношламами є їх використання як добавок у сировинні суміші для виготовлення будівельних матеріалів та дорожніх покриттів, зв'язування інертними речовинами або оскловування при високих температурах з метою попередження проявів токсичних властивостей [1–3].

У пошуках шляхів знешкодження цього виду відходів були зроблені спроби позбавлятися від гальваношламів шляхом переробки їх на вільні метали, на солі, оксиди або гідроксиди металів [4–6]. Проте ці гідроксиди виявлялися набагато дорожчими за товарні, а само виробництво було екологічно небезпечним. Було розроблено технологію переробки гальваношламів на пігменти та металевий порошок [2]. Проте ця технологія виявилася нерентабельною. Крім того, утворені пігменти були низької якості. Тому на даний час цей напрямок переробки гальваношламів залишено через його проблемність.

Разом з надмірною вартістю зазначені технології екологічно небездоганні: вирішення одної проблеми породжує виникнення інших, зокрема, утворення великих об'ємів стічних вод, хоча й менш небезпечних. Аналізуючи методи утилізації гальваношламів з погляду екологічних наслідків, ряд фахівців віддає перевагу технологіям, у яких обов'язковим елементом є термічна обробка. Проте при випалі одержуваних виробів із вмістом гальваношламів може відбуватися значний викид летких високотоксичних кольорових металів та їх сполук у навколишнє середовище.

Використання низькотемпературних технологій утилізації шламів введенням їх у бетонні та асфальтобетонні суміші для дорожніх покриттів також не забезпечує екологічної безпеки при експлуатації та призводить до втрати ресурсоцінних компонентів. Таким чином, можливості прямої утилізації шламів у вигляді добавок у сировинні суміші при масовому виробництві будівельних матеріалів обмежено, технології отримання з гальваношламів інших продуктів не набули поширення через жорсткі вимоги до складу шламів, складнощі процесів та незначну потребу в даних продуктах.

У країнах Західної Європи гальванічні шлами, як правило, переробляються з виділенням кольорових металів [4]. Проте розосередженість гальванічних виробництв, різноманітність складу гальванічних відходів робить проблему розділення та отримання окремих металів з високим ступенем чистоти з цих відходів важко ви-

рішуваною. У зв'язку з цим було запропоновано індивідуально виділяти з гальваношламів кольорові метали за допомогою електролізу. Проте вартість металів, що отримують у такий спосіб, виявилася дуже високою.

Таким чином, на сьогоднішній день результати пошукових робіт щодо вирішення еколого-технологічних проблем поводження з гальваношламами дозволяють констатувати, що найбільш доцільним напрямком з позиції ресурсозбереження та підтримування екологічного стану територій можна вважати розробку технологій вилучення з гальваношламів кольорових металів. Проблема полягає у тому, щоб собівартість металів, одержаних за цими технологіями, була менше у порівнянні з собівартістю металів, одержаних за традиційними технологіями.

Методи досліджень. Дослідження проводилися з метою вилучення міді з шламів нейтралізації відходів травлення друкарських плат заводу ВАТ «Промприлад» (м. Івано-Франківськ). За агрегатним станом гальваношлами тверді, у воді нерозчинні, від світло-буро-зеленого до темно-бурого кольору, мають вологість 50–60 %, до їх складу входять такі елементи, %: Cu – 13; Fe – 30; Ni – 0,13; Mn – 0,14; Cr – 0,24; Zn – 0,1 ; Pb – 0,005; Na – 2,3; Mg – 0,07; Cd – 0,26; Sn – 0,03; Al – 0,03–0,10; Ti – 0,001–0,003; Si – 0,1.

Дослідження проводилися з використанням механо-хімічних процесів [7]. На даний момент накопичено достатній експериментальний матеріал, що доводить можливість та ефективність використання механо-хімічних реакцій у гідрометалургійних процесах отримання кольорових металів [6, 8]. В основі механо-хімічних процесів лежить застосування механічних сил, що може бути причиною хімічних реакцій або змінення реакційної здатності твердих речовин. В умовах механо-хімічної обробки значно прискорюється процес відновлення міді з розчину металом з більш низьким електродним потенціалом. У даному випадку іони міді відновлюються залізом за такою хімічною реакцією: $3 \text{CuCl}_2 + 2 \text{Fe} = 3 \text{Cu} + 2 \text{FeCl}_3$.

