

Секция 1: Экологические основы прогрессивных технологий

- водных сред // Труды XIX Международной научно-практической конференции студентов и молодых учёных Современная техника и технологии. – Томск, 2013. – С. 104-105.
5. Мартемьянов Д.В., Галанов А.И., Юрмазова Т.А., Короткова Е.И., Плотников Е.В. Сорбция ионов As^{3+} , As^{5+} из водных растворов на вермикулитобетоне и газобетоне модифицированных оксигидроксидом железа // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2014. – Том 57. Вып. 11. – С. 30-33.
 6. Плотников Е.В., Мартемьянова И.В., Мартемьянов Д.В. Сравнение характеристик сорбционных материалов для извлечения мышьяка из водных растворов // Труды Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов Современное состояние и проблемы естественных наук. – Томск, 2014. – С. 266-268.
 7. Мартемьянов Д.В., Галанов А.И., Журавков С.П., Мухортов Д.Н., Хаскельберг М.Б., Юрмазова Т.А., Яворовский Н.А. Сорбент для очистки водных сред от мышьяка // Описание заявки на изобретение. (№ 2014152385) – Томск, 2016. – С. 2.
 8. Лернер М.И., Родкевич Н.Г., Псахье С.Г., Руденский Г.Е. Пат. RU. Сорбент тяжёлых металлов, способ его получения и способ очистки воды // Описание заявки на изобретение (№ 2336946). – Томск, 2006. – С. 1.
 9. Мосолков А.Ю., Плотников Е.В., Мартемьянов Д.В. Использование природных минералов для очистки водных сред от As^{3+} // Труды XI Международной конференции студентов и молодых учёных Перспективы развития фундаментальных наук. – Томск, 2014. – С. 425-427.
 10. Мартемьянова И.В., Денисенко Е.А., Мартемьянов Д.В. Изучение свойств модифицированного сорбента на основе глауконита при извлечении ионов Fe^{3+} и Pb^{2+} из модельных растворов // Сборник статей Международной научно-практической конференции Теоретические и практические аспекты развития научной мысли в современном мире. – Уфа, 2015 – С. 15-17.
 11. Бухарева П.Б., Мартемьянов Д.В., Назаренко О.Б., Мартемьянова И.В. Использование природного глауконита для очистки воды из реки Ушайка // Материалы XXI всероссийской научно-технической конференции Энергетика: Эффективность, надежность, безопасность. – Томск, 2015. – 2 Т. – С. 113-116.
 12. Мартемьянова И.В., Баталова А.Ю., Мартемьянов Д.В. Природные цеолиты в очистке гальванических стоков // Сборник статей Международной научно-практической конференции Современный взгляд на будущее науки. – Уфа, 2015. – С. 16-19.
 13. Баталова А.Ю., Мартемьянова И.В., Мартемьянов Д.В. Использование пирита для очистки водных сред от ионов Cr^{6+} // Сборник трудов VI Международной научно-практической конференции Инновационные технологии и экономика в машиностроении. – Томск, 2015. – С. 341-343.
 14. Зарубин В.В., Мартемьянов Д.В., Мартемьянова И.В., Толмачёва Т.П. Исследование характеристик гранулированного минерального сорбента // Материалы XXI всероссийской научно-технической конференции Энергетика: Эффективность, надежность, безопасность. – Томск, 2015. – 2 Т. – С. 269-272.

ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ УТИЛИЗАЦИЯ ШЛАМОВ, СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯ ЦИНКА

*А.Г. Ушаков, к.т.н. доцент, Е.С. Ушакова, к.т.н., ст. препод., Г.В. Ушаков к.т.н.
Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, г. Кемерово
650099, г. Кемерово, ул. Весенняя 28, тел. (3842)-52-38-35
E-mail: ekosys42@mail.ru*

Аннотация: По причине токсичности перед сбросом в водоемы ионы цинка выделяются из сточных вод в виде твердых соединений, которые осаждаются в виде шлама в прудах-накопителях. Приведены данные по количественному и качественному составам шлама в накопителе-отстойнике предприятия по производству вискозного волокна. Отмечено, что такой накопитель в г. Красноярске является техногенным образованием содержащем ценное сырье – цинк. Поэтому необходима разработка и внедрение технологий переработки и утилизации цинксодержащих шламов различных производств.

