



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

C22B 7/00 (2006.01)

C22B 3/10 (2006.01)

C22B 19/34 (2006.01)

C01G 3/02 (2006.01)

C01F 5/30 (2006.01)

C01F 11/24 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C22B 7/006 (2020.08); C22B 7/02 (2020.08); C22B 3/10 (2020.08); C22B 19/34 (2020.08); C01G 3/02 (2020.08); C01F 5/30 (2020.08); C01F 11/24 (2020.08)

(21)(22) Заявка: 2019139491, 03.12.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
03.12.2019

Дата регистрации:
19.04.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 03.12.2019

(45) Опубликовано: 19.04.2021 Бюл. № 11

Адрес для переписки:

454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных,
129, Институт экономики отраслей, бизнеса и
администрирования

(72) Автор(ы):

Добровольский Иван Поликарпович (RU),
Капкаев Юнер Шамильевич (RU),
Бархатов Виктор Иванович (RU),
Головачев Иван Валерьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Челябинский государственный
университет" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2623962 C1, 29.06.2017. RU
2422543 C1, 27.06.2011. RU 2690820 C1,
05.06.2019. WO 2011122984 A1, 06.10.2011. CN
102912133 A, 06.02.2013.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БИОЦИДА, ОКСИДА ЦИНКА И КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ ХЛОРИДОВ МАГНИЯ И КАЛЬЦИЯ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получению биоцида и других продуктов на основе отходов производств, который может быть использован в различных защитных от биологических воздействий покрытиях. Шлам травления латуни соляной кислотой и доломитовую пыль уноса перерабатывают с получением оксида цинка, кристаллогидратов хлоридов магния и кальция и биоцида - оксида меди. Шлам смешивают с оксидом цинка в реакторе с дистиллированной водой с получением суспензии, которую фильтруют с образованием осадка - оксида меди и первого фильтрата. Осадок промывают, затем сушат и измельчают в среде дымовых газов от сжигания природного газа с недостатком кислорода с получением биоцида - одновалентного оксида меди. Первый фильтрат

смешивают с доломитовой пылью уноса в реакторе с получением суспензии, которую фильтруют с образованием осадка - оксида цинка с примесью хлоридов и второго фильтрата. Осадок промывают, затем сушат и измельчают с получением оксида цинка. Второй фильтрат охлаждают с образованием кристаллогидрата хлорида магния, который отделяют центрифугой. Фильтрат после отделения из него кристаллогидрата хлорида магния сушат и охлаждают с получением кристаллогидрата хлорида кальция с размером частиц 200-250 мкм. Способ обеспечивает получение высокого качества биоцида, оксида цинка и кристаллогидратов хлоридов магния и кальция. 1 ил., 5 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C22B 7/00 (2006.01)*C22B 3/10* (2006.01)*C22B 19/34* (2006.01)*C01G 3/02* (2006.01)*C01F 5/30* (2006.01)*C01F 11/24* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C22B 7/006 (2020.08); *C22B 7/02* (2020.08); *C22B 3/10* (2020.08); *C22B 19/34* (2020.08); *C01G 3/02* (2020.08); *C01F 5/30* (2020.08); *C01F 11/24* (2020.08)

(21)(22) Application: **2019139491, 03.12.2019**

(24) Effective date for property rights:
03.12.2019

Registration date:
19.04.2021

Priority:

(22) Date of filing: **03.12.2019**(45) Date of publication: **19.04.2021** Bull. № 11

Mail address:

**454001, g. Chelyabinsk, ul. Bratev Kashirinykh,
129, Institut ekonomiki otraslej, biznesa i
administrirovaniya**

(72) Inventor(s):

**Dobrovolskij Ivan Polikarpovich (RU),
Kapkaev Yuner Shamilevich (RU),
Barkhatov Viktor Ivanovich (RU),
Golovachev Ivan Valerevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Chelyabinskij gosudarstvennyj
universitet" (RU)**

