Технические науки

УТИЛИЗАЦИЯ И ПЕРЕРАБОТКА ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Ушаков А.Г.
Кузбасский государственный технический университет,
г. Кемерово, Россия

Утилизация отходов промышленных производств – серьезная проблема нашего времени как с экологической, так и экономической точек зрения. Сегодня, в технологических процессах ряда химических производств (производство вискозного волокна, производство ионообменных смол и др.) в качестве катализатора жидкофазных процессов используются соли цинка. После отделения твердого конечного продукта отстаиванием, в жидкой фазе остаются растворимые соли цинка в ионной форме, которые поступают со сточными водами промышленных предприятий в поверхностные водоемы.

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. Соединения цинка токсичны прежде всего для водных экосистем, поэтому их выделяют из сточных вод перед сбросом в водоемы.

Несмотря на то, что технологические схемы выделения цинка из сточных вод различны, их объединяет то обстоятельство, что они обрабатываются щелочным реагентом, образующим с ионом цинка нерастворимое соединение. Таким реагентом может быть щелочь – NaOH или Ca(OH)2, карбонат натрия Na2CO3. В результате химической реакции происходит образование твердых соединений цинка – гидроксида или карбоната цинка. Такой осадок отделяют от водной фазы либо фильтрацией, либо отстаиванием.

В первом случае получают твердый осадок, который направляется в шламонакопитель, т. к. содержит целую гамму примесей, из-за которых становится нецелесообразным дальнейшая его утилизация, как вторичного цинксодержащего сырья в соответствующем производстве.

Если же 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 при использовании известкового молока – гидроксида кальция – для выделения ионов цинка в твердом виде, как наиболее дешевого и распространенного щелочного реагента.

Сегодня вопрос квалифицированного использования цинксодержащих отходов в нашей стране приобретает большую актуальность. Одним из известных и традиционных направлений решений этого вопроса является получение оксида цинка из цинксодержащих отходов, направляемых в шламонакопитель, с последующим использованием его в качестве белого пигмента в лакокрасочной промышленности. Такое направление требует сначала получение гидроксида или карбоната цинка высокой степени чистоты, а затем перевод их в оксидную форму прокаливанием.

Однако, для достижения высокой чистоты, исходный продукт необходимо подвергнуть тщательной очистке от содержащихся примесей. Это условие является необходимым для получения оксида цинка требуемого качества. Выполнение его осложняется тем обстоятельством, что состав примесей в цинксодержащих отходах различен и определяется спецификой производства, технологией перевода ионов цинка в нерастворимую форму и условиями хранения отхода.

Цинксодержащий отход, схема утилизации которого предлагается в настоящей работе, представляет собой пастообразный, немного липкий порошок грязно-серого цвета, не растворимый в воде, который образуется в производстве ионообменных. При получении АВ-17-8 в качестве катализатора реакции хлорметилирования сополимера стирола и дивинилбензола используется хлористый цинк, который растворяется в хлорметилирующем реагенте – монохлордиметиловом эфире. После завершения реакции гранулы хлорметилированного сополимера стирола и дивинилбензола отделяются от жидкой фазы фильтрованием в друк-фильтре и промываются метилалем.

Маточник и первая метилальная промывка направляются на переработку, которая заключается в отгонке органических продуктов, упаривании кубовой жидкости и ее нейтрализации раствором кальцинированной соды. В итоге образуется суспензия карбоната цинка, которая направляется в отстойник. Осветленная жидкость из отстойника направляется на биологические очистные сооружения. Осадок обезвоживается на фильтре и направляется в шламонакопитель. В результате образуется твердый отход, содержащий 250–300 кг карбоната цинка на 1 т готовой продукции [1].

В данной работе представлен метод утилизации, связанный с получением цветного пигмента, который исключает необходимость тщательной очистки соединений цинка от продуктов, окрашивающих оксид цинка. Сущность метода заключается в получении из цинксодержащего отхода цинкового крона – синтетического неорганического пигмента желтого цвета с различным содержанием оксида цинка, оксида калия, оксида хрома [2,3]

В промышленности сырьем для его производства является бихромат калия (при получении малярного крона) или хромового ангидрида (при получении грунтовочного крона) и оксид цинка [4].

