

отвальных пород. Показана возможность использования отвальных пород в качестве корректирующей добавки в производстве алюминатного цемента или активной добавки к портландцементному клинкеру или в производстве известково-шлаковых строительных материалов. Утилизация отвальных пород обеспечит строительную отрасль доступным и дешёвым сырьём и улучшит экологические условия промышленных регионов.

Ключевые слова: отвальная порода, угледобыча, строительные материалы, вяжущие материалы

Е. Хоботова, М. Ігнатенко, Р. Маковей, В. Баумер ВИКОРИСТАННЯ ВІДВАЛЬНИХ ПОРІД ВУГЛЕВИДОБУТКУ В ВИРОБНИЦТВІ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Метою роботи було вивчення мінералогічних характеристик і гідралічної активності відвальних порід шахт «Хмельницька» та ім. Свердлова Луганської області України і визначення можливості їх використання у виробництві будівельних матеріалів. Досліджений мінералогічний і оксидний склад відвальних порід вуглевидобутку та їх спечених зразків. Встановлена висока гідралічна і адсорбційна активність відвальних порід. Показана можливість використання відвальних порід як коректуючої добавки у виробництві алюминатного цементу або активної добавки до портландцементного клинкеру або у виробництві вапняно-шлакових будівельних матеріалів. Утилізація відвальних порід забезпечить будівельну галузь доступною і дешевою сировиною та покращить екологічні умови промислових регіонів.

Ключові слова: відвальна порода, вуглевидобуток, будівельні матеріали, в'язучі матеріали

Хоботова Элина Борисовна – докт. хим. наук, профессор, зав. кафедрой химии, Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет, Харьков, Украина; e-mail: chemistry@khadi.kharkov.ua.

Ігнатенко Марина Ивановна – канд. техн. наук, старший преподаватель кафедры химии, Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет, Харьков, Украина.

Грайворонская Инна Валерьевна (Grayvoronskaya Inna) – аспирант кафедры химии, Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет, Харьков, Украина.

Маковей Родион Григорьевич – старший преподаватель кафедры иностранных языков, Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет, Харьков, Украина.

Баумер Вячеслав Николаевич – канд. хим. наук, старший научный сотрудник НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины, Харьков, Украина.

УДК 661.847:669.53546.05:502.1

Ю.В. Мнускіна, канд. хім. наук (ДВНЗ «Донецький національний технічний університет»)

ВИТЯГ ЦИНКУ ЛУГОМ З ВІДХОДІВ ГАЛЬВАНИЧНОГО ВИРОБНИЦТВА

Досліджено процес витягу цинку з відходу гальванічного виробництва. Визначений склад вихідної сировини, запропоновані стадії її попередньої обробки: термічна, промивка водою, видалення заліза та міді. Розглянута можливість витягу цинку з отриманої концентрованої сировини. Вивчено вплив температури, концентрації луку і інших факторів на ефективність витягу.

Ключові слова: відходи гальванічного виробництва, цинк, кадмій, нікель, кобальт, термічна обробка, промивання водою, амфотерність, витяг розчином луку.

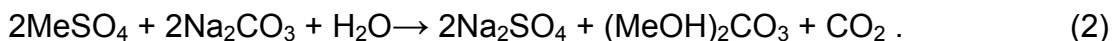
Утилізація відходів гальванотехніки, яка охоплює широко розповсюджені процеси нанесення захисних покриттів на поверхню різних металевих виробів, є досить складною задачею [1-4]. В гальванотехніці під час таких процесів як цинкування, нікелювання та кадмування, утворюються відходи з низьким значенням рН, які містять в своєму складі цінні компоненти, а саме цинк, нікель, кадмій та інші. Для зменшення негативного впливу на довкілля цих відходів їх

попередньо перед скиданням нейтралізують содою. Але такий підхід не вирішує головної екологічної проблеми: наявності у них іонів важких металів, що мають безперечний негативний вплив на природні об'єкти. З іншого боку, це втрата коштовних компонентів, що можуть бути використані у промисловості. Тобто, витяг цих металів має переваги як з економічної точки зору, так і з точки зору вирішення природоохоронних проблем.

Отже, проблема полягає у визначенні способів витягу цінних компонентів: цинку, кадмію, нікелю, міді та кобальту для утилізації відходів електрохімічних і гальванічних виробництв. Це дозволяє суттєво знизити вплив такого роду відходів на довкілля. Метою проведення даних досліджень є визначення методики переробки відходу гальванічного виробництва для витягу цинку.

