



УДК 628.544:661.847.532

Е. М. ГЮЛЬХАНДАНЬЯН, канд. техн. наук, доцент кафедры «Общие дисциплины»; **А. С. ПАКШВЕР**, канд. техн. наук, зав. кафедрой «Общие дисциплины»

ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФИДА ЦИНКА ИЗ ШЛАМА – ОТХОДА ПРОИЗВОДСТВА ВИСКОЗНОГО ВОЛОКНА

Чукотский филиал Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова»

Россия, 689000, Чукотский АО, г. Анадырь, ул. Студенческая, д. 3.

Тел.: 8(42-722) 2-49-54; эл. почта: chukotka@s-vfu.ru

Ключевые слова: элементный состав шлама – отхода производства вискозного волокна, извлечение цинка из шлама, получение сульфида цинка.

Изучены условия гидрометаллургического извлечения наиболее вредного компонента – цинка из шлама производства вискозного волокна. Для повышения степени извлечения цинка из отходов, шлам предварительно обезвоживают, сушат и обжигают. Наиболее эффективным признано извлечение цинка из шлама после обжига раствором серной кислоты, с последующей химической обработкой до конечного продукта – сульфида цинка.

В Советском Союзе не уделялось должного внимания бытовым и промышленным отходам, в этой связи 13 апреля 2017 года Постановлением Правительства РФ № 455 были утверждены Правила ведения Государственного реестра объектов накопленного вреда окружающей среде (ОНВОС). На начало 2023 года в Российской Федерации (РФ) в этот реестр было включено 683 объекта. Второе место по количеству выявленных объектов приходится на шламонакопители (6,1%). Из них на настоящий момент ликвидировано 54,8% от общего числа выявленных объектов данной категории [1].

С 2024 года появился федеральный проект «Генеральная уборка», нацеленный на очистку территории страны от ОНВОС до 2030 года [2].

Большое внимание в нашей стране в Советское время уделялось производству искусственного вискозного волокна, которое отличается высокими потребительскими свойствами. Многочисленные предприятия по выпуску этого волокна были разбросаны по всей территории страны в городах: Ленинград, Красноярск, Калинин (Тверь), Клин МО, Мытищи МО, Могилёв БССР, Сокаль УССР, Киев УССР, Балаково Саратовской области и др.

Получение вискозных волокон состоит из трех основных стадий: получение вискозы, формование и отделка. Формование волокон происходит в осадительной ванне (раствор серной кислоты, солей сульфатов натрия и цинка) за счет коагуляции раствора вискозы после продавливания через фильеру. Кислые сточные воды из осадительных ванн смешивают со щелочными сточными водами из диализаторов для нейтрализации. В итоге получают текущий шлам производства вискозного волокна, который перед сбросом в шламонакопители обрабатывают известью. Шламонакопители были рассчитаны на эксплуатацию в



течение 15-20 лет. В настоящее время на территории РФ не осталось ни одного предприятия по выпуску вискозного волокна и прекращен сброс сточной воды в шламонакопители.

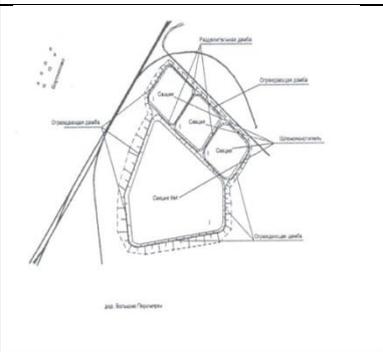
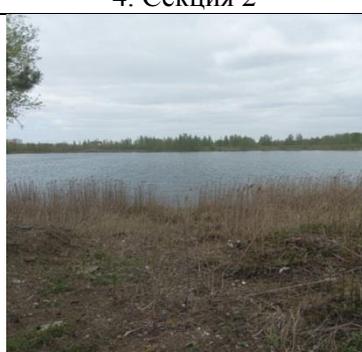
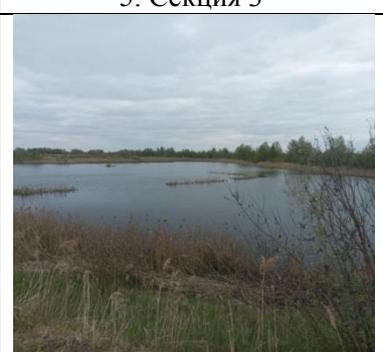
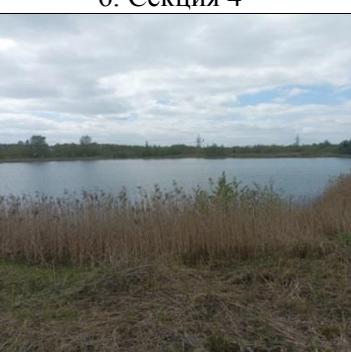
Общее количество шламонакопителей на начало 2023 года составляло 42 объекта, из них на данный момент времени ликвидировано 23 или 54,8% от общего числа выявленных шламонакопителей.

