

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ТА ІНЖЕНЕРІЯ. БІОТЕХНОЛОГІЇ ТА БІОІНЖЕНЕРІЯ. ЕКОЛОГІЯ

УДК 621.355.0028:669.2

DOI 10.31319/2519-2884.34.2019.19

ПРОЦЕНКО А.В., к.х.н., доцент
ГУЛЯЕВ В.М., д.т.н., профессор
ОЛИЙНИК Н.А., к.т.н., ст. преподаватель
МУСИЕНКО К.А.* , к.т.н., доцент, директор

Днепропетровский государственный технический университет, г. Каменское
* ООО «Научно-технический центр «Экопром», г. Каменское

УТИЛИЗАЦИЯ ОТРАБОТАННЫХ СВИНЦОВО-ОЛОВЯННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ С ВОЗВРАЩЕНИЕМ В СФЕРУ ПРОИЗВОДСТВА ИХ КОМПОНЕНТОВ

Введение. Ежедневно в Украине по самым скромным подсчетам исчерпывают свой ресурс десятки миллионов химических источников тока (ХИТ). Это означает, что образуются десятки тонн обработанных ценных металлов: олова, цинка, свинца, марганца, серебра, меди, никеля и других. Большая часть обработанных ХИТ просто выбрасывается на свалку и не утилизируется.

Для их захоронения требуются полигоны, исключаящие вынос металлокомпонентов ХИТ в окружающую среду (ОС). При этом происходит не только отчуждение земель, но и при их загрязнении токсинами – тяжелыми металлами, которые образуются при разрушении ХИТ атмосферными и почвенными водами.

Электротехническая промышленность является наибольшим потребителем свинца. Приблизительно половина потребляемого в Украине свинца используется для производства химических источников тока. Это означает, что создаются десятки тонн отработанного свинца и ценных цветных металлов.

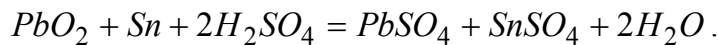
Выходом из этой ситуации является полная переработка отработанных ХИТ с максимальным возвратом их компонентов в сферу производства. Подобный подход существует в странах ЕС, где существуют законодательные акты и организации по сбору и переработке отработанных ХИТ. На рынке ЕС ежедневно реализуется 160 тыс. тонн отработанных ХИТ для переработки, что выгоднее, чем добывать руду и металлы из нее. Поскольку Украина не имеет своей сырьевой базы по многим цветным металлам и ежегодно тратит миллионы долларов на их покупку для своей промышленности, утилизация отработанных ХИТ и возвращение вторично в сферу производства металлокомпонентов ХИТ актуальны с экологической и экономической точек зрения.

Свинцово-оловянные аккумуляторы (СОА) при равном напряжении со свинцовыми аккумуляторами обладают в два с половиной раза большей емкостью и в 5 раз большей энергоплотностью на единицу объема, внутреннее сопротивление их значительно ниже, к тому же СОА в отличие от свинцовых аккумуляторов способны работать при низких температурах – до -35°C . СОА используют в городском электротранспорте, в сельхозтехнике, электронных и бытовых устройствах, существуют предпосылки к увеличению их производства на перспективу и, как следствие, – рост количества отработанных СОА.

Электрохимическую схему СОА, которую относят к группе кислотных источников тока, описывают [2]:



Токообразующий процесс при работе СОА происходит по реакции



Продуктами отработанных СОА являются пластмассовый корпус и активная масса: олово, диоксид свинца, сульфаты свинца и олова и серная кислота.

Экологические стандарты (по украинской классификации – нормативные документы ДК 004-2003) предполагают предельно-допустимые концентрации олова и свинца [3]:

в водоемах ПДК_{Sn} = 2мг/л, ПДК_{Pb} = 0,005мг/л;

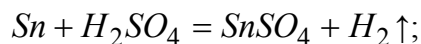
в грунте ПДК_{Sn} = 5мг/кг, ПДК_{Pb} = 0,1мг/кг.

Постановка задачи. Цель работы – изучение возможности переработки отработанных свинцово-оловянных аккумуляторов и разработка экологически безопасной, энерго-ресурсосберегающей технологии, позволяющей вернуть компоненты СОА в сферу производства и тем улучшить экологическое состояние ОС.

