HSR (LONDON),
HOUGHTON STREET REVIEW JOURNAL
ISSN: 2058-5519|Impact factor-15.9
http://houghtonstreetreview.com/index.php/hsr

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛУЧЕНИЯ АЦЕТАТА ЦИНКА ИЗ ОТРАБОТАННОГО ПОГЛОТИТЕЛЯ HTZ-31

Шарипова Х.Т., Исматов Ж.А.
Филиал Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева в г.Ташкенте
doi:https://doi.org/10.5281/zenodo.24240177

DETERMINATION OF OPTIMAL TECHNOLOGICAL PARAMETERS FOR PRODUCING ZINC ACETATE FROM SPENTHTZ-31 ABSORBENT

Sharipova Kh.T., Ismatov Zh.A.
Tashkent Branch of the D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia
doi:https://doi.org/10.5281/zenodo.24240177

Аннотация: В статье рассматриваются проблемы утилизации специфических технологических отходов, образующихся на предприятиях химической промышленности Республики Узбекистан. Отмечена перспективность их использования в качестве вторичного техногенного сырья ввиду высокого содержания цветных металлов, сопоставимого с их концентрацией в природном минеральном сырье или превышающего её. Обоснована актуальность комплексного подхода к переработке подобных отходов, направленного на извлечение ценных компонентов, рациональное использование вторичных ресурсов и снижение экологической нагрузки на окружающую среду, определены оптимальные технологические параметры получения ацетата цинка из отработанного поглотителя HTZ-31.
Ключевые слова: химическая промышленность, техногенное сырьё, отработанные катализаторы, адсорбенты, цветные металлы, вторичные ресурсы, переработка отходов, извлечение ценных компонентов.

Abstract: The article examines the issues associated with the disposal of specific technological waste generated at chemical industry enterprises in the Republic of Uzbekistan. The potential for using such waste as secondary technogenic raw materials is highlighted due to its high content of non-ferrous metals, which is comparable to or exceeds their concentrations in natural mineral raw materials. The relevance of an integrated approach to the processing of such waste is substantiated, focusing on the extraction of valuable components, the rational use of secondary resources, and the reduction of environmental impact. The optimal technological parameters for producing zinc acetate from spent HTZ-31 absorbent are determined.
Keywords: chemical industry, technogenic raw materials, spent catalysts, adsorbents, non-ferrous metals, secondary resources, waste recycling, extraction of valuable components.

Актуальность темы

Химическая промышленность Республики Узбекистан в последние годы развивается ускоренными темпами: вводятся новые мощности по производству аммиака, карбамида,

HSR (LONDON),
HOUGHTON STREET REVIEW JOURNAL
ISSN: 2058-5519|Impact factor-15.9
http://houghtonstreetreview.com/index.php/hsr

аммиачной селитры и жидких азотных удобрений, модернизируются действующие предприятия АО «Navoiyazot», АО «Maxam-Chirchiq», АО «Fargonaazot» [1, 2]. Одновременно с ростом выпуска основной продукции увеличивается и объём специфических технологических отходов, к числу которых относятся отработанные катализаторы и адсорбенты. Многие из них содержат цветные металлы в концентрациях, сопоставимых или даже превышающих их содержание в рудном сырье, и потому могут рассматриваться не как отход, а как техногенное сырьё [3, 4].

Особое место среди таких материалов занимают цинкоксидные поглотители сернистых соединений, применяемые на стадии тонкой сероочистки природного газа перед паровым риформингом [5, 6]. Свежий адсорбент марки HTZ-31 содержит более 97 % оксида цинка [7], а после завершения процесса очистки природного газа от сернистых соединений адсорбент выгружается из адсорберов в виде смеси сульфида цинка и непрореагировавшего ZnO. Складирование таких отходов не только приводит к безвозвратной потере ценного металла, но и создаёт риск загрязнения почв и подземных вод соединениями цинка и меди, что противоречит требованиям Закона Республики Узбекистан «Об отходах» [8] и Концепции охраны окружающей среды до 2030 года [9].

С другой стороны, сельское хозяйство республики, ориентированное на возделывание хлопчатника и зерновых культур на сероземах и других карбонатных почвах с щелочной реакцией, испытывает устойчивый дефицит подвижных форм микроэлементов, прежде всего цинка [10, 11]. Мировой опыт показывает, что внесение цинка в составе минеральных удобрений или в виде некорневых подкормок не только повышает урожайность, но и улучшает пищевую ценность продукции [12, 13]. При этом ассортимент отечественных цинксодержащих микроудобрений остаётся ограниченным, а основная часть солей цинка импортируется.