На Волге, как известно, расположены города Балаково и Тверь. По оценкам экологов, в Волжском бассейне отмечается высокая степень загрязнения: объем сточных вод, сбрасываемых в реку, составляет 38% от общего объема по всей территории РФ. С ними в реку попадает более 2,5 млн т загрязняющих веществ в год. Вызывает тревогу у специалистов и общая экологическая ситуация: нагрузка на водные ресурсы реки в 8 раз выше, чем в среднем по России [3, 4].

В Твери шламонакопители расположены в промышленной зоне города примерно в 1,5 км от реки Волга. Производство вискозной нити в этом городе было запущено в 1971 году и до его закрытия в 2001 году перегоняло по трубам цинкосодержащую пульпу в шламонакопители. Котлован для шлама поделен на три секции и огражден дамбой. Глубина котлована 4 метра, дно и откосы покрыты гидроизоляционным экраном – полуметровым слоем суглинка. Сооружение рассчитано на 390 тыс. м³ шлама, занимает по площади около 13 гектаров земли в черте города (табл. 1).

Таблица 1

Шламонакопители производства вискозного волокна в г. Твери

1. Шлам	2. Схема шламонакопителей	3. Секция 1
		
4. Секция 2	5. Секция 3	6. Секция 4
		

На момент закрытия производства вискозы шламонакопители за 30 лет выработали свой эксплуатационный ресурс. Более двух десятилетий содержимое шлама представляет экологическую угрозу для водного бассейна реки Волга. В



настоящее время состояние шламонакопителей выглядит как отдельные пруды, покрытые слоем воды, под которым находится шлам в виде уплотненного осадка. В табл. 1 расположены снимки шлама, схемы расположения секций шламонакопителей и фото отдельных секций.

Предварительно анализ элементного состава шлама выполнен независимой организацией – Научно-производственным внедренческим предприятием «Микротек» г. Москвы с использованием энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа, методом ядерных реакций на приборах рентгеновский спектрофотометр PV 9500 Phillips, многоканальный анализатор IN-96B Intertecnic. Результаты элементного состава шлама представлены в табл. 2.

Таблица 2

Элементный состав шлама (донных отложений)

Элемент	Среднее содержание *, % масс.	Элемент	Среднее содержание *, % масс.
O	37,0	Mg, N	< 1,0
Ca	19,3	Al	0,8
C	13,0	Cl	< 0,5
Zn	11,1	K	0,3
S	3,9	Ti, Cr, Mn	0,2
Fe	2,5	Ni, Cu	< 0,2
Si	1,8	As, Sr, Y, Zr, Mo Ba, La, Ce, Pb	< 0,05
H ₂ O**	10,0		

Примечание:

* Среднее арифметическое трех результатов параллельных определений

** Потери при прокаливании при температуре 800⁰С

Высокое содержание цинка в шламе предполагает использовать отходы вязкого волокна в виде конечного продукта – сульфида цинка в производстве стекла, люминофоров или пигментов [5].

