

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии
и биотехнологии

(код и наименование направления подготовки/специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов

(направленность (профиль)/специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Оптимизация технологии переработки гальванического шлама

Обучающийся

Н.С. Снегирев

(И.О. Фамилия)

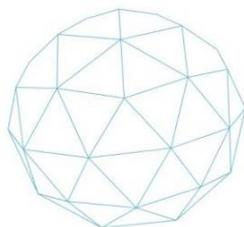
(личная подпись)

Руководитель

Ю.Н. Шевченко

(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2023



Росдистант

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ ДИСТАНЦИОННО

Аннотация

Объектом исследования в представленной работе является гальванический шлам и методы его переработки.

В работе представлен патентный обзор существующих методов переработки гальванических шламов. В экспериментальной части представлены лабораторные исследования гальваношлама и показана эффективность метода, заключающаяся в создании экологически безопасных минеральных композитов.

В расчетной части представлены технологические схемы и рассчитан материальный баланс, а так же рассчитан экономический эффект от производства строительного композита, учитывая плату за воздействие тяжелых металлов на окружающую среду.

Выпускная квалификационная работа состоит из 62 страницы, содержит 3 рисунка и 18 таблиц, а так же содержит 30 литературных источников.

Содержание

Введение.....	5
1 Литературный обзор.....	10
1.1 Образование, свойства и состав гальванических шламов	10
1.2 Утилизация гальваношламов	13
1.2.1 Захоронение	14
1.2.2 Использование гальваношлама в производстве пигментов	15
1.2.3 Использование гальваношламов в металлургии.....	15
1.2.4 Использование гальваношламов в производстве продукции различного назначения	16
1.2.5 Сорбенты на основе гальваношламов.....	17
1.3 Патентный поиск.....	17
1.3.1 RU 2 217 529 C1 Способ утилизации шламов гальванических производств.....	17
1.3.2 RU 2 170276 C1 Способ переработки шламов гальванических производств.....	18
1.3.3 RU 2397829 C1 Способ переработки промышленных отходов в строительный материал.....	20
1.3.4 RU 2 152 253 C1 Способ утилизации гальванического шлама	22
1.3.5 HU 0 401 131 A2 Утилизация гальваношламов сложного состава.....	24
2 Экспериментальная часть.....	28
2.1 Определение элементного состава шлама.....	28
2.2 Экспериментальное исследование подбора состава композита	30
2.2.1 Исследование процесса миграции металлов при контакте с дистиллированной водой.....	31
2.2.2 Исследование прочности на сжатие образцов строительных композитов.....	33

2.2.3 Исследование гальванического шлама на процесс выщелачивания	34
2.2.4 Проверка на прочность строительного композита, в состав которого входит кек	35
2.3 Технологическая схема процесса оптимизации переработки гальванического шлама	37
2.4 Подбор оборудования и установок	38
2.5 Расчет материального баланса	44
2.5.1 Материальный баланс получения строительного материала состава №1	44
2.5.2 Материальный баланс получения строительного материала состава №2	49
3 Экономический расчет производства строительного композита, учитывая плату за негативное воздействие на окружающую среду	51
3.1 Расчет платы за сброс сточной воды	51
3.2 Расчет платы за размещение отходов	55
Заключение	57
Список используемых источников	58

Введение

«Стремительное развитие различных сфер промышленности, увеличение численности населения и рост городов негативно отразились на состоянии окружающей среды, вызвав ряд перемен, включая неблагоприятные изменения, связанные с воздействием на биологическую оболочку Земли. Человеческая деятельность приводит к образованию вредных веществ, оказывающих значительное влияние на природу» [13].

«В настоящее время большинство машиностроительных предприятий, имеющих гальваническое производство, сталкиваются с проблемой утилизации гальванических отходов шламов, в частности ионов тяжелых цветных металлов, которые относятся к отходам 2–4 класса опасности, оказывающих значительное влияние на состояние окружающей среды, а также здоровье человека. Помимо токсического воздействия на живые и растительные организмы, тяжелые металлы имеют способность накапливаться в пищевых цепочках, что увеличивает их опасность для человека. Главным источником токсикантов в гальванике являются отработанные электролиты и промывные воды, после очистки, которых образуются осадки в виде шламов, имеющие влажность 75–95 % и содержащие в себе соединения меди, цинка, никеля, хрома» [22]. «Поэтому из-за отсутствия специальных полигонов и высоких штрафных санкций, данные отходы складываются непосредственно на территории предприятия или вывозятся на несанкционированные свалки, создавая реальную угрозу вторичного загрязнения окружающей среды своим достаточно великим объемом. Так при хранении на открытых площадках гальваношлам высыхает, пыль разносится ветром, попадает на природные объекты, в почву, воду, организм человека, а находящиеся в этой пыли примеси могут вызвать появление злокачественных опухолей, заболеваний органов дыхания» [5].

Также было замечено, что в районах, где складываются гальваношламы, все чаще идут кислотные дожди, которые растворяют

гидроксиды тяжелых металлов, содержащиеся в шламе. Растворенные вредные вещества впитывались в почву и отравляли ее.

«Во многих странах мира используется метод обезвреживания токсичных отходов с помощью захоронения специальных хранилищ, представляющие собой котлованы, с применением защитных облицовочных материалов из глины, полиэтилена, поливинилхлорида и других водостойких материалов.

С одной стороны, это кажется удобным. Но с ростом промышленности возникла необходимость строить все больше и больше таких полигонов. Занятые под хранилища земли невозможно использовать в целях развития сельского хозяйства (под пахоту или пастбище), велики затраты и на транспортировку шламов с предприятия до места хранения.

Вместе с тем шламы могут быть перспективным минеральным сырьем в производстве строительных материалов различного вида.

Наиболее распространенной разновидностью шламовых отходов гальванических производств являются хромосодержащие отходы на машиностроительных предприятиях, образующиеся после проведения технологических операций, таких как хромирование, никелирование, электрохимическое полирование деталей и их промывка» [12].

Тяжелые металлы, попадающие в окружающую среду вместе со сточными водами и отходами, имеют способность перемещаться из отходов в биоактивную среду при взаимодействии этих отходов с ней.

Ежегодно в России образуется порядка 7 миллиардов тонн твердых отходов, из которых только 28 % используются повторно. Количество загрязняющих вод, которые сбрасываются в водоемы по всему миру, составляет от 250 до 300 миллиардов кубических метров в год.

Шламы, образующиеся в процессе нанесения гальванических покрытий, представляют собой один из наиболее опасных видов техногенных отходов. Однако, учитывая высокое содержание в них цветных металлов, они являются ценным источником сырья.

«Для решения проблемы эффективной утилизации таких отходов выполнены предварительные экспериментальные исследования, которые показывают возможность повторного использования гальванического шлама в строительных материалах» [26].

«Например, известен благоприятный опыт использования гальванических отходов в керамической промышленности при производстве стеновых и кровельных материалов.

Добавка шламов положительно сказывается на прочности, морозостойкости керамических материалов. Так механическая прочность керамических изделий увеличивается в среднем на 15–20 % [27].

Перспективным направлением утилизации гальванического шлама может стать их использование в производстве строительных материалов на основе гидравлических вяжущих, используемых в производстве бетонов и растворов.

Для получения экспериментальных данных обрабатывался гальванический хромосодержащий шлам машиностроительного производства. Исследуемый шлам представляет суспензию с высоким содержанием электролитов. На предприятии осуществляется обработка отходов сульфатом натрия в кислой среде для восстановления шестивалентного хрома в трехвалентный с последующей нейтрализацией щелочными растворами, при которой трехвалентный хром переходит из раствора в осадок в виде гидроокиси $\text{Cr}(\text{OH})_3$. При этом в состав шлама входит гидроокись цинка, меди, никеля, хрома.

Перед вывозом с завода гальванический шлам проходит обработку на фильтр-прессах, в результате чего его влажность снижается до 85–88 %.

Химический состав гальванического шлама представлен такими соединениями как $\text{Cr}(\text{OH})$ – 22 %; $\text{Zn}(\text{OH})_2$ – 20 %; $\text{Cu}(\text{OH})_2$ – 18 %; $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – 21 %; прочие – 19 %.

«Гидроксиды, гидроксокарбонаты и карбонаты тяжелых металлов легко входят в силикатные соединения и кристаллизуются в труднорастворимые соединения.

Для проверки целесообразности использования шлама в строительных растворах и бетонах проводились исследования для выявления каталитического и пластифицирующего действия.

Эти эксперименты показали, что использование шламов уместно в виде добавок в бетон и растворы.

Добавка гальванических шламов в количестве не более 1 % по массе приводит к снижению расхода цемента при равной прочности на 10–15 % за счет пластифицирующего эффекта в тяжелых бетонах. Также в строительных растворах наблюдается экономия цемента до 10 %.

Таким образом, использование гальванических шламов в качестве добавок бетонам и строительным растворам в большей мере утилизировать вредные отходы производства и при этом повысить качество связующего материала бетона и растворов.

Однако токсикологическая экспертиза произведенных образцов показала, что применять гальванические шламы необходимо с повышенной осторожностью, так дозировка добавок шлама требует высокой точности» [2].

При применении гальванических шламов в виде добавки в бетоны и строительные растворы могут быть достигнуты следующие эффекты:

- существенное снижение уровня и объема воздействия их на окружающую среду, за счет перевода ионов тяжелых металлов в безопасные связанные твердые соединения;
- ресурсосбережение за счет замены природного сырья на шлам;
- предотвращение экологического ущерба окружающей среде, который зависит от состава гальванического шлама;
- отсутствие отходов при подготовке шлама к утилизации;

- технология утилизации может быть применена на машиностроительных заводах, имеющих гальванические цеха.

Целью выпускной квалификационной работы является возможность применения гальванического шлама машиностроительного предприятия в качестве строительного композита.

Для реализации вышеназванной цели необходимо решить следующие задачи:

- провести анализ проблемы влияния гальванических отходов на окружающую среду;
- провести патентный поиск существующих методов переработки гальванических шламов;
- осуществить лабораторные исследования по определению элементного состава гальваношлама;
- предложить технологию по реализации производства строительного композита;
- провести экспериментальные исследования по использованию шламов в составе экологически безопасных минеральных композитов;
- провести расчет материального баланса;
- рассчитать экономический эффект, учитывая плату за негативное воздействие на окружающую среду;
- представить выводы по результатам проведенной работы о возможности и целесообразности предложенной оптимизации.

1 Литературный обзор

1.1 Образование, свойства и состав гальванических шламов

Гальванический шлам – это отходы, образующиеся в процессе гальванического осаждения металлов на поверхности изделий. Он представляет собой смесь различных веществ, которые возникают в результате электрохимических реакций.