(54) **METHOD OF PRODUCTION OF BIOCIDES, ZINC OXIDE AND MAGNESIUM AND CALCIUM CHLORIDE CRYSTAL HYDRATES FROM PRODUCTION WASTE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of production of biocide and other products based on industrial waste, which can be used in various coatings protective against biological effects. Slurry from etching of brass with hydrochloric acid and dolomite carry-over dust are processed producing zinc oxide, magnesium and calcium chloride crystal hydrates and a biocide - copper oxide. The slurry is mixed with zinc oxide in a reactor with distilled water producing a suspension, which is then filtered producing residual copper oxide and a first filtrate. The residue is washed, then dried and ground in an environment of stack from burning natural gas with a lack of oxygen producing a biocide - monovalent copper oxide. The first filtrate is mixed

with dolomite carry-over dust in the reactor producing a suspension, which is then filtered producing residual zinc oxide with an admixture of chlorides and a second filtrate. The residue is washed, then dried and ground producing zinc oxide. The second filtrate is cooled producing magnesium chloride crystal hydrate, which is separated by centrifuge. After separation of the magnesium chloride crystal hydrate from the filtrate it is dried and cooled producing calcium chloride crystal hydrate with a particle size of 200 to 250 mcm.

EFFECT: method allows producing high quality biocides, zinc oxide and magnesium and calcium chloride crystal hydrates.

1 cl, 1 dwg, 1 tbl

Изобретение относится к получению биоцида и других продуктов на основе отходов производств, который может быть использован в различных защитных от биологических воздействий покрытиях, в частности, для противообрастающих покрытий подводной части судов, катеров, лодок и др.

- 5 Известен способ получения биоцида из медного купороса путем обработки его восстановителем, в качестве которого применяется сульфит натрия с последующей нейтрализацией сульфата натрия при температуре 90-95°C содой, от деления осадка в виде одновалентного оксида меди, который отделяется фильтрацией и подвергается сушке азеотропным методом (Беленький Е.Ф., Рыскин И.В. Химия и технология
10 пигментов. - Л.: "Химия" 1974, с 640).

Этот способ имеет следующие недостатки:

1. Высокий расход медного купороса и соды.
2. Сложная технологическая схема процесса.
3. Нет решения по использованию отходного сульфата натрия.

- 15 Известен способ утилизации отходов латуни, цинка и отработанных травильных растворов латуни, размещивая их в мешке из полипропилена или хлорин-ткани, характеризующийся тем, что в емкость с отработанным травильным раствором добавляют отходы латуни и проводят выдержку при периодическом перемешивании, после чего в емкость добавляют отходы цинка и выдерживают до достижения рН
20 порядка 7, далее отделяют осажденную на дне емкости медь, а в оставшийся в емкости раствор, содержащий соли цинка, добавляют кальцинированную или каустическую соду, перемешивают и отстаивают до получения осадка в виде карбоната или гидроксида цинка, который отделяют от раствора (пат. РФ №2623962, 2012).

Этот способ имеет следующие недостатки:

- 25 1. Длительность процесса разделения осадков меди и цинка.
2. От осадков не полностью удаляются ионы кислот, что не позволяет использовать оксид меди в качестве биоцида без специальной обработки.

- Известен способ получения биоцида на основе производных лигнина, отличающийся тем, что гидролизный лигнин обрабатывают раствором азотной кислоты, содержащей
30 тера-оксид азота в количестве 5-30 масс. и 5-20 масс. ионов двухвалентной меди, при температуре реакционной смеси 60-80°C с добавкой в реакционный раствор фтористого водорода в количестве 0,3-20 масс.(пат. РФ №2068417 СО7G100, 1995).

Этот способ имеет следующие недостатки:

- Низкие защитные свойства биоцида из-за отсутствия в нем одновалентного оксида
35 меди (Беленький Е.Ф., Рыскин И.В. Химия и технология пигментов. - Л.: Химия, 1974, с 640).

Технической задачей изобретения является получение из отходов производств биоцида высокой биологической активности, оксида цинка и кристаллогидратов хлоридов магния и кальция, используемых в строительстве.