Таким образом, разработка технологии переработки отработанного адсорбента HTZ-31 в водорастворимую соль цинка — ацетат цинка, пригодную для использования в качестве микроэлементного компонента минеральных удобрений, а также в качестве химического реактива, одновременно решает экологическую, ресурсосберегающую и агрохимическую задачи. Это полностью соответствует приоритетам Стратегии развития нового Узбекистана на 2022–2026 годы в части углубления переработки сырья и внедрения принципов «зелёной» экономики [14].

Методика исследования.

В работе использованы гравиметрический, комплексонометрический, нефелометрический и потенциометрический методы анализа, регламентированные ГОСТ 5823-78 и сопутствующими стандартами [15, 16]. Синтез ацетата цинка проводили на лабораторной установке.

Для растворения отработанного поглотителя в реактор помещали определенную навеску отработанного адсорбента HTZ-31, предварительно измельчённого и усреднённого методом квартования.

В реактор вводили расчетное количество раствора уксусной кислоты заданной концентрации.

Реакционную смесь нагревали на водяной бане и выдерживали при постоянном перемешивании и заданной температуре; пары воды и кислоты возвращались в реактор через

HSR (LONDON),
HOUGHTON STREET REVIEW JOURNAL
ISSN: 2058-5519|Impact factor-15.9
http://houghtonstreetreview.com/index.php/hsr

обратный холодильник. По окончании реакции суспензию фильтровали для отделения нерастворившегося остатка.

Массовую долю оксида цинка определяли комплексонометрическим методом.

Обсуждение результатов.

Целью данной работы являлось изучение влияния технологических параметров: концентрации уксусной кислоты, массового соотношениях исходных реагентов, а также температуры конверсии на степень конверсии отработанного поглотителя HTZ-31.

Объектом исследования является отработанный поглотитель HTZ-31, содержащий 36,06% оксида цинка, 0,57% оксида меди, 63,37% прочих компонентов (преимущественно ZnS).

Лабораторные исследования показали, что уксусная кислота растворяет только оксидную форму цинка, а сульфид цинка в ацетатной среде практически не растворяется. Основные реакции процесса:

$$ZnO + 2CH_3COOH \rightarrow Zn(CH_3COO)_2 + H_2O \quad (1)$$

$$ZnO + 2CH_3COOH + H_2O \rightarrow Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O \quad (2)$$

$$CuO + 2CH_3COOH \rightarrow Cu(CH_3COO)_2 + H_2O \quad (3)$$

Результаты опытов по растворению отработанного адсорбента в уксусной кислоте различной концентрации при разных соотношениях Т : Ж представлены на рисунках 1 и 2.

Для изучения влияния соотношения Т : Ж и концентрации уксусной кислоты на выход продукта опыты проводились при температуре 80°С, концентрация уксусной кислоты варьирует в пределах 10÷30%, соотношение Т : Ж изменяется от 1:1 до 1:2,5.

Выход продукта рассчитывали по уравнению (2) с учётом того, что ацетат цинка кристаллизуется в виде дигидрата.

Как видно из рисунка 1, с увеличением доли кислоты в реакционной смеси выход продукта – ацетата цинка – возрастает при всех концентрациях, однако характер зависимости определяется концентрацией уксусной кислоты. При растворении поглотителя в 10%-ной кислоте выход продукта не превышает 5,7 % даже при Т : Ж = 1:2,5; при использовании 20 %-ной уксусной кислоты этот показатель достигает 22,2 % . Наилучшие результаты получены при растворении поглотителя в 30%-ной уксусной кислоте при массовом соотношении исходных реагентов Т : Ж = 1:2: масса полученного ацетата цинка составила 85,2 % от теоретического.

Дальнейшее увеличение объёма кислоты до Т : Ж = 1:2,5 повышает выход продукта лишь на 5,0 %, тогда как расход уксусной кислоты возрастает на 25 %. Следовательно, оптимальным является соотношение Т : Ж = 1:2 при концентрации кислоты 30%; дальнейшее увеличение расхода кислоты нецелесообразно.

