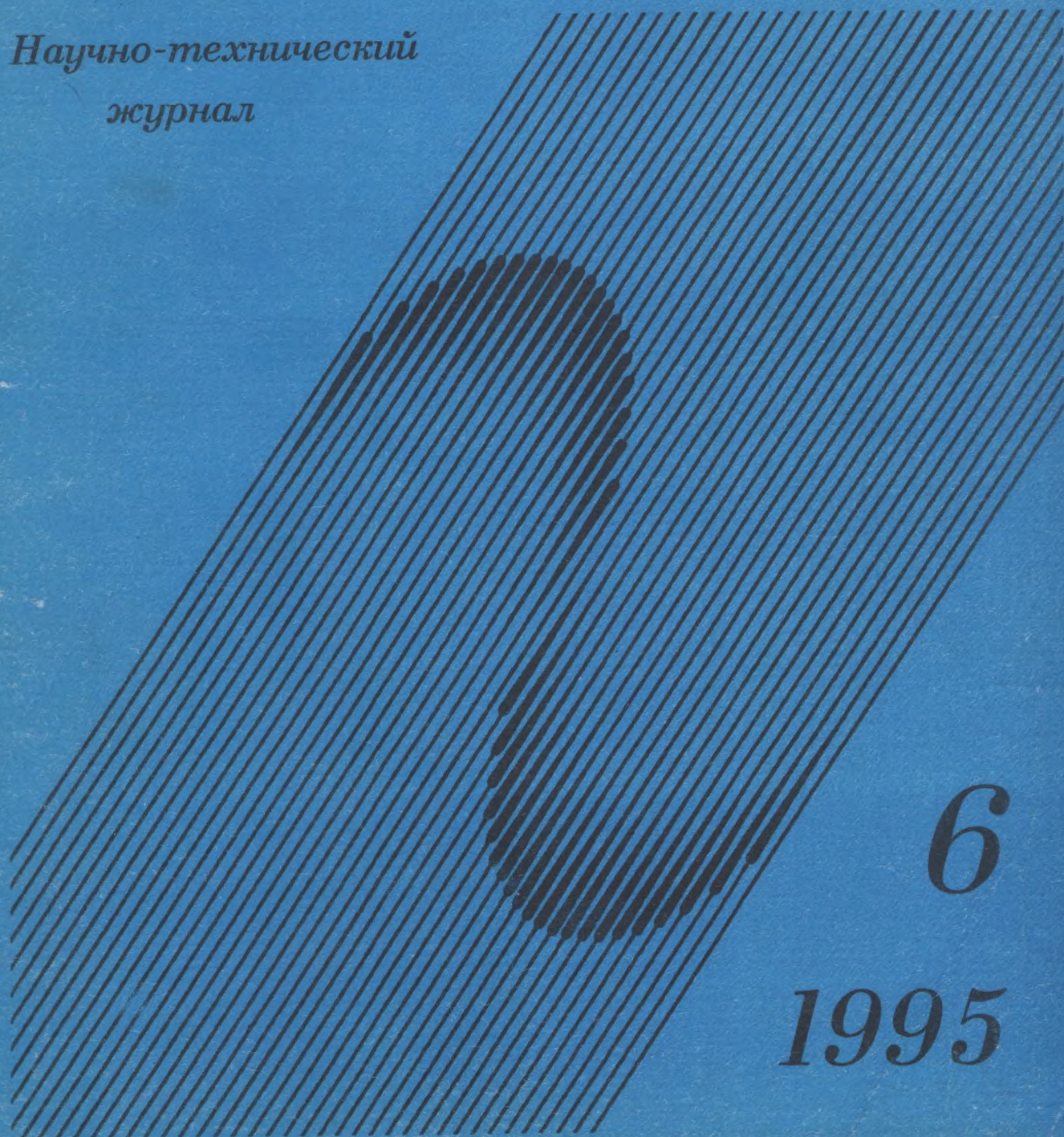


ЭКОТЕХНОЛОГИИ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

Научно-технический
журнал



6

1995

ЭКОТЕХНОЛОГИИ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

Научно-технический журнал

Основан в январе 1960 г. Выходит 6 раз в год

№ 6, 1995

Содержание

Топливо и энергетика

- 3 Ковалко М.П., Карп І.М. Проблеми енергозбереження в Україні
- 9 Быков Г.А. Предварительный расчет рабочих характеристик турбокомпрессора с использованием универсальных уравнений работы ступеней
- 14 Ярунин С.А., Пудак В.В., Елисеев В.Ф. Получение кристаллогидратов шахтного газа
- 17 Антоненко Н.И., Литовкин В.В. Основные направления совершенствования технологии пылеприготовления на ТЭС с переменным качеством топлива