Результати досліджень. Підготовлений на основі гальваношламів кислий мідьвмісний розчин піддають інтенсивній механічній дії в присутності заліза, у результаті чого мідь випадає з розчину у вигляді порошку [9]. Концентрація розчину визначає швидкість утворення порошку міді.

Лабораторні дослідження проводилися таким чином. 50 г подрібнених гальваношламів розчинялися у соляній кислоті протягом 24 год. Після чого 50 мл відфільтрованого розчину заливали в барабан установки для проведення ме-

хано-хімічного процесу. Обробку розчину проводили протягом 15, 30, 45, 60 с, після чого одержаний порошок міді промивали проточною водою та зважували. За даними аналітичної лабораторії заводу ВАТ «Промприлад», одержаний порошок являє собою порошок міді з розміром фракцій 0,5–400 мкм та вмістом міді 99 %.

Таким чином, даний метод дозволяє впродовж 15–45 с з гальваношламів вилучити мідь у вигляді порошку із вмістом міді 99 % та розміром частинок 0,5–400 мкм, що регулюється параметрами проведення технологічного процесу. За розрахунками ступінь вилучення міді з гальваношламів досягає 75–80 %.

Для визначення ефективності розробленого методу одержання мідного порошку необхідно порівняти його з існуючими технологіями [3, 10, 11]. Найбільш поширене одержання порошку міді механічним методом з катодної міді, що впливає на його вартість. З розчинів порошок міді одержують автоклавним та цементаційним методами. Автоклавний базується на відновленні іонів міді найчастіше газоподібними відновниками у герметичних апаратах. Процес відбувається при високому тиску та температурах, що є основним недоліком методу [8]. Також спостерігається процес осадження металу на внутрішній поверхні апарату, для зменшення відкладень використовуються ПАР органічного та неорганічного походження. Одержаний порошок міді таким чином забруднюється та виникає необхідність його очищення, що у кінцевому результаті призводить до підвищення собівартості отриманого продукту — металевого порошку. Цементаційний спосіб отримання порошку міді полягає у відновленні іонів міді іншим металом з меншим електродним потенціалом. До недоліків даного методу можна віднести довготривалість процесу осадження металу, необхідність додаткових операцій по зніманню осадженого металу та додаткової його обробки, що значно збільшує собівартість отриманого продукту.

Розроблений метод можна віднести до цементаційного способу одержання порошку міді, але у розробленому методі мідь одержується одразу у вигляді порошку, а відкладення міді на поверхні реакційної камери не відбувається. Здійснення даного процесу виключає необхідність використання додаткових реагентів та проведення додаткових операцій з подрібнення осаду металу для отримання порошку міді, що істотно знижує собівартість продукції. За попередніми економічними розрахунками, вона навіть менше, ніж вартість мідного порошку на світовому ринку.

Результати проведених досліджень показують, що практична реалізація принципу розробленої технології вилучення міді із гальваношламів не складна та вартість одержаної продукції не буде високою. Процес відділення порошку міді з розчину після проведення процесу може здійснюватися різними способами: за допомогою центрифуги (для одержання тонкодисперсних фракцій) чи шляхом гравітаційного осадження з подальшою промивкою та консервацією.

Висновки

Розроблений метод отримання порошку міді із гальваношламів, оснований на механо-хімічних процесах, економічно ефективний. Він характеризується простим технічним рішенням та простотою проведення технологічного процесу.

Переваги даного механо-хімічного методу отримання мідного порошку з гальвановідходів полягають у такому: 1) процес отримання порошку міді відбувається в одну стадію безпосередньо в умовах механо-хімічної обробки на відміну від інших методів отримання мідного порошку з розчинів (автоклавного, цементаційного); 2) не відбувається відкладення осаду на поверхні реакційної камери та на поверхні металу-осаджувача, що виключає необхідність додаткових операцій по механічному зняттю осадів міді та їх подрібненню; 3) процес протікає при нормальних температурах та тиску, що значно спрощує технологічний процес; 4) відсутня необхідність використання дорогих реагентів, що істотно підвищує економічну ефективність процесу та впливає на собівартість продукції; 5) існує можливість варіювання розмірів отримуваних фракцій мідного порошку; 6) існує можливість використання вторинної сировини: відходів гальванічного виробництва, що сприяє вирішенню актуальної екологічної проблеми утилізації гальваношламів.