Результаты работы. Для решения поставленной задачи нами предложен реагентный гидрохимический способ переработки СОА. Он позволяет отказаться от предварительной разборки гальванических элементов (ГЭ) и их сортировки, не зависит от внутреннего состояния ГЭ, разрешает одновременно перерабатывать все типы свинцовосодержащих ГЭ без существенного изменения технологического процесса, использует недорогие реактивы, не требует создания высоких температур, упрощает технологический процесс и его аппаратурное оформление, разрешает улучшить экономические показатели технологии утилизации и сделать ее прибыльной. Кроме этого, работа с растворами, а не с твердыми веществами (пирометаллургический, термический способы переработки ГЭ) и их парами при высоких температурах позволяет повысить экологическую безопасность самого производства и улучшить экологию окружающей среды. Способ основан на разной способности олова и свинца и их соединения к комплексообразованию, отношению к кислотам, щелочам.

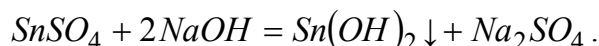
Исследования проводили в лабораторных условиях на установке, описанной в [1]. На каждом этапе работы проводили анализы на содержание компонентов по методам [4]. Остаточное содержание компонентов СОА на всех этапах работы соответствовало их экологическим стандартам и отвечало рекомендациям ВОЗ [3].

Отработанные СОА дробили и воздушной сепарацией отделяли измельченную пластмассу (полипропилен) от активной массы. Технологическая схема рекуперации полипропилена аккумуляторного лома приведена на рис. 1. Активную массу растворяли в 60%-ой серной кислоте:



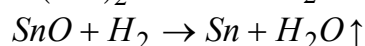
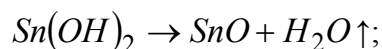
Использование серной кислоты с концентрацией больше 60% нецелесообразно, т.к. снижается растворимость сульфатов олова [4].

Газообразные водород и кислород после мембранного разделения собирали в газосборники. Осадок сульфата свинца отделяли от раствора сульфата олова вакуумным фильтрованием. Раствор сульфата олова обрабатывали стехиометрическим количеством гидроксида натрия:



Осадок гидроксида олова фильтровали, полученный раствор сульфата натрия упаривали и получали кристаллический продукт – десятиводный сульфат натрия.

Олово из осадка его гидроксида получают в виде металлического олова по реакции:



либо в виде комплекса олова:

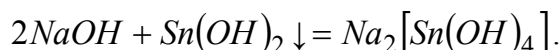
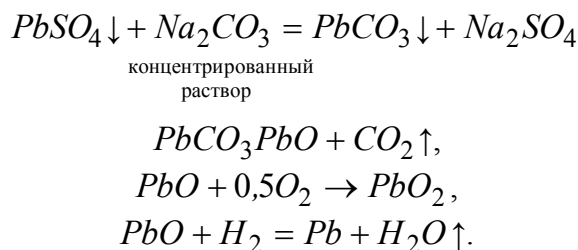


Рисунок 1 – Блок-схема рекуперации полипропилена с аккумуляторного лома

Из осадка сульфата свинца можно получить товарные продукты – свинец либо оксид свинца (IV) по реакции [4]:



На основании полученных результатов составлены этапы и химизм процесса переработки СОА (табл.1), разработана блок-схема утилизации (рис.1) и аппаратурно-технологическая схема переработки отработанных СОА (рис.2).

Таблица 1 – Этапы и химизм процесса переработки СОА

Этапы процесса	Результаты
1	2
1. Дробление СОА	(I) Механическая смесь измельченной пластмассы корпуса и активная масса Sn, PbO ₂ , SnSO ₄ , PbSO ₄ , H ₂ SO ₄ СОА
2. Разделение в (I) пластмассы и активной массы СОА воздушной сепарацией	(II) Измельченная пластмасса (III) Активная масса

Продолжение таблицы 1

1	2
---	---

3. Растворение (III) в 60%-ой серной кислоте	(IV) газообразные водород и кислород (V) Раствор, содержащий сульфат олова SnSO ₄ и осадок сульфата свинца PbSO ₄
4. Мембранное разделение O ₂ и H ₂ и сбор их в газосборниках	Разделение O ₂ и H ₂
5. Разделение свинца и олова в (V) вакуум фильтрованием	(VI) Раствор сульфата олова (VII) Осадок сульфата свинца
6. Обработка (VI) стехиометрическим количеством гидроксида натрия	(VIII) Раствор, содержащий сульфат натрия и осадок гидроксида олова
7. Вакуумное фильтрование (VIII)	(IX) Раствор сульфата натрия (X) Осадок гидроксида олова
8. Управление (IX) и сушка полученного продукта	Кристаллический сульфат натрия
9. Сушка и прокаливание (X)	(XI) Оксид олова(II) и конденсат воды
10. Получение металлического олова из (XI) восстановленного из (4)	Металлическое олово и конденсат воды
11. Извлечение свинца из (VII) конверсией сульфата в карбонат обработкой взвеси (VII) концентрированным раствором карбоната натрия	(XII) Раствор, содержащий сульфат натрия и осадок карбоната свинца
12. Вакуум фильтрование (XII)	(XIII) Раствор сульфата натрия (XIV) Осадок карбоната свинца
13. (XIII) смешивают с (IX), и поступают, как в 8	Кристаллический сульфат натрия
14. Сушка и прокаливание (XIV)	(XV) оксид свинца(II) (XVI) углекислый газ
15. Восстановление (XV) водородом	Свинец и конденсат воды
16. Получение оксида свинца (IV) окислением (XV) кислородом из (II)	Оксид свинца (IV)

