

Н. А. Амирханова, В. В. Саяпова, Е. Ю. Черняева, Е. А. Смирнова, Л. И. Трубникова
**Исследование состава и определение класса опасности шламов
 после электрохимической обработки титановых сплавов**

Уфимский государственный авиационный технический университет
 450000, г. Уфа, ул. К. Маркса, 12; тел.: (347) 2730962; факс: (347) 2722918

ОАО «Уфимское моторостроительное производственное объединение»
 450039, г. Уфа, ул. Ферина, 2; тел.: (347) 2385636, факс: (347) 2383744

Исследован шлам, образующийся после электрохимической обработки титановых сплавов марок BT20, BT6, BT3-1, BT18У в 15%-м растворе хлорида натрия, представляющий собой мелкодисперсную обводненную пасту, состоящую в основном из гидратированного диоксида титана, загрязненного большим количеством хлоридов. Определен класс опасности шламов и указана возможность их утилизации путем введения в состав цементных строительных растворов в качестве пластифицирующей добавки.

Ключевые слова: шлам, титановые сплавы, электрохимическая обработка, класс опасности, утилизация.

При электрохимической обработке (ЭХО) лопаток из титановых сплавов в электролите на основе хлорида натрия при температуре порядка 40 °С происходит ионизация компонентов сплава, которые при этом переходят в шлам коллоидного типа, состоящий из гидроксида титана и его хлористых основных солей.

Накопление и хранение шламов после ЭХО, содержащих в своем составе тяжелые металлы, наносит немалый ущерб природе, за который предприятие платит большие штрафы. Поэтому актуальное значение имеет разработка рациональных и экологически приемлемых технологий утилизации данных шламов, т. к. при этом достигается двойной эффект: экономический и экологический.

Для определения методов утилизации шламов после ЭХО необходимо знание их качественного и количественного состава, поэтому целью данной работы являлось исследование шлама, образовавшегося после электрохимической обработки титановых сплавов марок BT20, BT6, BT3-1, BT18У в 15%-м растворе хлорида натрия.

Химический состав шлама определялся рентгеноспектральным методом на приборе YXA-6400 ELECTRONPROBE MICROANALYZER (табл. 1). Физико-химические свойства шлама представлены в табл. 2.

Таблица 1

Результаты рентгеноспектрального анализа образца шлама после ЭХО

Атом	Проба №1	Проба №2	Проба №3	Усредненное значение
	%	%	%	%
Al	0.28	0.16	0.18	0.21
Si	0.06	0.08	0.05	0.06
Ca	0.13	0	0.1	0.09
Na	31.76	26.34	26.62	28.24
Fe	0	0	0	0
Cl	66.89	72.54	72.13	70.53
S	0	0	0	0
Cu	0.20	0.13	0	0.11
Ti	0.61	0.74	0.92	0.76

Таблица 2

Физико-химические свойства шлама после ЭХО

Влажность, %	рН водной вытяжки	Потеря при прокаливании при различных температурах, % мас.				Дисперсность (зерновой состав)	
		500 °С	600 °С	800 °С	850 °С	Остатки при просеивании на сите с размером отверстий 0.14 мм, %	Прошло сквозь сито с размером отверстий 0.14 мм, %
67.0	7.0	3.6	3.7	5.7	8.1	0.45	95.55

Дата поступления 13.06.07

Как видно из результатов рентгеноспектрального анализа, основную часть изученных образцов составляет хлорид натрия, в растворе которого проводилась ЭХО. На долю титана приходится 0.61–0.92 %, на долю алюминия — 0.18–0.28 %. Шлам после ЭХО представляет собой мелкодисперсную обводненную пасту, состоящую, в основном, из гидратированного диоксида титана, загрязненного большим количеством хлоридов.

Результаты исследования шлама позволили наметить пути его утилизации и дальнейшего применения: в качестве пигмента для лакокрасочной продукции или пластифицирующей добавки в цементные строительные растворные смеси. Однако наличие хлорида натрия препятствует применению исследуемого шлама как сырья для получения товарного диоксида титана.

С целью удаления хлоридов проводилось отмывание образцов шлама после ЭХО двумя способами: дистиллированной водой и серной кислотой, разбавленной дистиллированной водой в соотношении 1 : 4. Полнота удаления хлоридов определялась качественной реакцией с нитратом серебра. Данные рентгеноспектрального анализа образцов шлама после промывки водой и разбавленной серной кислотой представлены в табл. 3 и 4.

