ФІЗИКА ТА ХІМІЯ

УДК 628.34, 628.337

Яцков М. В., к.т.н., с.н.с., Корчик Н. М., к.т.н., доцент,
Пророк О. А., аспірант (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне)

ВИЛУЧЕННЯ ЦИНКУ ІЗ ВИСОКОКОНЦЕНТРОВАНИХ МЕТАЛОВМІСНИХ ВІДХОДІВ

Наведені основні методики та технологічні параметри для отримання цинку і його сполук із цинковмісних вод у формі концентратів. Створена технологія також дозволяє отримувати воду, яка очищена від даних сполук.
***Ключові слова*: цинк та його сполуки, отримання сполук цинку заданого складу із розчинів, природні води, концентровані стічні води (КСВ), очисні системи (ОС), доочищення (Д).**

Нині однією з-поміж різних проблем екополітики є проблема утилізації і використання техногенних відходів. Накопичення техногенних відходів – невід'ємна характерна складова сучасних технологічних процесів і хімічних виробництв. Так на полігонах знаходяться і продовжують надходити сотні тонн висококонцентрованих металовмісних відходів промислового походження.

До особливої групи варто віднести висококонцентровані металовмісні відходи гальванічних виробництв(суспензії, осади і шлами), що утворюються при очищенні їх стічних вод чи утилізації робочих розчинів, при цьому із них використовується для повторної переробки лише 5-10%, решта ж продовжує забруднювати навколишнє середовище. Також варто врахувати, що при захороненні деякі сполуки даних важких металів під дією зовнішніх фізичних і хімічних факторів переходять у розчинні форми і проникають у ґрунти та дренажні води. Причому, присутнім в них сполукам важких металів (Al^{3+}, Cr^{3+}, Ti^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Ca^{2+}, Co^{2+}) властива значна токсична, канцерогенна та мутагенна дія на людину. Тому пошук нових способів їх переробки і використання є актуальним завданням.

Гальванічні та інші висококонцентровані металовмісні відходи за масштабами нагромадження в деяких країнах, зокрема в Україні, можна прирівняти із природними копалинами. Часто вміст важких кольорових металів в даних відходах більший ніж в рудах, які застосовують для їх виробництва.

В довідниках спеціальної технічної інформації рекомендуються наступні технологічні схеми очищення стічних вод (рис. 1). Як видно, з представленої схеми на станцію поступають СВ, які містять високі концентрації забруднень, а на виході-витікає чиста вода, при цьому в даній схемі не зберігається закон збереження речовини, тобто не розглядаються продукти перетворення домішок забруднення нетоксичних і малотоксичних продуктів).

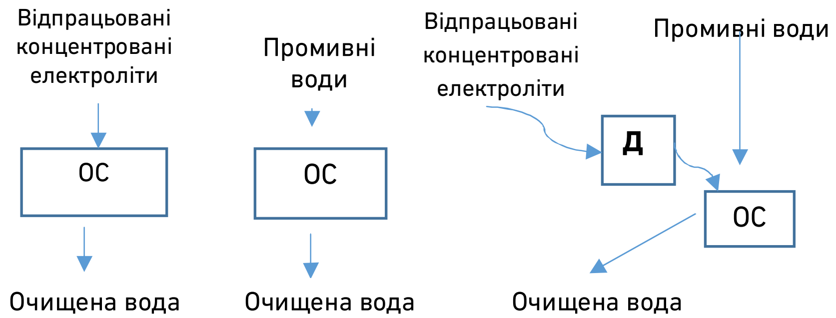


Рис. 1. Схеми роздільної(А) і сумісної(Б) обробки рідких відходів

Таким чином, очищення стічних вод гальванічного виробництва повинно вирішувати, крім добування очищеної води, наступні завдання:

– утилізацію важких металів та виділення їх в індивідуальному вигляді;

– рішення екологічних проблем, пов'язаних із захороненням шламів.

Переробка відходів важких металів (у формі захоронених осадів на полігоні) є надто ускладненою і нерентабельною, через що постає завдання розробки методів утилізації важких металів як останньої завершальної стадії гальванічного виробництва, при якому:

1) шлами, осади, що є продуктами перетворення домішок являють собою висококонцентровані суспензії заданого складу, які в подальшому можуть використовуватись для виробництва певного виду продукції чи отримання металів у чистому вигляді. Оскільки для діючих підприємств здебільшого неможливо забезпечити організацію локальних циклів для очищення стічних вод від окремих стадій виробництва, то необхідно передбачити попередню реекстракцію металів із шламів, осадів, що утворюються з загального стоку стічних вод;

2) продукти перетворення металовмісних відходів повинні бути сполуками – аналогами природних мінералів і напівпродуктами іс-

нуючих виробництв, які фізико-хімічно стійкі і підлягають подальшій утилізації.