Описание технологической схемы переработки СОА. СОА, собранные в бункере 1, поступают на вальцевой измельчитель 2, а диспергированный материал собирается в бункере-питателе 3, откуда материал конвейером 4 подается в загрузочный бункер 5, откуда измельченный материал подается в реактор 6, в который также поступает концентрированная серная кислота с емкости 7 через дозатор 8.

В реакторе 6, оснащенный механической мешалкой, олово и оксид свинца (IV) растворяется в серной кислоте вместе с восстановлением свинца (IV) до свинца (II).

Излишек кислорода попадает через каплеотделитель 9 и охладитель 10 в газосборник 11. Пульпа из реактора 6 насосом Н подается на механический фильтр 12, где разделяется на осадок и фильтрат.

Осадок сульфата свинца после фильтра 12 подается шнеком 13 в реактор 14, оснащенный механической мешалкой. Для превращения сульфата свинца в карбонат свинца в реактор подается насыщенный раствор карбоната натрия из емкости 15 через дозатор 16.

Пульпа из реактора 14 попадает на механический фильтр 17, где разделяется на осадок и фильтрат.

Осадок карбоната свинца после фильтра 17, высушенный в сушилке 18 и прокаленный в термокамере 19, превращается в оксид свинца (II) и диоксид углерода (IV), ко-

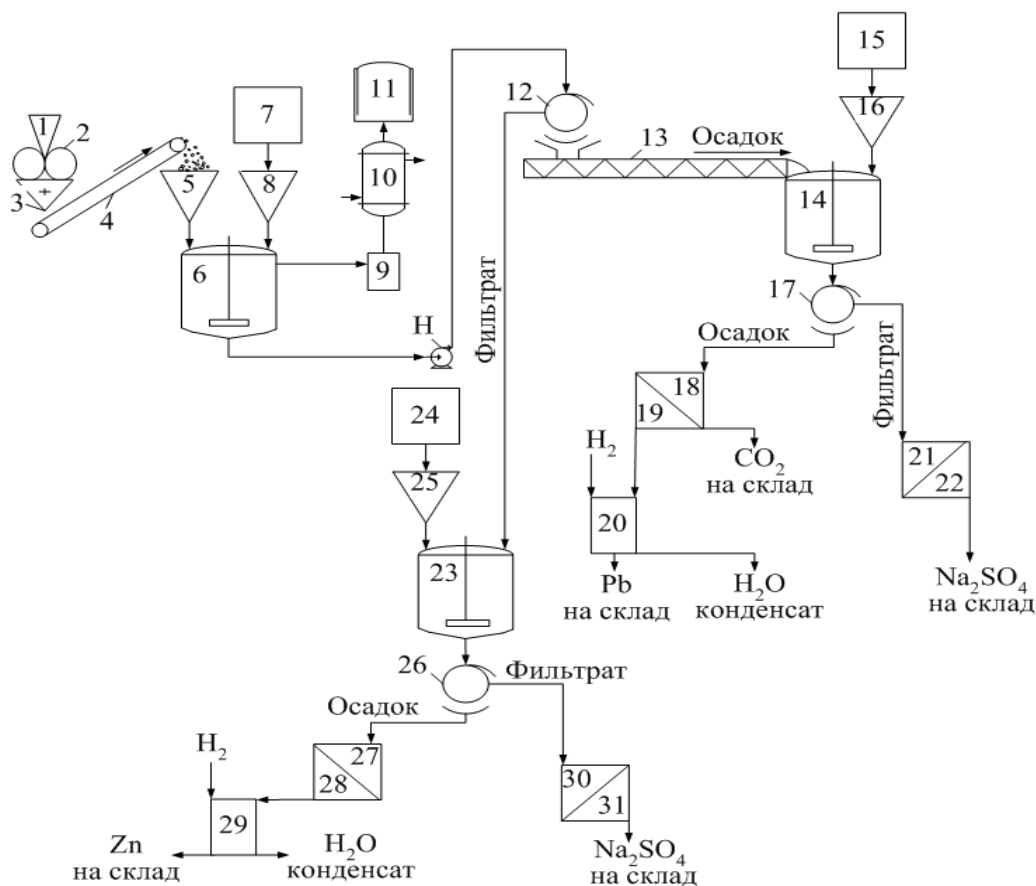


Рисунок 2 – Аппаратурно-технологическая схема утилизации отработанных СОА

торый отправляется на склад. Оксид свинца (II) восстанавливается в восстановительной печи 20 в металлический свинец, который отправляется на склад, а из водяного пара образуется конденсат.