Переработка сырья

- 25 Дубровина Л.В., Ганюк Л.Н., Огенко В.М. Влияние диоксида кремния на отверждение композиции эпоксидная смола — полиизоцианат — вода
- 28 Михайловський В.Я., Червінський К.О. Каталізатори для термохімічних датчиків
- 31 Коптюх Л.А. Экологически чистые фильтровальные материалы для пищевой промышленности
- 37 Аксельруд Г.А., Мальований М.С. Розчинення сірчаных пробок технологічних колон розчином гідроксиду натрію
- 40 Долинский А.А., Басок Б.И., Шурчкова Ю.А. Анализ эффективности гомогенизации эмульсии различными диспергирующими устройствами
- 44 Иванов Ю.В., Калашников О.В., Будняк С.В. Инженерные расчетные модели технологических сред нефтяных и газовых промыслов. 3. Плотность, вязкость, теплопроводность, поверхностное натяжение

Охрана окружающей среды

- 49 Цыбулев П.Н., Пархоменко В.Д., Пархоменко Н.В., Каташинский А.С. Активация оксида азота на поверхности кристаллических карбида и нитрида титана
- 53 Голинко В.И., Колесник В.Е. Контроль пылевых выбросов

Очистка и переработка отходов

- 57 Васильев А.Н., Маркова Н.А., Галинский А.А., Зайченко В.И. Очистка сточных вод от солей меди и выделение меди методом цементации на железосодержащих контактах
- 59 Егизаров Ю.Г., Черчес Б.Х., Потапова Л.Л. Получение битума в присутствии хромсодержащего катализатора
- 62 Костик В.В., Бабинец С.К., Бельдий М.Г. Озокерит как флотационный собиратель никеля и меди

Информация

- 66 Циклонная топка
- 67 Содержание 1—6 номеров за 1995 г.

*E*COTECHNOLOGIES AND RESOURCE SAVING

Scientific-Technical Journal

Founded in January, 1960. Comes out 6 times a year

№ 6, 1995

Contents

Fuel and Energetics

- 3 Kovalko M.P., Karp I.N. Problems of Energy Saving in Ukraine
- 9 Bykov G.A. Preliminary Calculation of Turbocompressor Operating Characteristics by Means of Universal Equations of Stage Operation
- 14 Yarunin S.A., Pudak V.V., Yeliseev V.F. Obtaining of Crystal Hydrate of Mine Gas
- 17 Antonenko N.I., Litovkin V.V. Main Directions of Perfecting of Pulverization Technology for Heat and Power Plant with Variable Fuel Quality

Raw Materials Processing

- 25 Dubrovina L.V., Ganyuk L.N., Ogenko V.M. The Effect of Silicon Dioxide on the Curing of Epoxy Resin — Polyisocyanate — Water Composition
- 28 Michaylovsky V.Ja., Chervinsky K.A. Catalysts for Thermochemical Pickups
- 31 Koptiyukh L.A. Ecologically Pure Filter Materials for Food Industry
- 37 Akselrud G.A., Maliovany M.S. Dissolving of Sulphur Corks of Technological Column by Solution of Hydroxide Sodium
- 40 Dolinsky A.A., Basok B.I., Shurchkova J.A. Analysis of Efficiency of the Emulsion Homogenization by Various Dispersive Devices
- 44 Ivanov Ju.V., Kalashnikov O.V., Budnyak S.V. Engineering Calculating Models for Technology of Oil and Gas Field. 3. Density, Viscosity, Heat Conductivity and Surface Tension

Environment Protection

- 49 Tsybulev P.N., Pakhomenko V.D., Parkhomenko N.V., Katashinsky A.S. Nitrogen Oxide activation on surfaces of crystalline titanium carbide and nitride
- 53 Golinko V.I., Kolesnik V.E. Dust Exhaust Control