У зв'язку з цим необхідно розглянути можливість добування осадів з врахуванням особливостей хімізму двох типів: типу А – з осадами постійного складу (взаємодія осаду з середовищем, з якого виділяється, не призводить до зміни його хімічного складу, викликаючи у нього гідрофільність або гідрофобність) і тип Б – з осадженням осадів змінного складу (характерним є протікання вторинних гетерогенних взаємодій, що змінюють хімічний склад осаду і системи осад-розчин у процесі хемостраніння).

Для цього розглянули основні властивості металів і їх сполук, що наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Характеристика металів і їх речовин-продуктів утилізації

Елемент	Ni	Cu	Zn	Cr^{3+}	Cr^{6+}	Hg^{2+}
Клас токсичності	2	3	2	3	2	1
Стандартний електродний потенціал	-0,25 В	+0,337 В/ +0,521 В	-0,76 В	-0,74	-	0,854
pH переходу	8,3-10,8	7,4-9,1	7,3-9,4	7,6-9,2	-	7,3-8,4
Здатність до окислення і відновлення	Може бути окислений до +3	Може переходити у форму +1 і +3	-	Перехід у +6 форму	Перехід у +3 форму	Перехід у +1 форму
Гідроксид	$3Ni(OH)_2$• $2H_2O$	$Cu(OH)_2$	$Zn(OH)_2$	$Cr(OH)_3$	-	HgO-H_2O
ДР Гідроксосполуки	$6,6•10^{-9}$	$2,2•10^{-20}$	$1,2•10^{-17}$	$6,3•10^{-31}$	-	$3,0•10^{-26}$
Густина	3,65; 4,1	3,37	3,053	3,11 г/см^3	-	-
Молярна маса	92,7	97,561	99,38474	103	-	-
ДР Сульфідів ДР Сульфатів	$3,2•10^{-19}$ 383 г/л	$6,3•10^{-36}$ розчинний	$1,1•10^{-21}$ розчинний	гідроліз розчинний	- -	$4,0•10^{-53}$
Комплекси з аміаком	+/-	+	+	-	-	+
Форма осаду		Суспензія	Гелеподібна		-	
Мінерали в природі (аналоги продуктам утилізації)	міллерит NiS, пентландит $(FeNi)_9S$	ковелін CuS азурит $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$	ZnS смитсонит $ZnCO_3$, цинкит ZnO,	крокоїт $PbCrO_4$. хромистий залізняк (хроміт) $FeO·Cr_2O_3$		Кіновар HgS
Оптимальний продукт утилізації	NiS $Ni(OH)_2$	$Cu_2CO_3(OH)_2$	ZnS $Zn(OH)_2$	$FeO·Cr_2O_3$		HgS Hg

В табл. 1 наведений склад мінералів, для яких властивий найбільш термодинамічний стійкий стан, а також відповідні способи їх переробки у готовий продукт. Так,

1) із сфалериту ZnS виплавляють металічний Zn. Попутно витягують домішки: Cd, In, Ga. Велике значення має отримання з природного сфалериту хімічно чистого ZnS, вживаного як люмінофор. Окис цинку широко використовується в медицині як антисептичний і протизапальний засіб. Також окис цинку використовується для виробництва фарби – цинкових білил;

2) з хромистого залізняку $Fe(CrO_2)_2$ (хроміт заліза) отримують ферохром відновленням в електропечах коксом (вуглецем):

$$Fe(CrO_2)_2 + 4C \rightarrow Fe + 2\,Cr + 4CO.$$

Ферохром застосовують для виробництва легованих сталей або отримують у чистому вигляді.

На підставі аналізу характеристик металів, що наведені в табл. 1, та речовин-продуктів утилізації можна зробити висновок, що в зв'язку із високою електронегативністю Цинку і його амфотерністю гідроксосполук і формою осаду (гелеподібна) виникають труднощі у процесі отримання осадів гідроксосполук при хімічному чи електрохімічному осадженні.

Тому в даній роботі проведені дослідження умов вилучення цинку Zn у формі ZnS, який має найменшу розчинність і підлягає подальшій утилізації (переробці) та умов підвищення ефекту вилучення Zn за допомогою електролізу з висококонцентрованої суспензії, яка утворюється від операцій аміакатного цинкування.