- 40 Техническая задача решается за счет того, что способ получения биоцида, оксида цинка и кристаллогидратов хлоридов магния и кальция из отходов производств, характеризуется тем, что на первой стадии получают биоцид, для этого в реакторе смешивают шлам травления латуни соляной кислотой с оксидом цинка и дистиллированной водой до температуры (70...80)°C и рН=(4...5), полученную суспензию
45 фильтруют, осадок, в виде оксида меди промывают от хлоридов, помешают в сушилку «кипящего слоя», где одновременно сушат при температуре (110...120)°C в присутствии дымовых газов и измельчают до величины частиц (15...20)мкм, при этом получают биоцид, который упаковывают в герметизированную пластмассовую тару; на второй

стадии полученный фильтрат смешивают в реакторе с доломитовой пылью-уноса до $pH=(7...8)$ при температуре $(80-90)^{\circ}C$, полученную суспензию фильтруют, осадок в виде оксида цинка с примесью хлоридов промывают водным конденсатом, затем сушат в сушилке «кипящего слоя» при температуре $(110...120)^{\circ}C$ и одновременно измельчают до величины частиц $(10...15)\mu m$ при этом получают оксид цинка; затем полученный фильтрат охлаждают в вакуум-кристаллизаторе до температуры $(40...116,7)^{\circ}C$, получают кристаллогидрат хлорида магния, который отделяют центрифугой, сушат и измельчают в сушилке «кипящего слоя» при температуре $(110...120)^{\circ}C$ до размера частиц $(200...250)\mu m$, получая бишофит; полученный фильтрат сушат распылением в сушилке при температуре $(110...120)^{\circ}C$, затем охлаждают до $(20...30,2)^{\circ}C$, при этом получают кристаллогидрат хлорида кальция с размером частиц $(200...250)\mu m$

При реализации предлагаемого способа в качестве отходов применяется шлам, получаемый при травлении соляной кислотой изделий из латуни, приведенного в табл. 1 химического состава.

Таблица 1

Химический состав шламов травления латуни соляной кислотой

Наименование	Соляная кислота	Хлорид меди	Хлорид цинка	H ₂ O
Содержание, масс. %	4-5	39-44	36-38	16-18

Такой шлам получают на предприятиях, изготавливающих изделия из латуни, например, на ООО «ЭИВЦ» (г. Златоуст), которого на хранении имеется в значительном объеме, а используется не эффективно.

Вторым рекомендуемым отходом для осуществления предлагаемого способа является доломитовая пыль-уноса, содержащая, масс. %: MgO- $(20...30)$, CaO- $(40...50)$, SiO₂ - $(0.1...0.7)$ и Fe₂O₃ - $(0.2...0,5)$. Данный отход активно взаимодействует с раствором соляной кислоты, в том числе с хлоридами цинка и меди. Приведенный состав доломитовой пыли образуется в значительных объемах на ОАО «Мечел» прокаливанием доломита при температуре выше $900^{\circ}C$, он частично используется для нейтрализации сточных вод, а избыток вывозится в шламохранилище.

На чертеже показана технологическая схема получения биоцида, оксида цинка, а также кристаллогидратов хлоридов магния и кальция из отходов производств.

Предлагаемый способ состоит из двух стадий. На первой стадии получают биоцид, используемый для изготовления необрастающей в морской или речной воде краски.

На второй стадии получают оксид цинка и кристаллогидраты хлоридов магния и кальция путем добавления к фильтрату, после отделения от раствора оксида меди, доломитовой суспензии и последовательной переработки выделяемых фильтратов. Причем оксид цинка может применяться для производства автоэмалей, а также на первой стадии предлагаемого способа для получения оксида меди из раствора, а из кристаллогидратов магния и кальция получают высококачественные и жаростойкие строительные материалы.

На первой стадии перерабатывается шлам травления латуни соляной кислотой, путем обработки его в реакторе с добавкой оксида цинка и воды, взятой в соотношении 0,4:1 (для предотвращения загустения смеси и повышения скорости отделения оксида меди). При обработке в реакторе повышается температура до $(70...80)^{\circ}C$ и pH до $(4...5)$ и протекают приведенные ниже реакции (1 и 2):





Первоначально оксид цинка получают из серой окиси цинка, а в дальнейшем используют тот, который получают в процессе переработки шлама травления латуни.