Полярнографічний аналіз проводився на універсальному полярнографі ПУ-1 за трьохелектродною схемою. Катодом служив ртутний електрод, що капає, в якості електроду порівняння використовувався хлорсрібний електрод ЕВЛ-1М4, в якості полярнографічного фону використовували аміачний фон. Осади від рідкої фази відділяли за допомогою центрифуги ЦАК-1 при швидкості обертання 2000–3000 об/хвил. Аналіз вихідної сировини і проміжних продуктів проводили методами хімічного аналізу і атомно-абсорбційної спектроскопії, останню проводили за допомогою приладу марки С – 115 ПКС.

Елементний хімічний склад зразків відходу (далі сировина) відповідає наведеному в таблиці 1. Більша частина цінних компонентів у сировині знаходиться у вигляді карбонатів і гідрокарбонатів цинку, кадмію, міді, нікелю, кобальту, що утворюються при нейтралізації відходів содою згідно схемам



Виходячи з таблиці 1, саме цинку належить найбільша доля у складі сировини, тому він може бути основним товарним продуктом після витягу. Але звертає на себе увагу досить значний вміст іону натрію. Основна форма знаходження натрію – це Na_2SO_4 (близько 15% від узяті сировини), який утворюється згідно рівнянням (1)–(2). Можлива також наявність хлориду натрію. Ці сполуки вирізняються значною розчинністю у воді, тому видаляються зі зразків відмиванням водою, що і є першою стадією процесу переробки відходу. Це дозволяє зменшити масу зразків, що переробляються, і збільшити вміст цінних металів.

Таблиця 1. Хімічний склад сировини

Масова доля елемента, %							
елемент	Fe 1,38	Pb 0,006	Cu 0,30	Ni 5,90	Al <0,001	Cr 0,0003	Sb 0,026
елемент	SiO₂ 0,46	Cl 5,52	K 0,98	Ca 0,55	Na 6,30	Zn 13,20	S 3,50
елемент	Ag <0,0002	Au -	Pt <0,0002	Pd <0,0002	Mo 0,012	Co 0,80	V 0,02
елемент	Mn 0,015	Bi <0,0005	Cd 4,60	Sb 0,05	Sn 0,05	Mg 0,45	В.П.П. 38

Вихідна сировина унаслідок значної вологості характеризується нестабільним складом, залежним від місця відбору проб та способу її збереження. Вона легко розчиняється в соляній або сірчаній кислотах практично

без залишку із виділенням вуглекислого газу. Полярнографічні дослідження розчинів сировини в соляній кислоті свідчать, що основні компоненти - цинк, кадмій, нікель і кобальт – переходять до розчину. Співвідношення між компонентами близько до наступного: (Co,Ni): Cd : Zn =1:2:5,5. Методом переміннотоккової полярнографії при потенціалі близько -0,2 В виявляється домішка міді.

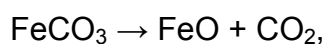
При зберіганні на відкритому повітрі зразків сировини спостерігається тенденція до деякого їх висихання. Унаслідок цього відбувається зміна елементного складу. З цієї причини при дослідженні всі зразки попередньо прогрівали при 100°C до постійної маси (експериментально визначена втрата маси складає 20-28%). Однак при цій температурі не відбувається розкладення карбонатів і гідрокарбонатів цинку, кадмію, міді, нікелю, кобальту. Так, розчинення в 23% H₂SO₄ сировини, висушеної при 100°C, не відрізняється від вихідного матеріалу. Розчинення супроводжується рясним газоутворенням і піною розчину. Розчин кислоти, нейтралізований сировиною, має рН=4-5, вірогідно, внаслідок гідролізу солей наявних важких металів. При пропусканні повітря через прозорий нейтралізований розчин утворюється осад гідроксиду заліза Fe(OH)₃. Мідь також входить до складу сировини, і, зважаючи на її досить низький стандартний потенціал, видалення міді можливо за допомогою інших, більш активних металів, іони яких вже входять до складу сировини. Так, залізні зразки, поміщені в розчин, покриваються шаром металевої міді. Тому перед очищенням від сполук заліза можливо виділення міді цементацією її, наприклад, залізною стружкою.

