

Обезвреживание и утилизация твердых промышленных отходов

Технико-экономические аспекты обезвреживания переработки гальваношламов.

Гальваношламы (ГШ) — это осадки, получаемые при очистке сточных вод гальванических производств путем обработки их щелочными растворами — $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NOH , Na_2CO_3 . Поскольку на большинстве отечественных предприятий стоки при проведении различных гальванических операций (меднение, никелерование, хромирование и др.) перерабатывают совместно, то выделяемые ГШ обычно содержат все тяжелые металлы, а также железо и другие элементы в тех или иных соотношениях, что определяется спецификой предприятий.

Так, усредненное содержание металлов в ГШ в расчете на сухой вес, %: медь — 3 — 5; никель — 1 — 2; цинк — 8 — 10; хром — 8 — 10; железо — 8 — 10. В меньших количествах могут присутствовать кадмий, олово, свинец, марганец и др. Если осаждение производилось с помощью $\text{Ca}(\text{OH})_2$, то в сухих ГШ около 50 % массы приходится на долю гипса $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Влажность ГШ обычно составляет 80 — 90 %.

ГШ являются экологически опасными продуктами из-за возможного загрязнения почв и природных вод ядовитыми ионами тяжелых металлов, поэтому их складирование или захоронение требует соблюдения определенных условий.

Обезвреживание и утилизация твердых промышленных отходов

К сожалению, до сих пор доминирует взгляд на ГШ только как на экологически вредные отходы, что и определяет предлагаемые пути их ликвидации — использование как компонента стройматериалов, керамики, асфальтовых смесей и др.

Это приводит к безвозвратным потерям в больших количествах дорогостоящих компонентов ГШ — тяжелых цветных металлов. Их суммарная годовая стоимость составляет десятки миллионов долларов США. Согласно котировке "СЕТТЛМЕНТ" цветных металлов на Лондонской бирже металлов цены на тяжелые цветные металлы в октябре 2006 г. составили в дол-л. США за 1 т металла: никель — 37,7 тыс., цинк — 3,8 тыс., олово — 9,7 тыс., свинец — 1,5 тыс., что значительно выше цен в январе 2006 г.. При этом прогнозируется их плавное повышение, несмотря на то, что горно-металлургические производства обладают рентабельностью. Основные инвестиции в области получения цветных металлов в последнее время перетекают из металлургии в горнорудную отрасль; миру все больше не хватает сырья.

Поэтому ГШ следует рассматривать прежде всего как ценное техногенное сырье для получения меди, никеля, цинка, олова, свинца, хрома и др., что и должно предопределять технологии их утилизации.

Нами были проведены лабораторные исследования технологических вариантов утилизации ГШ с регенерацией тяжелых цветных металлов, хрома и железа, основанные на сочетании различных гидрометаллургических операций:

- выщелачивание металлов из осадков;
- селективное осаждение соединений металлов;
- цементация металлов (селективная и суммарная);

- электролиз.

Использование сернокислотного выщелачивания ГШ при комнатной температуре приводит к переходу в раствор железа (III). хрома (III) и цветных металлов, а в твердой фазе остается в основном гипс (CaSO_4). Последний отфильтровывают и используют для получения строительного вяжущего материала — алебастра.

Раствор, содержащий железо, хром и цветные металлы, обрабатывают содой до определенного значения pH, что приводит к выделению железа в виде гидроксида железа (III). Последний отделяют фильтрацией и используют для получения пигмента — порошка Fe_2O_3 . При запуске полного технологического цикла из фильтрата действием катодного осадка цементируют медь. Извлечение меди в цементах составляет 99,5 %. Полученный медный порошок после фильтрации можно использовать как компонент при получении сплавов цветных металлов.

Таблица 1

Зависимость степени осаждения меди(II) и хрома(III), %, от pH раствора

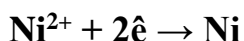
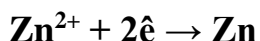
pH	Cr(III)	Cu(II)
3,6	19,0	-0,3
4,1	68,5	21,5
4,4	98,7	63,2

5,0	~100	92,4
-----	------	------

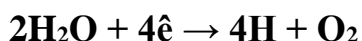
К сожалению, из фильтрата действием соды выделить хром в воде чистого гидроксида хрома (III) оказалось невозможным из-за соосаждения меди, как это следует из результатов экспериментов (табл. 1). Поэтому перед осаждением гидроксида хрома (III) необходимо удалить из раствора медь (II), что достигается путем цементации ее цинком или обратным катодным осадком $\Sigma \text{Zn, Ni}$.