Далее полученную суспензию подвергают фильтрации на фильтр-прессе, отделяя от нее оксид меди и промывая его конденсатом от хлоридов, после чего осадок подают в комбинированную сушилку «кипящего слоя», в которой его подвергают измельчению до (15...20)мкм (для обеспечения укрывистости необрастающей краски согласно ТУ) и одновременно сушке при температуре (110...120)°С в восстановительной атмосфере, подавая в сушилку дымовые продукты от сжигания природного газа с недостатком кислорода, при этом в сушилке протекает реакция (3) с образованием биоцида:



В связи с тем, что биоцид очень активен, для недопущения его окисления воздухом после охлаждения, готовый биоцид затаривают в бунеа (пластмассовые бочки) и применяют, например, для изготовления необрастающей краски в морской и речной воде.

Затем отделенный на первой стадии на фильтр-прессе фильтрат передают на вторую стадию в реактор при работающей мешалке, в него добавляют доломитовую пыль-уноса до рН, равного (7,0...8,0), при этом в реакторе повышается температура до (80...90)°С и протекают приведенные ниже реакции (4 и 5):



На скорость протекания таких реакций оказывает влияние, кроме размера электродного потенциала, растворимость соединений металла в воде, которая зависит также от химического состава образующихся соединений и растворимости их в воде. Так как магний и кальций находятся в ряду напряжений выше цинка и растворимость их оксидов в воде ниже, чем хлорида цинка, что видно из данных по растворимости хлоридов цинка, магния и меди в табл. 2, то оксиды магния и кальция вытесняют оксид цинка из суспензии по приведенной выше реакциям (Позин М.Е. Технология Минеральных солей. Л.: Химия, 1961).

Таблица 2

Растворимость хлоридов цинка, меди, магния и кальция при 20°С .%

Наименование металла	Цинк	Медь	Магний	Кальций
Хлорид металла	79,8	146,9	35,3	33,4

Однако перерабатывать суспензии с высоким содержанием воды экономически невыгодно из-за высоких энергозатрат на выпарку избыточной влаги. В связи с этим дальнейшую их переработку наиболее рационально проводить с выделением кристаллогидратов, химический состав которых приведен в табл. 3. (Энциклопедия (Краткая химическая) - М.: «Советская энциклопедия» 1964, 396 с.).

Таблица 3

Химический состав кристаллогидратов магния, кальция и цинка, и условия их получения

Наименование соли	Формула кристаллогидрата	Количество соли в кристаллогидрате, %	Начало кристаллизации, °С	Пределы кристаллизации, °С
Хлорид магния	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	46,79	116,7	-3,4-116,7
	$\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	56,88	181,5	116,7-181,5
	$\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	72,51	240,0	181,5-240,0
	$\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	84,07	285,0	240,0-285,0
Хлорид цинка	$\text{ZnCl}_2 \quad n=1,2,$	89,4 и 79,1	ниже 28,0	-5,0-28,0
	$2\text{и}1/2, 3\text{и}4\text{H}_2\text{O}$	71,6 и 65,4		
	ZnCl_2	100,0	ниже 28,0	-5,0-28,0
Хлорид кальция	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	56,7	30,2	-25-30,2
	$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	47,6	20,0	-20-56,6
	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	57,8	56,0	56,0-170,0
	$\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	75,0	175,5	175,5-260,0

Учитывая приведенные данные, после окончания реакций (прекращения выделения пара) от суспензии на фильтр-прессе отделяют образованный осадок, промывают его на поверхности фильтр-пресса от ионов хлора водным конденсатом, после чего осадок шнеком подают в комбинированную сушилку «кипящего слоя», в которой его подвергают сушке при температуре (110...120)°С (при снижении температуры ниже 110°С возрастает значительно время сушки и расход энергии, а при повышении температуры выше 120°С происходит агрегация частиц оксида цинка) и одновременно измельчению оксида цинка до размера частиц (10...15) мкм (при измельчении частиц ниже 10 мкм резко возрастает время измельчения и расход энергии, а при измельчении частиц выше 15 мкм снижается качество оксида цинка). При таких условиях получают оксид цинка, соответствующий показателям ГОСТ 202-84, пригодный для изготовления высокого качества автоэмалей и частичного использования для вытеснения оксида меди из смеси суспензий хлоридов меди и цинка.