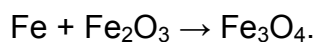
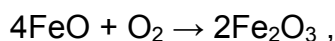
Наступною стадією підготовки сировини з метою концентрування цінних компонентів є прожарювання при температурі 450°C. Незважаючи на суттєвіший розхід енергії, цей процес має окремі переваги. Під час прожарювання при 450°C, крім води, відбувається видалення частини вуглекислоти, зв'язаної в карбонатах і гідрокарбонатах кобальту, нікелю, кадмію та інших важких металів, згідно схемам



Тобто прожарювання дозволяє перевести карбонати металів в більш стабільні і менш розчинні сполуки, а саме MeO, при цьому карбонати кальцію, натрію, магнію унаслідок високої температури розкладання залишаються в сировині. Це дозволяє зменшити втрати металів, що підлягають витягу, під час промивки, якщо її проводити після прожарювання.

Розчинення в 23% H₂SO₄ сировини, прожареної при 450°C, відрізняється від розчинення вихідного матеріалу або висушеного при 100°C. Розчинення супроводжується незначним газоутворенням, ймовірно, за рахунок карбонатів кальцію і магнію. При розчиненні залишається погано розчинний у кислотах осад чорного кольору. Пропущення через розчин повітря не приводить до появи осаду Fe(OH)₃, що свідчить про відсутність іонів заліза в розчині. Вірогідно, чорний осад, що утворюється, складається з Fe₂O₃ із кристалічними решітками типу корунду, які не розчинні в кислотах, або Fe₃O₄ у виді магнетиту, також погано розчинного в кислотах. Імовірно, при нагріванні до 450°C на повітрі карбонати заліза (II) переходять у відповідні сполуки за рівняннями:





Той факт, що при пропущенні повітря не відбувається утворення гідроксиду заліза (III), свідчить, що концентрація іонів заліза в розчині нижче, ніж це відповідає добуткові розчинності $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($\text{ДР}=3,8 \cdot 10^{-38}$), а саме

$$[\text{Fe}^{+3}] = \frac{\text{ДР}}{[\text{OH}^-]^3} .$$

При $\text{pH}=4$, $[\text{OH}^-]=10^{-10}$ і $[\text{Fe}^{+3}]=3,8 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³ або 0,002 мг/дм³.

Таким чином, вірогідно, після розчинення в кислоті термічно обробленої сировини розчин практично не містить заліза. Це є ще однією перевагою цього методу підготовки сировини, бо дозволяє механічними методами видалити залізо. Залізні зразки, поміщені в розчин, покриваються шаром металевої міді, але для видалення міді з розчину цементацією у цьому випадку доцільніше використовувати цинк.

У виробничому циклі може виникнути необхідність у повторній промивці сировини, що вже термічно оброблена. В цьому випадку втрати іонів цинку, кадмію, нікелю, кобальту з промивною водою дещо зменшуються (таблиця 2).

Таблиця 2. Вміст цинку, нікелю та кадмію в промивній воді в залежності від способу підготовки вихідної сировини

Тип сировини	Вміст цинку		Вміст нікелю		Вміст кадмію	
	моль/дм ³	г/дм ³	моль/дм ³	г/дм ³	моль/дм ³	г/дм ³
Висушена при 100°C	$1 \cdot 10^{-4}$	0,0065	$3 \cdot 10^{-5}$	0,00174	$4,8 \cdot 10^{-5}$	0,00528
Прожарена при 450°C	$3 \cdot 10^{-5}$	0,0019	$1 \cdot 10^{-5}$	0,0006	$1 \cdot 10^{-5}$	0,0011

Виходячи з добуток розчинності карбонатів цинку, нікелю та кадмію, концентрація відповідних іонів у воді в рівновазі з карбонатами повинна відповідати наведеним у таблиці 3. У таблиці 4 наведені концентрації іонів металів, які повинні міститися у воді в рівновазі з гідроксидами металів і які визначені, виходячи з добуток розчинності відповідних гідроксидів. Згідно даних таблиць 2-4, концентрації іонів цинку, нікелю та кадмію у воді над карбонатами та гідроксидами цих металів декілька менше, ніж в промивній воді. Ймовірно, що деяка кількість металів в сировині не зв'язана у карбонатну або гідроксидну форму, що приводить до деякого збільшення вмісту відповідних іонів металів в промивній воді. Особливо це відноситься до сполук цинку.