Оставшийся в фильтрате цинк (II) и никель (II) осаждают совместно действием соды в виде основных карбонатов. Отфильтрованный осадок последних используется для получения цинк-никелевого электролита под действием серной кислоты. Полученный электролит содержит, г/л: $\text{Ni}^{2+} = 15,3$; $\text{Zn}^{2+} = 7,5$ (pH=5). Фильтрат после нейтрализации серной кислоты направляется на сброс как соответствующий требованиям санэпиднадзора.

Электролиз цинк-никелевого электролита осуществляется с использованием свинцового анода и медного катода, что приводит к восстановлению цинка и никеля



и накоплению в растворе серной кислоты за счет анодного процесса:



Обезвреживание и утилизация твердых промышленных отходов

Для поддержания нужного уровня pH в электролизной ванне в нее периодически вносят требуемое количество осадка основных карбонатов цинка и никеля. При соответствующем режиме электролиза из данного электролита можно получить плотный ровный катодный осадок $\Sigma\text{Zn, Ni}$ при высоком выходе по току.

Обезвреживание и утилизация твердых промышленных отходов

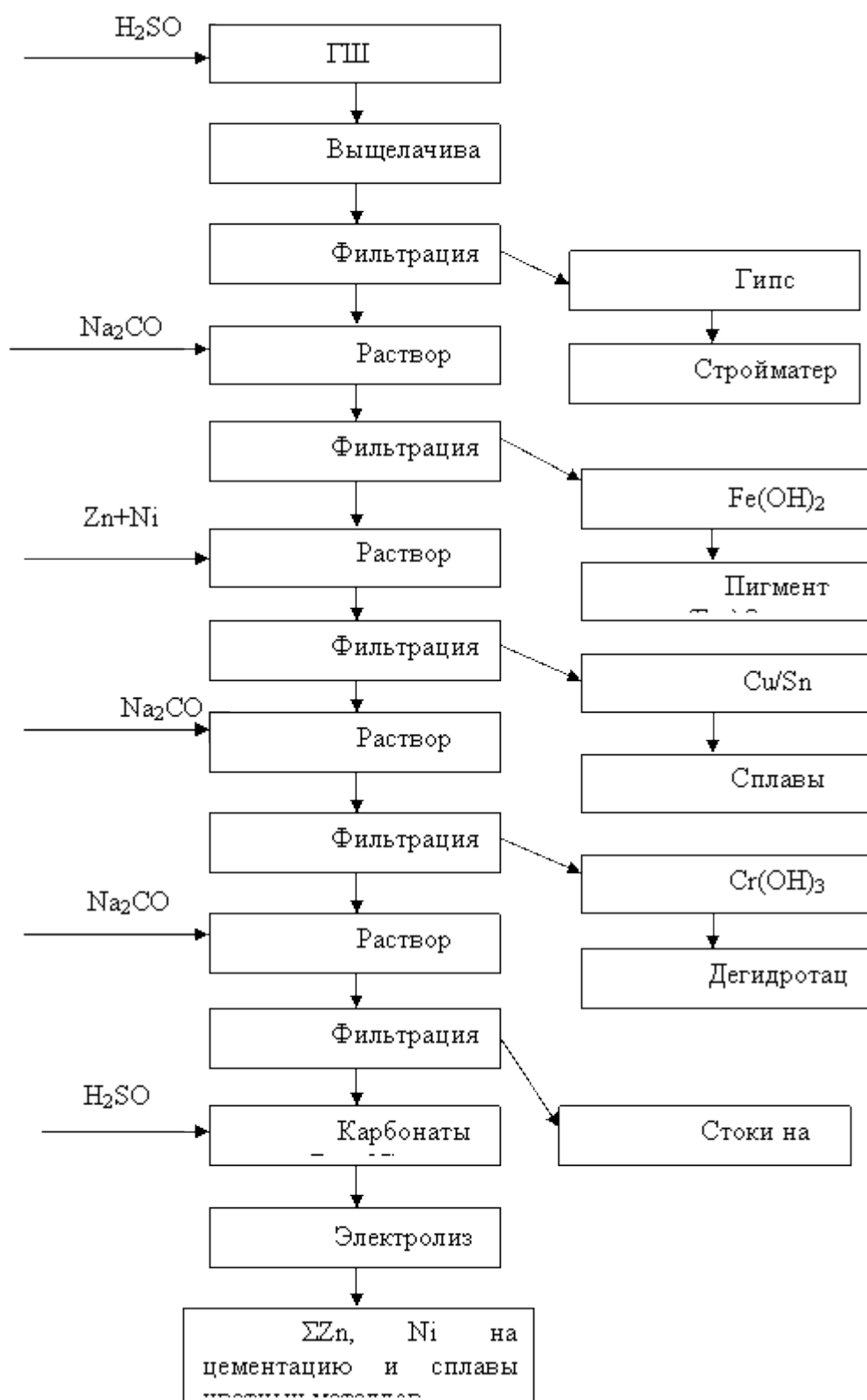


Рис 1. Принципиальная схема утилизации ГШ

Влияние pH и плотности тока при электролизе растворов 2

(температура 25 — 30°C) на

1, А/м ²	pH	Выход по току, %	Характеристика катодного осадка
300	1,0	2,2	Плотный, ровный
	1,5	26,5	
	2,0	51,0	
	2,4	59,9	
	3,5	73,2	
	4,2	75,6	
	1,2	42,0	
	2,2	63,0	
400	3,4	75,2	Образование дендритов
	4,0	76,8	
	5,2	80,9	
	1,5	52,3	
500	3,2 4,8	76,0 82,0	Рыхлый, дендриты
	5,2	82,3	

Хотя с помощью гидрометаллургических операций можно разделить все металлы, входящие в состав ГШ, нам это представляется нецелесообразным с экономической точки зрения. Более предпочтительно получение их

комбинаций. Так, железо и хром целесообразно выделять в виде $\Sigma\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ и направлять на специализированное предприятие для получения феррохрома, а тяжелые цветные металлы выделять путем цементации и электролиза в виде различных комбинаций: ΣCu , Ni — для производства сплавов типа мельхиора; ΣCu , Zn , Ni — для производства сплавов типа нейзильбера, а также других, например ΣPb , Sn .

Полученные композиции тяжелых цветных металлов могут быть переработаны на сплавы или чистые металлы на соответствующих предприятиях цветной металлургии.

