

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)

Проблема переработки шлама предполагает разработку способа утилизации его из накопителей после длительного хранения. Традиционными способами решения данной задачи является выделение цинка из цинксодержащего минерального сырья в чистом виде пирометаллургическим или гидрометаллургическим способом [3,4]. Одной из стадий этих процессов является перевод соединений цинка в минеральном цинксодержащем сырье в оксид цинка путем его обжига.

В настоящей статье приведены результаты экспериментов по гидрохимическому процессу выделения гидроксида цинка из цинксодержащих шламов шламонакопителя производства вискозного волокна обработкой его раствором серной кислоты с последующим восстановлением раствора солей щелочью.

Шлам был отобран из шламонакопителя г. Красноярск в 2017 г. и имел вид пасты темно-серого цвета с характерным промышленным запахом. Исследуемый образец упакован в полимерную банку с завинчивающейся крышкой (рис.2).



Рис. 2. Цинксодержащий шлам из шламонакопителя производства вискозного волокна (г. Красноярск)

Для эксперимента взято 500 г шлама и внесено в стеклянную емкость объемом 3 л. В емкость добавлено 400 мл воды. Смесь в емкости перемешана механической мешалкой. Получена суспензия твердых частиц шлама.

К суспензии при перемешивании небольшими порциями прилили 300 мл раствора серной кислоты плотностью 1,42 г/см³. При добавлении серной кислоты наблюдалось выделение газа и бурное пенообразование. Полного растворения твердых частиц в емкости не произошло. Образовалась суспензия твердых частиц в водном растворе солей серной кислоты с pH водной фазы менее 1.

В емкость добавили 1000 мл воды. Содержимое в емкости перемешали мешалкой. Суспензия отстоялась и разделилась на два слоя - нижний - осадок серого цвета и верхний - осветленная вода серого цвета. Суспензия в емкости имела запах.

Суспензию профильтровали на фильтре. Получили:

1. Фильтрат (основной раствор, содержащий соли серной кислоты) желтоватого цвета с pH менее 1. Объем раствора 1,1-1,2 л.

2. Твердый осадок, нерастворимый в серной кислоте.

Осадок на фильтре промыли 1000 мл воды. Получили:

- промывные растворы, бесцветные, прозрачные; pH растворов 2 – 3. Промывные растворы поместили в емкость с основным раствором.

- промытый осадок, нерастворимый в серной кислоте серого цвета. Масса влажного осадка 610 г.

К основному и промывным растворам прилили 1000 мл воды, затем при перемешивании добавили 400 мл 20 % раствора щелочи – NaOH. Выпал осадок серого цвета в виде хлопьев и образовалась суспензия.

Суспензию подвергли фильтрованию через бумажный фильтр. Получили:

- цинксодержащий осадок. Масса влажного осадка 310 г.

- фильтрационный (маточный) раствор. Объем раствора 1,5 л, pH = 7.

Цинксодержащий осадок подвергли воздушно-сухой сушке. После удаления влаги масса осадка составила 100 г.

Промытый осадок, нерастворимый в серной кислоте также подвергли воздушно-сухой сушке. Получили 260 г побочного продукта переработки цинксодержащего шлама – мелкодисперсного наполнителя.

Воздушно-сухой цинксодержащий осадок и воздушно-сухой остаток, нерастворимый в серной, измельчили до дисперсных состояний в мельнице IKA MF 10 basic с ударно- перемалывающей насадкой MF-10,2 и ситом MF 0,25

Таким образом, в результате переработки 500 г цинксодержащего шлама из шламонакопителя производства вискозного волокна получено 100 г основного продукта - мелкодисперсного порошка, содержащего смесь гидроксидов цинка, кальция, железа, магния и других металлов, присутствующих в шламе (рис.3) и 260 г побочного продукта – мелкодисперсного нерастворимого в серной кислоте (рис.4).



Рис. 3. Тонкодисперсный осадок гидроксидов цинка и других металлов, извлеченных из цинксодержащего шлама производства вискозного волокна



Рис. 4. Тонкодисперсный продукт, нерастворимый в серной кислоте полученный в процессе утилизации цинксодержащего шлама производства вискозного волокна

Таким образом, результатами проведенных работ по переработке цинксодержащего шлама производства вискозного волокна явилось получение двух продуктов – тонкодисперсного гидроксида цинка и тонкодисперсного, нерастворимого в серной кислоте продукта. В связи с этим возникли вопросы квалифицированного использования этих продуктов в качестве сырья в промышленном производстве.

Нами предложено использовать тонкодисперсный гидроксид цинка (рис. 3) в качестве пигмента в производстве лакокрасочных материалов [5-7], а тонкодисперсный нерастворимый в серной кислоте продукт (рис. 4) в производстве строительных материалов.