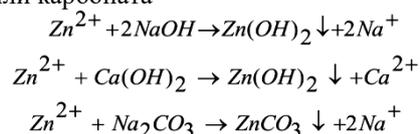
Abstract: Zinc ions are toxic and they are isolated from sewage in the form of solid compounds before discharge into water bodies. Precipitation occurs in the form of slime in storage ponds. Data on the quantitative and qualitative composition of the sludge in the reservoir-settler of an enterprise for the production of viscose fiber are given. It is noted that such a storage facility in Krasnoyarsk is a technogenic for-

mation containing valuable raw materials - zinc. Therefore, it is necessary to develop and implement technologies for processing and utilization of zinc-containing slurries of various industries.

В технологических процессах ряда химических производств (производство ионообменных смол, производство вискозного волокна и др.) в качестве катализатора жидкофазных процессов используются соли цинка. После отделения твердого конечного продукта в жидкой фазе остаются растворимые соли цинка в ионной форме.

По своему воздействию на водные экосистемы цинк относится к классу тяжелых металлов, которым свойственна высокая токсичность для живых организмов в относительно низких концентрациях, а также способность к биоаккумуляции. Одновременно цинк является активным микроэлементом. Он участвует в биологических процессах, входит в состав ряда ферментов, влияющих на рост и нормальное развитие организмов. В то же время многие соединения цинка токсичны, прежде всего, его сульфат и хлорид. ПДК Zn^{2+} для воды водоемов питьевого и хозяйственно-бытового назначения - 1 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - общесанитарный), ПДК для воды рыбохозяйственно-назначения - 0,01 мг/дм³ (лимитирующий показатель вредности - токсикологический) [1].

По причине своей токсичности ионы цинка выделяются из сточных вод перед сбросом в водоемы. Несмотря на то, что технологические схемы выделения цинка из сточных вод различны, объединяет их то обстоятельство, что сточные вод обрабатываются щелочным реагентом, образующим с ионом цинка нерастворимое соединение. Таким реагентом может быть щелочь – NaOH или Ca(OH)₂, карбонат натрия Na₂(CO)₃. В результате химической реакции происходит образование твердых соединений цинка – гидроксида или карбоната



Твердый осадок гидроксида или карбоната цинка отделяют от водной фазы либо фильтрацией, либо отстаиванием. В первом случае получают твердый осадок, который в принципе может быть сразу утилизирован в соответствующем производстве как вторичное цинксодержащее сырье. Однако в большинстве случаев этот осадок содержит целую гамму примесей, которые делают прямое использование осадка гидроксида или карбоната цинка по ряду причин нецелесообразным. Поэтому чаще всего получающийся твердый цинксодержащий осадок становится твердым отходом производства и направляется в шламонакопитель.

Если осадок гидроксида или карбоната цинка отделяют от жидкой фазы отстаиванием, то сточную воду содержащую твердую фазу направляют в пруд-накопитель, где происходит гравитационное осаждение взвешенных частиц. Чаще всего так поступают, когда для выделения ионов цинка в твердом виде используют известковое молоко – гидроксид кальция – как наиболее дешевый и распространенный щелочной реагент.

Таким образом в течении ряда лет на отдельных предприятиях в России образовались отстойники-шламонакопители цинксодержащих отходов занимающие значительные площади, в которых осадки отстаиваются в течение многих лет. Одним из таких шламонакопителей является хранилище отходов производства вискозного волокна расположенное в черте города Красноярска.

Этот шламоакопитель представляет собой три взаимосвязанных пруда-отстойника, заполненных отходами производства вискозного волокна, которые представляют собой шлам в виде осадка, получаемый в результате в результате осаждения твердых частиц из воды, поступавшей в пруды-отстойники.

За время эксплуатации шламонакопителе накопилось 547 тыс.м³ шлама, плотность которого составляет 1,0029 г/см³, а влажность – 90,2 % [2]. Масса шлама в шламонакопителе составляет 548,6 тыс.т, а масса накопленного осадка – 53,8 тыс.т. Химический состав и содержание отдельных ингредиентов в шламе приведены в табл. 1 [3].