Экономически целесообразно организовать всю утилизацию ГШ не в каждом регионе, а на специализированном предприятии, куда ГШ должны поступать из нескольких регионов. Поэтому для снижения транспортных расходов целесообразно ГШ предварительно подсушить. Технологические аспекты утилизации ГШ можно представить схемой на **рис 2**.

Выбор конкретной технологической схемы утилизации должен базироваться на организационных и экономических факторах. В любом случае она должна осуществляться на серийном оборудовании с использованием доступных и недорогих реагентов при невысоких энерго- и трудозатратах.

Общий экономический анализ показывает высокую рентабельность технологических решений и делает предлагаемый проект утилизации ГШ инвестиционно привлекательным.

Обезвреживание и утилизация твердых промышленных отходов



Рис 2 .Схема организации процесса утилизации ГШ

Переработка и утилизация отходов резинотехнических изделий

Наиболее значительными по масштабам образования твердыми производственными отходами промышленности резинотехнических изделий являются не вулканизированные и вулканизированные резиновые и резинотканевые материалы, образующиеся на стадиях приготовления резиновых смесей и заготовок, вулканизации и обработки готовых изделий, включая различные виды брака. Объемы этих отходов в нашей стране не превышают в сумме нескольких десятков тысяч тонн в год.

Наиболее ценными компонентами отходов являются каучуки и ткани, по содержанию и качеству которых различные виды отходов неравнозначны (содержание каучука в отдельных видах отходов достигает 50% и более).

Обезвреживание и утилизация твердых промышленных отходов

Основную массу отходов производства резиновых технических изделий (наименее ценную их часть) вывозят на свалки или сжигают. Примерно 20—30% текущего выхода отходов (60% для невулканизированных) используют в основном на самих предприятиях – для изготовления изделий широкого потребления (резиновых ковров и трубок различного назначения, шифера, рукавиц, фартуков и др.) резиновой крошки.

Аналогичными по составу являются изношенные автомобильные (авиационные, тракторные и др.) пневмошины (покрышки), различные резиновые технические изделия (транспортные ленты, рукава и др.) и предметы личного пользования (в основном обувь).