Состав гальванического шлама может варьироваться в зависимости от типа и состава используемых электролитов, а также от металлов, которые подвергаются осаждению. Однако обычно он содержит следующие компоненты:

- металлы: гальванический шлам содержит осадки металлов, таких как никель, медь, цинк, хром и др. Эти металлы могут быть в виде оксидов, гидроксидов или других соединений;
- органические вещества: гальванический шлам может содержать остатки органических растворителей, добавок или загрязнений, которые были использованы в процессе гальванического осаждения. Это могут быть, например, растворители, эмульгаторы или стабилизаторы;
- неорганические соли: шлам может также содержать неорганические соли, которые были использованы в качестве электролитов для проведения гальванического осаждения. Это могут быть хлориды, сульфаты или другие соединения электролита;
- вода: гальванический шлам может содержать некоторое количество воды, которая остается после процесса осаждения и промывки.

Это лишь общее описание состава гальванического шлама, и его конкретный состав может различаться в зависимости от условий и параметров производства. Гальванический шлам является потенциальным источником загрязнения окружающей среды, поэтому требуется правильная обработка и утилизация для минимизации его негативного воздействия.

Так же для гальваношламов характерен дисперсно-фракционный состав.

Размер фракций варьируется от 10 мкм до 100 мкм. Основная масса частиц приходится на размер от 40 до 60 мкм. Мелкодисперсные частицы подтверждают, что отход состоит в большей мере из минеральных компонентов.

Рассмотрим среднестатистический состав гальванического шлама, представленного в таблице 1.

Таблица 1 – Среднестатистический состав металлов в шламах

Химические элементы	Содержание мг/кг
Железо ($\text{Fe}^{\text{общ}}$)	125000-135000
Никель (Ni^{+2})	70000-90000
Цинк (Zn^{+2})	90000-110000
Хром ($\text{Cr}^{\text{общ}}$)	2500-3500
Кадмий (Cd^{+2})	1500-3000
Медь (Cu^{+2})	900-1500
Другие	4000-5000

«Гальванический шлам образуется при переработке различных жидких отходов, таких как сточные воды, отработанные технологические растворы и электролиты, концентраты. Его образование связано с использованием различных методов очистки, таких как ионообменная очистка,

электролиз, обратноосмотический, ультрафильтрационный, сорбционный, экстракционный, метод выпаривания и диафрагменный электролиз» [6].

Кроме того, твердый гальванический шлам может образовываться при применении реагентной очистки, электрокоагуляции, гальванокоагуляции, электрофлотации и прямого электролиза для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.

«Реагентная очистка является широко применяемым методом и заключается в преобразовании ионов тяжелых металлов в малорастворимые соединения путем нейтрализации сточных вод с помощью щелочных реагентов. Для этого используются различные гидроксиды и карбонаты (например, гидроксиды кальция, натрия, магния, карбонаты кальция, натрия, магния) а также сульфид натрия и другие отходы, например, феррохромовый шлак.

При нейтрализации кислых сточных вод с использованием известкового молока или растворов соды, некоторые ионы тяжелых металлов (цинк, медь, никель и др.) осаждаются в виде основных карбонатов, которые меньше растворимы в воде по сравнению с соответствующими гидроксидами. В случае локального обезвреживания потоков, содержащих кадмий, никель, цинк, часто используется известь третьего сорта, содержащая карбонат кальция, в качестве щелочного реагента.

Образующийся в результате электрокоагуляционной и гальванокоагуляционной очистки сточных вод гальванический шлам имеет следующий состав» [8]:

- Железо (Fe): 20,0-55,0 %;
- Медь (Cu): 0,3-2,3 %;
- Цинк (Zn): 0,0-0,120 %;
- Хром (Cr): 0,45-1,85 %;
- Никель (Ni): 0,01-0,35%;
- Влажность шлама составляет 2,0- 10,0 [11].

«Коагуляция при электро- и гальванокоагуляционной очистке обусловлена введением в раствор положительных многозарядных ионов железа, которые гидролизуются в воде, образуя гидроксиды и другие промежуточные соединения» [28-30].

«Электро- и гальванокоагуляционные методы основываются на нескольких физико-химических процессах, которые происходят в жидкости под воздействием электрического тока. Эти методы включают электростатическую (поляризационную) коагуляцию, электрохимическую коагуляцию, электролитическую коагуляцию, гидродинамическую и концентрационную коагуляцию. Они применяются в основном для очистки сточных вод, содержащих хром» [7, 23, 24].

1.2 Утилизация гальваношламов

Каждый год на металлургических производствах образуется гальванический шлам. Данные отходы содержат более 30 % цветных металлов. Данные металлы относятся к категории тяжелых металлов, которые ценятся на экономическом рынке. Гальваношламы располагают в лучших случаях в шламонакопителях, но чаще всего такие отходы выбрасываются на свалки или же сбрасываются в канализацию. Необходимо учитывать, что гальваношламы несут в себе негативное воздействие на окружающую среду из-за содержания тяжелых металлов, которые в свою очередь нужно обезвреживать. Обезвреживание должно проходить таким способом, чтобы токсичные вещества переводит в слаборастворимы малотоксичные соединения.

Основными направлениями переработки гальванических шламов являются:

- захоронение;
- использование в производстве строительных материалов;

- использование в лакокрасочной промышленности в качестве пигментов;
- использование в металлургической промышленности.

1.2.1 Захоронение

На территории Российской Федерации существует огромное количество предприятий и организаций, занимающихся разработкой, проектированием и изготовлением оборудования. Все это в своём роде относится к металлургической промышленности. Соответственно на любом из производств существуют в каком-либо виде гальванические методы обработки металлов. Результатом данных методов является образование гальванических стоков и шламов, которые при должной переработки могут служить ценным сырьем. Но картина современности выглядит все же печальнее – данные отходы становятся токсичными веществами при длительном захоронении на полигонах. Обслуживание таких полигонов обходится в миллионы рублей, не обращая внимания на негативное воздействие на окружающую среду.

Наиболее надежные методы захоронения и использование необходимых экранирующих поверхностей ограничено в отечественной практике из-за дорогостоящих материалов.

Осадок (фильтрат), образующийся на территории полигона просачивается в подземные и поверхностные стоки, при этом загрязняя и почву. При анализе грунтовых вод обнаруживаются такие соединения как цианиды, соединения хрома и другие.

В зарубежной практике используются методы капсулирования гальванических отходов в бетонные или металлические контейнеры. Но и такие устройства со временем начинают ржаветь и пропускать загрязняющие вещества.

1.2.2 Использование гальваношлама в производстве пигментов

Метод переработки гальванического шлама в пигменты давно стал популярен в странах Европы. В данных технологиях используется шлам, образующийся непосредственно в процессе очистки сточной воды электрокоагуляционными и реагентными способами. Анализ пигментов показал, что полученные характеристики удовлетворяют малярно-техническим свойствам.

Получение пигментов протекает по следующим стадиям:

- шлам обезвоживают и сушат при температуре 200 °С;
- подвергают термообработке при температуре 1500 °С;
- полученные пигментные порошки транспортируются в помещения готовой товарной продукции.

У данной технологии есть преимущества и заключаются они в том, что полученные пигменты являются коррозионностойкими защитными покрытиями.

Но при этом данная технология является экономически невыгодной, в связи с большими затратами на строительство и обслуживание производства [26].

1.2.3 Использование гальваношламов в металлургии

Самым распространённым методом утилизации и переработки гальванических шламов является использование этих отходов в металлургическом производстве. Шлам является доступным отходом, в состав которого входят гидроксиды металлов (медь, железо, цинк, хром, никель и другие), взвешенные вещества и нефтепродукты. Такой состав идеален для получения улучшенного чугуна и стали. Так же гальваношламы можно использовать в качестве руды в процессе восстановительной плавки.

Но у данных технологий существует ряд недостатков, который ограничивает использование шламов. К ним относится непостоянный состав, высокая влажность отхода и наличие примесей.

В Японии и США стал популярен метод использования гальваношламов в металлургии, путем выделения концентратов из общего объема.

В России же нашел место метод переработки гальваношлама в качестве восстановителя алюминиевой стружки. Данный способ является малозатратным, он очень прост и имеет короткий технологический процесс [3, 18].

1.2.4 Использование гальваношламов в производстве продукции различного назначения

Из гальванических шламов получают катализаторы, используемые в процессе селективного восстановления оксидов азота аммиаком.

Для получения данного катализатора гальванический шлам подвергают следующим этапам:

- подготовка исходного материала;
- приготовление формовочной пасты;
- формовка;
- термическая обработка.

Состав шлама в таком случае включает в себя Fe_2O_3 – 40-45 %, CuO – 10-15 %, Cr_2O_3 – 5 -10 %.

Другим способом переработки жидких и твердых гальванических шламов является переработка их в микроудобрения, консерванты и кормовые добавки. Для жизнедеятельности и функционирования растениями необходимы микроэлементы. В качестве элементов как рази выступают ионы меди, цинка, железа и других. Данная технология была разработана сотрудниками Нижегородского государственного университета. Полученные микроудобрения получили название – минеральные биологически активные соединения (МиБАС). Самым главным достоинством данного способа является возможность решения комплекса проблем по переработке и утилизации гальванических стоков и шламов.

1.2.5 Сорбенты на основе гальваношламов

Ученые федерального государственного бюджетного учреждения «Уральский государственный научно-исследовательский институт региональных экологических проблем» (УралНИИ «Экология») провели исследование, которые доказали, что гальванические шламы можно использовать в качестве ионообменных материалов. Была предложена технология гранулирования ионообменников, в состав которых входили полимерные связующие. Данный состав позволил получить соединение, которое можно многократно использовать в ионообменных аппаратах. Данная Технология апробирована и запущена в промышленном масштабе.

Научно-производственным объединением «Технология» было предложено использование гальваношламов в качестве сорбента доочистки сточных вод от органических соединений, который проходил следующие стадии:

- сухая нейтрализация отработанных гальванических растворов при постоянном перемешивании;
- процесс нагревания до 600 °С для термического разложения органических и некоторых неорганических соединений;
- охлаждение и промывание водой для удаления водорастворимых соединений;
- сушка.

1.3 Патентный поиск

1.3.1 RU 2 217 529 C1 Способ утилизации шламов гальванических производств

Авторы патента RU 2 217 529 C1 предлагают технологию утилизации гальванических шламов, позволяющей использовать полученный продукт в качестве «песка» в составе строительных и дорожных материалах. Данная технология включает в себя следующие стадии:

- активация водой высокого давления;
- выщелачивание раствором соляной кислоты;
- выщелачивание аммиачно-хлоридным раствором;
- нейтрализация первой и второй частей стадий выщелачивания путем их смешения;
- экстракция металлов, выпавших в осадок;
- сушка концентрата металлов;
- транспортировка на склад готовой продукции.

Достоинством данной технологии является высокая степень извлечения металлов и чистота получаемых продуктов.

К недостатку можно отнести сложность оборудования и систем контроля над процессом [14].

1.3.2 RU 2 170276 C1 Способ переработки шламов гальванических производств

«Данное изобретение относится к методам обработки промышленных и бытовых отходов, в частности к способам извлечения металлов из отходов, образующихся при гальваническом производстве.