Таким чином, використання механо-хімічних процесів дозволяє розробити ефективні технології переробки гальваношламів, що дасть змогу не тільки зменшити кількість вже існуючих об'ємів токсичних відходів, але й додатково отримувати з промислових відходів об'єми порошків деяких інших кольорових металів. Доречно відзначити, що багаті руди мідних родовищ містять всього 3–2,5 % Cu, тому гальваношлами доцільно розглядати як техногенну сировину для отримання міді. Для України це зауваження дуже важливе, оскільки країна не має на даний час промислового видобутку

мідних руд, а перспективні родовища знаходяться на стадії вивчення.

Крім того, як показують результати проведених досліджень, метод механоактивації дасть змогу створити економічно ефективні технології вилучення й інших цінних елементів з відходів виробництва, у тому числі токсичних для навколишнього середовища. Для практичної реалізації результатів лабораторних досліджень є промислові зразки механоактиваторів, конкретний вид яких може бути обраний після проведення лабораторного комплексу досліджень.

Список літератури

1. Глинина Л.А., Миронов В.С. Использование гидроксидных осадков машиностроительных заводов в производстве строительной керамики. — М. : Недра, 1995. — 237 с.
2. Найдено В.В., Губанов Л.Н. Очистка и утилизация промстоков гальванического производства. — Нижний Новгород : ДЕКОМ, 1999. — 368 с.
3. Тимофеева С.С., Баранова А.Н. Комплексная оценка технологий утилизации сточных вод гальванических производств // Химия и технология воды. — 1991. — Т. 13, № 1. — С. 41–45.
4. Гаврилина М.И. Регенерация драгоценных и цветных металлов. — М. : ЦНИИТЭИприборостроение, 1985. — 39 с.
5. Ковалев В.В., Шилин А.И. Безотходная технология в гальванотехнике. — М. : Информприбор, 1988. — 60 с.
6. Кулебакин В.Г. Применение механохимии в гидрометаллургических процессах. — Новосибирск : Наука, 1988. — 272 с.
7. Молчанов В.И., Селезнева О.Г., Жирнов Е.Н. Активация минералов при измельчении. — М. : Недра, 1988. — 208 с.
8. Аввакумов Е.Г. Механохимические методы активации химических процессов. — Новосибирск : Наука, 1986. — 304 с.
9. Пат. 32156 Укр., МПК⁷ С 22 В 15/00, В 22 F 9/24. Спосіб одержання мідного порошку з розчинів / М.М.Орфанова, З.Л.Новицький, В.В.Тітов, Р.Ю.Гложик, М.М.Орфанова, Г.П.Хотульов, Д.П.Кудин. — Опубл. 15.10.02, Бюл. № 10.
10. Ковалев В.В., Ковалева О.В. Регенерация отработанных растворов в гальванотехнике. — М. : Информприбор, 1991. — 56 с.
11. Ничипоренко О.С. Порошки меди и ее сплавов. — М. : Металлургия, 1988. — 87 с.

Надійшла до редакції 15.03.13

Орфанова М.Н., канд. техн. наук, **Орфанова М.М.** канд. техн. наук,
Пустогов В.И., канд. техн. наук

*Ивано-Франковский национальный технический университет нефти и газа
ул. Карпатская, 15, 76019 Ивано-Франковск, Украина, e-mail: orfanova@rambler.ru*