Протектор современных автопокрышек, имеющих в каркасе высокопрочную кордную ткань или металл, изнашивается быстрее каркаса (основы покрышки). По износу протектора выходит из строя более половины эксплуатируемых покрышек. Следует отметить, что не все изношенные резиновые изделия (отходы) могут быть использованы для производства регенерата. Так непригодными для регенерации являются изделия, утратившие эластичность и ставшие хрупкими в результате старения резины, изделия с низким содержанием каучукового вещества, атак же изделия, приготовленные из одного регенерата и др.

Перед регенерацией резиновые отходы должны пройти определенную подготовку, заключающуюся в измельчении резины в крошку, отделении от нее текстильной ткани и смешении крошки с добавками мягчителями и активаторами процессу девулканизации, способствующими переходу резины в пластичное состояние.

Обезвреживание и утилизация твердых промышленных отходов

В качестве мягчителя при девулканизации используют органические продукты (сосновые, газогенераторные и сланцевые смолы, канифоль, технические масла и др.) с температурой кипения выше 300°C , значительно превышающей температуру процесса девулканизации. Роль мягчителей заключается в том, что их молекулы проникают между молекулами каучука в резине, вызывая ее набухание в результате увеличения межмолекулярных расстояний и ослабления межмолекулярных сил притяжения, что сокращает вероятность процессов структурирования каучука. Мягчители, кроме того образуют один из компонентов регенерата, увеличивая его пластичность. Их доза составляет 10—30% (в отдельных случаях до 50%) от массы резины.

Как активаторы (агенты окислительной деструкции) процесса девулканизации используют дисульфид пентахлортиофенола, дисульфид трихлортиофенола, их цинковые соли и другие химические пластификаторы. Применение этих соединений позволяет значительно (на 40—50%) сократить время девулканизации и понизить ее температуру. Добавляют их 0,15—3,0% в зависимости от состава резины.

Основным процессом регенератного производства является процесс девулканизации, который сводится к нагреванию измельченной резины с добавками в течение определенного времени при повышенной температуре ($160\text{--}190^{\circ}\text{C}$). При этом происходит деструкция вулканизированного каучука: его пространственная структура частично разрушается, причем разрывы ее происходят как по местам присоединения атомов серы так и в самих молекулярных цепях. В результате девулканизации сокращается число поперечных и основных связей каучука, следствием чего является возникновение растворимой фракции, средняя молекулярная масса которой составляет 6000—12000. Установлено, что каучуковое вещество в регенерате

Обезвреживание и утилизация твердых промышленных отходов

существует в виде массы набухшего в мягчителе геля — нерастворимой части и распределенных в ней частиц золя — растворимой части. Таким образом, набухание резины в мягчителе способствует ее девулканизации.

Продукт, получаемый в результате девулканизации — девулканизат имеет в своей структуре большое число ненасыщенных двойных связей, что объясняет способность к вулканизации приготовленного на его основе регенерата.

Известно большое число методов получения регенерата. В настоящее время в отечественной промышленной практике регенерат получают паровым (~15%), водонейтральным (~40%) и термомеханическим (~45%) методами.

Независимо от метода регенерации резиновые изделия (в основном автомобильные покрышки) сначала проходят подготовительные операции, в целом одинаковые для всех методов: их подвергают сортировке по видам, типам и содержанию каучука, освобождают от металла на борторезательных станках, разрубают механическими ножницами на 2—4 части измельчают на шинорезах на полукольца шириной 10—40 мм, которые дробят в резиновую крошку последовательной переработкой на дробильных размольных вальцах (используют также молотковые дробилки и дисковые мельницы), агрегированных с виброситами. Получаемая резиновая крошка (частицы размером 1—2 мм) с содержанием текстильных волокон от 2 до 10% (в зависимости от последующего метода обработки) является полупродуктом для производства регенерата.

При паровом методе (рис. 3,б) дозированные порции обестканенной резиновой крошки смешивают с мягчителями и загружают в девулканизационный котел, где обрабатывают острым паром под давлением 0,8-1,0 МПа при температуре 175—185°С в течение 7—8 ч (для шинной

резины). Полученный путем такой обработки девулканизат с целью гомогенизации пластификации смеси последовательно перерабатывают на вальцах (регенеративно-смесительных и подготовительных рафинеровочных) и пропускают через червячный фильтр-пресс (стрейнер). Окончательную обработку резиновой массы с выдачей готового продукта (регенерата) проводят на выпускных рафинеровочных вальцах.