HSR (LONDON),
HOUGHTON STREET REVIEW JOURNAL
ISSN: 2058-5519|Impact factor-15.9
http://houghtonstreetreview.com/index.php/hsr

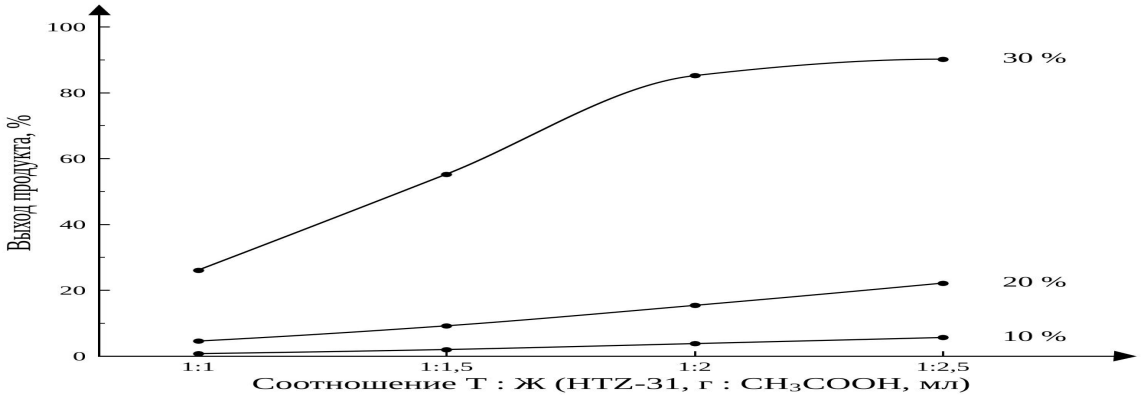


Рисунок 1 – Влияние соотношения Т : Ж на выход продукта при t = 80 °С

Изучение влияния концентрации уксусной кислоты и соотношения твёрдой и жидкой фаз (Т:Ж) на степень растворения адсорбента HTZ-31 (рисунок 2) показало, что в диапазоне концентраций уксусной кислоты 10–20 % растворимость адсорбента остаётся относительно низкой и увеличивается постепенно. Так, при использовании 10%-ной уксусной кислоты степень растворения составляет 4 % при соотношении Т:Ж = 1:1 и 12 % при Т:Ж = 1:2,5. При повышении концентрации кислоты до 20% данный показатель возрастает до 12–23 %.

Однако при увеличении концентрации уксусной кислоты до 30% наблюдается резкое повышение степени растворения адсорбента. В частности, при соотношении Т:Ж = 1:2 данный показатель увеличивается с 20 до 85%, а при Т:Ж = 1:2,5 — с 23 до 90 %.

Показательно, что для 20 %-ной кислоты при Т : Ж = 1:2,5 количество кислоты почти стехиометрическое (β = 0,96), а растворилось лишь 23% адсорбента. Значит, при низкой концентрации процесс ограничен не только количеством реагента, но и малой скоростью гетерогенной реакции: низкая концентрация кислоты замедляет диффузию реагента через пористый слой ZnS к зёрнам ZnO.

Исследования показали, что на растворимость цинкового поглотителя влияет соотношение Т:Ж. Установлено, что при растворении поглотителя в уксусной кислоте 30%-ной концентрации при соотношении твердой фазы к жидкой 1:2,5 растворилось 90% оксида цинка. При этих условиях реакция протекает стабильно и полностью; фильтрация продукта проходит очень хорошо тогда как при Т:Ж=1:1 этот показатель составлял лишь 40%.

HSR (LONDON),
HOUGHTON STREET REVIEW JOURNAL
ISSN: 2058-5519|Impact factor-15.9
http://houghtonstreetreview.com/index.php/hsr