В условиях эксперимента наиболее экспрессным методом определения цинка является метод дифференциально-импульсной полярографии. Потенциал полуволны восстановления цинка составляет – 1,4 В. Определение цинка в твердых фазах проводили после перевода твердой фазы в раствор. Навеску шлама сплавляли с карбонатом калия и натрия (1:1) в серебряном тигле при 850 °С, выщелачивали плав соляной кислотой (1:1), раствор, содержащий цинк, переносили в мерную колбу, затем в ячейку для полярографирования.

До обработки химическими реагентами влажный шлам для удаления воды и летучих соединений фильтровали, подсушивали и обжигали. Исходный шлам с плотностью 1,21 кг/дм³ и рН = 9,1-9,5 отфильтрован на нутч-фильтре с использованием фильтровальной бумаги. Выход фильтрата составил 33,11%, твердого шлама – 66,88% (с остаточной влажностью 29,51%). Содержание цинка (в пересчете на воздушно-сухой материал) – 8,92%, а в фильтрате – 0,36 г/л.

Перед обжигом шлам подсушивают до влажности 10–15%. Обжиг сухого шлама проводят в муфельной печи с ручным перемешиванием при t = 650°С. Установлено, что минимальная продолжительность обжига подсушенного шлама составляет один час. Выход прокаленного шлама (огарка – продукта обжига



шлама) – 78,5%. Содержание цинка в огарке – 11,3 %, что хорошо согласуется с данными, полученными независимой организацией (табл. 2).

После обжига огарок подвергается измельчению и классификации. Для выщелачивания используют фракцию – 0,25 мм.

Для извлечения цинка из отходов использовали кислотное выщелачивание. К раствору серной кислоты 200 см³ с концентрацией 200 г/л при постоянном перемешивании порциями добавляют 50 г огарка. Раствор может вспениваться. Отношение Т:Ж=1:4. Расход кислоты до нейтрализации – 347 кг на одну т огарка. Выщелачивание происходит в течение одного часа при температуре 80–90°C. Основные показатели процесса кислотного выщелачивания огарка приведены в табл. 3. Пульпа после выщелачивания поступает на стадию разделения фаз (фильтрация, сгущение, центрифугирование). Кек – нерастворимый твердый остаток, получаемый в процессе извлечения ценных компонентов, нерастворимый в серной кислоте, отделяется от фильтрата, а кислые растворы, содержащие цинк, поступают на дальнейшую обработку.

Таблица 3

Результаты одностадийного выщелачивания огарка

Продукты	Количество	Концентрация Zn	Zn, г	Zn, %
Огарок	50 г	11,3 %	5,65	100
Фильтрат	170 см ³	23,1 г/л	3,93	69,6
Промывка	430 см ³	2,73 г/л	1,18	20,9
Кислые растворы	600 см ³		5,11	90,4
Кек	50 г	1,08%	0,54	9,6

Таким образом, извлечение цинка в раствор составляет 90,4%.

Нейтрализация кислого раствора

С целью экономии кислоты и повышения степени извлечения цинка нейтрализацию избытка серной кислоты проводили огарком. Кислый фильтрат загружают в реактор, нагревают до 80°C и при перемешивании в течение часа добавляют порциями огарок до pH = 0,8. Результаты нейтрализации фильтрата огарком приведены в табл. 4.

Таблица 4

Нейтрализация фильтрата огарком

Продукты	Количество	Содержание Zn	Zn, г
Огарок	65 г	11,3 %	7,35
Фильтрат	190 см ³	34,6 г/л	6,57
Кек	66 г	7,13%	4,71

После нейтрализации фильтрата огарком концентрация цинка в растворе возрастает до 34,6 г/л. Пульпа направляется на фильтрацию. Кек содержит 7,13% цинка и поступает на первую ступень кислотного выщелачивания серной кислотой (200 г/л). В результате двухстадийного выщелачивания конечное содержание цинка в отвальном кеке составляет 0,41 %.

Очистка раствора цинка

Фильтрат 220 мл после нейтрализации огарком подается на коррекцию аммиаком до pH = 5 для осаждения железа и коагуляции кремневой кислоты. Для



этого фильтрат заливают в реактор, нагревают до 90°C и при перемешивании в течение часа добавляют аммиачную воду (табл. 5).