Wastes Purification and Processing

- 57 Vasiliev A.N., Markova N.A., Galinsky A.A., Zajchenko V.N. Purification of Sewage from Copper Salts And Copper Sedimentation by Cementation Method on Iron-Containing Contacts
- 59 Yegiazarov Ju.G., Cherches B.Kh., Potapova L.L. Bitumen Obtaining in Presence of Chromium-Containing Catalyst
- 62 Kostik V.V., Babinets S.K., Beldiy M.G. Ozokerit as Flotation Collector of Nickel and Copper

Information

- 66 Cyclone Furnace
- 67 Contents of issues 1—6, 1995

Как при термическом окислении гудрона (холостой опыт), так и при каталитическом получаемые битумы соответствуют требованиям ГОСТ на дорожные битумы. Полученные образцы битумов проверены на сцепление с мрамором и песком, а также на старение по соответствующим стандартам.

Таким образом, установлена принципиальная возможность использования хромосодержащей золы, полученной сжиганием осадка сточных вод кожевенного производства, в качестве катализатора окисления гудрона в битумном производстве. Использование хромосодержащей золы ускоряет процесс окисления гудрона на 20—30 %. По своим техническим показателям битумы, полученные окислением гудрона в присутствии хромосодержащей золы, соответствуют требованиям ГОСТ на "Битумы нефтяные дорожные".

Список литературы

1. Розенталь Д.А. Повышение качества строительных битумов. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1976. — 73 с.
2. Гун Р.Б. Нефтяные битумы. — М.: Химия, 1973, — 432 с.
3. Грудников И.Б. Производство нефтяных битумов. — М.: Химия, 1983. — 188 с.
4. Кудрявцева И.Н., Розенталь Д.А., Проскуряков В.А. Исследование влияния хлорного железа на процесс окисления битумов и составляющих их компонентов // Журн. прикл. химии. — 1971. — Т. 44, № 10. — С. 2229—2235.
5. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. — М.; Л.: Химия, 1965. — 975 с.

Поступила в редакцию 30.10.95

Bitumen Obtaining in Presence of Chromium-Containing Catalyst

Ju.G.Yegiazarov, B.Kh.Cherches, L.L.Potapova

Institute of Physical-Organic Chemistry of Academy of Sciences of Belarus, Minsk

The possibility of use chromium-containing ash obtained at burning of the waste waters precipitation of tanning industry as catalyst for tar oxidation production has been shown. The introduction of 0.5—1.0 wt.% of chromium-containing ash into the tar accelerates the process of its oxidation on 20—30 %. The catalytic activity of

chromium-containing ash was found to correlate with a CrO_3 contents in ash samples. However, in obtained bitumen samples it was determined the presence of Cr (III) only; the content of that corresponds to total chromium content in catalytic additive. It is indicated that Cr (VI) reduces to Cr (III).

Received October 30, 1995

УДК 622.765.06

Озокерит как флотационный собиратель никеля и меди

В.В.Костик, С.К.Бабинец, М.Г.Бельдий

Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека при ОГУ, Одесса

Исследована возможность использовать озокерит Бориславского месторождения (Украина) в качестве флотационного собирателя никеля и меди. Установлены основные технологические параметры флотационной очистки сточных вод гальванического участка Черновицкого фурнитурно-механического завода, позволяющие при $\text{pH} = 10$, расходе суспендированного озокерита 2.3 г/л и времени флотации 10 мин снижать концентрацию никеля до 0.03—0.05, а меди — до 0.40—0.75 мг/л. Определены условия для регенерации отработанного озокерита и утилизации извлеченных цветных металлов. Показано, что после пяти циклов регенерации эффективность собирательного действия суспендированного озокерита снижается примерно на 24—28 %.

Досліджено можливість використання озокериту Бориславського родовища (Україна) як флотаційного збирача нікелю та міді. Встановлено основні технологічні параметри флотаційної очистки стічних вод гальванічної ділянки Чернівецького фурнітурно-механічного заводу, які дозволяють при $pH = 10$, витраті суспензованого озокериту 2.3 г/л та часі флотації 10 хв знижувати концентрацію нікелю до 0.03—0.05, а міді — до 0.40—0.75 мг/л. Визначено умови для регенерації використаного озокериту та утилізації відобутих кольорових металів. Показано, що після п'яти циклів регенерації ефективність збиральної дії суспензованого озокериту знижується приблизно на 24—28 %.