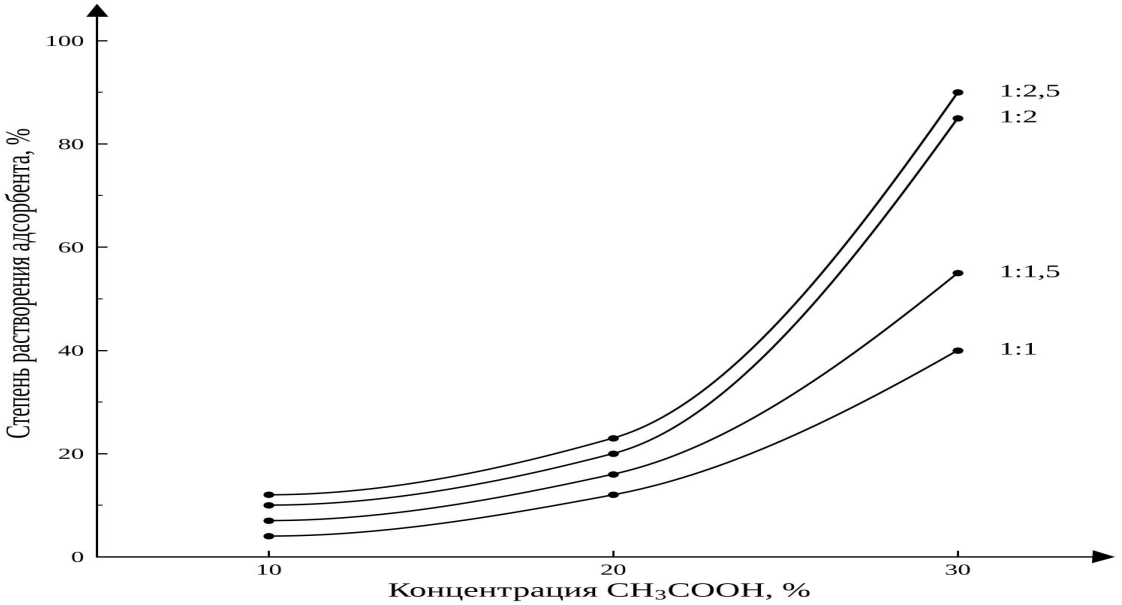
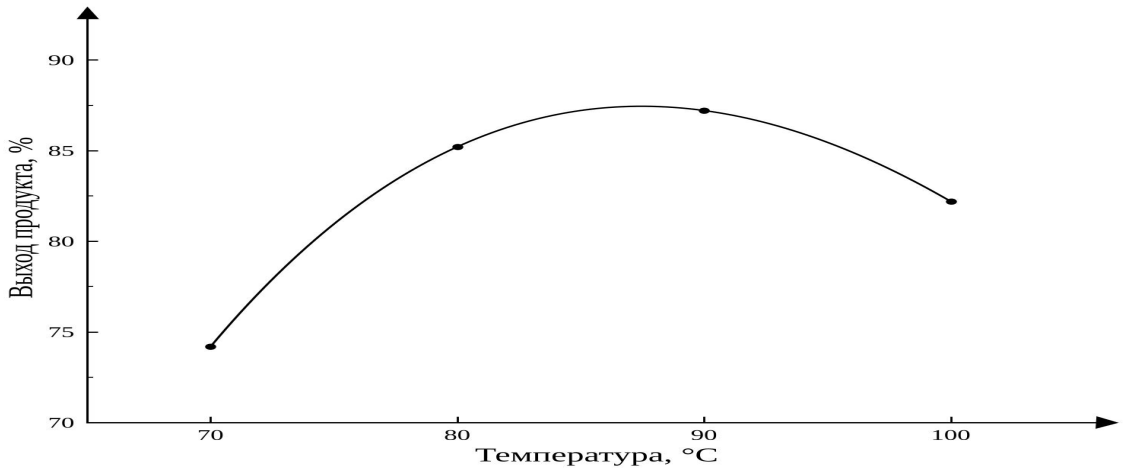


Рисунок 2 – Влияние концентрации уксусной кислоты на степень растворения адсорбента HTZ-31

Влияние температуры изучали при оптимальных значениях остальных параметров: 30 %-ная CH_3COOH, соотношение Т : Ж = 1:2

Как видно из рисунка 3, зависимость выхода продукта от температуры проходит через максимум. При температуре 70°С реакция протекает медленно, часть адсорбента не растворяется, выход продукта составляет 74,2 %. При повышении температуры до 80–90°С скорость растворения возрастает, увеличиваются коэффициенты диффузии и константа скорости поверхностной реакции, и выход продукта составляет 87,2 %. При 100 °С раствор интенсивно кипит, часть уксусной кислоты испаряется и теряется, поэтому выход продукта снижается до 82,2 %.