Таблиця 3. Розрахунковий вміст цинку, нікелю та кадмію у воді над карбонатами металів

№	Сполука	Добуток розчинності	Вміст іонів металу	
			моль/дм ³	г/дм ³
1	ZnCO ₃	$1,5 \cdot 10^{-11}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$2,54 \cdot 10^{-4}$
2	NiCO ₃	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	0,021
3	CdCO ₃	$5,2 \cdot 10^{-12}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$2,46 \cdot 10^{-4}$

Таблиця 4. Розрахунковий вміст цинку, нікелю та кадмію у воді над гідроксидами металів

№	Сполука	Добуток розчинності	Вміст іонів металу	
			моль/дм ³	г/дм ³
1	Zn(OH) ₂	1·10 ⁻¹⁷	1,4·10 ⁻⁶	8,8·10 ⁻⁵
2	Ni(OH) ₂	1·10 ⁻¹⁵	6,3·10 ⁻⁶	3,6·10 ⁻⁴
3	Cd(OH) ₂	2·10 ⁻¹⁴	1,7·10 ⁻⁵	1,9·10 ⁻³

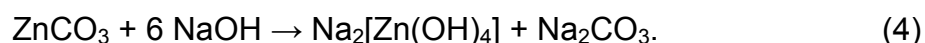
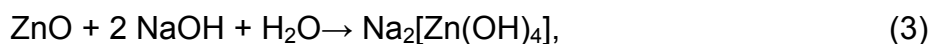
Концентрація іонів металів у воді, використовуваної для промивання прожареної сировини, зменшується порівняно з концентрацією у воді, використовуваної для промивання просушеної сировини, через суттєвий вплив карбонатів та гідроксидів на вміст металів у воді. Разом з тим, підвищений вміст іонів цинку, нікелю та кадмію у воді порівняно з розрахованими за добутом розчинності свідчить про наявність розчинних форм. Однією з таких форм можуть бути гідрокарбонати відповідних металів, які утворюються при взаємодії сполук цинку, нікелю та кадмію з CO₂, розчиненим у промивній воді. Вміст основних компонентів у відмитій водою та прожареній сировині наведений у таблиці 5.

Таблиця 5. Вміст основних компонентів у відмитій водою та прожареній при 450°C сировині

Компонент	Цинк	Кадмій	Нікель	Кобальт	Сума
У перерахуванні на метал, мас. %	43,3	28,6	9,5	≈ 0,49	81,89
У перерахуванні на оксид металу, мас. %	53,96	32,69	12,08	≈ 0,62	99,32

Порівняння даних таблиць 1 і 5 доводить, що результатом промивки і прожарювання сировини є отримання цінного продукту для технології.

З наведених у таблиці 5 металів цинк вирізняється амфотерністю, що визначає здатність його сполук реагувати з розчином лугу згідно схемам



Сполуки інших наведених металів також реагують з лугами, але утворюють при цьому малорозчинні гідроксиди і тому у розчин практично не переходять. Отже, при обробці сировини, як прожареної при 450°C, так і не прожареної, розчином чистого КОН в розчин переходить практично тільки іон Zn²⁺, що на класичній полярограмі фіксується в вигляді лише однієї хвилі. Перемінноточкова полярографія фіксує наявність в розчині слідової кількості міді, кадмію, нікелю та кобальту. Вміст цих металів збільшується при наявності домішок в розчині КОН, особливо впливає наявність в розчині КОН аміаку або іонів амонію. В їх присутності в розчин наряду з цинком переходить значна кількість кадмію. Оскільки розчини здобувають помітне блакитнувате фарбування, вірогідно, в присутності сполук амонію в розчин переходить також і істотна кількість міді чи нікелю, а можливо також і кобальту. В таблиці 6 наведений склад лужного розчину після обробки ним вихідної сировини.

Як видно, в розчин переходить переважно цинк. Разом з тим при електролізному виділенні цинку необхідно приймати до уваги можливість

утворення на катоді металевих міді і кадмію. Інші складові лужної витяжки не впливають на чистоту одержуваного цинку через свої електрохімічні властивості. Крім того, більшість з них вилучається з сировини під час обробки водою.