Відомо, що цинк як в стічних водах, гальванічних шламах, так і в продуктах реекстракції знаходиться у формі комплексних сполук: $[Zn(NH_3)_2]^{2+}$ і $[Zn(OH)_4]^{2+}$. Це передбачає наступні способи вилучення металу:

а) руйнування комплексу (підкисленням, введенням сильного окисника) і після того вилучення металу (підлуження, обробка сульфідами);

б) вилучення металів безпосередньо із комплексних сполук шляхом обробки сильними відновниками за наявності каталізатора чи шляхом проведення електролізу.

Будь-яка реагентна обробка потребує значного його надлишку (порівняно із стехіометричною витратою), що призводить до вторинного забруднення. Тому в роботі на першому етапі були проведені дослідження ефективності вилучення цинку електролізом при різних початкових значеннях pH, що відповідає умовам знаходження цинку у комплексній сполуці чи після її руйнування.

Електроліт (pH = 6, C = 17 г\л) підлужувався 45% розчином $NaOH$ до pH = 9 (витрата лугу 30 мл на 250 мл електроліту), внаслідок чого відбувалося руйнування аміачного комплексу; із підвищенням температури до 33° C виділяється аміак, випадає осад рудожовтого кольору, об'єм осаду біля 0,5% і вміст цинку знижується до

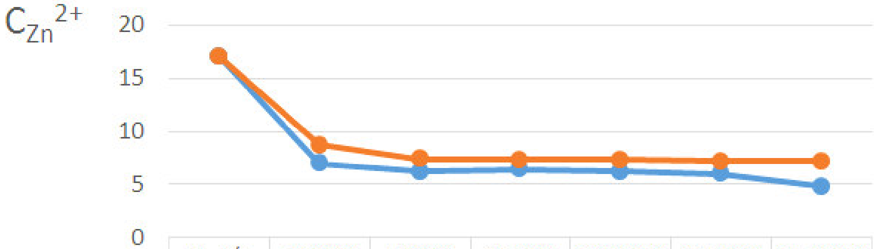
$C = 11{,}4$ г/дм^3. Після чого електроліт піддається електролізу.

Електроліз у всіх випадках проводився в електролізері з мембранною перегородкою і електродами:

– графіт (анод) і оцинковане залізо (катод);
– щільність струму: 300-700 А\м^2;
– сила струму: 1,5-3 А.

Відбір проб Zn^{2+} з катодної камери проводився через 1.5 години. На рисунку 2 показана зміна концентрації йону цинку (г/дм^3) залежно від густини струму.

Висновок: у результаті проведених досліджень на першому етапі виявлено, що найбільша ефективність процесу за густини струму до 300 А\м^2, при цьому ефект вилучення складає до 76%, середня витрата електричного струму – 12,5 Кл/г, підвищення pH від 6 до 9 призводить до збільшення витрати струму на 26%, тому вилучення потрібно проводити при pH близькому до нейтрального, що відповідає способу вилучення металу після руйнування комплексу. Високі залишкові концентрації (4,8 г/л) свідчать про необхідність доочищення хімічним методом.



	Д, к/л	25000	50000	75000	100000	125000	150000
p=300	17	7	6,2	6,4	6,2	6	4,8
p=700	17	8,7	7,4	7,3	7,3	7,2	7,18

Рис. 2. Зміна концентрації йону цинку (г/л) в процесі електролізу за різної густини струму, А/м^2

Таблиця 2

Ефективність вилучення йону цинку електрохімічним методом

C_{Zn}^{2+} (м)	0,11	0,1	0,08	0,07
ΔC, г/л	9,7	0,8	1	1
ΔC, м	0,15	0,01	0,02	0,01
Д, Кл/г	$2{,}7 \cdot 10^3$	$65 \cdot 10^3$	$52 \cdot 10^3$	$26 \cdot 10^3$
Д, Кл/моль				
Ефект вилучення, %	58	62	68	74

Для визначення ефективності вилучення Zn^{2+} проведено дослідження з використанням різних хімічних реагентів:

– карбонат натрію (Na_2CO_3);
– фосфату натрію (Na_3PO_4);

– сульфіду натрію (Na_2S).

На підставі результатів досліджень встановлено, що використання в якості реагенту-осаджувача карбонату чи фосфату натрію не є доцільним через необхідний значний надлишок хімічного реагенту коефіцієнт запасу 120-600%. У випадку застосування реагенту сульфіду натрію необхідний його надлишок становить 40-90%. Дані графіків наводимо на рис. 3-5.