Примерные формулы:

хромата цинка и калия (малярный цинковый крон)–K2CrO4· 3ZnCrO4·Zn(OH)2·2H2O

тетраоксихромата цинка (грунтовочный цинковый крон) – ZnCrO4·4Zn(OH)2

триоксихромата цинка (грунтовочный цинковый крон) – ZnCrO4·3Zn(OH)2.

Хромат цинка и калия применяется для изготовления эмалей и художественных красок. Триоксихромат и тетраоксихромат цинка – для изготовления противокоррозионных грунтовок. Важно отметить, что, используя представленную технологию, возможно получение любого из названных цинковых кронов.

Экономическая эффективность утилизации цинксодержащего отхода заключается в его использовании для получения товарного продукта – пигмента цинкового крона, вместо оксида цинка. Экономический эффект будет равен стоимости оксида цинка в затратах на производство цинкового крона за вычетом стоимости дополнительных реагентов – щелочи, кислоты и сульфита натрия. Проведенные расчеты показали, что экономический эффект составит от 20 до 25 тыс. руб. на 1 тонну цинкового крона.

Методика получения хромата цинка и калия (малярного цинкового крона) с использованием твердых отходов промышленных производств, содержащих карбонат цинка, включает следующие основные стадии [5]:

Измельчение пастообразного отхода

Приготовление суспензии утилизируемого отхода.

3. Растворение карбоната цинка, содержащегося в отходе, в соляной кислоте

Измельчение пастообразного отхода

Приготовление суспензии утилизируемого отхода.

3. Растворение карбоната цинка, содержащегося в отходе, в соляной кислоте

$$ZnCO_3 + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + CO_2 + H_2O.$$

4. Очистка раствора хлористого цинка от твердых примесей фильтрацией.

5. Высаждение гидроксида цинка из раствора хлорида цинка

$$ZnCl_2 + 2NaOH \rightarrow Zn(OH)_2 + 2NaCl.$$

6. Фильтрация и промывка осадка оксида цинка

7. Синтез цинкового крона:

– малярного крона

$$4(4Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2) + 10K_2Cr_2O_7 + 2HCl =$$
$$= 5 \cdot [3ZnCrO_4 \cdot Zn(OH)_2 \cdot K_2CrO_4 \cdot 2H_2O] + 10KCl + 2H_2O;$$

– грунтовочного крона

$$4Zn(OH)_2 + CrO_3 \rightarrow ZnCrO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 + H_2O.$$

8. Осаждение цинкового крона в твердом виде.

9. Фильтрация и промывка осадка цинкового крона.

10. Сушка цинкового крона.

В процессе фильтрования и промывки осадка цинкового крона образуются фильтрационные и промывные растворы, окрашенные в желто-оранжевый цвет, что свидетельствует о присутствии в них ионов шестивалентного хрома Cr6+.

Эти водные растворы, являются очень токсичными. Поэтому, перед сбросом в канализацию, они должны быть подвергнуты обязательной очистке от ионов шестивалентного хрома. Очистка должна исключить попадание токсичных соединений хрома в водоемы, атмосферу и почву. Это возможно, только, если ионы хрома полностью извлекать из раствора и использовать как сырье для получения полезного продукта.

Нами было найдено решение данной проблемы, и разработан эффективный процесс извлечения ионов хрома из фильтрационных и промывных растворов с последующей их утилизацией, заключающийся в восстановлении ионов шестивалентного хрома (Cr6+) в трехвалентный (Cr3+). В качестве восстановителя использован сульфит натрия [5]:

K2Cr2O7 + 3Na2SO3 + 4H2SO4 = Cr2(SO4)3 + 3Na2SO4 + K2SO4 + 4H2O.

Затем ионы трехвалентного хрома выделяются из воды в виде нерастворимого соединения – гидроксида хрома.

Cr2(SO4)3 + 3NaOH = Na2SO4 + Cr(OH)3.

Конечным этапом процесса утилизации растворов, содержащих ионы Cr+6 является получение оксида хрома. Оксид хрома имеет широкий диапазон использования [6]. Он применяется: для получения металлического хрома, широко

используемого в металлургической промышленности; в лакокрасочной промышленности – для получения краски изумрудно-зеленого цвета, устойчивой к действию света, огня и кислорода воздуха и используемой в книгопечатании и т.д. Твердость оксида хрома по шкале Маоса равна 9, поэтому он был использован нами в виде абразивных частиц для получения полирующей пасты [7]. За основу был принят один из рецептов приготовления известной пасты ГОИ.