Таблиця 6. Склад лужної витяжки з невідмитої сировини

Масова доля елемента, %							
елемент	Fe 0,0013	Pb -	Cu 0,0017	Ni 0,00017	Al <0,005	Cr -	Sb -
елемент	SiO₂ -	Cl 2,28	K -	Ca 0,05	Na 2,60	Zn 9,70	S 0,06
елемент	Ag -	Au -	Pt -	Pd -	Mo -	Co 0,00032	V -
елемент	Mn -	Bi -	Cd 0,003	Sb -	Sn -	Mg -	В.П.П -

Ступінь витягу цинку лужним розчином суттєво залежить від концентрації останнього (таблиця 7). Температура значно скорочує час процесу, але істотно не впливає на повноту витягу цинку (таблиця 8). Під час витягу значну роль грає інтенсивність перемішування розчину.

Звертає на себе увагу той факт, що з повітряно-сухої невідмитої та непрожареної сировини навіть насичений розчин КОН при значному надлишку не здатен повністю витягти цинк. Максимальну кількість луку для розчинення сполук цинку можна визначити з протікання реакції (4). Отже, на 1 моль (65,4 г) цинку потрібно максимально 6 молей КОН (336,6 г): масове співвідношення Zn:KOH=1:5.17. Для витягу всього цинку з 1 кг сировини, яка містить 13,5% (135 г) цинку, потрібно 698 г КОН. Згідно проведених експериментів, при використанні 25% розчину КОН в об'ємі, що забезпечує навіть 2-х кратний надлишок КОН, витяг цинку здійснюється не повністю. Та ж сама кількість луку в вигляді насиченого розчину значно збільшує ступінь витягу. Таким чином, для витягу цинку з сировини доцільно використовувати насичений розчин луку.

Таблиця 7. Ступінь витягу цинку при різній концентрації луку. 20 г повітряно-сухої невідмитої сировини оброблено 100 см³ реагенту, температура 20°C

Реагент	Кислота	25% КОН	Насичений КОН
Ступінь витягу, %	100	50-58	85-90

Таблиця 8. Вплив часу і температури на ступінь витягу цинку. 20 г повітряно-сухої невідмитої сировини в 200 см³ 25% розчину КОН

Час, год.	6	25	6
Температура, °C	25	25	100
Ступінь витягу, %	37	51	57

З насиченого розчину луку, який містить цинк, після розведення водою сполуки цинку в осад не випадають. Тому для електролізу придатний як безпосередньо насичений розчин, так і розведений водою. Разом з тим, навіть використання насиченого розчину не забезпечує повноту витягу цинку.

Екстракція цинку розчинами лугів також може проводитися як з сировини, промитої водою та висушеної до постійної маси при температурі 100°C (таблиця

9), так і прожареної при 450°C. 50 г висушеної сировини відповідає 36 г прожареної сировини, при цьому вміст цинку складає:

- в висушеній сировині – (29,2÷31,2) %;
- в прожареній сировині – (40,6÷43,3) %.

Таблиця 9. Залежність ступеню витягу цинку з відмитої і висушеної при 100°C сировини від концентрації розчину КОН (50 г сировини/ 200 см³ КОН)

Концентрація КОН, % мас.	20	30	40
Ступінь витягу, %	8,3	43,8	54,1

Як видно, ступінь витягу невисокий. Збільшення об'єму луку незначно впливає на ступінь витягу цинку. Так, наприклад, при концентрації луку 20% збільшення об'єму луку в три рази (600 см³ на 50 г сировини) збільшує ступінь витягу до 14,6%. Збільшення концентрації КОН до 40% декілька поліпшує ситуацію (таблиця 10), але ступінь витягу цинку залишається невисоким.

Таблиця 10. Залежність ступеню витягу цинку 40% розчином КОН

№	Ступінь витягу, %	№ промивання		
		1	2	3
1	з відмитої і висушеної при 100°C сировини (50 г сировини/ 200 см ³ КОН)	54,1	77,1	85,4-86,8
2	з відмитої і прожареної при 450°C сировини (36 г сировини/200 см ³ КОН)	87,5-91,2	91-92	–

Проба розчину КОН після видалення з нього цинку електролізом на наявність CO_3^{2-} іону (якісна реакція з BaCl_2) свідчить, що в луку міститься значна кількість карбонат-іону. Ймовірно, взаємодія даного іону, що знаходиться у твердій фазі, з лугом і карбонізація останнього (рівняння (4)) має суттєвий вплив на витяг цинку. У той же час при використанні попередньо прожареної сировини ступінь витягу істотно зростає, що не суперечить попередньому твердженню. Як видно, при використанні відмитої і прожареної сировини 40% КОН ступінь витягу цинку досягає 90-91% практично при однократній екстракції. Вторинна екстракція не дозволяє збільшити ступінь витягу. Це, ймовірно, свідчить про те, що близько 10% цинку від вихідної кількості знаходиться в формі, з якої екстракція лугом ускладнена.