HSR (LONDON),
HOUGHTON STREET REVIEW JOURNAL
ISSN: 2058-5519|Impact factor-15.9
http://houghtonstreetreview.com/index.php/hsr

Рисунок 3 – Влияние температуры на выход продукта (30%-ная CH_3COOH, Т : Ж = 1:2)

Таким образом, степень растворения цинкового поглотителя с повышением температуры от 70 до 90 °C возрастает с 74 до 87 %, а при 100 °C этот показатель уменьшается до 82 % из-за потерь кислоты с паром. Прирост степени растворения в интервале 80–100°C невелик (2%), поэтому оптимальным температурным интервалом процесса является 80–90 °C.

Заключение

Результаты экспериментальных исследований показали возможность прямой переработки отработанного адсорбента HTZ-31 раствором уксусной кислоты с получением дигидрата ацетата цинка. Установлено, что прямое уксуснокислотное растворение непрокалённого сырья обеспечивает выход продукта 87,2% от теоретического, сопоставимый с вариантом предварительного прокаливания при 600 °C, но при меньших энергозатратах и более высокой чистоте продукта;

Определены оптимальные технологические параметры получения ацетата цинка из отработанного поглотителя HTZ-31 применительно к отходам азотной промышленности Узбекистана : температура процесса 90^0C, соотношение Т:Ж = 1:2,0, концентрация уксусной кислоты 30%.

Список использованной литературы:

1. Navoiyazot launched the new ammonia and carbamide production [Электронный ресурс] // Fertilizer Daily. — 30.12.2020. — URL: https://www.fertilizerdaily.com/20201230-navoiyazot-launched-the-new-ammonia-and-carbamide-production/
2. АО «Maxam-Chirchiq»: история и производственная деятельность [Электронный ресурс]. — URL: https://maxam-chirchiq.uz
3. Marafi M., Stanislaus A. Options and processes for spent catalyst handling and utilization // Journal of Hazardous Materials. — 2003. — Vol. B101. — P. 123–132.
4. Akcil A., Vegliò F., Ferella F., Okudan M.D., Tuncuk A. A review of metal recovery from spent petroleum catalysts and ash // Waste Management. — 2015. — Vol. 45. — P. 420–433.
5. Семенова Т.А., Лейтес И.Л. Очистка технологических газов. — 2-е изд. — М.: Химия, 1977. — 488 с.
6. Кузнецов Л.Д., Дмитренко Л.М., Рабина П.Д., Соколинский Ю.А. Синтез аммиака. — М.: Химия, 1982. — 296 с.
7. HTZ-31: promoted zinc oxide absorbent. Technical specifications [Электронный ресурс] // Topsoe A/S. — URL: https://www.topsoe.com/products/catalysts/htz-31
8. Закон Республики Узбекистан «Об отходах» от 05.04.2002 № 362-II (с изменениями и дополнениями) [Электронный ресурс]. — URL: https://lex.uz/docs/44872
9. Указ Президента Республики Узбекистан от 30.10.2019 № УП-5863 «Об утверждении Концепции охраны окружающей среды Республики Узбекистан до 2030 года» [Электронный ресурс]. — URL: https://lex.uz

HSR (LONDON),
HOUGHTON STREET REVIEW JOURNAL
ISSN: 2058-5519|Impact factor-15.9
http://houghtonstreetreview.com/index.php/hsr

10. Niyazaliev B., Ismailov J., Tillabekov B. Effect of copper, zinc and molybdenum micro elements in plants when using granular and liquid nitrogen fertilizer with micro elements made from local raw materials // BIO Web of Conferences. — 2023. — Vol. 78. — Art. 03005. — DOI: 10.1051/bioconf/20237803005
11. Alloway B.J. Zinc in Soils and Crop Nutrition. — 2nd ed. — Brussels: IZA; Paris: IFA, 2008. — 135 p.
12. Cakmak I. Enrichment of cereal grains with zinc: agronomic or genetic biofortification? // Plant and Soil. — 2008. — Vol. 302. — P. 1–17.
13. Cakmak I., Kutman U.B. Agronomic biofortification of cereals with zinc: a review // European Journal of Soil Science. — 2018. — Vol. 69. — P. 172–180.
14. Указ Президента Республики Узбекистан от 28.01.2022 № УП-60 «О Стратегии развития нового Узбекистана на 2022–2026 годы» [Электронный ресурс]. — URL: https://lex.uz