Технический результат, достигаемый с использованием данного изобретения, заключается в получении ценных товарных продуктов из гальваношламов, включая цветные металлы и их соединения, а также искусственный гипс и другие полезные материалы. Это позволяет не только извлечь ценные ресурсы из отходов, но и снизить негативное воздействие на окружающую среду, улучшая экологическое состояние городов.

Описанный способ переработки шламов гальванических производств включает следующие этапы:

- выщелачивание тяжелых металлов: шламы гальваношламов подвергаются выщелачиванию при помощи 5-15 % раствора серной кислоты при температуре 40-60 °С. Применяется метод ступенчатого

- противотока в вертикальных кассетах, которые оснащены фильтрующими перегородками;
- отделение твердой фазы и раствора: после операции выщелачивания твердую фазу шлама отделяют от раствора;
 - выделение гидроксидов металлов: из отработанного выщелачивающего раствора выделяют гидроксиды железа (III), хрома (III), меди и других тяжелых металлов;
 - электрохимическое выделение меди: Медь из отработанного выщелачивающего раствора выделяют электрохимическим путем в первом электролизере каскада при определенном потенциале;
 - обработка растворов: Растворы смешивают с промывными водами, добавляют комплексообразователь и направляют через катодное пространство второго электролизера каскада с непрерывным барботажем воздуха. Затем раствор направляют в окислительный реактор для перевода железа в трехвалентное состояние, отделяют гидроксид трехвалентного железа» [23];
 - «многократное электролизирование: Раствор последовательно подают в катодные пространства последующих электролизеров, промежуточно отделяя образовавшиеся гидроксиды металлов после каждой ступени каскада;
 - регенерация серной кислоты: Серную кислоту, содержащуюся в катодном пространстве последнего электролизера каскада, пропускают через анодные пространства всех электролизеров в направлении от последнего к первому для ее регенерации;
 - концентрирование и использование серной кислоты: Раствор концентрируют в низкотемпературном испарителе, затем добавляют концентрированную серную кислоту и используют ее для восполнения технологических потерь на стадии выщелачивания. Сконденсированные пары направляют на промывочные операции.

Использование предложенного способа переработки гальваношламов имеет ряд значимых преимуществ. Во-первых, он позволяет извлечь практически все ценные компоненты, содержащиеся в шламах, что является экологически и экономически выгодным» [21].

Во-вторых, благодаря регенерации серной кислоты процесс становится более эффективным, поскольку используется внутренний ресурс, что снижает затраты на закупку новой серной кислоты и помогает создать замкнутые технологические циклы.

1.3.3 RU 2397829 C1 Способ переработки промышленных отходов в строительный материал

«Изобретение относится к методу переработки отходов гальванического, ацетиленового и металлообрабатывающего производств. Этот метод заключается в утилизации гальванического шлама, карбидного ила и металлического песка из дробеструйных установок» [15].

Способ включает термическую и механическую обработку гальванического шлама и карбидного ила, а также отделение металлического песка из дробеструйных установок путем просеивания его через сито с ячейками диаметром не более 1-2 мм.

«Для осуществления способа приготавливают формовочную смесь, состоящую из карбидного ила и гальванического шлама с влажностью 15-20 %, металлического песка и наполнителей в виде речного песка с добавлением доломита и цемента С300. Пропорции компонентов составляют: гальванический шлам (20-40 %), карбидный ил (5-15 %), металлический песок (10-25 %), речной песок с доломитом (20-30 %) и цемент С300 (20-30 %).

Далее, формовка смеси осуществляется путем экструзии через фильеру, а полученный экструдат подвергается окончательной термической обработке.

Этот метод позволяет эффективно утилизировать отходы различных промышленных производств, улучшает технологический процесс и повышает качество формовочной смеси и строительного материала» [10].

В данном патенте получают облицовочные панели и тротуарную плитку.

Процесс получения тротуарной плитки или облицовочных панелей включает следующие этапы:

- гальванический шлам с влажностью 70 % подвергается термической обработке в сушильной камере при температуре 120 °С до достижения влажности 20 %. После этого, гальванический шлам измельчается в измельчителе и подается в смеситель формовочной смеси, составляя 40 % массы смеси;
- карбидный ил с влажностью 80 % также проходит термическую обработку в сушильной камере при температуре 120 °С до достижения влажности 20 %. Затем, карбидный ил измельчается в измельчителе и добавляется в смеситель формовочной смеси, составляя 15 % массы смеси;
- металлический песок в количестве 25 % массы подается в смеситель формовочной смеси после просеивания дробеструйных установок через сито;
- в качестве наполнителя используется речной песок с доломитом, который добавляется в смеситель формовочной смеси, составляя 30 % массы смеси;
- цемент С300 также используется в качестве наполнителя и добавляется в смеситель формовочной смеси, составляя 30 % массы смеси;
- полученная формовочная смесь экструдируется через фильеру в экструдере, чтобы получить тротуарную плитку (облицовочную панель), соответствующую размерам фильеры;
- тротуарная плитка или облицовочные панели проходят термическую обработку в сушильном устройстве, охлаждаются и подвергаются транспортировке.

Таблица 2 – Определение предела прочности на сжатие образцов

№ образца	Поперечное сечение, мм	Максимальная нагрузка, кг	Предел прочности, МПа
1	59-89	14000	26,6
2	59-83	14000	25,5
3	60-100	13800	23,0

Из таблицы видно, что для всех трех образцов была измерена максимальная нагрузка и рассчитан предел прочности.

Средний предел прочности составляет 25,0 МПа (мегапаскаль). Предел прочности - это максимальное напряжение, которое материал может выдержать перед тем, как начнется разрушение. Он является важным показателем для оценки качества и долговечности строительных материалов.

Полученные результаты могут указывать на достаточно хорошую прочность и качество строительного материала, полученного из переработки гальванического шлама и карбидного ила. Однако для полной оценки необходимо принять во внимание другие факторы, такие как требования стандартов и спецификации конкретного применения материала.

Таким образом, данный процесс позволяет получать облицовочные панели из переработки гальванического шлама, карбидного ила, металлического песка и других компонентов, обеспечивая оптимальное качество и характеристики строительного материала.

1.3.4 RU 2 152 253 C1 Способ утилизации гальванического шлама

«Изобретение относится к области химии и представляет способ утилизации отходов гальванического производства путем их переработки в конечный целевой продукт. В данном способе гальванический шлам с высоким содержанием основных компонентов, таких как Fe_2O_3 (40-45 %), CuO (10-15 %) и Cr_2O_3 (5-10 %), используется для получения катализатора.

Процесс утилизации гальванического шлама с катализатором включает несколько этапов. Сначала проводится предварительная активация шлама при температуре от 120 до 550 °С. Затем происходит механохимическая

активация путем измельчения шлама на виброшаровой мельнице до достижения размера частиц от 0,5 до 5 мкм.

Для приготовления формовочной пасты используется распушенная природная глина, которая смешивается с активированным гальваническим шламом. Пасту доводят до влажности от 26 % до 28 %. Формовку производят экструзией через фильеру, что позволяет получить экструдат в форме черенка или блока сотовой структуры.

Окончательная термическая обработка производится при температуре от 500 до 550 °С. Полученный продукт используется в качестве катализатора активного в процессе селективного восстановления оксидов азота аммиаком» [8].

Данный способ утилизации гальванического шлама имеет свои ограничения и недостатки. Перечисленные проблемы можно рассмотреть более подробно:

- безотходная утилизация медьсодержащего гальванического шлама является сложной задачей в известном способе. Возможно, данный метод не предусматривает эффективного способа использования или извлечения меди из шлама, что приводит к неполной утилизации материала;
- получить ценный конечный продукт в виде активного катализатора для селективного восстановления оксидов азота аммиаком также может быть проблематичным в известном способе. Возможно, катализатор, получаемый по этому методу, не обладает достаточной активностью или стабильностью для данного процесса;
- технология формовки геометрической формы из исходных материалов и получения катализатора может быть сложной и требовать дополнительных этапов обработки. Это может

создавать трудности в процессе производства и повышать сложность и стоимость процесса.

Для решения указанных проблем может потребоваться дальнейшее исследование и разработка более эффективных и улучшенных способов утилизации гальванического шлама и получения ценного конечного продукта в виде активного катализатора.

1.3.5 НУ 0 401 131 А2 Утилизация гальваношламов сложного состава

«В данном исследовании были изучены шламы гальванического производства на одном из заводов Венгрии (приведена таблица 1). Состав этих гальваношламов является переменным и зависит от состава очищаемых сточных вод. Часть шламов, содержащих незначительное количество цветных металлов, транспортируется для последующей утилизации. Однако другая часть гальваношламов, в которых содержится значительное количество цветных металлов, в настоящее время складывается на территории предприятия.

Складирование гальваношламов, относящихся к 2-3 классу опасности, на территории предприятия представляет реальную угрозу вторичного загрязнения окружающей среды соединениями тяжелых металлов» [27].

Для предотвращения такой угрозы и обеспечения безопасной утилизации гальваношламов с высоким содержанием цветных металлов, необходимо разработать эффективные методы и технологии обработки и переработки таких отходов. Это позволит не только минимизировать негативное воздействие на окружающую среду, но и использовать ценные компоненты шламов в производстве или других полезных целях.

Таблица 3 – Состав исследованных гальваношламов

Компоненты	Содержание, г/кг
Никель (Ni)	14,3
Цинк (Zn)	21

Продолжение таблицы 3

Хром (Cr)	33,3
Медь (Cu)	4,1
Кальций (Ca)	86,8
Нефтепродукты	0,3
Прочие металлы	2,7
Вода	837,5

На рисунке 1 показана функциональная схема комплексной технологии переработки гальваношламов сложного состава. Эта схема включает 14 операций, каждая из которых имеет свою функцию и цель.

Первым этапом является сернокислотное выщелачивание, где исходный гальванический шлам обрабатывается 10-15% раствором серной кислоты при определенных условиях (температура, соотношение Т: Ж). После выщелачивания раствор направляется на участок сорбции через фильтрацию и отстаивание.

Следующий этап - сорбционное извлечение цветных металлов, где осуществляется эффективное отделение и извлечение цветных металлов из раствора с использованием специальных сорбентов.



Рисунок 1 – Функциональная схема обезвреживания и утилизации гальваношламов сложного состава

Затем происходит электролиз десорбатов, который позволяет разделить цветные металлы и восстановить их в виде металлических осадков.

После этого следует концентрирование истощенных электролитов, где происходит получение концентрированного электролита для повторного использования в гальваническом процессе.

И наконец, последний этап - получение керамической плитки с использованием осадка от выщелачивания.

По разработанной технологии удалось достичь высокого уровня извлечения тяжелых цветных металлов из гальваношлама. Из результатов исследования видно, что извлечение хрома составило 81,2 %, никеля – 93,5 %, цинка – 97,5 % и меди – 82,1 % в раствор выщелачивания. Также было достигнуто высокое извлечение цветных металлов при процессе электролиза десорбатов: цинка – 99,4 %, меди – 96,6 %, никеля – 98,2 % и хрома – 99,95 %.