Фильтрат после отделения оксида цинка подают в вакуум-кристаллизатор, в котором при охлаждении суспензии до температуры 40-116,7°С образуются кристаллогидраты хлорида магния по реакции (6):



После образования осадка суспензию подают в центрифугу, в которой от суспензии отделяют кристаллогидрат хлорида магния и подают его в комбинированную сушилку «кипящего слоя», в которой осадок подвергают сушке при температуре 110...120°С (при снижении температуры ниже 110°С возрастает значительно время сушки и расход энергии, а при повышении температуры выше 120°С происходит агрегация кристаллогидрата). В сушилке одновременно происходит измельчение кристаллогидрата хлорида магния до размера частиц (200...250) мкм (при измельчении частиц ниже 200 мкм резко увеличивается время измельчения и расход энергии, а при измельчении частиц выше 250 мкм снижается качество кристаллогидрата хлорида магния-бишофита). При таких условиях получают бишофит, пригодный для изготовления высокого качества строительных материалов.

Фильтрат после отделения центрифугой от кристаллогидрата хлорида магния подают

насосом в распылительную сушилку, в которой его подвергают сушке распылением при температуре (110...120)°С. При снижении температуры ниже 110°С возрастает значительно время сушки и расход энергии, при повышении температуры выше 120°С происходит агрегация кристаллогидрата. Затем в распылительной сушилке снижают температуру до (20...30,2)°С, так как при этом образуется кристаллогидрат хлорида кальция с размером частиц (200...250) мкм (для получения частиц ниже 200 мкм резко возрастает время сушки и кристаллизации, и расход энергии, а при образовании частиц выше 250 мкм снижается качество кристаллогидрата хлорида кальция). При таких условиях протекает приведенная ниже реакция (7) и получают кристаллогидрат хлорида кальция, соответствующий действующему ГОСТу.



Преимущество предлагаемого способа заключается в том, что для его осуществления применяются находящиеся в большом объеме, например, в Челябинской области, отходы доломита, а для повышения производительности и снижения энергозатрат - комбинированные сушилки «кипящего слоя», в которых совмещают процессы сушки и измельчения продукта.

Технологическая схема получения биоцида и кристаллогидратов хлоридов магния и кальция из отходов производств показана на чертеже, где 1 - бункер шлама латуни; 1₁ - бункер оксида цинка; 1₂ - бункер доломитовой пыли-уноса; 2 - емкость водяного конденсата; 3₁ и 3₂ - реакторы, оборудованные мешалками; 4₁, 4₂, 4₃, 4₄ - промежуточные емкости бункера готовой продукции (биоцида, оксида кальция и бишофита); 5₁, 5₂, 5₃ и 5₄ - насосы; 6₁ и 6₂ - фильтр-прессы; 7₁, 7₂ и 7₃ - комбинированные сушилки «кипящего слоя»; 8₁, 8₂, 8₃ и 8₄ - бункера готовых продуктов (биоцида; оксида цинка, кристаллогидратов магния (бишофита) и кальция; 9 - вакуум-кристаллизатор; 10 - центрифуга; 11 распылительная сушилка.

Процессы осуществляют в следующей последовательности (чертеж). В реактор 3₁ при работающей мешалке загружают из бункера 1 расчетное количество отработанного шлама травления латуни, оксида цинка из бункера 1₁ и воды (избыточный водный конденсат) из емкости 2, при этом в реакторе повышается температура до (70...80)°С и pH до (4...5) и протекают реакции (1,2) с выделением оксида меди. После окончания реакций суспензию через промежуточную емкость 4₁ насосом 5₁ подают на фильтр-пресс 6₁, на котором от суспензии отделяют осадок и промывают его водным конденсатом от хлорида цинка, после чего шнеком подают его в комбинированную сушилку «кипящего слоя» 7₁, в которой осадок подвергают сушке при температуре (110...120)°С и одновременно измельчают оксид меди до размера частиц (15...20) мкм и восстанавливают по реакции 3 двухвалентный оксид меди в одновалентный оксид меди дымовыми продуктами, содержащими СО. Полученный таким образом на первой стадии готовый биоцид после охлаждения затаривают в бочку, не допуская его окисления воздухом.