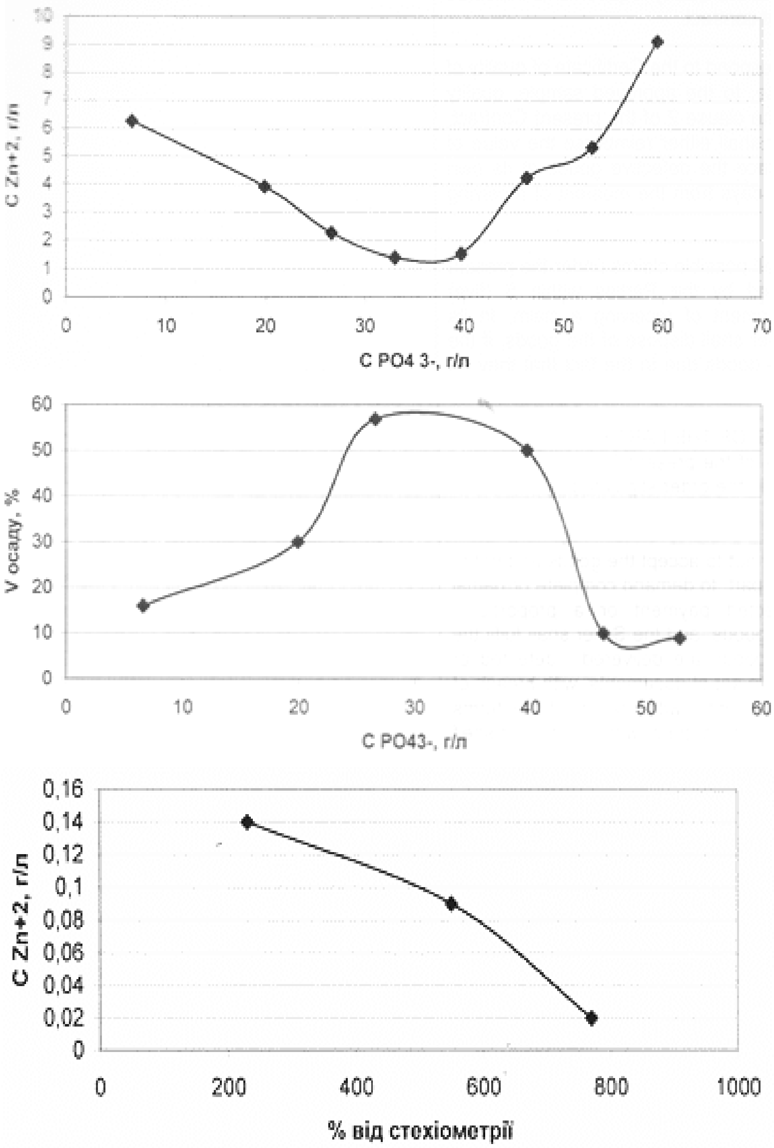


Рис. 3. Криві вилучення йону Zn^{2+} фосфатним осадженням

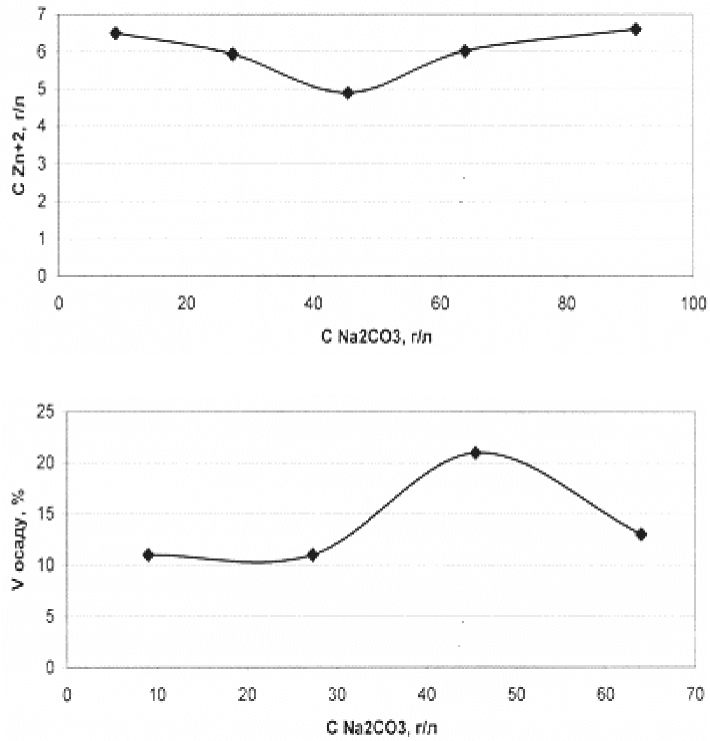


Рис. 4. Криві вилучення йону Zn^{2+} карбонатним осадженням

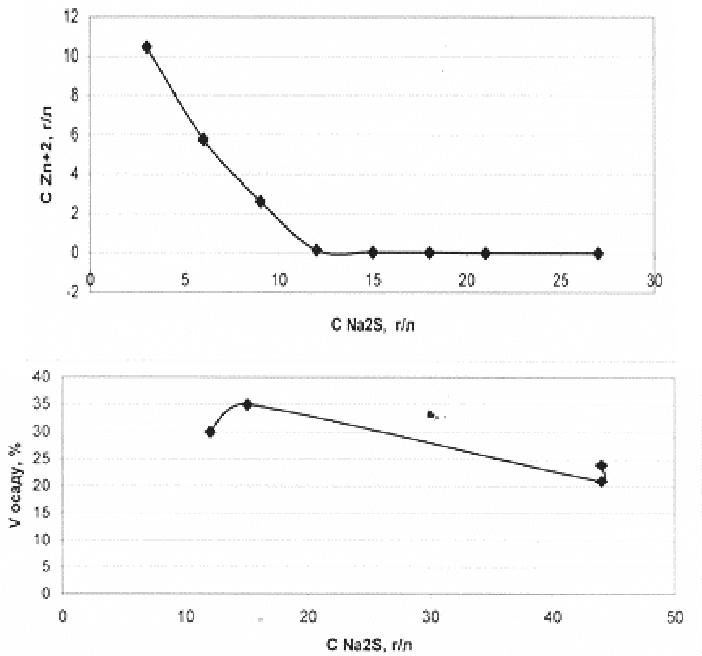


Рис. 5. Криві вилучення йону Zn^{2+} сульфідним осадженням

Таким чином, встановлена можливість вилучення цинку із висококонцентрованих суспензій (осади після реагентної обробки, шлами з гальванічних ванн, відпрацьованих електролітів цинкування і продуктів реекстракції) гальванічного виробництва із застосуванням електролізу та реагентної доочистки сульфідами, що може бути завершальною стадією гальванічного виробництва і забезпечує вилучення цинку в формі Оксиду цинку (електроліз) і сульфіду ZnS, які підлягають подальшій утилізації.

Спосіб обробки, який розглядається, можна рекомендувати для гальванічних виробництв: покриття метизів, контейнерів (теплиці, баки для збору сміття тощо).

1. Химическая энциклопедия : В 5 т. / гл. ред. Кнунянц И. Л. [до 1992 г.], Зефиров Н. С. [с 1995 г.]. – М. : Сов. энцикл. **2.** Бесков В. С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии: учебник для вузов / Бесков В. С., Сафронов В. С. – С. 472. – Москва : Химия, 1999. **3.** Кнунянц И. Л. Большая рос. энцикл. / Кнунянц И. Л. – 1988–1998. **4.** Живописцев В. П. Аналитическая химия цинка / Живописцев В. П., Селезнева Е. А. – Москва : Издательство «Наука», 1975. **5**. Семенов А. А. Очерки по химии природных соединений / А. А. Семенов. – 2000. – 664 с. **6.** Скальный А. В. Цинк и здоровье человека / А. В. Скальный. – РИК ГОУ ОГУ, 2003.

