

Т. С. Черній, аспірант

e-mail: cherniy.taisija@ukr.net

Г. С. Столяренко, д.т.н., професор

e-mail: radikal@ukr.net

К. В. Редька, магістр

e-mail: karampolina1994@gmail.com

О. В. Чиж, магістр

e-mail: olya.chyzh@ukr.net

Черкаський державний технологічний університет

б-р Шевченка, 460, м. Черкаси, 18006, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ВИЛУЧЕННЯ ЦИНКУ З КИСНЕВМІСНИХ СПЛУК З ШЛАМУ ВИРОБНИЦТВА ХІМІЧНИХ ВОЛОКОН

У статті представлено метод переробки цинковмісного шламу очистки стічних вод методом вилуговування з отриманням готового продукту у вигляді $Zn(OH)_2$. Розроблено лабораторну установку та проведено серію дослідів для отримання максимального виходу готового продукту із сировини.

Ключові слова: гідроксид цинку, вилуговування, шлам, стічні води, сировина.

Постановка проблеми. В останні роки у зв'язку з утворенням і накопиченням значної кількості промислових відходів і необхідністю вирішення екологічних проблем зростає значення комплексної їх утилізації. Наприклад, лише на металургійних підприємствах України в складованих залізовмісних шламах міститься більше 50 тис. т цинку, ресурси якого щорічно можуть збільшуватися на 13 тис. т при повному освоєнні потужностей металургійних агрегатів. Крім того, в червоних шламах міститься 8,8 тис. т цинку. При цьому загальні ресурси цинку складають близько 74 тис. т. [1].

Накопичення відходів після виробництва синтетичного волокна спричиняє забруднення навколишнього природного середовища, а саме ґрунту, підземних та поверхневих вод, що впливає на захворюваність населення. Підвищення рівня переробки відходів є об'єктивною необхідністю, обов'язковою умовою екологічної безпеки підприємства.

Існуючі потреби України у цинку та його сполуках задовольняються за рахунок імпорту, оскільки потужні родовища цинковмісних руд знаходяться за межами нашої країни. В цих умовах актуальним є розробка економічно доцільних технологій утилізації цинку із багатотонажних цинковмісних відходів різних підприємств.

Важливо зазначити, що загальна вартість обробки металевих шламу варіюється в зале-

жності від використовуваного процесу та місцевих умов. Загалом, технічна придатність, простота установки та економічність є ключовими чинниками при виборі найбільш доцільної обробки неорганічних стоків.

Метою наукової роботи є вдосконалення існуючої технології переробки шламу для отримання цинкового купоросу із цинковмісних шлаків стічних вод, а також дослідження впливу температури, співвідношення об'єму компонентів та часу на масовий вихід продукту.

Опис лабораторної установки

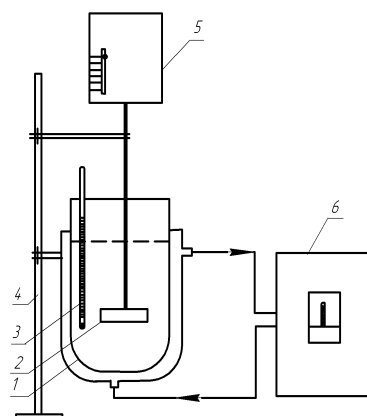


Рис. 1. Установка для вилуговування:

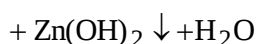
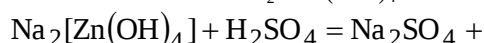
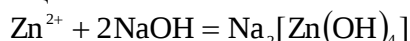
1 – реакційна ємність з рубашкою; 2 – мішалка;
3 – термометр; 4 – штатив; 5 – електродвигун
з автоматичним регулюванням кількості обертів
мішалки; 6 – термостат

Вилуговування шламу проводиться у реакторі з рубашкою 1, який обігриває циркулюючою водою з термостату 6.

Суміш у реакторі перемішується мішалкою 2 з електродвигуном 5. Температура суміші вимірюється термометром 3.