Основным недостатком парового метода является отсутствие перемешивания девулканизируемой массы, что является главной причиной получения неоднородного по степени пластичности регенерата. Значительно более качественный регенерат получают водонейтральным методом.

Процесс девулканизации обестканенной резины по водонейтральному методу (рис.) проводят в снабженных мешалками вертикальных автоклавах в среде водной эмульсии мягчителей при 180—185 °С в течение 5 — 7 ч. Греющий пар подают в рубашку автоклава при избыточном давлении 1,2 МПа и температуре 191 °С. По окончании процесса девулканизации содержимое под небольшим давлением передают в. буферную емкость, откуда оно поступает в сетчатый барабан для отделения от девулканизата основной массы воды. Более полное обезвоживание девулканизата (до остаточной влажности 15—18%) проводят в пресс-шнеках. Его сушку можно проводить в вакуумных или ленточных сушилках. Дальнейшую механическую обработку девулканизата с получением регенерата проводят аналогично обработке паровым методом.

Обезвреживание и утилизация твердых промышленных отходов

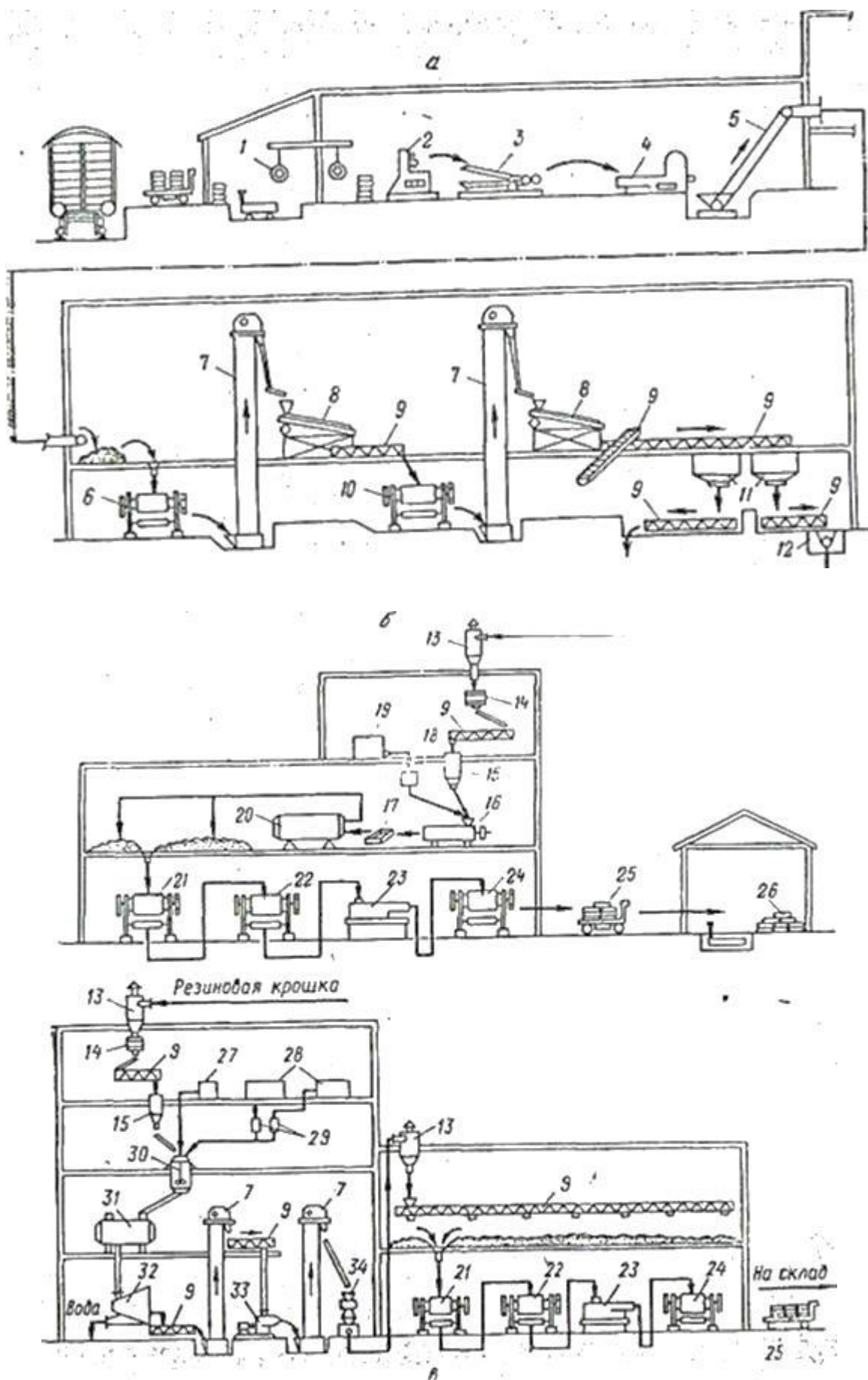


Рис 3. Схемы отделений производства шинного регенерата

а - подготовительные отделения; б, в - основного производства (б - паровым, методом; нейтральным методом);

1 - цепной конвейер; 2 - борторезательный станок; 3 - механические ножницы; 4 - шинорез; 5 - ленточный транспортер; 6 - дробильные вальцы; 7 - элеватор; 8 - вибросито; 9 - шнековый транспортер; 10 - размольные вальцы; 11 - бункеры; 12 - воздухоудувка; 13 - циклон; 14 - автоматические весы; 15 - бункер; 16 - смеситель; 17 - противень; 18 - мерник; 19 - емкость для мягчителей; 20 - девулканизационный котел; 