Рецензент: к.т.н., доцент Гаращенко В. І. (НУВГП)

Yatskov M. V., Candidate of Engineering, Senior Research Fellow,
Korchyk N. M., Candidate of Engineering, Associate Professor,
Prorok O. A., Post-graduate Student (National University of Water and Environmental Engineering, Rivne)

REMOVAL OF ZINC FROM HIGHLY CONCENTRATED METAL CONTAINING WASTE

In article adduced main methods, schemes and technological parameters for Zinc and its compounds with Zinc containing water in the form of concentrates by known chemical technology.

***Keywords*: zinc and its compounds, to obtain compounds of zinc given composition of solutions, natural water, concentrated wastewater (CWW) cleaning system (CS), refining (R).**

Яцков М. В., к.т.н., с.н.с., Корчик Н. М., к.т.н., доцент, Пророк А. А., аспирант (Национальный университет водного хозяйства и природопользования, г. Ровно)

ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦИНКА ИЗ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Приведены основные методики и технологические параметры для получения цинка и его соединений из цинксодержащих вод в форме концентратов. Созданная технология также позволяет получать воду, которая очищена от данных соединений.
***Ключевые слова*: цинк и его соединения, получение соединений цинка заданного состава из растворов, природные воды, концентрированные сточные воды (КСО), очистные системы (ОС), доочистки (Д).**