«Важно отметить, что предложенная технология практически безотходна. Сточные воды, образующиеся в процессе, используются повторно для приготовления раствора серной кислоты для выщелачивания шлама и растворов десорбатов. Обезвреженный осадок от выщелачивания направляется на производство строительных материалов, а катодные осадки подвергаются реализации. Концентрированный десорбат хрома может быть использован в кожевенной промышленности или основном производстве» [27].

Таким образом, проведенные операции по технологии позволяют успешно извлечь тяжелые цветные металлы из гальваношлама и эффективно утилизировать полученные продукты, минимизируя отходы и снижая негативное воздействие на окружающую среду.

Выводы по разделу:

В данном разделе рассмотрены основные способы переработки и утилизации гальванических отходов. Далее проведен патентный поиск по существующим технологиям получения строительного материала из

гальванического шлама. В результате, которого были определены ключевые стадии оптимизации технологии переработки гальваношламов. В качестве основы выбраны наиболее подходящие патенты RU 2 1702 276 C1 и HU 0 41 131 A2, учитывая все преимущества и исключая недостатки.

2 Экспериментальная часть

Необходимо отметить, что проблема переработки гальваношламов является наиболее острой, так как ежегодно накапливается все больше и больше отходов данного вида. Использование гальванического шлама в строительном производстве является наиболее перспективным. Данной тематикой занимались многие зарубежные и отечественные исследователи. Так, например, изобретатель Юрий Иванович Наумов предложил следующий композитный состав: шлам - 10-12 %, цемент – 30-35 %, доменный граншлак – 30-60 %, остальное – вода. При данном составе прочность на сжатие строительных композитов составляла 30-50 МПа.

Исследователями М.А. Медковым и А.А. Юдаковым был предложен совершенно другой состав образцов, который включал в себя цемент, песок, воду и непосредственно гальванический шлам. Данный образец подвергали прокаливанию при 900 °С.

Авторами было установлено, что при термическом воздействии на образцы, происходит упрочнение бетонных композитов в среднем на 10 %.

Но при получении результатов данных исследований не учитывался водородный показатель рН, который является одной из главных характеристик при определении миграции тяжелых металлов.

Поэтому было решено применять процесс силикатизации при получении новых строительных композитов, в состав которых входит гальванический шлам.

Силикатизация – способ, применяемый для повышения прочности материалов, путем добавления в них кремниевых соединений.

2.1 Определение элементного состава шлама

Гальванические отходы машиностроительных производств содержат значительные количества тяжелых металлов. Тяжелые металлы являются

дорогостоящим сырьем, но также способны оказывать отрицательное воздействие на здоровье человека и окружающую среду.

Гальванический шлам представляет собой гетерогенную систему, которая состоит из взвешенных мелкодисперсных частиц и раствора кислот и щелочей. Данный отход относится к 3 классу опасности. Данные отходы являются умеренно опасными отходами, но в свою очередь проблема накопления, утилизации и захоронения является нерешенной для предприятий машиностроительной отрасли.

Для проведения экспериментальной работы был предоставлен гальванический шлам компании, специализирующейся на нанесении защитно-декоративных покрытий. Данный отход был помещен в пластиковую тару с нанесенным шифром пробы № 189.

Все лабораторные исследования проводились в лаборатории А-410 «Экоаналитика и химический мониторинг окружающей среды» Тольяттинского государственного университета под руководством учебного мастера кафедры «Химическая технология и ресурсосбережение».

Плотность измерили с помощью ареометра по ГОСТ 18995.1-73.

Плотность $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$.

Так как шлам имеет пастообразное агрегатное состояние темно-серого цвета, было решено, что необходимо определить влажность отхода по методике ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.27-02 Методика выполнения измерений содержания влаги в твердых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле, донных отложениях гравиметрическим способом.

Полученная влажность $\omega = 69 \%$.

Для полной картины об элементном составе было проведено определение водородного показателя по методике ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.33-02 Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений значения водородного показателя (рН) твердых и жидких отходов

производства и потребления, осадков, шламов, активного ила, донных отложений потенциометрическим методом.

$$pH = 6,78 \text{ ед pH.}$$

Для определения количественного состава металлов пробу гальваношлама необходимо было измерить на энергодисперсном рентгеновском флуоресцентном спектрометре EDX-8000. Так как для работы на данном приборе необходим допуск-разрешение, было решено с руководителем выпускной квалификационной работы отдать пробу гальваношлама на анализ в Научно-аналитический центр физико-химических и экологических исследований (НАЦ) Тольяттинского государственного университета.

Полученные значения представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Химический состав гальванического шлама

Химический элемент	Ni	Cr	Zn	Fe	Прочие
Массовое содержание, %	14,59	40,62	12,26	23,05	9,48

2.2 Экспериментальное исследование подбора состава композита

На основе проведенного патентного поиска были выбраны составы образцов строительных композитов. Образцы содержали различные компоненты, такие как гальванических шлам с высоким содержанием железа, цемент, песок и глину. Массовые содержания компонентов представлены в таблице 5.

Были приготовлены модельные смеси путем тщательного перемешивания всех составляющих. В связи с тем, что гальваношлам содержал в себе воду и был слишком влажным, консистенция образцов регулировалась процессом высушивания. Из полученной смеси были

изготовлены пласти размерами 100x60x30 мм. Образцы высушивались и затвердевали при комнатной температуре.

Таблица 5 – Состав композитных образцов

Номер образца	Шлам, %	Цемент, %	Песок, %	Глина, %
1	10	60	10	20
2	10	50	40	-
3	20	-	-	80
4	20	40	20	20
5	30	-	20	50
6	30	20	30	20
7	40	10	10	40
8	40	40	10	10
9	50	40	10	-
10	50	40	-	10

2.2.1 Исследование процесса миграции металлов при контакте с дистиллированной водой

Следующим этапом эксперимента было – погружение образцов в дистиллированную воду на трое суток для определения миграции металлов.

После данная вода анализировалась на содержание ионов тяжелых металлов, мигрирующих в воду.

Для анализа использовались следующие методики:

- ПНД Ф 14.1:2:4.50-96 Методика измерение массовой концентрации общего железа в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой: в колбу вместимостью 100 см³ поместили 1 см³ пробы, добавили 2 см³ хлористого аммония, 2 см³ сульфосалициловой

кислоты, 2 см³ аммиака и довели до метки дистиллированной кислотой. Измерения проводили на спектрофотометре с длиной волны 400 нм;

- ПНД Ф 14.1:2:4.52-96 Методика измерение массовой концентрации хрома с дифенилкарбазидом: 1 мл пробы помещался в мерную колбу на 100 см³, добавляли 1 мл серной кислоты, 0,3 см³ ортофосфорной кислоты и 2 см³ дифенилкарбазида, до метки в 100 см³ доливали дистиллированной водой. После отставили на несколько минут для развития окраски раствора. Далее измерения проводили на спектрофотометре с выставленной длиной волны 540 нм;
- ПНД Ф 14.1:2:4.46-96 Методика измерений массовой концентрации никеля в природных и сточных водах фотометрическим методом с диметилглиоксимом: в колбу на 10 см³ поместили 1 см³ полученной пробы, 2 см³ бромной воды, 3 см³ аммиака, 1 см³ спиртового раствора диметилглиоксима. Довели до метки дистиллированной водой, перемешали и оставили на несколько минут до развития окраски. Измерили данную пробу на спектрофотометре с длиной волны 440 нм.
- ПНД Ф 14.1:2:4.60-96 Методика измерений массовой концентрации ионов цинка в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с дитизоном: в мерную колбу на 50 см³ внесли 1 см³ пробы, добавили 3 см³ сегнетовой соли, 0,5 см³ аммиака, 5 см³ буферного раствора, 1 см³ сульфарсазена, довели до метки дистиллированной водой и измерили на спектрофотометре с длиной волны 540 нм.

Так как полученные значения почти всех экспериментов выходили за пределы градуировочных графиков были построены линии трендов (прогнозы).

Полученные данные представлены в таблице 6.

Наименьшая миграция ионов металлов позволяет использовать данный шлам в качестве компонента строительного композита с экологически безопасной точки зрения.

Таблица 6 – Миграция металлов из композита в дистиллированную воду

Номер образца	Концентрация, мг/л			
	Ni (0,005-10)	Cr (0,010-3,0)	Zn (0,005-5)	Fe (0,05-10)
1	4,968	0,313	11,390	11,42
2	9,564	10,944	15,617	17,84
3	5,837	7,701	13,766	13,40
4	3,641	2,198	11,533	11,52
5	14,196	21,447	15,199	19,44
6	10,069	21,323	15,603	19,62
7	11,382	20,659	15,614	19,75
8	5,193	6,447	13,976	13,40
9	8,424	10,235	15,168	17,01
10	6,986	7,970	15,892	13,52

2.2.2 Исследование прочности на сжатие образцов строительных композитов

Для определения прочности были повторно приготовлены модельные смеси и изготовлены пласти размерами 250x120x65 мм. Образцы высушивались и затвердевали при комнатной температуре. И далее обжигались в муфельной печи LOIP LF-2/11-G1 при температуре до 950 °С. Обжиг происходил с плавным повышением температуры каждый час на 150-200 °С, начальная температура 200 °С, общее затраченное время – 5 часов.

Далее полученные образцы были подвержены физическому воздействию на прочность сжатия. Данные исследования проводились по

заявке в Тольяттинском машиностроительном колледже в лаборатории «Материаловедение». Испытания проводились по ГОСТ 58527-2019 Методы определения пределов прочности при сжатии и изгибе.

Полученные результаты представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Результаты испытаний прочность на сжатие

Номер образца	Прочность на сжатие, МПа
1	24,18
2	19,73
3	38,86
4	20,11
5	21,82
6	16,07
7	10,12
8	26,71
9	9,95
10	9,86

Сравнивая полученные результаты величин прочности на сжатие образцов 1 и 4 можно сделать вывод, что строительный композит, который имеет наибольшее значение прочности и наименьшую концентрацию миграции тяжелых металлов, может быть использован для производства отделочных строительных материалов [11].

Среди образцов 3 и 8 наибольшая прочность соответствует соотношению шлам-глина 1:4. Такой композитный материал может быть использован для производства керамического кирпича.

2.2.3 Исследование гальванического шлама на процесс выщелачивания

Для проведения выщелачивания металлов из гальванического шлама была выбрана серная кислота, так как она является наиболее дешевым и легкодоступным реагентом [1].

На анализ было взято 25 г гальванического шлама. Раствор необходимо было довести до $\text{pH} = 1,5$. Данный процесс проводили при капельном

дозировании H_2SO_4 . Объем серной кислоты 250 см^3 . При постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки измерялся водородный показатель с помощью рН-метра Экотест-120-рН/АТС.

Полученную пульпу отфильтровали с помощью вакуум-фильтра, фильтр промыли горячей дистиллированной водой объемом 100 см^3 .

Фильтрат, промывная вода были собраны для дальнейшего анализа.