Из данных, представленных в таблице следует, что основными компонентами, шлама являются соединения цинка. Содержание цинка в этих соединениях составляет

$$\frac{53800 \cdot 16,1}{100} = 8700 \text{ т,}$$

где: 53800 – масса осадке в шламонакопителе (в пересчете на сухое вещество), %; 16,1 – содержание цинка в сухом осадке, %.

Химический состав и содержание отдельных ингредиентов в шламе

№№ п/п	Определяемые ингредиенты	Содержание в % пересчете на сухое вещество
1	Цинк	15,82-16,46
2	Медь	0,016
3	Свинец	0,042
4	Железо	2,18-3,97
5	Диоксид кремния	7,15-7,66
6	Кальций	4,2
7	Сера	3,57
8	Углерод	12,8
9	Натрий	1,36
10	Алюминий	0,9
11	Марганец	0,036
12	Магний	0,96
13	Калий	0,075

Каждый год в мире добывают около 10-ти миллионов тонн цинка в чистом виде. В 2016 году цена 1 т цинка в России составила 75000 – 98000 руб. Средняя цена цинк равнялась 83953,49 руб/т. Стоимость цинка в шламонакопителе производства вискозного волокна (г. Красноярск) составляет 730 млн. рублей

Наличие в шламонакопителе цинка ценного и дефицитного цветного металла – цинка дает основание считать его техногенным месторождением этого металла и делает актуальной задачу переработки и утилизации цинксодержащих шламов предприятий по производству искусственного волокна.

В природе цинк встречается главным образом в виде сульфида и в меньшей степени - в виде кислородных соединений. В соответствии с преобладающими минералами цинковые руды делят на сульфидные и окисленные. Наибольшее промышленное значение имеют свинцово-цинковые сульфидные полиметаллические руды, содержащие, кроме цинка и свинца, также медь, кадмий, благородные и редкие металлы. Истощение запасов богатых руд заставляет вовлекать в разработку более бедные руды сложной структуры, что также ведет к получению бедного металлургического сырья.

Основным способом первичной переработки сульфидных свинцово-цинковых руд является селективное флотационное обогащение с получением цинкового, свинцового, а иногда медного и пиритного концентратов. Извлечение цинка в цинковый концентрат обычно составляет 70 - 85 % от содержания в сульфидных свинцово-цинковых рудах. Содержание технологических важных компонентов в цинковых концентратах обычно укладываются в следующие пределы, %: Zn 40-60; Pb 0,2-3,5; Cu 0,15-2,3; Fe 2,5-13; S 30-35; Cd 0,1-0,5; As 0,03-0,3; Sb 0,01-0,07; Co 0,001-0,013; In 0,001-0,07. Дисперсность концентратов обычно такова, что верхний предел крупности 300 мкм, в том числе фракция -75 мкм составляет 35-50 %, но из тонкодисперсных руд концентраты имеют верхний предел крупности 100 мкм и содержат 70-90% фракции - 75 мкм.

Сульфидное цинковое сырье можно подвергнуть прямому восстановлению с получением металлического цинка, например, по реакции $ZnS + H_2 \leftrightarrow Zn + H_2S$. Однако даже такие активные восстановители, как H_2 и CO, при весьма высоких температурах неэффективны. Поэтому в промышленности проводят раздельно окисление ZnS и восстановление окисленного цинка до металла. Окисление ZnS с получением ZnO проводят пирометаллургическим способом, т.е. в газовой среде при высоких температурах.

Восстановление цинка из ZnO проводят или пирометаллургическим, или гидрометаллургическим способом. Последний состоит в том, что водный раствор $ZnSO_4$, полученный кислотным растворением ZnO, подвергают электролизу [4,5]. Технологические схемы того и другого способов представлены на рис. 1 и 2. Эти схемы предельно упрощены и отражают лишь принцип технологий.