Возрастающий в последнее время интерес к флотационным способам очистки сточных вод становится понятным, если учесть его исключительную применимость для очистки очень разбавленных, сложных по составу и больших по объему промышленных стоков. В то же время, как показывает опыт успешной эксплуатации участков флотационной очистки гальванических стоков [1, 2], этот метод водоочистки имеет недостатки в части использования флотационных собирателей. С одной стороны, возможно передозирование и загрязнение очищенной воды применяемыми в качестве собирателей поверхностно-активными веществами (ПАВ), с другой — относительно дорогостоящие собиратели после очистки воды теряются безвозвратно, поскольку регенерировать их довольно сложно и нерентабельно [3].

Поиск новых эффективных и экономичных флотационных собирателей представляет собой практический интерес. Перспективным в этом плане может быть добываемый в Украине на Бориславском месторождении озокерит, который обладает природной флотируемостью, практически нерастворим в воде, кислотах и щелочах [4].

Ниже изложены результаты исследований, поставленных для выяснения основных физико-химических закономерностей процесса флотационного выделения ионов никеля и меди с помощью озокерита. Объектами исследования служили реальные промывные воды от гальванического участка Черновицкого фурнітурно-механического завода, содержащие 25—50 мг/л никеля и меди. Значение pH гальваностокос составляло 4—5, жесткость воды — 7.6—13.8 мг-экв/л, сухой остаток — 630—240 мг/л.

В качестве флотационного собирателя использовали озокерит-сырец, извлеченный из руды водной вываркой, содержащий в среднем смол — 7, жидких — 25.5 и твердых углеводородов — 67.5 %, преимущественно изостроения [4]. Температура плавления озокерита — 85 °C, плотность — 0.85 г/см³.

Собиратель вводили в обрабатываемые промышленные стоки в виде 2 %-й суспензии. Водную суспензию собирателя готовили диспергированием 2 г озокерита в 98 мл гальваностокос, нагретых до 85 °C. Диспергирование осуществляли с помощью ультразвукового диспергатора типа УЗДН-А с рабочей частотой

стриктора 44 кГц. Дисперсный анализ суспензии озокерита, проведенный с помощью микроскопа МБИ-11 и турбодиметрическим методом [5], показал, что частицы собирателя имеют сферическую форму и близки по размерам. Средний радиус частиц суспензий — $3.8 \cdot 10^{-5}$ см.

Электрокинетический потенциал ζ частиц озокерита в дистиллированной воде, гидроксидов цветных металлов и сублата (продукта взаимодействия собирателя с извлекаемыми компонентами [6]) измеряли по методикам, описанным в [7].

Суспензию собирателя добавляли к обрабатываемой воде при интенсивном перемешивании и одновременной корректировке pH с помощью раствора КОН концентрацией 0.1 моль/л. Взаимодействие собирателя с извлекаемыми ионами цветных металлов протекало быстро, о чем можно было судить по коагуляции частиц, окрашенных в цвета, специфические для гидроксидов никеля и меди.

Флотационную обработку воды проводили на пневматической установке, описанной ранее [8]. Время флотации, необходимое для наиболее полного выделения цветных металлов в условиях опытов, не превышало 5—7 мин. Для получения сопоставимых результатов все опыты проводили при постоянной скорости подачи воздуха в установку (50 см³/мин) и времени флотации 10 мин.

Анализ очищенной воды на содержание никеля и меди осуществляли колориметрически по стандартной методике [9].

Проведенные исследования показали (рис. 1), что максимальное флотационное выделение никеля, собранного с помощью суспензированного озокерита, имеет место при pH 9.5—10.5, а меди — при 10.0—11.0. Оптимальная область pH определяется, по-видимому, формами нахождения никеля и меди в растворах, подвергаемых флотационной обработке.

Согласно [10], гидролиз катионов цветных металлов протекает в несколько стадий, промежуточными соединениями которых являются многозарядные гидроксокомплексы. Например, в разбавленных медьсодержащих растворах при разных значениях pH сосуществуют три формы: Cu^{2+} , $[Cu(OH)]^{+}$ и $Cu(OH)_2$. Причем, интервалы pH , в которых преобладают те или иные формы катионов, могут смешаться в зависимости от качественного состава

раствора и взаимного влияния друг на друга соосаждающихся цветных металлов [11].