После фильтра 17 раствор сульфата натрия выпаривается в выпарке 21 и сушится в сушилке 22, после чего отправляется на склад в виде кристаллогидрата сульфата натрия.

После фильтра 12 фильтрат – раствор сульфата цинка – подается в реактор 23, оснащенный механической мешалкой. Для превращения сульфата цинка в гидроксид цинка в реактор подается концентрированный раствор NaOH из емкости 24 через дозатор 25, а смесь гидроксида цинка и сульфата натрия, которые образовались, направляется на фильтр 26.

Фильтрат, который представляет собой раствор сульфата натрия, после фильтра 26 подается на выпарку 30 и сушилку 31 и далее на склад в виде кристаллогидрата сульфата натрия.

После фильтра 26 осадок гидроксида цинка подается в сушилку 27 и термокамеру 28 для получения оксида цинка.

После восстановительной печи металлический цинк отправляется на склад, а из водяного пара образуется конденсат.

Технологической переработке предшествует сортировка отработанных СОА на бумагу, пластик и др.

Выводы. 1. Разработана и предложена блок-схема и аппаратурно-технологическая схема технологии переработки СОА, а также технологическая схема рекуперации пластмассового корпуса СОА.

2. Разработанный способ переработки СОА является безотходным, экологически безопасный и энерго-ресурсосберегающим.

3. Предложенный способ позволяет вернуть в сферу производства компоненты СОА в виде товарных продуктов: свинец и олово – для электротехнической промышленности, соединение олова и свинца – для производства ХИТ и металлургической промышленности, сульфат натрия – для стекольной промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Проценко А.В., Гуляев В.М. Реагентная технология извлечения металлокомпонентов из отработанных первичных источников тока. *Экология ЦЧО РФ*. 2011. № 1. С.39-45.
2. Справочник по электрохимии / под ред. д.т.н., проф. Л.М.Сухотина. М.: Химия, 1981. 488с.
3. Тарасова В.В., Маленовський В.С., Рибак М.Ф. Екологічна стандартизація і нормування антропогенного навантаження на природне середовище. К.: Центр учбової літератури, 2007. 274с.
4. Аналитическая химия. Химические методы анализа / под ред. О.М.Петрухина. М.: Химия, 1992. 400с.

Поступила в редколлегию 11.03.2019.

УДК 504.174.2

DOI 10.31319/2519-2884.34.2019.20

АНАЦЬКИЙ А.С., к.т.н., доцент
РУДАКОВА К.Ю., магістр
ВОЛОШИНА С.Г., магістр

Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське

ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ МОЛОЧНИХ ПРОДУКТІВ НА ОСНОВІ ФЕРМЕНТНОГО ПРЕПАРАТУ «МАХІРЕН» ТА ПРОБІОТИЧНОГО ПРЕПАРАТУ «НАРІНЕ»

Вступ. Необхідність виробництва молочнокислих пробіотичних препаратів викликана погіршенням екологічної обстановки, якості питної води, харчових продуктів та зростанням дисбактеріозів у людей, які застосовували антибіотики при лікуванні різних хвороб.

Молочнокислі пробіотичні продукти забезпечують потребу організму в повноцінному кальції, необхідному для роботи нервової, кісткової і серцево-судинної систем, а також в білку. Властивості молочнокислих продуктів залежать від здатності молочнокислих бактерій *Lactobacillus acidophilus* та *Kluyveromyces marxianus* пригнічувати розвиток ентеропатогенів, впливати на вміст холестерину в сироватці крові, регулювати імунологічний захист організму людини. В молочнокислих продуктах кальцій міститься в оптимальному співвідношенні з різними елементами і з фосфором, які сприяють кращому його засвоєнню.

Головна перевага молочнокислих пробіотичних продуктів – це знищення гнильних і хвороботворних мікроорганізмів за рахунок продукування молочної кислоти. Залучення до раціону харчування молочнокислих продуктів дозволяє без використання лікувальних препаратів поліпшити загальний стан здоров'я людини шляхом впливу біологічно активної мікрофлори, перетравлювання та засвоєння їжі [1].