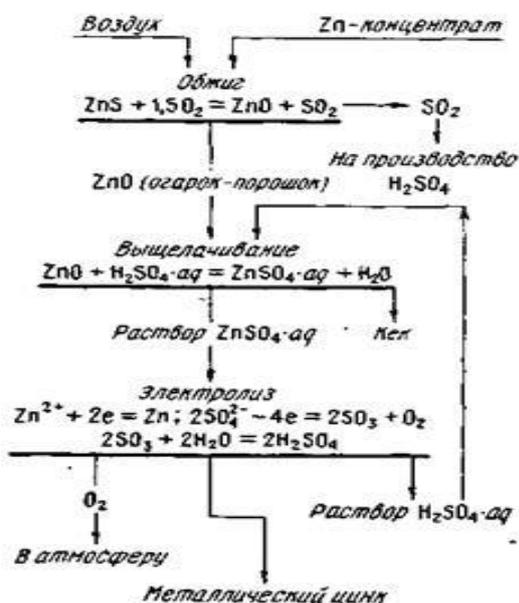


Рис. 1. Технологическая схема гидрометаллургического получения цинка

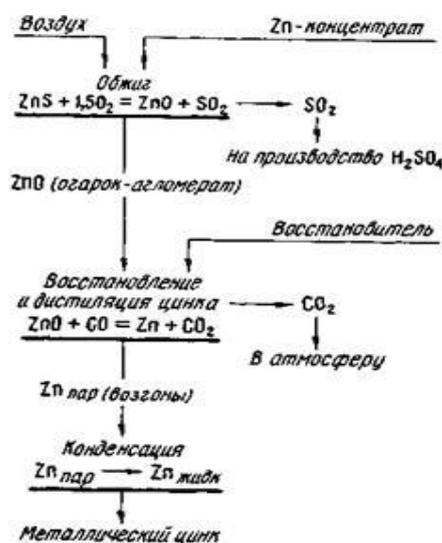


Рис. 2. Технологическая схема получения пирометаллургического цинка

Восстановление цинка из оксида требует больших затрат энергии. Поэтому пирометаллургическое восстановление осуществляют при высоких температурах и концентрациях CO (восстановитель). Электролитическое восстановление также связано с большим расходом электроэнергии, а напряжение выделения цинка значительно выше, чем для других тяжелых цветных металлов. Металлический цинк легкоплавкий ($t_{пл} = 419^\circ\text{C}$) и летуч ($t_{кип} = 907^\circ\text{C}$ при атмосферном давлении) [6], поэтому в условиях термического восстановления цинка из ZnO образуется парообразный металлический цинк.

При гидрометаллургическом получении цинка (см. рис. 1) обжиг ведут с получением огарка-порошка при $900\text{-}1000^\circ\text{C}$. Высокая дисперсность огарка способствует быстрому и полному выщелачиванию его в растворе H₂SO₄. Раствор ZnSO₄ подвергают электролизу, при котором восстанавливается цинк и регенерируется кислота для повторного использования в качестве растворителя ZnO из огарка.

При пирометаллургическом способе (см. рис. 2) получают огарок в виде пористых и прочных кусков, т.е. агломерата. Обжиг ведут так, чтобы материал сначала терял в результате окисления серу, а затем спекался. Для спекания материала необходимо, чтобы в слое развивалась температура $1300\text{-}1400^\circ\text{C}$. Пористость и кусковатость агломерата обеспечивают ему необходимую газопроницаемость для последующего углетермического восстановления цинка. Восстановителем служит газифицированный углерод (CO). Процесс ведут с отгонкой образующегося парообразного металлического цинка (дистилляция). При этом расходуется значительное количество высококачественного топлива.

Как видно из предельно упрощенной технологической схемы каждого способа (см. рис. 1 и 2), получение цинка из минерального сырья требует ряда последовательных стадий (переделов). Но реальная технология получения цинка гораздо сложнее. Это объясняется двумя основными причинами: 1) необходимостью отделять от цинка целый ряд сопутствующих ему в сырье компонентов; 2) необходимостью физически подготавливать сырье и промежуточные продукты для последующих стадий переработки.