21 - регенеративно-смесительные вальцы; 22 - подготовительные рафинировочные вальцы; 23 - червячный фильтр-пресс; 24 - выпускные рафинировочные вальцы; 25 - рафинировочный готовый продукт; 26 - склад регенерата; 27 - бак для подогрева воды; 28 — баки для мягчителей; 29 - мерники; 30 - автоклав; 31 - буферная емкость; 32 - сетчатый барабан; 33 - пресс-шнек; 34 - рыхлитель

При регенерации резины по водонейтральному методу непрерывное перемешивание способствует ее лучшему набуханию в мягчителях. Кроме того, при использовании в качестве мягчителей смол хвойных пород древесины содержащиеся в них водорастворимые кислоты разрушают остатки текстильного волокна (аналогичный эффект достигается при добавлении хлоридов цинка и кальция). Все это положительно сказывается на качестве регенерата.

Технически наиболее совершенным методом регенерации резины является термомеханический метод, позволяющий значительно ускорить технологический процесс, сделав его непрерывным, и обеспечить снижение себестоимости регенерата за максимальной механизации и автоматизации производства.

При производстве регенерата термомеханическим методом (**рис 4.**) обестканенную до остаточного содержания волокна $\leq 2\%$ резиновую крошку непрерывно смешивают с мягчителями и в течение 4 - 12 мин и пропускают

через червячный девулканизатор (червячный пресс) с удлиненным корпусом при температуре 140 - 210 °С. Выходящий из пресса девулканизат обрабатывают на рафинировочных вальцах с получением регенерата. Производимый пособом регенерат более однороден и пластичен, чем регенерат, получаемый водонейтральным методом:

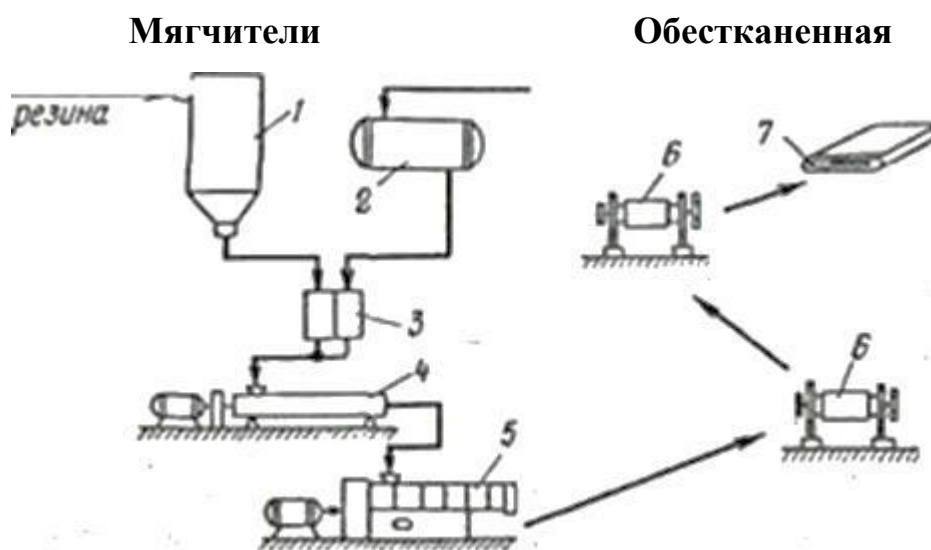


Рис 4. Схема производства регенерата термомеханическим методом:

- 1 - бункер для дробленой резины; 2 - емкость для мягчителей; 3 - дозаторы;
4 - смеситель; 5 - червячный девулканизатор; 6 - рафинировочные вальцы; 7 - продукт

В нашей стране разработаны и новые методы производства регенерата: метод диспергирования и радиационный метод. Метод диспергирования заключается в механическом измельчении резины до тонкодисперсного состояния в водной среде. Процесс доводят в присутствии активаторов девулканизации и поверхностно-активных веществ при пониженной температуре (40 - 30 °С), что предупреждает рост окислительных процессов и значительные изменения каучуковых компонентов резины вовремя регенерации. Радиационный метод (при воздействии γ -излучения) можно

Обезвреживание и утилизация твердых промышленных отходов

использовать для регенерации резины на основе бутылкачука. Тщательное измельчение резины при этом не является обязательным.

Себестоимость производимого регенерата в 4 - 6 раз ниже себестоимости синтетических каучуков общего назначения - бутылкачука, изопренового и бутадиенового каучуков. Поэтому его использование целесообразно для частичной или полной замены каучука при производстве многих резиновых технических изделий экономически выгодно. Так, применение 1 т регенерата в качестве компонента резиновых смесей для производства шин дает экономию в 250 руб. Важно, что применение регенерата в резиновых смесях дает не только экономические, но и технические преимущества (увеличение скорости смешивания, уменьшение энергозатрат на обработку, уменьшение усадки получаемых резин и др.).

Металлсодержащие отходы регенератных производств (например, бортовые кольца автопокрышек) могут быть использованы в черной металлургии. Из текстильных отходов можно делать плиты для тепловой и звуковой изоляции, набивку для мебели и т.д.

Другим направлением переработки резиновых отходов является их размол в крошку. Для такой переработки используют, в частности, автопокрышки больших размеров без металлического корда. Получаемую резиновую крошку можно перерабатывать в различные строительные материалы (битумно-резиновые мастики для антикоррозионной защиты различных сооружений, гидроизоляционные и кровельные рулонные материалы, в которых может содержаться 10—40% крошки), эффективно использовать в качестве компонента материалов для дорожных покрытий, применять для изготовления химически стойкой тары, некоторых технических материалов и для других целей.

Обезвреживание и утилизация твердых промышленных отходов

В целом, несмотря на большие масштабы переработки резиновых отходов, как в нашей стране, так и за рубежом, ресурсы их продолжают оставаться весьма значительными. Поэтому не прекращаются поиски новых путей их утилизации и переработки.

В значительных масштабах старые автопокрышки используют для ограждения транспортных магистралей и портовых причалов, укрепления береговых откосов, при погрузочно-разгрузочных работах, в рыбоводстве и т. п. Резиновые отходы, не используемые для получения регенерата и размола в крошку, могут быть переработаны методом пиролиза с получением различных продуктов. Такой переработке следует подвергать, например, автомобильные покрышки-с металлическим кордом.

Так путем термического разложения резиновых отходов без доступа воздуха при 400 - 450 °С может быть получено резиновое масло, которое можно использовать в качестве мягчителя в регенератном производстве и в резиновых смесях.

В результате пиролиза измельченных автомобильных шин при 593 - 815 °С получают жидкие углеводороды, используемые в качестве топлива, и твердый остаток, который можно использовать вместо сажи для производства резиновых технических, изделий.

При двухстадийном высокотемпературном (900—1200 °С) пиролизе автомобильных покрышек можно получать сажу для нужд резиновой промышленности, шинный кокс с высокой адсорбционной способностью (в частности, по ионам тяжелых металлов при их извлечении из промышленных сточных вод), горючий газ и сырье для черной металлургии.

Процессу пиролиза отходов, содержащих органические материалы, в настоящее время уделяется большое внимание за рубежом, где работают

Обезвреживание и утилизация твердых промышленных отходов

полупромышленные и промышленные установки относительно небольшой мощности. Ведутся исследования этого процесса и в нашей стране.