Суть методу полягає у переході йонів цинку з твердої фази у рідку за допомогою лужного розчинника активованого реагентами з подальшим осадженням їх у вигляді сульфату цинку [2]. Дослідження проводились методом вилуговування з використанням розчинів NaOH різноманітної концентрації, оскільки цинк, проявляючи амфотерні властивості, переходить у розчин, а катіони Fe, Mg та Ca, а також пісок, глина, кремнієва порода, які теж присутні у шламі, залишаються у твердому залишку. Оптимізація по концентрації NaOH, температурі вилуговування, дозі активних реагентів і часу контакту фаз, що мінімізує ступінь вилучення Al і Si з твердої фази [3,7].

Шлях перетворення визначається за реакціями:



Методика проведення дослідження

Об'єктом дослідження був шлам після виробництва синтетичного волокна, з використанням методів хімічного і спектрального аналізу, що показав наступний склад шламу: 15,49% – цинк (Zn); 0,04% – свинець (Pb); 0,03% – мідь (Cu); 1,72% – залізо (Fe); 1,62% – алюміній (Al); 1,14% – магній (Mg); 10,5% – кальцій (Ca); 0,084% – хлор (Cl); 0,1% – фтор (F); 10% – діоксид кремнію (SiO₂); 6,43% – сірка (S); 2,77% – сульфат сірки; 0,85% – сірка елементарна; 10,5% – вуглець (C); 8,01% – діоксид вуглецю (CO₂).

Для перероблення шламу, як визначили за результатами критичного аналізу літературних даних, можна використовувати такі методи утилізації цинку: кислотні, лужні, екстракційні за допомогою органічних реагентів та методи високотемпературної обробки. У результаті аналізу існуючих методів обрали лужний спосіб перероблення. Такий вибір обумовлений такими чинниками:

– кислотні способи утилізації дозволяють досягти досить високого ступеня вилуговування іону Цинку, є простими в технологічному виконанні. Однак, разом із Цинком під дією кислоти із шламі вилучаються інші

компоненти, такі як Ферум, Кальцій, Магній, Натрій та інші, процес проходить із виділенням сірководню. Це ускладнює вилучення іону Цинку з розчинів та спричинює високу вартість методів кислотної регенерації;

– застосування органічних реагентів забезпечує високу селективність та високий ступінь вилучення Цинку, але вимагає застосування спеціального обладнання, високої культури ведення виробництва. Крім того, ці виробництва належать до категорії пожежо-, вибухо- і токсичнонебезпечних;

– ефективним способом регенерації є прожарювання, однак, якщо в шламі багато сполук кальцію, це спричинює загіпсовування обладнання.

При використанні лужних реагентів ці недоліки відсутні, оскільки Цинк, проявляючи амфотерні властивості, переходить у розчин, а такі речовини, як Ферум, Магній та Кальцій залишаються у твердому залишку. Показник рН шламу 9, отже підвищення до рН=12 є раціональнішим, ніж зниження до рН=4. В якості дешевого лугу можна використовувати каустичну соду.

Однак існують і негативні фактори у цього методу. Наприклад, при кислотному способі основна кількість органічних домішок може бути окислена до CO₂ і H₂O з використанням кислотного меланжу. В лужному способі необхідна додаткова стадія для мінімізації вмісту органічних сполук в цільовому продукті. Крім того, присутній в шламі іон Алюмінію також буде переходити в лужний розчин, і необхідно вивчити вплив на нього зміни рН середовища за стадіями. Априорі, можна констатувати, що швидкість переходу іону Алюмінію в розчин на порядок нижча, ніж у Zn²⁺, а при сірчанокислотному розкладанні натрію цинкату одержуватимемо добре розчинний алюмінію сульфат. Однак залишається проблема співосадження Al³⁺ при кристалізації Zn(OH)₂ [4,5].

Отже, враховуючи вказані чинники, на нашу думку, є доцільним використання лужного методу.

Для вилуговування наважку шламу 10 г поміщали у реактор з рубашкою, який обігривали циркулюючою водою з термостату. Температура води становила 60 °С. У реактор подавали 60 см³ 20 %-го розчину натрію гідроксиду [8]. Тривалість нейтрального вилуговування – 30-40 хв. Кінцева мета нейтрального вилуговування – отримати цинковмісний розчин, очищений від домішок, що гідролізуються.