Существуют разновидности пирометрического способа получения цинка, которые в основном различаются способом и устройством для его восстановления и дистилляции: 1) в горизонтальных ретортах; 2) в вертикальных ретортах; 3) в электрических печах; 4) в шахтных печах. Для разных аппаратов требуется разное состояние и свойства агломерата, что обуславливает специфику способов агломерации.

Гидрометаллургическое получение цинка (рис. 1) имеет разновидности, различающиеся в основном способами выщелачивания огарка: 1) растворение только легко растворимых форм цинка

(остаток от выщелачивания - цинковый кек - перерабатывают пирометаллургически); 2) полное растворение всех форм цинка из огарка. Эти разновидности технологии различаются способами разделения цинка и железа, что имеет принципиальное значение в гидрометаллургии цинка.

При обжиге концентратов значительная часть цинка связывается с железом в труднорастворимый феррит $ZnFe_2O_4$. При неполном выщелачивании цинка из огарка феррит цинка остается в кеке. Благодаря этому отделяют основную часть железа от цинка, не переводя железо в раствор. При полном выщелачивании цинка из огарка железо переходит в раствор, а затем избирательно осаждается.

Оборудование для различных вариантов гидрометаллургии цинка в основном однотипное и конструктивно простое. Если сопоставить пирометаллургическое и гидрометаллургическое получение цинка, то можно сделать следующее заключение. Главное и немаловажное преимущество пирометаллургии состоит в компактности основной аппаратуры благодаря высокой удельной производительности аппаратов. Недостатками метода являются высокие расходы на топливо, ремонт оборудования, подготовку материалов к основным операциям, обезвреживание технологических газов перед выбросом в атмосферу.

Гидрометаллургическое получение цинка имеет ряд преимуществ перед пирометаллургическим: 1) большие возможности полно и комплексно перерабатывать сырье; 2) с большой рентабельностью применим к бедному и сложному сырью; 3) используется удобный вид энергии - электрический; 4) требует меньших удельных затрат энергии; 5) легче осуществимы природоохранные меры; 6) лучше условия труда; 7) доступней механизация и автоматизация процессов; 8) получается цинк лучшего качества.

В настоящее время цинксодержащие шламы производства искусственного волокна нигде не используются и не утилизируются. Это объясняется тем, что существует несколько причин, препятствующих применению как пирометаллургического, так и гидрометаллургического способов выделения цинка из шламов.

1. Требования к количественному составу применяемого сырья. Для получения металлического цинка требуется сырье содержанием цинка 40-60 %. В сухом цинксодержащем шламе цинка значительно меньше – до 20 %.

2. Экономическая нецелесообразность строительства установок пирометаллургической или гидрометаллургической переработки цинксодержащего шлама с получением металлического цинка из-за их высокой стоимости и относительно небольших количеств шлама (53,8 тыс.т. в пересчете на сухой остаток).

3. Образование вторичных отходов – кека после выщелачивания огарка в гидрометаллургическом процессе (рис. 1) или твердого остатка после восстановления и дистилляции цинка (рис. 2) и возникновение экологических проблем, связанных с транспортировкой, и складированием этих отходов.

4. Отсутствием альтернативных способов промышленной переработки и утилизации цинксодержащих шламов.

В этой связи с этим вопрос квалифицированного использования цинксодержащих отходов в нашей стране приобретает большую актуальность. Одним из известных направлений решений этого вопроса является, разрабатываемая нами технология выделения из цинксодержащих отходов окиси цинка, с последующим использованием ее в качестве пигмента в лакокрасочной промышленности. Эта технология предусматривает также утилизацию образующейся суспензии нерастворимого осадка в производстве теплоизоляционно-строительных материалов.

Литература.