Сравнивая результаты флотации с величинами ζ -потенциалов взаимодействующих частиц и учитывая вышеизложенное (рис. 1), можно предположить, что никель и медь флотируются, находясь в растворе в виде $[\text{Me}(\text{OH})]^+$ и $\text{Me}(\text{OH})_2$.

Взаимодействие флотационного собирателя с частицами гидроксокомплексов никеля и меди осуществляется, очевидно, по механизму гетерокоагуляции противоположно заряженных частиц. Такой характер взаимодействия суспендированного озокерита с извлекаемыми компонентами позволяет осуществлять довольно простую регенерацию флотационного собирателя. Для этого достаточно сместить pH среды в область существования растворимых форм цветных металлов.

В таблице представлены результаты испытаний озокерита как флотационного собирателя после пятикратного использования его для очистки гальваностокков, содержащих по 50 мг/л никеля и меди в циклах флотация — регенерация.

Влияние количества циклов регенерации озокерита на его способность связывать никель и медь

Номер цикла	Никель, $\times 10^2$ г/г	Медь, $\times 10^2$ г/г
1	2.16	2.13
2	1.78	1.77
3	1.72	1.66
4	1.70	1.58
5	1.64	1.54

Регенерацию озокерита проводили обработкой продукта флотации небольшим объемом (из расчета 1 л на 1 кг) 5 %-й серной кислоты при температуре плавления озокерита. После охлаждения системы твердый озокерит отделили от концентрированного раствора цветных металлов, готовили суспензию собирателя как описано выше, и добавляли ее к обрабатываемым гальваническим стокам из расчета 2.3 г озокерита на 1 л производственного раствора. Это количество исходного суспендированного озокерита обеспечивает максимальное флотационное выделение никеля и меди (рис. 2).

Интересно отметить, что расход озокерита, необходимый для наиболее полного выделения меди, существенно ($\approx 40\%$) ниже, чем для присутствующего в том же растворе никеля.

Способность суспендированного озокерита собирать никель и медь в первом цикле регенерации снижается на 17—18, в последующих — на 4—8 % (см. таблицу). Последнее обусловлено, очевидно, блокированием на поверхности частицы суспендированного озокерита актив-

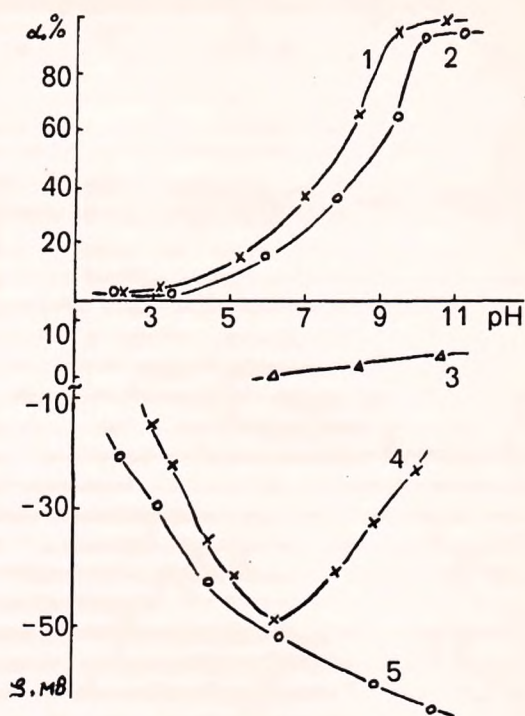


Рис. 1. Влияние pH на степень флотационного выделения α и на электрокинетический потенциал частиц: 1 — никель; 2 — медь; 3 — гидроксиды никеля и меди; 4 — сублат; 5 — озокерит.

ных центров, на которых происходит образование зародышей гидроксидов цветных металлов. В качестве таких центров могут выступать карбоксильные группы смоляных кислот, входящих в состав озокерита [4] и способных образовывать труднорастворимые мыла с включением атомов цветных металлов [12]. После пяти циклов регенерации эффективность суспендированного озокерита как собирателя никеля снижается на 24.1, меди — на 27.7 %.