Осад, що не розчинився, відфільтровували на лійці Бюхнера. Фільтрат переносили у колбу, в яку додавали 20 % сульфатну кислоту [9] до значення рН розчину 8,5-9. Значення рН вимірювали рН-метром. Утворений осад гідроксиду цинку відфільтровували на лійці Бюхнера. Утворений фільтрат аналізували на вміст залишкового цинку комплексометричним методом [6].

1. Вивчення впливу часу на проведення вилюговування

Час вилюговування варіювався в межах 20–70 хв. (табл. 1).

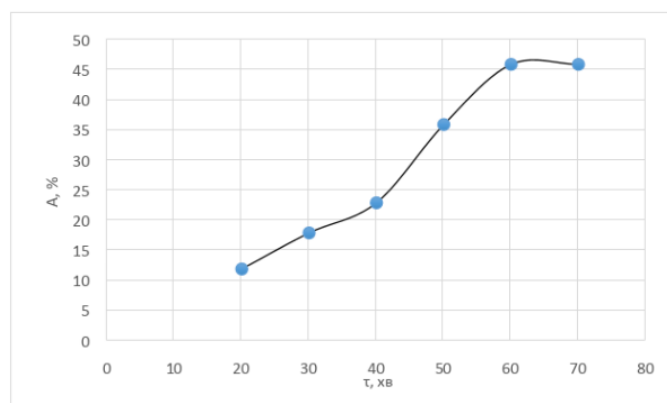
Опрацювання результатів дослідження

Було встановлено оптимальні умови для процесу вилюговування зразку шламу в лабораторних умовах. Досліди проводились на встановлення оптимальної температури проведення вилюговування, часу контакту луку зі шламом, а також об'ємне співвідношення компонентів у реакційній суміші.

Таблиця 1

Вплив тривалості вилюговування на повноту вилучення іонів Zn^{2+}

Час, хв.	20	30	40	50	60	70
Ступінь вилюговування, %	12	18	23	36	45	46

Рис. 2. Вплив часу вилюговування t на ступінь вилюговування шламу A

Як видно з графіка, процес протікає в дві стадії. Перша стадія, яка має високу швидкість, закінчується за 55 хв., друга стадія, повільна, проходить до закінчення процесу. За дослідними даними робимо висновок, що із збільшенням часу вилюговування збільшується повнота вилюговування, і тому є вигідним проведення вилюговування протягом 60 хв.

2. Вплив об'єму луку на ступінь вилюговування йонів цинку

При масовому співвідношенні 1:1 утворюється система, що характеризується достатньо високою в'язкістю, надзвичайно високою стійкістю і дуже поганою здатністю до

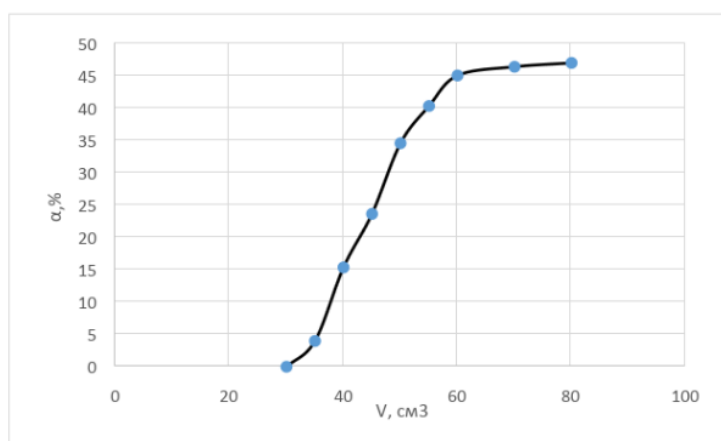
фільтрування внаслідок того, що фільтрувальні поверхні швидко забиваються. При збільшенні співвідношення шламу: розчин луку швидкість вилюговування зростає завдяки надлишку реагенту та зменшенню в'язкості системи, фільтрування проходить значно краще. Результати експерименту наведені у табл. 2.

Аналіз отриманих даних показує, що збільшення кількості NaOH приводить до максимального розкладу цинку гідроксиду за надлишку в 2 рази більше, ніж за стехіометрією. При цьому ступінь вилучення Zn^{2+} становить 46,28 %. Решта, імовірно, залишається у вигляді ZnS в твердому залишку.