Как видно из табл. 3 и 4, в образцах шлама после промывания водой количество титана достигает 90%, а в образцах шлама, отмытых разбавленной серной кислотой — 87%, при полном отсутствии хлорид-ионов.

Согласно экспериментальным данным для полного удаления хлоридов из 100 г шлама необходимо 8.5 л воды. Таким образом, для отмывания шлама, объем которого в отстойнике-накопителе достигает 25 м³ (27.4 · 10³ кг), необходимо затратить 2329 м³ воды. При этом шлам после промывки водой имеет аморфную коллоидную структуру, и его декантацию проводить достаточно сложно.

При отмывке шлама разбавленной (1 : 4) серной кислотой потребовалось 12 л или, на весь объем шлама, 3288 м³ раствора. При этом шлам имеет кристаллическую структуру, и отделение жидкой фазы от твердой происходит значительно легче.

Таким образом, применение шлама после ЭХО титановых сплавов в качестве сырья для получения товарного диоксида титана экономически нецелесообразно из-за значительных финансовых затрат на его подготовку.

С целью определения возможности использования исследуемого шлама после ЭХО в качестве пластифицирующей добавки в цементные строительные растворные смеси был

Таблица 3

Результаты рентгеноспектрального анализа образцов, промытых водой

Атом	Проба №1	Проба №2	Проба №3	Усредненное значение
	%	%	%	%
Al	6.83	8.17	7.16	7.39
Si	0.49	0.3	0.17	0.32
Ca	0	0.49	0.57	0.35
Na	0.04	0.02	0.40	0.15
Fe	0	0.31	0.35	0.33
Cl	0	0	0	0
S	0	0.21	0.3	0.17
Cu	0.79	0.91	0.84	0.85
Ti	91.44	89.05	89.97	90.44

Таблица 4

Результаты рентгеноспектрального анализа образцов, промытых разбавленной H₂SO₄ (1 : 4)

Атом	Проба №1	Проба №2	Проба №3	Усредненное значение
	%	%	%	%
Al	4.07	3.46	4.04	4.05
Si	0	0.12	0.14	0.10
Ca	0	0	0.07	0.02
Na	0	0.03	0	0.01
Fe	0.22	0	0	0.07
Cl	0	0	0	0
S	8.65	8.68	7.07	8.21
Cu	0	0	0	0
Ti	87.06	87.17	88.38	87.54

рассчитан его класс опасности в соответствии с санитарными правилами СП 2.1.7. 1386-03. Работы выполнялись в Уфимском НИИ медицины труда и экологии человека.

На основании результатов расчета, отходы после ЭХО титановых сплавов были отнесены к 4 классу опасности, т. е. при их воздействии на окружающую среду экологическая система практически не нарушается. Класс опасности был подтвержден экспериментальным методом, основанным на биотестировании водной вытяжки отходов с использованием в качестве тест-объекта семян редиса *Raphanus sativus*. Для приготовления водной вытяжки металлов смешивалась 1 часть отхода с 10 частями воды. Водная вытяжка использовалась для проращивания семян редиса в 10-, 50-, 100-кратном разбавлении. Безвредное разбавление пробы, вызывающее ингибирование прорастания семян редиса не более 10%, наблюдалось при 10-кратном разбавлении водной вытяжки. Это позволило отнести шлам к 4 классу токсичности в соответствии с критериями отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды Министерства природных ресурсов России ¹.

Отходы также являются устойчивыми к биодеградации, так как не содержат органических и биогенных веществ и полностью состоят из неорганических соединений.

Исходя из полученных результатов, следует:

— шлам после ЭХО титановых сплавов представляет собой мелкодисперсную обводненную пасту, состоящую, в основном, из гидратированного диоксида титана, загрязненного большим количеством хлоридов;

— отмывание шлама от хлоридов требует большого расхода дистиллированной воды и значительно трудоемко, что делает применение его в качестве сырья для получения товарного диоксида титана экономически нецелесообразным;

— отходы после ЭХО титановых сплавов имеют 4-й класс опасности, что дает возможность утилизировать их путем введения в состав цементных строительных растворов в качестве пластифицирующей добавки.

Литература

1. Критерий отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды МПР России №511 от 15.06.2001.— М.: МПР России, 2001.— С. 10.