Отже, для екстракції цинку доцільніше використовувати відмиту і прожарену при 450°C сировину, що дозволяє скоротити витрати луку і в той же час витягнути цинк більш ніж на 90%. Витяг цинку з сировини можливо проводити з використанням концентрованих розчинів луку (20-40%) в одну стадію.

Для витягу цинку також можливо використовувати гідроксид натрію (40%), що є вигіднішим з економічної точки зору. Відмиту прожарену сировину перемішували з відповідною кількістю розчину луку протягом двох годин, по закінченні центрифугували та записували полярограми осаду. Кадмій має менший потенціал (- 0,6 В), тому перший пік відповідає саме йому, другий – нікелю (потенціал -1,2 В), а останній пік належить цинку (-1,3 В). За висотою цих полярографічних хвиль розраховано, що вміст цинку, нікелю та кадмію співвідносяться як 1:3:7. Тобто цинк гідроксидом натрію на першій стадії обробки повністю не витягається з сировини.

Вивчено вплив ультразвуку на процес витягу іонів цинку розчином NaOH: замість перемішування суміш сировини і гідроксиду натрію піддавали впливу ультразвуку протягом 8 хвилин. Отримані таким способом полярограми істотно не відрізняються від попередньої. Таким чином, ультразвук не дозволяє витягти весь цинк з сировини, а порівняно з перемішуванням тільки прискорює процес.

Отже, гідроксид калію і гідроксид натрію дають однакові результати, тобто не витягають цинк з сировини повністю, залишається ~10% від вихідної кількості. Але з економічної точки зору доцільно використовувати NaOH. Можна зробити припущення, що цинк входить до складу кристалічної решітки оксидів інших металів, тому обробкою гідроксидом натрію або гідроксидом калію на першій стадії повністю не витягається.

Таким чином, актуальність проведених досліджень полягає у можливості зменшення негативного впливу відходів гальванічного виробництва на довкілля і у той же час витягу цинку для його подальшого використання. Встановлено, що вихідна сировина має перемінний склад, який залежить від місця відбору проб та способу його збереження. Першою стадією обробки є промивка водою з метою розчинення і виділення розчинних сполук натрію: сульфату і хлориду. Друга стадія підготовки - термічна, яка реалізується у двох варіантах. В першому випадку можливо просушування сировини з метою видалення гігроскопічної вологи, при цьому метали залишаються переважно у вигляді карбонатів. У цьому випадку затрати енергії незначні, мідь вилучається цементацією за допомогою залізної стружки. Залізо у формі карбонатів при пропусканні повітря переводиться у осад – Fe(OH)₃, який у подальшому видаляється. У другому випадку термічна обробка включає прожарювання при 450°C. Це передбачає більшу затрату енергії, але дозволяє перевести карбонати цінних компонентів - металів у оксиди, по-друге, облегує виділення заліза, оскільки переводить його у малорозчинні оксиди. Мідь у такому випадку варто виділяти за допомогою металевого цинку. Після цієї стадії отримуємо сировину з підвищеним вмістом цинку: в висушеній сировині – (29,2÷31,2)%; в прожареній сировині – (40,6÷43,3)%. Згідно проведених досліджень, з цієї сировини цинк видаляється за допомогою луку (KOH або NaOH), при найсприятливіших умовах витяг цинку складає ~90%. Лужний витяг цинку рекомендується проводити 40% розчином NaOH у одну стадію, безумовну перевагу має попередньо прожарена сировина.

Автор виражає подяку д.х.н., професору В.В. Шаповалову за допомогу у проведенні полярографічних досліджень.