1. Декларация безопасности комплекса гидротехнических сооружений шламонакопителя, эксплуатируемого ООО «КРАСНОЯРСКИЕ ВОЛОКНА», № Госрегистрации 03-03(00).0075-38-ДР. – Красноярск: ООО «Красноярские волокна - 2003.
2. Годовой отчет состоянии 3-секционного шламонакопителя за 2004 год. – Красноярск: ООО «ТЭФ Юникорн». – 2005.
3. Программа по осуществлению мероприятий по обеспечению контроля за изменением состояния окружающей среды в районе расположения трехсекционного шламонакопителя ООО «ПО Красноярские волокна». Исполнители ООО «Красноярские волокна» и ОАО «Красноярская горно-геологическая компания» ОАО «Красноярскгеология». – Красноярск, 2004.
4. Лакерник М.М., Пахомова Г. Н. Metallургия цинка и кадмия. Учебное пособие. - М.: Metallургия, 1969. - 488 с.
5. Зайцев В.Я. Metallургия свинца и цинка / В.Я.Зайцев, Е.В.Маргулис. М.: Metallургия, 1985. - 263 с.

6. Живописцев В.П., Селезнева Е.А. Аналитическая химия цинка. - М.: Наука, 1975. - 200 с.

**ПЕРЕРАБОТКА ЦИНКСОДЕРЖАЩЕГО ШЛАМА ИЗ ШЛАМОНАКОПИТЕЛЯ
ПРОИЗВОДСТВА ВИСКОЗНОГО ВОЛОКНА С ПОЛУЧЕНИЕМ ГИДРОКСИДА ЦИНКА**

А.Г. Ушаков, к.т.н. доцент, Е.С. Ушакова ст.препод., Г.В. Ушаков к.т.н.

*Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, г. Кемерово
650099, г. Кемерово, ул. Весенняя 28, тел. (3842)-52-38-35*

E-mail: ekosys42@mail.ru

Аннотация: Шламы, находящиеся в шламонакопителях предприятий по производству вискозного волокна, являются техногенными источниками ценного и дефицитного сырья – соединений цинка, которое используется в различных отраслях промышленного производства, сельском хозяйстве и быту. Эти шламы должны быть подвергнуты переработке, а соединения цинка извлечены из них и утилизированы. Приведены результаты экспериментов по извлечению гидроксида цинка из шлама ликвидированного производства вискозы в г. Красноярске и определено одно из направлений его утилизации.

Abstract: Slugs in slurry storage facilities of viscose fiber enterprises are technogenic sources of valuable and scarce raw materials - zinc compounds, which are used in various branches of industrial production, agriculture and everyday life. These slurries must be processed, and zinc compounds extracted from them and disposed of. The results of experiments on the extraction of zinc hydroxide from the slurry of liquidated viscose production in Krasnoyarsk are presented, and one of the directions of its utilization is determined.

В процессе производства вискозы образуется два источника сточных вод [1, 2]: щелочные из диализаторов и кислые, отработанные из осадительных ванн. Эти два вида сточных вод смешивают для их нейтрализации, разложения и коагуляции вискозы с образованием хлопьевидного осадка целлюлозы. В итоге получают цинксоодержащий, который собирается в шламонакопителях, со следующими свойствами и составом:

1. Плотность при 20 °С 1040 - 1063 кг/м³;
2. Влажность 91,4 – 97 % ;
3. Содержание твердой фазы в шламе 3,0 - 8,6 %;
4. Содержание цинка в твердой фазе 32 -35 %;
5. Содержание органических веществ в твердой фазе 31,0 - 51,2 %;
6. Содержание солей кальция, магния и железа в твердой фазе 37 %;
7. рН шлама 9,1-9,5.

Способ обработки шламов зависит от их свойств, возможности и целесообразности их использования, а также ряда местных условий, например возможности складирования шлама или необходимости вывоза его в отвал после предварительного обезвоживания.

На отечественных предприятиях вискозного волокна цинксоодержащий шлам чаще удаляют непосредственно в шламонакопители, рассчитанные на эксплуатацию в течение 15-20 лет. Обычно влажность шлама в шламонакопителях после 10-15 лет снижается до 60%.

Эти шламонакопители занимают значительные площади земли и сохраняются длительное время после прекращения деятельности и ликвидации предприятия. Именно такая ситуация имеет место в г. Красноярск, где после прекращения деятельности вискозного производства сохранился 3-х секционный шламонакопитель, одна из секций которого приведена на рис. 1.



Рис. 1. Шламонакопитель цинксоодержащих шламов производства вискозного волокна
(г. Красноярск)