Исследования показали, что суспендированный озокерит может быть использован в качестве флотационного собирателя для очистки сточных вод гальванических производств от ионов цветных металлов. При pH 10, расходе

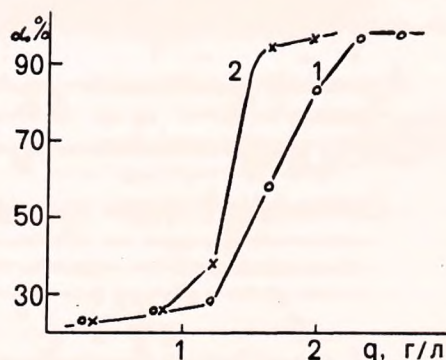


Рис. 2. Влияние расхода q озокерита на степень флотационного выделения α никеля (1) и меди (2).

твердой фазы суспензии озокерита 2.3 г/л и времени флотации 10 мин исследованный собиратель позволяет обеспечить содержание в очищенных гальваностоках никеля 0.03—0.05, меди — 0.40—0.75 мг/л.

Такая степень очистки промывных сточных вод гальванических производств вполне удовлетворяет требованиям нормативных документов [13], разрешающих сбрасывать на биологические очистные сооружения промышленные сточные воды, предварительно обработанные на локальных очистных установках.

Перспектива использовать озокерит в качестве флотационного собирателя ионов цветных металлов особенно привлекательна тем, что его можно неоднократно использовать после достаточно простой регенерации, а выделенные из воды ценные компоненты утилизировать.

Список литературы

1. Флотационная очистка сточных вод гальванических производств / Л.Д.Скрылев, С.К.Бабинец, В.В.Костик и др. // Химия и технология воды. — 1990. — Т. 12, № 1. — С. 168—170.
2. Скрылев Л.Д., Костик В.В., Бабинец С.К. Флотационная очистка сточных вод гальванических производств, загрязненных ионами никеля и меди // Изв. вузов. Цв. металлургия. — 1990. — № 5. — С. 109—111.
3. Гольман А.М. Ионная флотация. — М.: Недра, 1982. — 254 с.
4. Белькевич П.И., Голованов Н.Г. Воск и его технические аналоги. — Минск: Наука и техника, 1980. — 173 с.
5. Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ / Под ред. Р.Э.Неймана. — М.: Химия, 1972. — 144 с.
6. Себба С. Ионная флотация. — М.: Металлургия, 1965. — 165 с.
7. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю.Г.Фролова, А.С.Гродского. — М.: Химия, 1986. — 189 с.
8. Флотационное концентрирование истинно-и коллоидно-растворенных компонентов растворов с помощью тонкоэмульгированных твердых растворов ПАВ в парафине / Л.Д.Скрылев, В.В.Костик, С.К.Бабинец, А.Н.Пурич // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Современные проблемы химических технологий". — Красноярск, 1986. — Т. 1. — С. 115—117.
9. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.Н. Химический анализ производственных сточных вод. — М.: Химия, 1974. — 336 с.
10. Jones A.D., Hall A.C. Removal of metal Iones from Aqueous Solution by Dissolved//Air Flotation. J. Filtr. and Separ. — 1981. — Vol. 18, № 15. — P. 386—388.
11. Запольский А.К., Образцов В.В. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства. — Киев: Техника, 1989. — 199 с.
12. Скрылев Л.Д., Борисов В.А., Ткач Ю.А. О возможности флотационного выделения ионов цветных металлов с помощью щелочных солей смоляных кислот // Изв. вузов. Цв. металлургия. — 1977. — № 1. — С. 7—10.
13. Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. — Л.: Химия, 1985. — Т. 1. — 528 с.

Поступила в редакцию 14.07.95

Ozokerit as Flotation Collector of Nickel and Copper

V.V.Kostik, S.K.Babinets, M.G.Beldiy

Physical-Chemical Institute of Protection of Environment and Human
at Odessa State University

Possibility of use of ozokerit (Borislav deposit, Ukraine) as flotation collector of nickel and copper has been investigated. It is shown that the galvanic production after process, when pH = 10, consumption of suspended ozokerit is 2.3 g/l and time of flotation is 10 min, allows to reduce content of nickel to 0.03—0.05 and cop-

per to 0.40—0.75 mg/l. Efficiency of ozokerit as flotation collector of color metals decrease on 24—28% after 5 times regeneration. Ozokerit is preferable as flotation collector because it can be used after simple regeneration.

Received July 14, 1995