Таблиця 2

Залежність ступеня вилугування від об'єму лугу

Об'єм розчину NaOH (20 %)	Маса наважки шламу, г	pH середовища	Ступінь вилугування йонів Zn^{2+} , α , %
30	10	12,55	0
35	10	12,6	4
40	10	12,6	15,4
45	10	12,6	23,7
50	10	12,55	34,65
55	10	12,6	40,42
60	10	12,7	45,15
70	10	12,7	46,5
80	10	12,7	47,1

Рис. 3. Вплив об'єму NaOH 20% V на ступінь вилугування α

3. Вплив температурного режиму на ступінь вилугування

Біля границі розділу фаз існує дифузійний шар рідини через який в результаті молекулярної і конвективної дифузії розчинні речовини проникають в масу розчину, а розчинник – до розчинної твердої поверхні. Підвищення температури в більшості випадків є ефективним засобом прискорення розчинення,

допомагає зниженню в'язкості розчину і, відповідно, зменшенню товщини дифузійного шару і його опору масопередачі. Крім цього, при підвищенні температури зростає розчинність більшості речовин і, відповідно, збільшується рушійна сила розчинення, а тому і швидкість розчинення.

Дані експерименту внесено до таблиці 3.

Таблиця 3

Вплив температури на ступінь вилугування

Температура, °C	20	30	40	50	60	70	80	90
Ступінь вилугування Zn^{2+} , %	7,12	12,08	23	31,17	40,43	44,20	45,12	46,28

За дослідними даними встановлено, що оптимальною є температура 60 – 70°C, оскільки при подальшому збільшенні температури

масовий вміст цинку збільшується незначно (рис. 4).

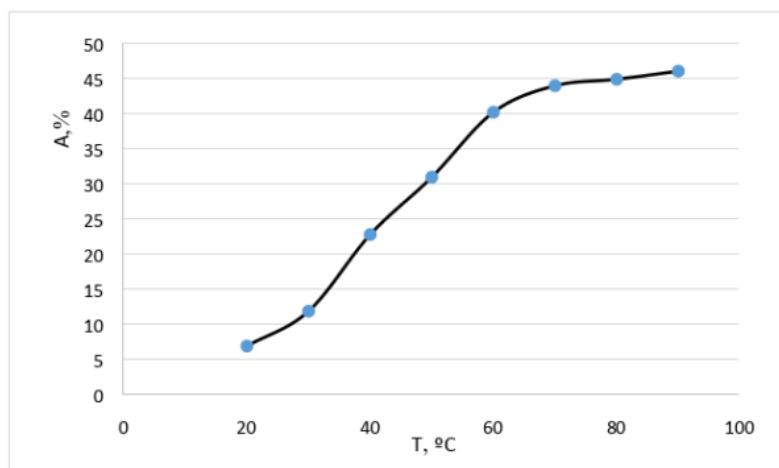


Рис. 4. Вплив температури T на ступінь вилугування йонів цинку A

Висновки. Розглянуто існуючі методи вилучення йонів тяжких металів зі шламу виробництва хімічних волокон.

Максимальний вихід продукту склав 46,28%. Такий вихід був отриманий за наступних умов:

- Температура у реакційній ємності: 60-70 °C;
- Об'єм луку NaOH: 60 см³;
- Наважка цинковмісного шламу: 10 г;
- Вміст Zn²⁺ у шламі: 1,549 г;
- Тривалість процесу вилугування: 60 хв.

Невисокий вихід продукту обумовлюється вмістом сульфиду цинку, з якого йони цинку не переходять у розчин під час вилугування лише NaOH, адже аналітичний аналіз наступної стадії (осадження гідроксиду цинку) довів, що непрореагованого цинку практично немає. Також максимальному отриманню продукту заважають органічні сполуки, присутність яких у шламі досить висока.

Список літератури

1. Barakat M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. Review article. *Arabian Journal of Chemistry*, 2010.
2. Щукин Ю. П., Сединкин В. И., Полушкин М. Е., Нефедов С. Н. Выведение из оборота доменных шламов с высоким содержанием цинка. *Сталь*, 1999. № 11. С. 13–17.
3. Иванов Н. И., Литвинов В. К., Шутикова В. Ф., Агапитов Е. Б. Высокотемпературные процессы переработки шламов ме-

таллургического производства. *Бюл. НТИ: Черная металлургия*, 1989. № 6. С. 20–28.