Полученный остаток-кек был высушен в сушильном шкафу SNOL58/350, взвешен на аналитических весах Ohaus Pioneer PR224.

$$m = 8,3547 \text{ г.}$$

Далее кек растворили в азотной кислоте и провели анализ по методикам ПНД Ф, представленным выше [9].

Далее провели параллельный эксперимент гальванического шлама при разбавлении навески 25 г дистиллированной водой объемом 350 см^3 . И так же провели анализ по методикам.

Так же была измерена с помощью ареометра плотность фильтрата $\rho_{\text{фильтрат}} = 1,34 \text{ г/см}^3$.

Полученные результаты занесли в таблицу 8.

Таблица 8 – Результаты сернокислотного выщелачивания

Химический элемент	Концентрация, мг/дм ³			
	Ni	Cr	Zn	Fe
Шлам	37,492	42,796	45,893	50,49
Кек	9,498	3,714	3,443	35,74
Фильтрат	35,994	39,082	42,450	14,75

2.2.4 Проверка на прочность строительного композита, в состав которого входит кек

Для получения кека была взята навеска шлама в 2000 г . Далее был выполнен пункт 2.2.3 по получению кека.

Итоговая масса полученного кека $m = 665$ г.

Для исследования на прочность были приготовлены новые модельные смеси на основе предыдущих наилучших составов, представленные в таблице 9.

Таблица 9 – Состав композитных образцов с использованием кека

Номер образца	Кек, %	Цемент, %	Песок, %	Глина, %
1а	10	60	10	20
3а	20	-	-	80

Из новых смесей были изготовлены пласти 250x120x65 мм, высушены, и обожжены в течение 5 часов в печи при температуре 950 °С. Далее образцы были промаркированы и отправлены на испытания. Полученные результаты представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Результаты испытаний прочность на сжатие образцов (кек)

Номер образца	Прочность на сжатие, МПа
1а	25,97
3а	40,64

По результатам данных экспериментов можно сделать выводы:

- при сернокислотном выщелачивании в раствор переходит практически весь хром и цинк;
- в кеке остается железо;
- в фильтрат уходит основное количество металлов, что позволяет в дальнейшем использовать данный раствор как источник цветных металлов. Извлечь цветные металлы можно методом сорбции с предварительным подбором ионита или с помощью

электрохимического метода, как предложено в патенте RU 2170276 С1. После этого, полученный раствор подвергается корректировке с использованием концентрированной (96 %) серной кислоты и возвращается обратно в технологический процесс. Таким образом, помимо выделения металлов в «чистом» виде или в виде гидроксидов, также осуществляется регенерация кислоты, при этом создаются замкнутые технологические циклы для промывочной воды и серной кислоты.

- наибольшая концентрация металлов, перешедшая в раствор, позволяет использование кека в составе строительного композита, как экологически безопасной добавки;
- строительный композит в состав, которого входит кек показал, что при испытании прочности на сжатие превышает результаты испытаний образцов, в составе которых входит гальванический шлам.

2.3 Технологическая схема процесса оптимизации переработки гальванического шлама

Технологический процесс для производства строительного композита представлен следующими стадиями:

- выщелачивание. Процесс выщелачивания происходит в присутствии концентрированной серной кислоты. Кислота должна поступать постепенно в емкость со шламом при постоянном перемешивании и наблюдении за водородным показателем ($pH=1,5$);
- фильтрация. Полученная пульпа поступает в вакуумный фильтр;
- обезвоживание и промывка. Осадок промывают дистиллированной водой;
- сушка. Полученный кек подвергают сушке при температуре не более $150\text{ }^{\circ}\text{C}$;

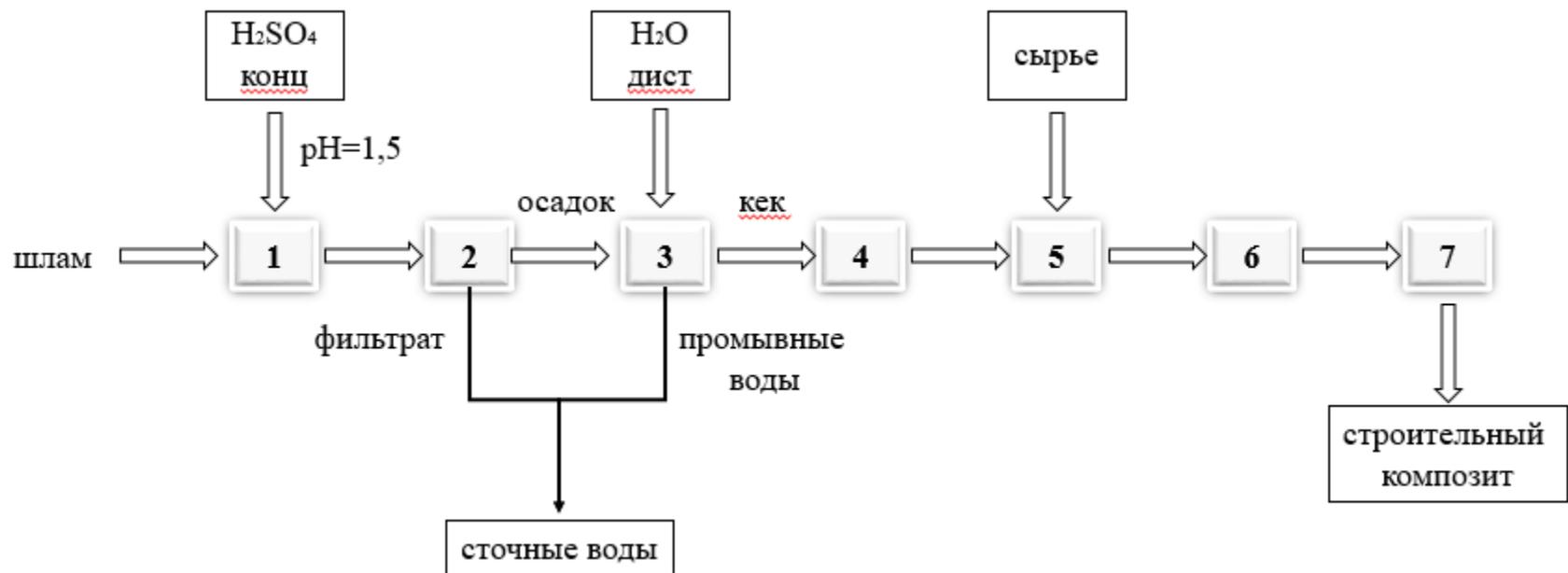
- смешение. Высушенный кек помещают в емкость с мешалкой и постепенно вводят остальные составляющие композита (глина, песок, цемент);
- формовка. Полученная масса поступает на формирование пластов кирпича или плитки;
- обжигание. Сформированные пласты подвергают обжигу в печи при постепенном повышении температуры до 950 °С;
- упаковка и транспортировка в цех готовой продукции.

На рисунке 2 представлена принципиальная технологическая схема получения строительного композита.

На рисунке 3 представлен следующий этап исследования, связанный с цикличностью процесса. Он заключается в том, что полученный фильтрат и промывные воды после вакуумного фильтра поступают в электролизер для извлечения металлов. Оставшийся раствор, состоящий из разбавленной серной кислоты, поступает в рецикл в емкость 1 для смешивания с новой партией гальванического шлама.

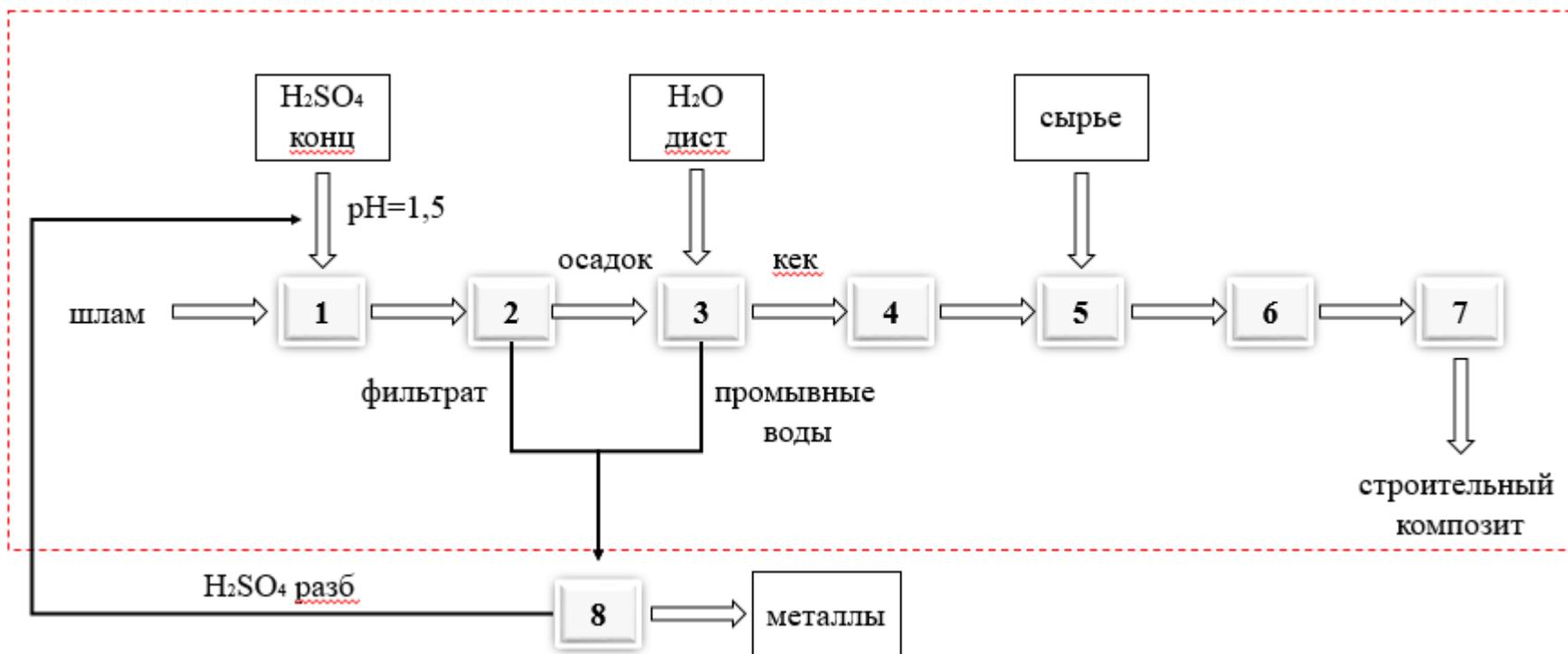
2.4 Подбор оборудования и установок

В таблице 11 представлен обзор оборудования для процесса получения строительного композита [19]



1 - емкость с мешалкой; 2 – вакуумный фильтр; 3 – вакуумный фильтр, промытый водой;
3– сушильная установка; 5 - емкость с мешалкой; 6 – гиперпрост; 7 – электропечь.

