

Список литературы

1. К вопросу безопасности процесса ликвидации ступеней МБР SS-24 методами извлечения СТРТ / Л.Н. Шиман, Е.Б. Устименко, В.С. Дудко, П.В. Швыдько // Тр. Междунар. конф. "Взрывное дело - 99". – М.: МГГУ, 1999. – С. 173 - 176.

2. Шиман Л.Н. Экономические и технические проблемы утилизации ракетных двигателей твердого топлива // Економічний вісник НГА України, Т.2. Матер. міжнар. наук.-практич. конф. "Проблеми та перспективи розвитку економіки України в умовах ринкової трансформації" – Дніпропетровськ, 1999. – С. 267-268.

Рекомендовано до публікації д.т.н. Зберовським О.В.

Надійшла до редакції 19.05.11

УДК 669.054

© А.В. Проценко, В.П. Дмитриков, С.А. Гунько, В.В. Егунько

О СОБЛЮДЕНИИ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ ПРИ УТИЛИЗАЦИИ ШЛАМОВ ОТРАБОТАННЫХ МАРГАНЕЦ - ЦИНКОВЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Впервые разработан и опробован гидрохимический реагентный способ утилизации отработанных солевых марганец-цинковых гальванических элементов с учетом их экологических стандартов, позволяющий вторично вернуть в сферу производства компоненты гальванических элементов.

Вперше розроблений і випробуваний гідрохімічний реагентний спосіб утилізації відпрацьованих сольових марганець-цинкових гальванічних елементів з урахуванням їх екологічних стандартів, що дозволяє вдруге повернути у сферу виробництва компоненти гальванічних елементів.

First developed and tested hydrochemical reagent method of disposal of waste salt manganese - zinc galvanic elements, taking into account their environmental standards, allowing a second back into production components galvanic elements.

Введение. Во всех промышленно развитых странах повышение уровня производства, улучшение качества продукции, переработка и вторичное использование отходов в сфере производства, улучшение экологии и возрастание жизненного уровня населения тесно связано с использованием стандартизации в области охраны природы. Система экологических стандартов является неотъемлемой частью стандартов государства, так как необходимо постоянно учитывать антропогенное влияние на окружающую природную среду (ОПС), которое постоянно возрастает во времени и пространстве. Стандартизация является одним из атрибутов государственности, а с другой стороны – нормативным способом управления, она – объективная реальность и одна из форм действия экономических законов развития общества. К настоящему моменту в Украине скопилось около 5 млрд. тонн токсичных куда входят токсичные тяжёлые металлы цинк, кадмий, свинец, ртуть и их соединения, т.д. [1]. Даже для ликвидных отходов их утилизация в среднем не превышает 10-15 %. Ежегодно в Украине исчерпывает свой ресурс миллионы химических источников тока (ХИТ) - аккумуляторы

муляторов и гальванических элементов. Это означает, что образуется десятки тонн отработанных токсичных цветных металлов и их соединений. Большая часть отработанных ХИТ просто выбрасывается на свалку и не утилизируется, загрязняя ОПС, отчуждая и отравляя десятки тысяч гектар плодородной Украинской земли. Отвалы отработанных ХИТ под воздействием атмосферных осадков и грунтовых вод подвергаются коррозии, разрушаются и образуют шламы. По современным воззрениям их относят к техногенным месторождениям [2]. Количество металлов в таких техногенных месторождениях часто превышает их содержание в природных месторождениях, разведка и разработка которых дороже в 5-15 раз. При этом концентрация металла в почве, в грунтовых водах и, как следствие, в водоёмах может превышать в сотни – тысячи раз их экологические стандарты - предельно допустимые концентрации (ПДК).

Защита окружающей среды – одна из приоритетных направлений стандартизации настоящего и будущего, а именно: разработка технических способов, общих правил и норм для анализа состояния окружающей среды, предупреждения загрязнений и создание экологических технологий. Выходом из этой ситуации является полная переработка отработанных ХИТ с возвратом всех их компонентов вторично в сферу производств. Подобный подход осуществляется в США, Японии, Канаде, в странах Европейского Союза, где существуют законодательные акты и организации по сбору, приёму и переработки обработанных ХИТ.