Описанная выше технология была апробирована в лабораторных условиях для утилизации цинксодержащего отхода, доказав свою состоятельность и рентабельность. Определены параметры технологических стадий и получен ряд образцов, цинкового крона и полирующей пасты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРА:

1. Никулин Г.К., Мощевитин А.И. Производство ионообменных смол: Учебное пособие. – М.: НИИТЭХИМ, 1984. – 88 с.

2. Ушаков А.Г., Ушаков Г.В. Цинксодержащие отходы промышленных предприятий и некоторые направления их утилизации. Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе. Труды II Всерос. науч.-практ. конф. – Новокузнецк, 2006. – С. 181–183.

3. Ушаков Г.В., Ушаков А.Г. Утилизация цинксодержащего отхода химических предприятий с получением пигмента – цинкового крона. Химия IX век: новые технологии, новые продукты. Матер. IX Междун. науч.-практ. конф. – Кемерово, 2006 г. – С. 370 – 371.

4. Орлова О.В., Фомичева Т.Н. Технология лаков и красок. – М.: Химия, 1990. – 384 с.

5. Ушаков А.Г., Брюханова Е.С. Методика утилизации цинксодержащего отхода химического предприятия с получением пигмента – цинкового крона. Сб. лучших докл. студентов и аспирантов Кузбас. гос. техн. ун-т. – Кемерово, 2006. – С. 216 - 218.

6. Авербух Т.Д., Павлов П.С. Технология соединений хрома. Л.: Химия, 1973. – 336 с.

7. Масловский В.В. Полирование металлов и сплавов. – М.: Высш. шк., 1974. – 255 с.

Современные наукоемкие технологии

КЛАССИФИКАЦИЯ ПУНКТОВ РАЗГРУЗКИ КАК ОПТИМИЗАЦИОННЫЙ ИНСТРУМЕНТ В СФЕРЕ МЕЛКОПАРТИОННЫХ ПЕРЕВОЗОК В ГОРОДСКИХ АГЛОМЕРАЦИЯХ

Агафонов В.В.
Кубанский Государственный Технологический Университет,
г. Краснодар, Россия

Структурный состав набора грузопринимающих пунктов (ГПП) в рамках одного маршрута доставки (МД) значительным образом влияет на транспортный процесс. Учет данной характеристики МД на этапе оперативного планирования позволит оптимизировать транспортную работу предприятия, осуществляющего доставку товаров массового потребления по развозочным маршрутам. Необходимо отметить, что описываемые нами ниже виды ГПП являются неотъемлемой частью городской агломерации, ввиду чего, целесообразно рассмотрение их индивидуальных особенностей, как часть внешней активной среды, оказывающей непосредственное воздействие на функционирование транспортной системы.

При проведении анализа учитывались следующие критерии классификации пунктов приемки груза:

-Географические (относительное распределение на карте городского агломерата, плотность распределения, специфика районов расположения, специфика подъездных путей).

-Техническое и кадровое оснащение (наличие терминалов разгрузки, грузчиков, разгрузочных механизмов, площадок ожидания разгрузки).

-Требования, предъявляемые к процессу доставки (временной интервал доставки, сопроводительная документация, допустимый подвижной состав).

-Технология проведения разгрузочных работ.

-Особенности функционирования ГПП (номенклатурный ассортимент, количество поставщиков, формы взаиморасчетов).

-Средний объем единовременной поставки.

Проведенный анализ позволяет выделить три основных класса ГПП в сфере мелкопартионных перевозок груза по развозочным маршрутам в рамках крупных городских агломеративных образований:

Производственные предприятия товаров массового потребления малого и среднего бизнеса, крупные и средние оптово-розничные торговые предприятия, региональные торговые представительства (А класс).

Крупные торговые центры и супермаркеты сетевой структуры (В класс).

Розничные точки сбыта, торговые объекты в черте централизованных городских рынков (С класс).

А класс.

Объекты класса А располагаются в промышленных зонах, по периметру городской черты, в значительном удалении от центральных и