Рисунок 2 – Принципиальная технологическая схема получения строительного композита



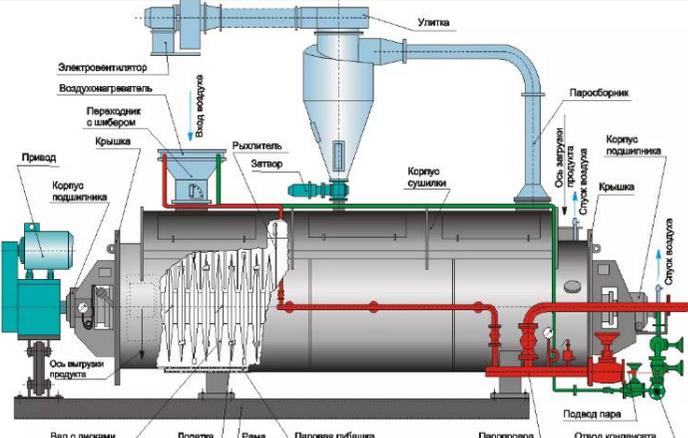
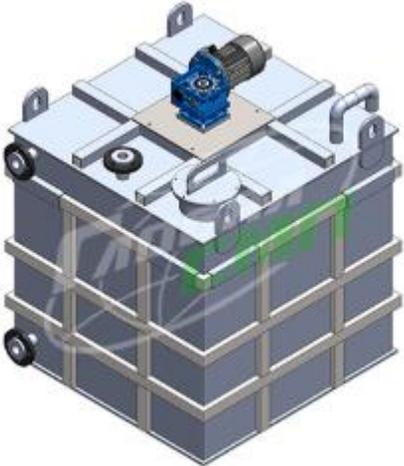
1 – емкость с мешалкой; 2 – вакуумный фильтр; 3 – вакуумный фильтр, промытый водой;
 3 – сушильная установка; 5 – емкость с мешалкой; 6 – гиперпрост; 7 – электропечь; 8 – электролизер.

Рисунок 3 – Принципиальная технологическая схема получения строительного композита с рециклом

Таблица 11 – Обзор оборудования для процесса получения строительного композита

Этапы процесса	Название установки, фирма, страна производитель	Вид установки	Характеристики установки
Выщелачивание	Реактор с мешалкой, ГЛОБАЛ СМП, Россия		Тип дна – плоское Материал – полипропилен Плотность среды до 1300 кг/м ³ Температура эксплуатации от -5 до +60 °С Мощность 0,37 кВт Частота – 70 об/мин
Фильтрация	Ленточный вакуумный фильтр, ЛОН, Россия		Слой осадка 4 мм за 4 мин Площадь фильтра 1,8 м Ширина ленты 500 мм Мощность 3,0 кВт Масса 1900 кг Исполнение углеродистая сталь

Продолжение таблицы 11

<p>Сушка</p>	<p>Сушильная установка, ЭкоТехАвангард КС-20</p>	 <p>Улитка Электровентилятор Воздухогреватель Переходник с шибром Крышка Привод Корпус подшипника Ось втулки продукта Вал с дисками Лопетка Рама Паровая рубашка Парогорлов Отвод конденсата Подвод пара Корпус сушилки Сетвор Рыхлитель Паросборник Ось загрузки продукта Спуск воздуха Крышка Спуск воздуха</p>	<p>Мощность 2,2 кВт Производительность 20 кг/час Расход пара 100-150 кг/м³ осадка Вес 2,5 т</p>
<p>Смешивание</p>	<p>Емкость с мешалкой, НОМАС, Россия</p>		<p>Вместимость 50 м³ Динамическая вязкость 7 Па Рабочая температура от -80 до +400 °С</p>

Продолжение таблицы 11

Формовка	Гиперпресс, ProTechMash ПТМ- 55А, Россия		Давление 87 тонн Производительность 6500 кирпичей в сутки Автоматический режим работы
Обжиг	Электропечь, СНО 10.10.10/7		Мощность 34 кВт Масса 950 кг Температура 1300 °С Среда: воздух Рабочее пространство 1 м ³

2.5 Расчет материального баланса

Рассчитаем материальный баланс относительно двух выбранных составов, представленных в таблице 5.

2.5.1 Материальный баланс получения строительного материала состава №1

Исходные данные:

$$\omega_{\text{кек1}} = 10 \%$$

$$\omega_{\text{цемент}} = 60 \%$$

$$\omega_{\text{песок}} = 10 \%$$

$$\omega_{\text{глина1}} = 20 \%$$

Образование гальванического шлама $G = 200000$ кг/год

1) Рассчитаем среднесуточную производительность по формуле 1:

$$G_{\text{сс}} = \frac{G}{365} \quad (1)$$

где G – образование шлама в год;

365 – рабочие дни.

$$G_{\text{сс}} = \frac{200000}{365} = 547,95 \text{ кг/сут}$$

2) Рассчитаем среднечасовую производительность по формуле 2:

$$G_{\text{сч}} = \frac{G_{\text{сс}}}{24} \quad (2)$$

где 24 – рабочие часы.

$$G_{\text{сч}} = \frac{547,95}{24} = 22,83 \text{ кг/ч}$$

3) Найдем экспериментальную величину степени превращения кека по формуле 3:

$$\alpha = \frac{(m_{\text{исх}} - m_{\text{непр}})}{m_{\text{исх}}} \cdot 100\% \quad (3)$$

где $m_{\text{исх}}$ – исходная масса гальванического шлама, кг;

$m_{\text{непр}}$ – масса непрореагировавшего шлама концентрация ионов в растворе, кг.

Для получения кека была взята навеска шлама в $m_{\text{исх}} = 2$ кг.

Итоговая масса полученного кека $m_{\text{кека1}} = 0,665$ кг.

Массу непрореагировавшего шлама найдем по формуле 4:

$$m_{\text{непр}} = m_{\text{исх}} - m_{\text{кек}} \quad (4)$$

$$m_{\text{непр}} = 2 - 0,665 = 1,335 \text{ кг}$$

$$\alpha = \frac{(2 - 1,335)}{2} \cdot 100\% = 33,25\%$$

4) Рассчитаем количество кека, образованного за 1 час работы по формуле 5:

$$m_{\text{кек1}}^* = G_{\text{сч}} \cdot \alpha \quad (5)$$

$$m_{\text{кек1}}^* = 22,83 \cdot 0,3325 = 7,59 \text{ кг/ч}$$

5) Рассчитаем массу цемента по формуле 6:

$$m_{\text{цемент}} = \frac{m_{\text{кек}}^* \cdot \omega_{\text{цемент}}}{\omega_{\text{кек1}}} \quad (6)$$

где $\omega_{\text{цемент}}$ – массовое содержание цемента, %;

$\omega_{\text{кек1}}$ – массовое содержание кека, %.

$$m_{\text{цемент}} = \frac{7,59 \cdot 60}{20} = 22,77 \text{ кг/ч}$$

б) Рассчитаем массу песка по формуле 7:

$$m_{\text{песок}} = \frac{m_{\text{кек}}^* \cdot \omega_{\text{песок}}}{\omega_{\text{кек1}}} \quad (7)$$

где $\omega_{\text{песок}}$ – массовое содержание песка, %.

$$m_{\text{песок}} = \frac{7,59 \cdot 10}{20} = 3,79 \text{ кг/ч}$$

7) Рассчитаем массу глины 1 по формуле 8:

$$m_{\text{глина1}} = \frac{m_{\text{кек}}^* \cdot \omega_{\text{глина1}}}{\omega_{\text{кек1}}} \quad (8)$$

где $\omega_{\text{глина}}$ – массовое содержание глины 1, %.

$$m_{\text{глина1}} = \frac{7,59 \cdot 20}{20} = 7,59 \text{ кг/ч}$$

8) Рассчитаем сколько необходимо серной кислоты, чтобы получить кек. Составим пропорцию:

25 г шлама – 250 см³ серной кислоты

22,83 кг – $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ см³ серной кислоты

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{22,83 \cdot 1000 \cdot 250}{25 \cdot 1000} = 228,3 \text{ дм}^3$$

9) Рассчитаем массу серной кислоты по формуле 9:

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{SO}_4} \quad (9)$$

где $\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ – плотность серной кислоты, $\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1,8356 \text{ кг/дм}^3$;

$V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ – объем серной кислоты, дм³.

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 228,3 \cdot 1,8356 = 419,07 \text{ кг/ч}$$

10) Рассчитаем сколько необходимо дистиллированной воды, чтобы промыть кек. Составим пропорцию:

25 г шлама – 100 см³ дистиллированной воды
22,83 кг шлама– V_{H2O} см³ дистиллированной воды

$$V_{H_2O} = \frac{22,83 \cdot 1000 \cdot 100}{25 \cdot 1000} = 92,32 \text{ дм}^3$$

11) Рассчитаем массу дистиллированной воды по формуле 10:

$$m_{H_2O} = V_{H_2O} \cdot \rho_{H_2O} \quad (10)$$

где ρ_{H_2O} – плотность дистиллированной воды, $\rho_{H_2O} = 1 \text{ кг/дм}^3$;

V_{H_2O} – объем дистиллированной воды, дм^3 .

$$m_{H_2O} = 92,32 \cdot 1 = 92,32 \text{ кг/ч}$$

12) Рассчитаем, сколько образуется фильтрата после отделения остатка-кека по формуле 11:

$$m_{\text{фильтрат}} = G_{\text{сч}} + m_{H_2O} + m_{H_2SO_4} - m_{\text{кек1}}^* \quad (11)$$

$$m_{\text{фильтрат}} = 22,83 + 91,32 + 419,07 - 7,59 = 526,63 \text{ кг/ч}$$

13) Определим объем фильтрата с помощью экспериментально измеренной плотности по формуле 12:

$$V_{\text{фильтрат}} = \frac{m_{\text{фильтрат}}}{\rho_{\text{фильтрат}}} \quad (12)$$

где $\rho_{\text{фильтрат}}$ – экспериментальная плотность фильтрата, $\rho_{\text{фильтрат}} = 1,34 \text{ кг/дм}^3$.

$$V_{\text{фильтрат}} = \frac{526,63}{1,34} = 393,01 \text{ дм}^3$$

14) Найдем массу ионов никеля, находящихся в фильтрате по формуле 13:

$$m_{Ni} = V_{\text{фильтрата}} \cdot C_{Ni} \quad (13)$$

где C_{Ni} – концентрация никеля в фильтрате, кг/дм³.

В таблице 12 представлены концентрации металлов во всем объеме фильтрата.