4. Пат. №5759 С22В19/34 Спосіб комплексної переробки цинковмісного шламу. Столяренко Г. С., Костигін В. О., Фоміна Н. М., Паранько Н. Г., Атамась Г. М. та ін. Заявник і патентовласник Черкаський держ. техн. ун-т, ВАТ "Черкаське хімволокно". № 20040806823; заявл. 13.08.2004; опубл. 15.03.2005, Бюл. № 3.
5. Пат. №22213 С22В19/00 Спосіб отримання цинкового купоросу і кальцієвої селітри. Столяренко Г. С.; Костигін В. О.; Атамась Г. М. Заявл. 28.04.2006. Опубл. 25.04.2007.
6. Пат. № 2179194 С22В19/34, С22В7/00 Спосіб получения оксида цинка из техногенного сырья. Казанцев В. П., Кудрявский Ю. П., Анашкин В. С. Заявл. 21.03.2002. Опубл. 10.01.2004.
7. Пат. № 2476611 С22В7/04, С22В15/00, С22В23/00, С22В4/06. Извлечение металлов из отходов, содержащих медь и другие ценные металлы. Рот Жан-Люк, Сольве Кристоф. Заявл. 10.10.2008. Опубл. 27.02.2013.
8. ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия.
9. ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия.

References

1. Barakat, M. A. (2010) New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. Review article. *Arabian Journal of Chemistry*.

2. Shchukin, Y. P., Sedinkin, V. I., Polushkin, M. E., Nefedov, S. N. (1999) Exclusion of blast-furnace slurries with a high content of zinc from the circulation. *Stal*, No 11, pp. 13–17.
3. Ivanov, N. I., Litvinov, V. K., Shutikova, V. F., Agapitov, E. B. (1989) High-temperature processes of slime processing of metallurgical production. *Bul. STI: Ferrous metallurgy*, No. 6, pp. 20–28.
4. Pat. №5759 C22B19 / 34 Method of complex processing of zinc sludge. Stolyarenko G. S., Kostygin V. O., Fomina N. M., Paranko N. G., Atamas G. M. etc. Applicant and patent holder Cherkasy state. tech UN-T, OJSC "Cherkassy Khimvolokno". No. 20040806823; stated. Aug 13, 2004; has published March 15, 2005, Bul. No. 3.
5. Pat. №22213 C22B19 / 00 Method for obtaining zinc sulphate and calcium nitrate. Stolyarenko G.S., Kostygin V.O., Atamas G.M. Declared April 28, 2006 Pubwished April 25, 2007.
6. Pat. No. 2179194 C22B19 / 34, C22B7 / 00 Method for the production of zinc oxide from man-made raw materials. Kazantsev V.P., Kudryavsky Y.P., Anashkin V.S., Declared March 21, 2002 Pubwished 01.10.2004.
7. Pat. No. 2476611 C22B7 / 04, C22B15 / 00, C22B23 / 00, C22B4 / 06. Extraction of metals from wastes containing copper and other precious metals. Mouth Jean-Luc, Solve Christoph. Declared Oct 10, 2008 Published February 27, 2013.
8. GOST 4328-77 Reagents. Sodium Hydroxide. Technical specifications.
9. GOST 4204-77 Reagents. Sulfuric acid. Technical specifications.

T. S. Cherniy, *postgraduate*

e-mail: cherniy.tajaija@ukr.net

G. S. Stolyarenko, *d.t.s., Professor*

e-mail: radikal@ukr.net

K. V. Redka, *Master*

e-mail: karampolina1994@gmail.com

O. V. Chizh, *Master*

e-mail: olya.chyzh@ukr.net

Cherkasy State Technological University

Shevchenko blvd, 460, Cherkassy, 18006, Ukraine

RESEARCHING OF CHEMICAL FIBER PRODUCTION WET PROCESSING TECHNOLOGY

In this article presented the method of processing of zinc-containing sludge from sewage by leaching method with the obtaining of the finished product in the form of $Zn(OH)_2$. There was developed laboratory equipment and conducted series of experiments to obtain the maximum yield of the finished product from raw material.

Keywords: zinc hydroxide, leaching, sludge, waste water, raw materials.