Литература.

1. Серков А.Т. Вискозные волокна. - М: Химия. - 1980. - 296 с.

2. Чубенко М.Н. Разработка технологии очистки производственных стоков с утилизацией соединений меди и цинка : Дис. канд. техн. наук. - Н. Новгород, 2004 165 с.
3. Лакерник М.М., Пахомова Г. Н. Metallургия цинка и кадмия. Учебное пособие. - М.: Metallургия, 1969. - 488 с.
4. Зайцев В.Я. Metallургия свинца и цинка / В.Я.Зайцев, Е.В.Маргулис. М.: Metallургия, 1985. - 263 с.
5. Васильев Е.В., Ушаков А.Г., Ушаков Г.В. Методика получения пигмента – цинковых белил из цинксодержащих отходов химических предприятий. Сборник лучших докладов студентов и аспирантов Кузбасского государственного технического университета. Доклады 51-й научно-практической конференции, 17-21 апр. 2006 г. – Кемерово, ГУ КузГТУ, 2006, с. 229 - 230.
6. Ушаков А.Г., Брюханова Е.С., Ушаков Г.В. Методика утилизации цинксодержащего отхода химического предприятия с получением пигмента – цинкового крона. Доклады 51-й научно-практической конференции, 17-21 апр. 2006 г. – Кемерово, ГУ КузГТУ, 2006, с. 216 - 218.
7. Ушаков Г.В., Ушаков А.Г. Утилизация цинксодержащего отхода химических предприятий с получением пигмента – цинкового крона. Химия IX век: Новые технологии, новые продукты. Материалы IX Международной научно-практической конференции. – Кемерово, 16-19 мая 2006 г., с. 370 – 371.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНЫМИ МЕТОДАМИ, В СИНТЕЗЕ ФИШЕРА ТРОПША

*В.А Пивовар, асп., Е.В. Попок, к.т.н., доц., С.П. Журавков, к.х.н, гл.технолог
Томский политехнический университет
634050, г.Томск пр.Ленина 30, тел. (3822)-70-17-77 вн. 5280
E-mail: Pivovarsibur@gmail.com*

Аннотация: В работе представлены результаты исследования каталитической активности металлических порошков ВК6 используемых в роли катализатора в синтезе Фишера-Тропша. Испытания были проведены на лабораторной установке, разработанной и изготовленной ЗАО «Катакон», г.Новосибирск. Для получения тонкодисперсных порошков использовался метод электроискрового диспергирования в жидкой среде. Для изучения физико-химических свойств полученных порошков использовались: определение величины удельной поверхности частиц порошков по методу БЭТ, методы растровой и сканирующей электронной микроскопии, а также рентгенофазового анализа.

Abstract: The research effort presents the results of a studying catalytic activity of metal powders VK6 used as catalyst in the synthesis of Fischer-Tropsch. Tests were conducted on a laboratory installation, which was designed and manufactured by CJSC "Caticon", Novosibirsk. The method of electrospark dispersion in liquid medium was applied during obtaining a fine powder. To study the physico-chemical properties of the obtained powders were used for determination of the specific surface of particles of powders by BET method, methods of raster and scanning electron microscopy, and X-ray phase analysis.

Проблема переработки вольфрамсодержащих отходов инструментальных производств является весьма актуальной задачей, в особенности «отходы» твердого сплава ВК6 (94%-карбид вольфрама, 6%-кобальт), поскольку они имеют высокую практическую ценность. В данной работе предложен вариант использования отходов ВК6 в качестве каталитической загрузки в процессе Фишера-Тропша. Технология синтеза Фишера-Тропша, позволяющая получать синтетические жидкие углеводороды, является одной из самых востребованных направлений нефтехимического синтеза. Это происходит потому, что на основе данной технологии возможно создание одного из немногих эффективных методов утилизации попутного нефтяного газа и, таким образом, вовлечение в производственный процесс потенциального сырья, которое в настоящее время используется не в полной мере.

Образование углеводородов из СО и Н₂ (синтез-газа) является сложным каталитическим процессом, включающим большое число последовательных и параллельных превращений, ведущую роль в котором играет катализатор. От выбора катализатора зависит выход различных фракций, полнота переработки исходного сырья, а также другие особенности процесса.

Известно, что с уменьшением размеров частиц порошков их каталитические свойства изменяются: повышается их химическая активность, снижается температура спекания, появляются новые свойства, не характерные для материалов в массивном или грубодисперсном состоянии [1].

Эффективными вариантами получения тонкодисперсных металлических порошков являются электроимпульсные способы. Одним из таких способов является электроискровое диспергирование