Перелік використаної літератури

1. С.С. Виноградов Экологически безопасное гальваническое производство / под редакцией проф. В.Н. Кудрявцева. — Изд. 2-е, перераб. и доп. — М.: Глобус, 2002. — 352 с.
2. Пат.2069240 Рос.Федерация: МПК⁶ С25D21/16. Способ утилизации кислого отработанного раствора гальванического производства / Н.Г. Рослякова, Р.О. Росляков; заявитель и патентообразователь Н.Г. Рослякова, Р.О. Росляков. — № 5039015/26; заявл. 20.04.1992; опубл. 20.10.2004, БИ № 29/2004. — 3 с.
3. Пат. 2422543 ⁽¹³⁾ С1 Рос.Федерация: МПК⁶ С22В7/00, С22В19/00, С22В15/00, С22В23/00, С22В3/06. Способ переработки шламов гальванического производства/ Ю.К. Рубанов, Ю.Е. Токач; заявитель и патентообразователь Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова". — № 2010108574/02; заявл. 09.03.2010; опубл. 10.03.2012, БИ № 29/2012. — 2 с.
4. Пат. 2408739 ⁽¹³⁾ С1 Рос.Федерация: МПК⁶ С22В7/00, С22В5/04. Способ переработки шламов гальванических производств / А.А. Юдаков, А.Ю. Чириков, В.П.Рева, А.О.Белый;

заявитель и патентообразователь Институт химии ДВО РАН, ООО "НПО Эколог". — № 2010104228/02; заявл. 08.02.2010; опубл. 10.03.2012, БИ № 29/2012. \ 4 с.

Надійшла до редколегії 07.02.2013.

Ю.В.Мнускина ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦИНКА ЩЕЛОЧЬЮ ИЗ ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Цель исследований состояла в определении методики переработки отхода гальванического производства для извлечения цинка. Исходное сырье вследствие значительной влажности характеризуется нестабильным составом в зависимости от места отбора проб и способа его хранения. Основные ценные компоненты: цинк, кадмий, никель кобальт - содержатся в виде карбонатов и гидрокарбонатов. Наибольшее содержание в составе сырья имеет цинк, поэтому извлечение этого металла представляет наибольший интерес. Железо и медь также содержатся в сырье, но в меньших количествах. Поскольку присутствие этих металлов при проведении электрохимических процессов нежелательно, предварительно они удаляются. Обращает на себя внимание значительное содержание в сырье сульфата натрия (~15%) и примеси хлорида натрия, которые вследствие их растворимости в воде удаляются из образцов отмыванием водой. Это одна из первых стадий процесса переработки сырья.

Следующей стадией является термическая обработка сырья для удаления влаги. Возможно два варианта реализации этого процесса. Первый предусматривает нагрев при ~100 °С. В таком случае присутствующие ионы железа удаляются в виде осадка $Fe(OH)_3$ при пропускании воздуха через раствор. Перед очищением от соединений железа возможно выделение меди ее цементацией, например, железной стружкой. Второй вариант предусматривает прокаливанию при температуре 450 °С. Несмотря на более значительный расход энергии, этот процесс имеет ряд преимуществ. Во-первых, это позволяет перевести карбонаты металлов в более стабильные и менее растворимые соединения, а именно MeO и, соответственно, уменьшить потери извлекаемых металлов во время промывки, если проводить ее после прокаливания. Во-вторых, ионы железа переходят у осадок в виде Fe_2O_3 или Fe_3O_4 , которые отделяются механическими способами. Для удаления меди из раствора цементацией в этом случае целесообразно использовать цинк.

После проведения двух предыдущих стадий образуется достаточно ценный продукт с высоким содержанием металлов. Поскольку цинк является амфотерным металлом, одной из возможных следующих стадий переработки сырья является извлечение цинка раствором щелочи. Исследовано влияние на этот процесс температуры, времени взаимодействия, концентрации раствора щелочи, предварительной термической обработки сырья, ультразвука. Установлено, что при использовании концентрированных растворов щелочей (20-40 %) в одну стадию для отмытого и прокаленного при 450 °С сырья степень извлечения цинка достигает 90%. Следует отметить, что степень извлечения остается близкой при использовании как раствора KOH , так и $NaOH$.

Ключевые слова: отходы гальванического производства, цинк, кадмий, никель, кобальт, термическая обработка, промывание водой, амфотерность, вытяжка раствором щелочи.