Фильтрат после его отделения от оксида меди подают на вторую стадию насосом 5₂ в реактор 3₂, в который подают при работающей мешалке расчетное количество доломитовой пыли-уноса, при этом в реакторе повышается температура до (80...90)°С и pH до (7...8) и протекают реакции (4, 5) с выделением оксида цинка и образованием хлоридов магния и кальция. После окончания реакций суспензию через промежуточную емкость 4₃ насосом 5₃ подают на фильтр-пресс 6₂, на котором от суспензии отделяют осадок и промывают его от хлорида цинка, после чего шнеком подают его в

комбинированную сушилку «кипящего слоя» 7₂, в которой осадок подвергают сушке при температуре (110...120)°С и одновременно измельчают оксид цинка до размера частиц (10...15) мкм, после охлаждения его направляют в бункер готовой продукции 8₂, а фильтрат, отделенный на фильтр-прессе 6₂ в горячем виде направляют в вакуум-кристаллизатор 9, в котором его охлаждают до температуры (40...116)°С, при этом протекает реакция (6) с образованием кристаллогидрата хлорида магния. После окончания реакции фильтрат направляют в центрифугу 10, в которой от нее отделяют кристаллогидрат хлорида магния и шнеком его передают в комбинированную сушилку «кипящего слоя» 7₃, в которой его сушат при температуре (110...120)°С и одновременно измельчают до размера частиц (200...250) мкм, после чего готовый бишофит выгружают в бункер готовой продукции 8₃. Отделенный центрифугой фильтрат через промежуточную емкость 4₄ подают насосом 54 в распылительную сушилку 11, в которой его сушат распылением при температуре (110...120)°С, затем снижают температуру (20-30,2)°С, при этом образуются частицы с размером (200...250) мкм, и протекает реакция (7) с образованием кристаллогидрата хлорида кальция, который выгружают в бункер готовой продукции 8₄. Ниже приведена характеристика применяемого оборудования (табл. 4)

Таблица 4. Характеристика применяемого оборудования.

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во, шт	Техническая характеристика оборудования
1	Емкость	5	Из ст.1X18H9T, объемом по 10 м ³ , для растворов и фильтратов растворов и серной кислоты
2	Насос	2	тип насоса Ш80 АИР 80 А2Рном.-1,5 квт; п-3000 об/мин
3	Фильтр-пресс	2	Плитрамовый, 5 секций, полипропилен; S-10 м2
4.	Бункер	2	Из ст.3 объемом 5 м ³ для шлама и магнезита
5	Реактор	2	Из ст.1X18H9T с мешалкой, объемом 5 м3; привод АИР 132 S6Y3; Р ном.-5,5 Квт; V-1000 об/мин
6	Комбинированная сушилка	4	из ст. 1X18H9T для сушки пигмента. Объемом 20м ³ (Д-2м, Н- 5м)
	Бункер продукта	3	из ст.3, объемом по 5 м ³ , для готового продукта
9	Контейнер	10	Резино-кордовые, объемом 0,6 м ³ ; возвратные
10	Шнек	4	Из ст.1X18H9T длиной 2м, для передачи паст

Высокая эффективность предлагаемого безотходного способа подтверждается также приведенными ниже данными проводимых опытов.