Перспективные направления использования отходов гальванического производства

Рассмотрена перспективность использования отходов гальванического производства как техногенного сырья для извлечения цветных металлов. Решение экологических проблем гальванического производства в современных условиях направлено в основном на разработку методов регенерации или нейтрализации гальваносточков с образованием гидроксидов тяжелых металлов в виде шламов с дальнейшим их хранением. Такой подход в принципе не решает проблемы использования гальваношламов как вторичного сырья, содержащего ценные компоненты. Показана эффективность применения метода механоактивации для решения проблемы утилизации гальваноотходов. Приведен анализ результатов исследований по извлечению меди из шламов нейтрализации отходов травления печатных плат. Использование метода механоактивации позволяет получать из гальванических отходов медь в виде порошка высокой чистоты. В зависимости от условий проведения процесса обработки отходов возможно регулирование фракционного состава порошковой меди. *Библ. 11.*

Ключевые слова: гальванические отходы, утилизация, механоактивация, порошок меди.

Orfanova M.N., Candidate of Technical Science,
Orfanova M.M., Candidate of Technical Science,
Pustogov V.I., Candidate of Technical Science

Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas
 15, Karpatska Str., 76019 Ivano-Frankovsk, Ukraine, e-mail: orfanova@rambler.ru

Perspective Directions of Use of Galvanic Production Waste

The article considers availability of application of galvanic production waste as anthropogenic raw material for extraction of color metals. Solution of ecologic problems of galvanic industry in modern conditions is aimed mainly at the development of methods of regeneration or neutralization of galvanic waste that causes formation of hydroxides of heavy metals in the form of sludge and involves their further storage. Such an approach basically does not offer any solution to the problem of use of galvanic sludge as a secondary raw material that contains valuable components. There has been shown an effectiveness of application of method of mechanical activation for solution of the problem of galvanic waste disposal. We provide analysis of research results on the matter of extraction of copper from printing plates etching neutralization sludge. Use of mechanical activation method enables to receive from galvanic sludge prime copper in the form of powder. Depending on the conditions of waste processing, it is possible to regulate copper powder fractions content. *Bibl. 11.*

Key words: disposal, galvanic waste, mechanical activation, copper powder.

References

- Glinina L.A., Mironov V.S. (1995). Use of a Gidroksidny Precipitation of Engineering Plants in Production of Building Ceramics. Moscow : Nedra, 237 p. (Rus.)
- Najdenko V.V., Gubanov L.N. (1999). Purifying and Utilization of Industrial Sewage of Galvanic Production. — Nizhny Novgorod : DEKOM, 368 p. (Rus.)
- Timofeeva S.S., Baranova A.N. (1991). Complex Assessment of Utilization Technologies of Sewage of Galvanic Productions. *Himija i tehnologija vody [Chemistry and Water Technology]*, 13 (1), pp. 41–45. (Rus.)
- Gavrilina M.I. (1985). Regeneration of Precious and Non-ferrous Metals. Moscow : CNIITZIpriborostroenie, 39 p. (Rus.)
- Kovalev V.V., Shilin A.I. (1988). Waste-free Technology in Galvanotechnics. Moscow : Informpribor, 60 p. (Rus.)
- Kulebakin V.G. (1988). Mechanochemistry Application in Hydrometallurgical Processes. Novosibirsk : Nauka, 272 p. (Rus.)
- Molchanov V.I., Seleznjova O.G., Zhirnov E.N. (1988). Activation of Minerals by Crushing. Moscow : Nedra, 208 p. (Rus.)
- Avvakumov E.G. (1986). Mechanochemical Methods of Activation of Chemical Processes. Novosibirsk : Nauka, 304 p. (Rus.)
- Patent 32156 Ukraine, MPK⁷ C 22 B 15/00, B 22 F 9/24. Method of Receiving Copper Powder from Solutions / M.M.Orfanova, Z.L.Novickij, V.V.Titov, R.Ju.Glozhik, M.M.Orfanova, G.P.Hotulyov, D.P. Kudin. № 98126977; declared 29.12.98; published 15.10.02, Bul. № 10. (Ukr.)
- Kovalev V.V., Kovaleva O.V. (1991). Regeneration of the Fulfilled Solutions in Galvanotechnics. Moscow : Informpribor, 56 p. (Rus.)
- Nichiporenko O.S. (1988). Powders of Copper and Its Alloys. Moscow : Metallurgija, 87 p. (Rus.)

Received March 15, 2013