Поскольку Украина ежегодно тратит на покупку цветных металлов, используемых в электротехнической промышленности, миллионы долларов, утилизация обработанных ХИТ актуальна и целесообразна с экологической и экономической точек зрения. Однако следует отметить, что утилизация ХИТ может нанести вред работникам, участвующим в этом процессе, но и привести до значительного загрязнения ОПС. Поэтому очень важно, чтобы «выбросы» токсичных металлов в ОПС и их остаточное содержание после переработки ХИТ было сведено до минимума их действующих экологических стандартов (ПДК).

Экологические стандарты как важнейшая составляющая механизация охраны ОПС, относящаяся к отходам, определяет требования по очистке или утилизации их до экологических стандартов и рассматривают как необходимое средство регулирования отношения в сфере охраны природы, использования ресурсов и управления качеством ОПС. Нормативы качества ОПС определяют предельный уровень загрязняющих элементов в природе, при котором их негативные воздействия не сказываются на здоровье человека.

Для этого необходимо подобрать, либо пересмотреть, либо разработать такой способ утилизации отработанных ХИТ, который бы отвечал всем требованиям по показателям безопасности не только украинских, но и мировых экологических стандартов.

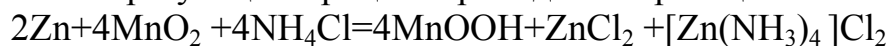
Целью работы является изучение возможности переработки отработанных солевых марганец-цинковых гальванических элементов (МЦГЭ) и разработка ресурсосберегающей и экологической безопасной технологии, позволяющей вернуть компоненты МЦГЭ в среду производства с учётом их экологических стандартов.

Материалы и результаты исследования. Солевые МЦГЭ выпускается в виде стаканчиков массой от 20 г до 1 кг, электродом является корпус из цинка, положительным слой оксида марганца (IV) с токоотводом из графита, электролитом - водная паста из смеси хлоридов цинка и аммония.

Электрохимическая схема МЦГЭ описывается схемой:



Токообразующий процесс проходит по реакции



Продуктами отработанного МЦГЭ являются: металлический корпус из цинка, оксид марганца(IV), хлориды аммония, цинка, оксигидроксида марганца(III) и графитный стержень [3].

Система стандартов рассматривается в соответствии с украинским классификатором нормативных документов (УКНД), в которых все стандарты разделены на группы и подгруппы. Согласно УКНД экологические стандарты марганца и цинка (код цинка 13.060, код марганца 13.080) предусматривают предельно допустимую концентрацию цинка и марганца в окружающей природной среде: ПДК_{Zn} и ПДК_{Mn} в водоемах соответственно 1,0мг/л и 0,1мг/кг, а в грунте – 23,0мг/л и 1500мг/кг соответственно [4]. Для более жесткого критерия в таблице 1 приведены ПДК цинка и марганца в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового пользования.

Таблица 1

ПДК цинка и марганца в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового пользования

Показатель качества воды	Единица измерения	Предельно допустимая концентрация			
		Украина	Польша	Страны ЕС	ВОЗ
Цинк	мг/дм ³	1,00	5,00	0,10-3,00	5,00
Марганец	мг/дм ³	0,10	0,10	0,05	0,10

Анализ научно-технической и патентной литературы показывает, что не существует универсального, то есть эффективного, дешевого и экологически безопасного способа утилизации отработанных ХИТ [5].

В мировой практике применяют пирометаллургические (термические) и физико-химические методы переработки ХИТ [6].

При пирометаллургическом способе лом отработанных ХИТ нагревают до высоких температур 700-1200⁰С с восстановителем (коксовая крошка), либо без него (термический способ) и флюсами щелочных металлов-хлориды и сульфаты. При этом в ОС в зависимости от типа ХИТ выделяются газообразные экологические вредные и токсичные вещества: хлор, оксиды серы, аммиак, хлороводород, хлористый сульфурил и другие вещества. После завершения процесса получают смесь из флюса и сплава металлокомпонентов ХИТ. Экологически этот способ затратен, поскольку требует очистки от газообразных выбросов, разделения флюса и сплава, переработку самого сплава для выделения из него металлов.

Физико-химические методы-обратный осмос, электролиз, электродиализ, сорбция требуют специальной аппаратуры и переводе компонентов ХИТ в растворимое состояние, (используют при этом концентрированные, либо разбавленные растворы), длительны во времени и по этим причинам в условиях Украины экономически неприемлемы.