Опыт №1. Для проведения опыта использовали лабораторный реактор, в него загрузили 100 г отработанного шлама травления латуни, содержащего масс. %: HCl - 5,0; CuCl₂ - 44,0; ZnCl₂ - 36,0 и H₂O - 15,0 и добавили к нему 32,4 г оксида цинка и 48,7 мл дистиллированной воды, при этом в реакторе повысилась температура до 70°С и рН до 4,0, протекали реакции (1 и 2) и образовался осадок, который отфильтровали, промыв его на фильтр-прессе от ионов хлора дистиллированной водой, после чего его сушили в лабораторной комбинированной сушилке «кипящего слоя» при температуре 110°С и одновременно измельчили до 15 мкм, подавая в сушилку дымовые продукты от сжигания природного газа с недостатком кислорода, при этом в сушилке протекала реакция (3) с образованием биоцида, после охлаждения его взвесили, проанализировали и поместили в пластмассовую банку. Затем отделенный на фильтр-прессе фильтрат подали в реактор при работающей мешалке и в него подали также доломитовую пыль-уноса в количестве 35,4 г до рН, равном 7,0, при этом в реакторе повысилась

температура до 80°C и протекали реакции (4, 5) с выделением оксида цинка и образованием хлоридов магния и кальция. После окончания реакций осадок отфильтровали на фильтре и высушили в сушилке «кипящего слоя» при температуре 110°C и одновременно измельчили до 10 мкм. Затем оксид цинка взвесили,

5 проанализировали и поместили в банку, а фильтрат подали в вакуум-кристаллизатор, в котором при температуре (40...116)°C образовались по реакции (6) кристаллогидраты хлорида магния, которые отфильтровали и высушили в сушилке при температуре 110°C, после охлаждения взвесили, проанализировали и поместили в банку, закрыв крышкой, не допуская его окисления воздухом. Отделенный на фильтре фильтрат подали в
10 распылительную сушилку, в которой при распылении испарилась избыточная влага при 110°C и после снижения температуры до 25°C по реакции (7) образовался кристаллогидрат хлорида кальция, который после охлаждения взвесили, проанализировали и поместили в стеклянную банку, закрыв ее крышкой. В результате опыта получили: 18,2 г оксида одновалентной меди и 32,4 г оксида цинка, 317 г
15 кристаллогидрата хлорида магния и 88,7 г кристаллогидрата хлорида кальция. Выход по процессу составил 97,6%.

Опыт №2. Для проведения опыта в лабораторный реактор загружено 100 г отработанного шлама травления латуни, содержащего, масс. %: HCl - 4,0; CuCl₂ - 41,0; ZnCl₂ - 38,0 и H₂O - 17,0 добавили к нему 28,9 г оксида цинка и 43,0 мл дистиллированной
20 воды, при этом в реакторе повысилась температура до 80°C и pH до 5,0, протекали реакции (1 и 2) и образовался осадок, который отфильтровали, промыв его на фильтр-прессе от ионов хлора дистиллированной водой, после чего его высушили в лабораторной комбинированной сушилке «кипящего слоя» при температуре 120°C и
25 одновременно измельчили до 20 мкм, восстановили двухвалентный оксид меди в одновалентный оксид меди, подавая в сушилку дымовые продукты от сжигания природного газа с недостатком кислорода, при этом в сушилке протекала реакция (3) с образованием биооксида, после охлаждения его взвесили, проанализировали и поместили в пластмассовую банку. Затем отделенный на фильтр-прессе фильтрат подали в реактор
30 при работающей мешалке и в него подали также доломитовую пыль-уноса в количестве 28,8 г до pH, равном 8,0, при этом в реакторе повысилась температура до 90°C и протекали реакции (4 и 5) с выделением оксида цинка и образованием кристаллогидратов хлоридов магния и кальция. После окончания реакций осадок отфильтровали на фильтре и высушили в сушилке «кипящего слоя» при температуре 110°C и одновременно
35 измельчили до 15 мкм. Затем оксид цинка взвесили, проанализировали и поместили в банку, а фильтрат подали в вакуум-кристаллизатор, в котором при температуре (40...116)°C образовался по реакции (6) кристаллогидрат хлорида магния, который отфильтровали и высушили в сушилке при температуре 120°C, после охлаждения взвесили, проанализировали и поместили в банку, закрыв крышкой, не допуская его
40 окисления воздухом. Отделенный на фильтре фильтрат подали в распылительную сушилку «кипящего слоя», в которой при распылении испарилась избыточная влага при 120°C и после снижения температуры по реакции (7) образовался кристалло-гидрат хлорида кальция, который после охлаждения взвесили, проанализировали и поместили в стеклянную банку, закрыв ее крышкой. В результате опыта получили: 16,6 г оксида одновалентной меди, 28,9 г оксида цинка, 42,5 г кристаллогидрата хлорида магния и
45 62,2 г кристаллогидрата хлорида кальция. Выход по процессу составил 98,6%.