Таблица 12 – Концентрации металлов в фильтрате

Химический элемент	Концентрация, кг/дм ³			
	Ni	Cr	Zn	Fe
Фильтрат	$35,994 \cdot 10^{-6}$	$39,082 \cdot 10^{-6}$	$42,450 \cdot 10^{-6}$	$14,750 \cdot 10^{-6}$

$$m_{Ni} = 393,01 \cdot 35,994 \cdot 10^{-6} = 0,014 \text{ кг/ч}$$

15) Найдем массу ионов хрома, находящихся в фильтрате по формуле 14:

$$m_{Cr} = V_{\text{фильтрата}} \cdot C_{Cr} \quad (14)$$

где C_{Cr} – концентрация хрома в фильтрате, кг/дм³.

$$m_{Ni} = 393,01 \cdot 39,082 \cdot 10^{-6} = 0,015 \text{ кг/ч}$$

16) Найдем массу ионов цинка, находящихся в фильтрате по формуле 15:

$$m_{Zn} = V_{\text{фильтрата}} \cdot C_{Zn} \quad (15)$$

где C_{Zn} – концентрация цинка в фильтрате, кг/дм³.

$$m_{Ni} = 393,01 \cdot 45,450 \cdot 10^{-6} = 0,017 \text{ кг/ч}$$

17) Найдем массу ионов железа, находящихся в фильтрате по формуле 16:

$$m_{\text{Fe}} = V_{\text{фильтрата}} \cdot C_{\text{Fe}} \quad (16)$$

где C_{Fe} – концентрация железа в фильтрате, кг/дм³.

$$m_{\text{Ni}} = 393,01 \cdot 14,750 \cdot 10^{-6} = 0,006 \text{ кг/ч}$$

Рассчитанные значения занесли в таблицу 13.

Таблица 13 – Материальный баланс №1

Приход			Расход		
Сырье	кг/ч	% масс	Продукты	кг/ч	% масс
Шлам, в том числе: кек	22,83 7,59	4,02 1,33	Строительный композит №1	41,74	7,34
Цемент	22,77	4,01	Фильтрат, в том числе:	526,63	92,66
Глина 1	7,59	1,33	Никель	0,014	-
Песок	3,79	0,67	Хром	0,015	-
Вода	92,32	16,24	Цинк	0,017	-
Серная кислота	419,07	73,73	Железо	0,006	-
ИТОГО	568,37	100	ИТОГО	568,37	100

2.5.2 Материальный баланс получения строительного материала состава №2

Исходные данные:

$$\omega_{\text{кек2}} = 20 \%$$

$$\omega_{\text{глина2}} = 80 \%$$

Первые 4 действия повторяются как в пункте 2.4.1.

1) Рассчитаем массу глины 2 по формуле 17:

$$m_{\text{глина2}} = \frac{m_{\text{кек}}^* \cdot \omega_{\text{глина2}}}{\omega_{\text{кек2}}} \quad (17)$$

где $\omega_{\text{глина1}}$ – массовое содержание глины 2, %.

$$m_{\text{глина2}} = \frac{7,59 \cdot 80}{20} = 30,36 \text{ кг/ч}$$

2) Найдем массу строительного композита 2 по формуле 18:

$$m_{\text{стр.ком}} = m_{\text{кек2}} + m_{\text{глина2}} \quad (18)$$

$$m_{\text{стр.ком}} = 7,59 + 30,36 = 39,05$$

Остальные действия повторяются в пункте 2.4.1.

Рассчитанные значения занесли в таблицу 14.

Таблица 14 – Материальный баланс №2

Приход			Расход		
Сырье	кг/ч	% масс	Продукты	кг/ч	% масс
Шлам, в том числе: кек	22,83	4,05	Строительный композит №1	37,95	6,72
	7,59	1,34			
Глина	30,36	5,38	Никель	0,014	-
Вода	92,32	16,35	Хром	0,015	-
Серная кислота	419,07	74,22	Цинк	0,017	-
			Железо	0,006	-
ИТОГО	564,58	100	ИТОГО	564,58	100

Вывод по разделу:

В экспериментальной части представлена принципиальная технологическая схема предлагаемой технологии переработки гальванического шлама. Проведены экспериментальные исследования на прочность сжатия образцов различных составов. Проведен анализ миграции металлов строительных композитов. Исследован процесс выщелачивания. Рассчитаны материальные балансы получения строительного материала с возможностью получения 517 993,4 кг/год отделочных материалов (декоративных панелей) или 470959,5 кг/год керамического кирпича.

3 Экономический расчет производства строительного композита, учитывая плату за негативное воздействие на окружающую среду

«Постановлением года правительства Российской Федерации № 881 от 31.05.2023 утверждены правила исчисления и взимания платы за негативное воздействие на окружающую среду. Поэтому предприятие, на котором образуются гальванические шламы должны исчислять плату за одно из негативных воздействий на окружающую среду:

- сбросы загрязняющих веществ в водные объекты, гальванический шлам будет входить в состав неочищенных сточных вод, которые в свою очередь будут сброшены в централизованной водоснабжение;
- хранение, захоронение отходов производства и потребления, в том числе складирование побочных продуктов производства, признанных отходами» [20].

3.1 Расчет платы за сброс сточной воды

Рассчитаем плату за сброс сточной воды с загрязняющими веществами, не превышающих предельно допустимые концентрации по формуле 19 [24]:

$$P_{\text{ипдк}} = \sum_{i=1}^n C_{\text{ипдк}} \cdot M_i \quad (19)$$

$$M_i \leq M_{\text{ипдк}}$$

где i – вид загрязняющего вещества ($i = 1, \dots, n$);

$C_{\text{ипдк}}$ – ставка за сброс 1 тонны одного загрязняющего вещества в пределах ПДК, руб;

M_i – фактический сброс загрязняющего вещества, т;

$M_{\text{ПДК}}$ – предельно допустимый сброс одного загрязняющего вещества, т.

Для Самарской области коэффициенты экологической ситуации и экологической значимости определяются по категории Поволжья и равны 1,9.

Средний объем гальванических сточных вод за месяц составляет 2000 м³.

В таблице 15 представлены базовые нормативы платы за сброс сточной воды с загрязняющими веществами в водные объекты, находящиеся на поверхности и под землей.

Таблица 15– Базовые нормативы

Загрязняющий компонент	Плата за сброс 1 т загрязняющих веществ, руб	
	Нормативная плата за сброс 1 т загрязняющего вещества. руб	Плата за сброс в пределах ПДС, руб
Никель (Ni ⁺²)	73553,2	137740
Хром (Cr ⁺⁶)	29751,8	68870
Цинк (Zn ⁺²)	73553,2	137740
Железо (Fe ^{общ})	5950,8	13775

Рассчитаем массу загрязняющих веществ, содержащихся в объеме сточной воды по формуле 20:

$$m_i = C_i \cdot V \cdot 0,001 \quad (20)$$

где C_i - предельно допустимая концентрация загрязняющих веществ, мг/дм³;

V – объем сточной воды за месяц, м³;

0,001 – коэффициент перевода.

В таблице 16 представлены предельно допустимые концентрации загрязняющих веществ.

$$m_{Ni} = 0,25 \cdot 2000 \cdot 0,001 = 0,5 \text{ т/мес}$$

$$m_{Cr} = 0,05 \cdot 2000 \cdot 0,001 = 0,1 \text{ т/мес}$$

$$m_{Zn} = 1 \cdot 2000 \cdot 0,001 = 2 \text{ т/мес}$$

$$m_{Fe} = 5 \cdot 2000 \cdot 0,001 = 10 \text{ т/мес}$$

Таблица 16 – Предельно допустимые концентрации загрязняющих веществ

Загрязняющий компонент	ПДК, мг/дм ³	Концентрация в сточной воде, мг/дм ³
Никель (Ni ⁺²)	0,25	3,151
Хром (Cr ⁺⁶)	0,05	3,569
Цинк (Zn ⁺²)	1	3,857
Железо (Fe ^{общ})	5	4,24

Согласно формуле 19 рассчитаем плату за сброс 2000 м³ сточных вод:

$$P_{NiПДК} = 0,5 \cdot 1,36 \cdot 73553,2 = 50016,18 \text{ руб}$$

$$P_{CrПДК} = 0,1 \cdot 1,36 \cdot 29751,8 = 4046,24 \text{ руб}$$

$$P_{ZnПДК} = 2 \cdot 1,36 \cdot 73553,2 = 200067,70 \text{ руб}$$

$$P_{FeПДК} = 10 \cdot 1,36 \cdot 5950,8 = 80930,88 \text{ руб}$$

Полученные значения свели в таблицу 17.

Таблица 17 – Плата за сброс в пределах нормативов

Загрязняющий компонент	Плата, руб
Никель (Ni^{+2})	50016,18
Хром (Cr^{+6})	4046,24
Цинк (Zn^{+2})	200067,70
Железо ($\text{Fe}^{\text{общ}}$)	80930,88
ИТОГО	335061,00

Рассчитаем плату за сброс сточной воды с загрязняющими веществами сверх установленных лимитов по формуле 20:

$$m_{\text{Ni}}^* = 3,151 \cdot 1 \cdot 0,001 = 0,00315 \text{ т/мес}$$

$$m_{\text{Cr}}^* = 3,569 \cdot 1 \cdot 0,001 = 0,00357 \text{ т/мес}$$

$$m_{\text{Zn}}^* = 3,857 \cdot 1 \cdot 0,001 = 0,00386 \text{ т/мес}$$

За превышение ПДС платят в 25 кратном размере.

Предположим, что концентрации загрязняющих веществ, представленных в таблице 11 содержатся в 1 м^3 сточной воды.

Превышение наблюдается по трем металлам: Никель, хром и цинк.

Согласно формуле 18 рассчитаем плату за сброс 1 м^3 сточных вод в 25 кратном размере:

$$P_{\text{NiПДК}}^* = 0,00315 \cdot 1,36 \cdot 137740 \cdot 25 = 14751,95 \text{ руб}$$

$$P_{\text{FeПДК}}^* = 0,00357 \cdot 1,36 \cdot 68870 \cdot 25 = 8359,44 \text{ руб}$$

$$P_{\text{ZnПДК}}^* = 0,00386 \cdot 1,36 \cdot 137740 \cdot 25 = 218076,99 \text{ руб}$$

Полученные значения свели в таблицу 18.

Таблица 18 – Сверхлимитная плата за сброс 1 м³ сточных вод

Загрязняющий компонент	Плата, руб
Никель (Ni ⁺²)	14751,95
Хром (Cr ⁺⁶)	8359,44
Цинк (Zn ⁺²)	21807,99
Железо (Fe ^{общ})	-
ИТОГО	44919,38

Найдем итоговую сумму платы за сброс сточных вод по формуле 21:

$$P_{\text{общ}} = P_{\text{ипдк}} + P_{\text{ипдк}}^* \quad (21)$$

$$P_{\text{общ}} = 335061,00 + 44919,38 = 379980,38 \text{ руб}$$

3.2 Расчет платы за размещение отходов

Сумма за размещение отходов назначается в зависимости от класса опасности отхода. Размещение отходов может производиться в пределах лимита и сверх установленных лимитов [23].

Ставки платы за размещение отходов отражены в постановлении правительство Российской Федерации № 913 от 13.09.2016 года.