Нами для решения задачи предлагается гидрохимический реагентный способ утилизации МЦГЭ. Он позволяет отказаться от предварительной разборки гальванических элементов (ГЭ) и их сортировки, не зависит от внутреннего состояния ГЭ, позволяет одновременно перерабатывать все типы ГЭ без существенного изменения технологического процесса использует недорогие реактивы, не требует создания высоких температур, упрощает технологический процесс и его аппаратурное оформление, позволяет улучшить экономические показатели технологии утилизации и сделать её прибыльной. Кроме того, работа с растворами, а не с твердыми веществами (пиromеталлургический, термический способы переработки ГЭ) и их парами при высоких температурах, позволяет повысить экологическую безопасность самого производства и улучшить экологию окружающей среды. Способ основан на различной способности к растворимости и способности к комплексообразованию компонентов МЦГЭ.

Исследования проводили в лабораторных условиях на установке [6]. Отработанные, ГЭ измельчали, за тем измельченную смесь переносили в реактор, где выщелачивали водой и флотировали сжатым воздухом измельченный графит.

Водный раствор хлоридов цинка и аммония отделяли от нерастворимых цинка и соединений марганца вакуумным фильтрованием, упаривали и сушили и получали кристаллический хлорцинкат аммония. Металлический цинк с оксидом и гидроксидом марганца обрабатывали гидроксидом калия в стехиометрическом количестве: при этом цинк переходит в растворимый комплекс, соединения марганца (III) и (IV) остаются в осадке. Фильтрованием разделяли цинк и марганец, раствор комплекса цинка упаривали и сушили. Соединения марганца, оксид и оксигидроксид, сушили и прокачивали при 250⁰С в атмосфере воздуха для перевода Mn(III) в Mn(IV). Условия утилизации МЦГЭ: измельчение МЦГЭ на вальцовой мельнице, температура выщелачивания солевой массы хлоридов аммония и цинка водой 20 – 25⁰С, расход гидроксида калия на растворение металлического цинка 2 моля гидроксида калия на 1 моль цинка, скорость подачи раствора гидроксида калия 2 мл/с, число оборотов в мешалке 800 – 900 об/мин, расход воздуха на окисление марганца (III) в марганец (IV) 1,2 л/мин, температура сушки продуктов утилизации 120⁰С, температура прокачивания соединений марганца 250⁰С. Химизм и этапы процесса утилизации МЦГЭ приведены в таблице 2.

В процессе работы на каждом этапе исследований проводили анализ на содержание марганца, цинка и их соединений классическими и атомно-абсорбционными методами. Анализы показали, что остаточное содержание цинка и марганца во всех случаях по показателям безопасности (ПДК) составляет соответственно ПДК_{Zn}=0,7 и ПДК_{Mn}=0,07мг/л и соответствуют их экологическим стандартам и отвечают рекомендуемым всемирной организации здоровья и Европейским Союзом.

Таким образом, способ утилизации МЦГЭ, предложенный и опробованный впервые, позволяет получить и вернуть вторично в сферу производства гальванических элементов товарные продукты, а именно: графит, оксид марганца(IV) комплекс цинка $K_2[Zn(OH)_4]$, солевой электролит – хлорцинкат аммония - $ZnCl_2 \cdot 2NH_4Cl$, газообразный водород - для химического и металлургического производства, конденсат обессоленной воды (полученной при упаривании и сушке в процессе утилизации) - для технических целей. Разработанный способ утилизации МЦГЭ является безотходным энерго- и ресурсосберегающим, экологически безопасным, при этом остаточное содержание марганца и цинка не превышает их экологических стандартов. Результаты исследования могут быть рассмотрены на предмет использования в электротехнической отрасли промышленности, связанной с утилизацией ХИТ.