Преимущества предлагаемого способа подтверждаются также приведенными ниже в табл. 5 данными по качеству получаемых продуктов

Таблица 5

Показатели качества кристаллогидратов хлоридов магния и кальция согласно ТУ 6-58-154-82, ГОСТ 450-58 и опытных

Наименования показателя	Биоцид(опытный)		MgCl ₂ ·H ₂ O		CaCl ₂ ·H ₂ O	
	№ 1	№2	ТУ6-58-154-82	опыт - ный	Опыт- Ный	ГОСТ 450-58
MgCl ₂ ·6H ₂ O,%,не менее	-	-	90,0	94,0	0,8	0,6
CaCl ₂ ·6H ₂ O,%,не более	-	-	1,0	1,8	96,7	85—95
Zn Cl ₂	0,4	0,3	-	0,2	0,1	-
Cu ₂ O, %	94,7	95,2	-	-	-	-
CuO, %	0,6	0,8	-	0,7	0,6	-
Влага, %, не более	1,3	1,1	2,5	1,5	0,5	1,0

Из приведенных данных (Табл. 5) видно, что предлагаемый способ по сравнению с аналогами более эффективен, так как по этому способу не только перерабатывают отработанный шлам травления латуни и доломитовую пыль-уноса, но и получают высокого качества биоцид, оксид цинка, бишофит и кристаллогидрат хлорида кальция, на основе которых возможно получать высокого качества строительные материалы (Краткая химическая энциклопедия. - М. "Советская энциклопедия", 1964, Т 3, 1028 с).

(57) Формула изобретения

Способ переработки отходов в виде шлама травления латуни соляной кислотой и доломитовой пыли уноса с получением оксида цинка, кристаллогидратов хлоридов магния и кальция и биоцида в виде одновалентного оксида меди, включающий смешивание в реакторе отходов с оксидом цинка и фильтрацию полученной суспензии, отличающийся тем, что смешивание отходов в виде упомянутого шлама с оксидом цинка в реакторе ведут с дистиллированной водой при температуре 70-80°C и pH 4-5 с получением суспензии, далее полученную суспензию фильтруют с отделением осадка в виде оксида меди и образованием первого фильтрата, после чего осадок промывают от хлоридов и помещают в сушилку кипящего слоя для одновременного измельчения до размера частиц 15-20 мкм и сушки при температуре 110-120°C в присутствии дымовых газов от сжигания природного газа с недостатком кислорода с получением биоцида в виде одновалентного оксида меди, затем первый фильтрат смешивают с доломитовой пылью уноса в реакторе при температуре 80-90°C с получением суспензии, далее полученную суспензию фильтруют с отделением осадка в виде оксида цинка с примесью хлоридов и образованием второго фильтрата, осадок промывают от хлоридов водным конденсатом, затем осадок помещают в сушилку кипящего слоя, в которой его одновременно измельчают до размера частиц 10-15 мкм и сушат при температуре 110-120°C с получением оксида цинка, а второй фильтрат охлаждают в вакуум-кристаллизаторе до температуры 40-116,7°C с образованием в фильтрате кристаллогидрата хлорида магния, который отделяют центрифугой, помещают в сушилку кипящего слоя для одновременного измельчения до размера частиц 200-250 мкм и сушки при температуре 110-120°C, фильтрат после отделения из него кристаллогидрата хлорида магния сушат распылением в сушилке при температуре 110-120°C, затем охлаждают до температуры 20-30,2°C с получением кристаллогидрата хлорида кальция с размером частиц 200-250 мкм.