J.V.Mnuskina ZINC EXTRACTION FROM GALVANIC PRODUCTION WASTES BY MEANS OF ALKALINE SOLUTION

The purpose of this research was to determine the methods for galvanic production wastes processing to extract zinc. Due to substantial humidity the input material is known to have unstable composition depending on sample taking locations and its storage conditions. The base valuable components: zinc, cadmium, nickel, cobalt - are contained as carbonates and hydrocarbonates. Zinc has the largest content in input material, therefore its extraction is of the greatest interest. Iron and copper are also present in the material, although to a much lesser degree. Since the presence of these metals during electrochemical processes is undesirable, they are removed beforehand. The substantial content of sodium sulphate (~15%) and sodium chloride admixture in input material are taken notice of, which are removed from the samples through washing them out due to their water solubility.

The next stage is the thermal processing of the input material to remove moisture. There are two possible ways of carrying it out. The first one allows for heating at ~100 °С. In this case present iron ions are removed as $Fe(OH)_3$ sediment during air passing through the solution. Before the purification from iron compounds the copper release through its cementation, e.g. with iron chips. The second way allows for ignition at ~ 450 °С. This process has several advantages in spite of much higher energy consumption. Firstly, it allows to convert metal carbonates into much more stable and

less soluble compounds, namely MeO , and reduce extracted metal losses during washing-out respectively, provided by it is carried out after ignition. Secondly, the iron ions are converted into sediment as Fe_2O_3 or Fe_3O_4 , which can be separated by mechanical means.

Having carried out two previous stages a rather valuable product with high metal content is obtained. Since zinc is an amphoteric metal one of the possible following stages of material processing is zinc extraction by means of alkaline solution. The influence of temperature, reaction time, alkaline solution concentration, material thermal preprocessing and ultrasound on this process was analysed. It was ascertained, that using concentrated alkaline solutions (20-40%) in one stage for washed out and ignited at $450^\circ C$ input material results in zinc extraction rate of ca. 90%. It should be mentioned, that the extraction rate is similar when using KOH as well as $NaOH$ solutions.

Key words: galvanic production wastes, zinc, cadmium, nickel, cobalt, thermal processing, washing-out, amphoteric, extraction by means of alkaline solution.

Мнускина Юлия Владимировна – канд. хим. наук, доцент кафедры прикладной экологии и охраны окружающей среды, ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина; e-mail: jlmnsk@gmail.com.

УДК 666.635

Г.В. Лісачук, д-р техн. наук, проф., **Л.П. Щукіна**, канд. техн. наук, доцент, **В.В. Цовма** (Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»), **Є.В. Колеснік**, **О.В. Пилипчатін** (Науково-дослідна лабораторія «ПАТ «Червоний Жовтень», м. Харків)

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ВИРОБНИЦТВА ЛИЦЬОВОЇ ЦЕГЛИ НА ОСНОВІ ВІДХОДІВ ФЛОТАЦІЙНОГО ЗБАГАЧЕННЯ ВУГІЛЛЯ

Розроблено технологічні параметри попередньої термічної підготовки високовуглецевих відходів флотації вугілля для отримання на їх основі виробів фасадної кераміки. Встановлено допустимий вміст вуглецю в керамічній масі, а також кількість глинистого компоненту, які забезпечують отримання лицьової цегли з високою механічною міцністю.

Ключові слова: відходи флотації вугілля, термічна обробка, параметри термічної обробки, глинистий компонент, вміст вуглецю в масах, фасадна кераміка

Промислове впровадження технологій керамічних будівельних матеріалів з високим ступенем утилізації тонких відходів флотації вугілля супроводжується труднощами, пов'язаними із збільшеним вмістом у цій органо-мінеральній сировині залишкового вуглецю (понад 20 %). Це є причиною виникнення дефектів виробів і погіршення їх експлуатаційних властивостей, що обмежує використання високовуглецевих вуглевідходів в керамічних технологіях як основної сировини. Саме тому на основі відходів флотації вугілля виготовляють в основному пустотну рядову цеглу, а при виробництві фасадної цегли їх використовують лише як паливну добавку. З метою усунення негативного впливу залишкового вуглецю відходів флотації при їх вмісті в керамічній масі як основного компоненту (понад 60 мас.%) і розширення асортименту продукції, яка може виготовлятися з їх використанням, доцільно такі відходи піддавати попередній термічній підготовці [1, 2]. При цьому важливо встановити параметри цього технологічного процесу, які забезпечать ефективно зниження вмісту вуглецю у відходах до необхідного рівня. Тому метою даної роботи було