Таблица 2

Этапы и химизм переработки МЦГЭ

Этапы процесса	Результаты
1. Измельчение МЦГЭ	Измельченный МЦГЭ
2. Флотация измельченной массы МЦГЭ и отделение графита фильтрованием и его сушка	Измельченный графит, конденсат воды. Раствор хлоридов цинка и аммония с осадком металлического цинка, оксида марганца (IV) и оксигидроксида марганца (III)
3. Фильтрование раствора с осадком оксида марганца (IV) и оксигидроксидом марганца (III)	Осадок оксида марганца (IV) и оксигидроксида марганца (III), металлического цинка. Раствор хлоридов цинка и аммония
4. Упаривание раствора хлоридов цинка и аммония, сушка полученного продукта	Кристаллический хлороцинкат аммония. Конденсат обессоленной воды
5. Разделение металлического цинка и соединений марганца (IV) и марганца (III)	Металлический цинк растворяется в гидроксиде калия с образованием растворимого комплекса тетрагидроксицинката калия и водорода $Zn + 2KOH + 2H_2O = K_2[Zn(OH)_4] + H_2 \uparrow$ $MnO_2 + KOH \neq$ $MnOOH + KOH \neq$
6. Отделение осадка соединений марганца от комплекса цинка фильтрованием	Осадок соединений марганца и раствор комплекса цинка
7. Упаривание раствора комплекса цинка и его сушка	Кристаллический комплекс цинка Конденсат воды
8. Сушка и прокаливание осадка соединений марганца	$2MnOOH + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow 2MnO_2 + H_2O \uparrow$ MnO ₂ , конденсат воды

Выводы. Впервые разработан и опробован гидрохимический реагентный способ утилизации отработанных солевых МЦГЭ, позволяющий вторично вернуть в сферу производства компоненты МЦГЭ.

Предложенный способ является безотходным, энерго- и ресурсосберегающим, экологически безопасным, остаточное содержание марганца и цинка в продуктах переработки не превышает их экологических стандартов.

Результаты исследований могут быть рассмотрены на предмет использования в электротехнической отрасли промышленности, связанной с утилизацией ХИТ.

Список литературы

1. Краснянский М.Е. Утилизация и рекуперация отходов. Учебное пособие. К.: Освіта України – 2007. – 288с.
2. Перспективы получения цветных и редких металлов из технологических отходов Украины / под ред. Л.С. Галицкого, И.О. Бента – К.: Знание – 1994.-30с.
3. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. – Энергоиздат, 1981. – 360с
3. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство / под ред. Проф. Кудрявцева В.И./ Изд. 2-е перераб. и доп. – М.: Глобус – 2002. – 352с.
4. Тарасова В.В., Малиновський А.С., Рибак М.Ф. Екологічна стандартизація і нормування антропогенного навантаження на природне середовище. К.: Центр учбової літератури. – 2007. – 274с.
5. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство / под ред. Проф. Кудрявцева В.И./ Изд. 2-е перераб. и доп. – М.: Глобус – 2002. – 352с.
6. Проценко А.В., Дмитриков В.П., Гуляев В.М., Клыкова Е.В. Регенерационная утилизация железо-, медь-, никельсодержащих шламов гальванического производства // Экология ЦЧО Российской федерации. – 2007. – N2. – с.5-10.

*Рекомендовано до публікації д.т.н. Зберовським О.В.
Надійшла до редакції 14.06.11*

УДК 502.175+528.921(477.52/.6)

© А.В. Галата, Н.О. Крамарьова, Д.С. Пікареня

ЗАСТОСУВАННЯ НОВІТНІХ МЕТОДІВ КАРТОГРАФІЇ У ВИРШЕННІ ЗАДАЧ ЕКОЛОГІЧНОГО МОНІТОРИНГУ ТЕРИТОРІЙ ПРОМИСЛОВИХ МІСТ

В работе рассмотрены методы создания электронных интерактивных карт территории г. Днепродзержинска. Создано базу данных радиационного фона территории и карты с использованием ГИС-технологии.

У роботі розглядаються методи створення електронних інтерактивних карт м. Дніпродзержинська. Створено базу даних радіаційного фону території та карти із застосуванням ГІС-технології.

The article consideration to the methods of creation the electronic interactiv maps of territories of Dneprodzerzhinsk. The database of radiation state of territories and maps are created with using the GIS technology.

Вступ. Дана робота є частиною систематичного дослідження радіаційного фону селітебної території міста Дніпродзержинськ із застосуванням ГІС-технології [1,2]. Робота у середовищі геоінформаційної системи ArcGIS-9 надає можливості керування географічною інформацією, її аналізу й відображення [3]. Радіоекологічний контроль території урбоєкосистем полягає у кількісній та якісній оцінці параметрів радіаційної ситуації, яка зумовлена наявністю приро-