Таблица 5

Очистка раствора цинка аммиаком до pH = 5

Продукты	Количество	Концентрация Zn	Zn, г
Фильтрат	220 см ³	29,4 г/л	6,47
Кек	13 г	0,77%	0,1

После нейтрализации пульпа поступает на фильтрацию. Фильтрат направляется на осаждение сульфида цинка, кек – на захоронение.

Осаждение сульфида цинка

Для получения сульфида цинка для производства люминофоров в реакционный сосуд наливают 5 л раствора ZnSO₄ (концентрация 50 г/л), нагревают до 70–80°C, добавляют водный раствор аммиака до растворения осадка, затем прибавляют при перемешивании 150 г тиомочевины и 20 г буры. Процесс осаждения ZnS длится 1,5-2 часа. Либо в реактор с мешалкой заливают 0,5 моль/л раствор ZnSO₄, добавляют 1-2 г гексаметафосфата натрия и пропускают при перемешивании сероводород. Через 2,5-3 часа осаждение ZnS заканчивают.

Получение пигментного сульфида цинка повышенной белизны осуществляют следующим образом: из раствора сульфата цинка при взаимодействии с раствором аммиака получают тетрааммиакат цинка. Образовавшийся раствор соли тетрааммиаката цинка обрабатывают раствором сульфида аммония с получением суспензии сульфида цинка. Осадок сульфида цинка отделяют, сушат при 85±3°C и прокаливают в инертной атмосфере при 650±20°C в течение 40 мин. Получают пигментный сульфид цинка.

Удельный расход реагентов при выщелачивании огарка для получения одной тонны сульфида цинка из шлама производства вискозного волокна представлен в табл. 6.

Таблица 6

**Удельный расход реагентов при выщелачивании огарка
для получения сульфида цинка из шлама**

Огарок, т	Серная кислота 98%, т	Аммиак 25%, т
14,63	5,09	0,42

На рис. 1 показана технологическая схема извлечения соединений цинка из отходов производства вискозного волокна – шлама из шламонакопителей в городе Твери.

По принятой технологии извлечение цинка в раствор составляет 90,4%, а в конечный продукт сульфид цинка – 90,2%.

С учетом плотности шлама и объема шламонакопителей только в Твери запасы цинкосодержащего сырья составляют около 500 тыс. тонн, а в масштабах всей страны гораздо больше. Рыночная стоимость сульфида цинка на сегодняшний день составляет более 1000 руб./кг.



Рис.1. Технологическая схема получения сульфида цинка

Целесообразно организовать получение сульфида цинка на различных предприятиях, расположенных территориально в различных местах. На территории шламонакопителей на местах проводить извлечение шлама из прудов с отделением его от влаги центрифугированием. После подсушивания и отжига огарок с территории шламонакопителей по всей стране можно отправлять на одно предприятие по получению сульфида цинка по предложенной технологии.

Высокая стоимость конечного продукта может быть экономически выгодна для инвесторов, несмотря на высокие затраты на оборудование, химические реагенты и энергоёмкость предложенной технологии. Переработка шлама, содержащего цинк, несомненно, окажет благотворное влияние на окружающую среду и значительно увеличит по всей стране площади, необходимые для использования в экологически безопасных технологиях и производствах.



БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Чуйков, Ю. С. Проблемы выявления и ликвидации объектов накопленного вреда окружающей среде в Российской Федерации / Ю. С. Чуйков, Л. Ю. Чуйкова. – Текст : электронный // Отходы и ресурсы. – 2024. – Том 11, № 1. – URL: <https://resources.today/PDF/04NZOR124>. – DOI 10.15862/04NZOR124.
2. Ликвидация объектов накопленного вреда окружающей среде в рамках Федерального проекта "Генеральная уборка" / О. И. Алыкова, Ю. И. Арнаут, Л. Ю. Чуйкова, Ю. С. Чуйков. – Текст : электронный // Астраханский вестник экологического образования. – 2023. – № 4 (76). – С. 51–58. – DOI 10.36698/2304-5957-2023-4-51-58.
3. Оздоровление Волги – Национальный проект Экология. – Текст : электронный // Национальный проект Экология : сайт. – URL: <https://ecologyofrussia.ru/proekt/ozdorovlenie-volgi/>.
4. Белоусова, А. П. Диагностика экологического состояния бассейна реки Волги / А. П. Белоусова, Е. Э. Руденко. – Текст : непосредственный // Вода и экология: проблемы и решения. – Санкт-Петербург, 2020. – № 2 (82). – С. 12–26.
5. Материал ZnS (сульфид цинка). – Текст : электронный // Производственное предприятие. Электростекло : сайт. – URL: https://www.elektrosteklo.ru/ZnS_rus.htm.

GYULKHANDANYAN Elena Mikhailovna, candidate of technical sciences, associate professor of the chair of general disciplines; PAKSHVER Anna Sergeevna, candidate of technical sciences, holder of the chair of general disciplines

PRODUCTION OF ZINC SULFIDE FROM SLUDGE – A WASTE PRODUCT OF VISCOSE FIBER PRODUCTION

Chukotka Branch of M. K. Ammosov North-Eastern Federal University
3, Studencheskaya St., Anadyr, 689000, Chukotka, Russia.
Tel.: 8 (42-722) 2-49-54; e-mail: chukotka@s-vfu.ru

Key words: elemental composition of sludge – waste product of viscose fiber production, zinc extraction from sludge, production of zinc sulfide.

The conditions for hydrometallurgical extraction of zinc, the most harmful component, from the sludge of viscose fiber production are studied. To increase the degree of zinc extraction from waste, the sludge is pre-treated by dewatering, drying, and roasting. The most effective is the extraction of zinc from the sludge after roasting with a solution of sulfuric acid, followed by chemical treatment to the final product – zinc sulfide.

REFERENCES

1. Chuykov Yu. S., Chuykova L. Yu. Problemy vyyavleniya i likvidatsii obektov nakoplennoy vreda okruzhayushchey srede v Rossiiskoy Federatsii [Problems of identification and elimination of objects of accumulated environmental damage in the Russian Federation]. Otkhody i resursy [Conservation and Recycling]. 2024, Vol. 11, № 1. URL: <https://resources.today/PDF/04NZOR124.pdf>. – DOI: 10.15862/04NZOR124.
2. Alykova O. I., Arnaut Yu. I., Chuykova L. Yu., Chuykov Yu. S. Likvidatsiya obektov nakoplennoy vreda okruzhayushchei srede v ramkakh Federalnogo proekta "Generalnaya uborka" [Liquidation of Objects of Accumulated Environmental Damage within the Framework of the Federal Project "General Cleaning"]. Astrakhanskiy vestnik ehkologicheskogo



obrazovaniya [Astrakhan Bulletin of Environmental Education]. 2023, № 4(76), P. 51-58. DOI: 10.36698/2304-5957-2023-4-51-58.

3. Ozdorovlenie Volgi – Nacionalny proekt Ekologiya. [Improving the Volga River – National Ecology Project]. Nacionalny proekt Ekologiya. URL: <https://www.ecologyofrussia.ru/proekt/ozdorovlenie-volgi/>.

4. Belousova A. P. Diagnostika ekologicheskogo sostoyaniya basseyna reki Volgi [Diagnostics of the ecological state of the Volga River basin]. Voda i ekologiya: problemy i resheniya. [Water and ecology: problems and solutions]. Saint Petersburg, 2020, № 2 (82), P. 12-26.

5. Material ZnS (sulfid cinka) [Material ZnS (zinc sulphide)]. Proizvodstvennoe predpriyatie Elektrosteklo. URL: https://www.elektrosteklo.ru/ZnS_rus.htm.

© **Е. М. Гюльханданьян, А. С. Пакшвер, 2025**

Получено: 23.06.2024 г.