Рассчитаем плату в пределах установленного лимита по формуле 22:

$$P_{\text{л}} = C \cdot M \cdot 1,9 \cdot 1,26 \quad (22)$$

где C – ставка оплаты за вывоз 1 т отхода, т;

M – масса отходов к вывозу, т;

1,9 – почвенный коэффициент для Самарской области;

1,26 – коэффициент инфляции в 2023 году от 2018 года.

$$P_{\text{л}} = 1327 \cdot 0,2 \cdot 1,9 \cdot 1,26 = 635,37 \text{ руб}$$

Рассчитаем плату сверх установленного лимита по формуле 23:

$$P_{\text{св}} = C \cdot M \cdot 1,9 \cdot 1,26 \cdot 5 \quad (23)$$

где 5 – коэффициент за сверхлимитное размещение.

$$P_{\text{л}} = 1327 \cdot 0,2 \cdot 1,9 \cdot 1,26 \cdot 5 = 3176,84 \text{ руб}$$

Найдем общую плату за размещение отходов по формуле 24:

$$P_{\text{общ}} = P_{\text{л}} + P_{\text{св}} \quad (24)$$

$$P_{\text{общ}} = 635,37 + 3176,84 = 3812,21 \text{ руб}$$

Вывод по разделу:

По данному разделу можно сделать вывод, что общая сумма платы за сброс сточной воды и размещение отходов составила 383792,59 руб.

Плата за негативное воздействие на окружающую среду в своем роде форма возмещения вреда, причинённого окружающей среде предприятием, осуществляющим деятельность.

Заключение

В ходе работы достигнута цель, которой являлось возможность применения гальванического шлама.

В ходе литературного обзора рассмотрены методы переработки и утилизации отходов. Для реализации поставленной цели был проведен патентный поиск. За основу были выбраны два наиболее подходящих патента RU 2 1702 276 C1 и HU 0 41 131 A2, учитывая все преимущества и исключая недостатки. В качестве выщелачивателя была выбрана серная кислота, так как она является самым распространенным и доступным реагентом.

В экспериментальной части представлена принципиальная технологическая схема получения строительного композитного материала. Рассчитаны материальные балансы получения строительного материала с возможностью получения 517 993,4 кг отделочных материалов (декоративных панелей) или 470959,5 кг керамического кирпича с оборотов в 1 год. Примерное количество керамического кирпича около 135000 шт при средней массе от 3400 до 3700 г.

В третьем разделе был проведен расчёт платы за негативное воздействие на окружающую среду при сбросе гальванических стоков и захоронении отходов. Общая сумма платы за сбросы сточной воды и размещение отходов составила 383792,59 руб.

Итогом данной работы стало, что использование гальванического шлама в качестве сырья для производства строительного композита ведет к экономическому эффекту, который достигается за счет продажи изготовленной продукции и ненужностью оплачивать штрафные санкции в виде платы за негативное воздействие на окружающую среду.

В результате работы выполнены поставленные задачи по представлению технологической реализации производства строительных материалов путем оптимизации существующих технологий переработки гальванических шламов.

Список используемых источников

1. Ахмадуллина Ф. Ю. Реагентная очистка сточных вод от тяжелых металлов: теоретические основы, материальные расчеты : учебное пособие / Ф. Ю. Ахмадуллина, Л. А. Федотова, Р. К. Закиров. — Казань : КНИТУ, 2016. — 92 с. — ISBN 978-5-7882-1819-9. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/101892> (дата обращения: 07.11.2023). — Режим доступа: для авториз. пользователей.
2. Ветошкин А. Г. Технологии защиты окружающей среды от отходов производства и потребления / А. Г. Ветошкин. — 4-е изд., стер. — Санкт-Петербург : Лань, 2023. — 304 с.
3. Волкова В. Н. Методы соосаждения тяжелых металлов в сточных водах гальванического производства ионами магния и кальция морской воды / В. Н. Волкова, С. Б. Кунденко, Д. В. Волков // Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета. — 2020. — № 4. — С. 85-95.
4. Ещенко Л. С. Исследование состава и свойств продуктов термообработки модифицированных гальваношламов / Л. С. Ещенко, Г. М. Жук, А. А. Цюхай // Труды БГТУ. №3. Химия и технология неорганических веществ. — 2014. — № 3(167). — С. 59-62. — ISSN 1683-0377. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/journal/issue/294328> (дата обращения: 07.10.2023).
5. Зубарева О. Н. Обследование, мониторинг и экологическая оценка территорий : учебное пособие / О. Н. Зубарева. — Красноярск : СибГУ им. академика М. Ф. Решетнёва, 2017. — 84 с. URL: <https://e.lanbook.com/book/147493> (дата обращения: 07.10.2023).
6. Изучение качественного состава гальванического отхода от очистки гальванической ванны и возможностей его обезвреживания / Л. В. Мосталыгина, А. В. Костин, Г. С. Шерстобитов [и др.] // Вестник Курганского государственного университета. Серия Технические науки. — 2014. — № 33. — С. 88-90. — ISSN 2222-3347. — Текст : электронный // Лань

: электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/journal/issue/291627> (дата обращения: 07.10.2023). — Режим доступа: для авториз. пользователей.

7. Исследование свойств суспензий на основе гальваношламов / Л. С. Ещенко, Л. Ю. Малицкая, Г. М. Жук, С. Ю. Пешков // Труды БГТУ. №3. Химия и технология неорганических веществ. — 2012. — № 3(150). — С. 95-98. — ISSN 1683-0377. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/journal/issue/298100> (дата обращения: 07.10.2023).

8. Кирчанов А.А. RU 2 152 253 C1 // 2000.

9. Ковалев Н. С. Модифицированный минеральный порошок шламами гальванических производств / Н. С. Ковалев, Е. Н. Отарова // Модели и технологии природообустройства. — 2017. — № 1. — С. 67-72. — ISSN 2500-0624. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/journal/issue/314242> (дата обращения: 07.10.2023).

10. Ковалев Н. С. Утилизация регенератов ионообменных смол при строительстве и ремонте автомобильных дорог : монография / Н. С. Ковалев, Е.Н. Отарова. — Воронеж : ВГАУ, 2018. — 171 с.

11. Ковалев Н. С. Исследование цементно-минеральных смесей на щебне воробьевского карьера с добавками регенератов / Н. С. Ковалев, Е. Н. Отарова // Модели и технологии природообустройства. — 2018. — № 1. — С. 100-108.

12. Кривошеин Д. А. Основы экологической безопасности производств : учебное пособие / Д. А. Кривошеин, В. П. Дмитренко, Н. В. Федотова. — Санкт-Петербург : Лань, 2022. — 336 с.

13. Лиманская Е. С. Формализованные подходы к системному эколого-экономическому проектированию гальванических производств / Е. С. Лиманская, Б. В. Ермоленко // Успехи в химии и химической технологии. — 2014. — № 5(154) том 28. — С. 37-41. — ISSN 1506-2017. — Текст :

электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/journal/issue/295974> (дата обращения: 07.10.2023).

14. Наумов В.И. RU 2 217 529 C1 // 2003.

15. Нифонтов Ю.А. RU 2 397 829 C1 // 2010.

16. Обращение с твердыми коммунальными и промышленными отходами. Вопросы моделирования и прогнозирования / А. А. Аганов, С. Ю. Глухов, В. В. Журкович [и др.] ; Под ред.: Ивахнюк Г. К.. — 4-е изд., стер. — Санкт-Петербург : Лань, 2023. — 352 с.

17. Опыт экологической оценки инноваций в условиях предприятий «Группы Газ» / И. О. Леушин, Н. А. Смирнова, А. Н. Грачев [и др.] // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallургия. — 2014. — № 2. — С. 78-83. — ISSN 1990-8482. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/journal/issue/296940> (дата обращения: 06.10.2023).

18. Оценка пригодности шламов для переработки и получения модификаторов железоуглеродистых сплавов / А. С. Панасюгин, С. В. Григорьев, В. А. Ломоносов [и др.] // Литье и металлургия. — 2011. — № 1. — С. 52-56. — ISSN 1683-6065. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/journal/issue/293675> (дата обращения: 04.09.2023).

19. Пестрецов С. И. Аппаратурно-технологическое оформление процесса ионно-обменной очистки сточных вод гальванических производств / С. И. Пестрецов, А. А. Родина // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. — 2012. — № 40(2). — С. 327-332. — ISSN 1990-9047. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/journal/issue/289935> (дата обращения: 09.09.2023).

20. Постановление Правительства РФ от 31.05.2023 N 881 «Об утверждении Правил исчисления и взимания платы за негативное воздействие на окружающую среду и о признании утратившими силу

некоторых актов Правительства Российской Федерации и отдельного положения акта Правительства Российской Федерации». URL: https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_448455 (дата обращения: 24.09.2023).

21. Черноусов П. И. Рециклинг. Технологии переработки и утилизации техногенных образований и отходов в черной металлургии : учебное пособие / П. И. Черноусов. — Москва : МИСИС, 2011. — 428 с. — ISBN 978-5-87623-366-0. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/2075> (дата обращения: 07.10.2023).

22. Экология : учебник / Т. В. Чеснокова, М. В. Лосева, В. Е. Румянцева [и др.]. — Иваново : ИВГПУ, 2021. — 72 с.

23. Элькин К.М. RU 2 170276 C1 // 2001.

24. Electroextraction of heavy metals from wastewater for the protection of natural water bodies from pollution / Gomelya M. et al. // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2018. Vol. 1, No. 10 (91). P. 55-61.

25. Gomelya N., Trohymenko G., Shabliy T., Hlushko O. Efficiency estimation of cation-exchange recovery of heavy metals from solutions containing their mixtures // Technology audit and production reserves. 2018. Vol. 2, No 3. P. 41-47.

26. Hadert T. DE 19 632 733 C1 // 1997. URL: [https://patents.google.com/patent/DE19632733C1/en?q=\(galvanic+sludge\)&oq=galvanic+sludge&page=1](https://patents.google.com/patent/DE19632733C1/en?q=(galvanic+sludge)&oq=galvanic+sludge&page=1) (дата обращения: 25.09.2023).

27. Istvan J. HU 0 401 131 A2 // 2004. URL: [https://patents.google.com/patent/HU0401131A2/en?q=\(galvanic+sludge\)&oq=galvanic+sludge](https://patents.google.com/patent/HU0401131A2/en?q=(galvanic+sludge)&oq=galvanic+sludge) (дата обращения: 25.09.2023).

28. Karlovic E.S., Dalmacija B.D., Tamas Z.S. Preliminary evaluation of galvanic sludge immobilization in clay-based matrix as an environmentally safe process // Journal of environmental science and health. part a: toxic/hazardous substances and environmental engineering. 2018. Vol. 43, No. 5. P. 528-537.

29. Kazibudzka R. PL 225 653 B1 // 2011. URL: [https://patents.google.com/patent/PL225653B1/en?q=\(galvanic+sludge\)&oq=galvanic+sludge](https://patents.google.com/patent/PL225653B1/en?q=(galvanic+sludge)&oq=galvanic+sludge) (дата обращения: 25.09.2023).

30. Villamarin-Barriga E., Canacuan J., Londono-Larrea P. Catalytic cracking of heavy crude oil over iron-based catalyst obtained from galvanic industry wastes // Catalysts. 2020. Vol. 10, No. 7. P. 1-13.