УКД 658.567

РОЗРОБЛЕННЯ КОМПЛЕКСНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ УТИЛІЗАЦІЇ ТВЕРДИХ ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА ГІДРОХІНОНУ

О.В. Павленко
Шосткинський інститут Сумського державного університету, м. Шостка

Апробовано технологію переробки марганецьвмісних шламів виробництва гідрохінону, що враховує дисперсний стан і особливості складу шламу. Вилучення мангану здійснюється вилуженням 20 % розчином сульфатної кислоти при температурі 368 ДО. Домішки феруму осаджуються суспензією карбонату кальцію з попереднім окислюванням пероксидом гідрогену. Вихід мангану становить 93-99 %. Отриманий сульфат мангану може бути використаний у виробництві мікродобрив. Вторинний шлам використовується у виробництві керамічних виробів.

Розпад СРСР і подальші економічні перетворення порушили пропорційність технологічного ланцюга процесів розвитку і використання мінерально-сировинних ресурсів країн СНД. Вони призвели до порушення зв'язків між об'єктами видобутку і споживання мінеральної сировини України й інших країн СНД (залізні і марганцеві руди, хроміти), що веде до нераціонального використання виробничих потужностей і виснаження, а в перспективі – до вичерпання фонду корисних копалин. Одночасно збільшуються склади відходів металургійних заводів, збільшуються відходи збагачувальних фабрик і шламів хімічних виробництв. У результаті на Україні нагромадилися величезні маси відходів перерахованих підприємств із великими запасами металів та інших корисних компонентів. Проблема утилізації техногенних відходів має особливе значення. Крім вирішення екологічних завдань, переробку твердих відходів виробництв можна розглядати як додаткове джерело одержання цінних елементів, зокрема металів[1].

Необхідність видобутку розсіяних металів, використовуваних частіше, особливо у високотехнологічних виробництвах, приводить до того, що у опрацьовування вводять не тільки руди, що містять 60-20%, як це характерно для руд розповсюджених елементів, таких, як ферум, алюміній, манган та ін., але і так називані "техногенні родовища" – накопичені за довгий час відходи, що займають часом величезні площі. Проблема повного знищення чи часткової утилізації твердих промислових відходів актуальна, насамперед, з погляду негативного впливу на навколишнє середовище. Тверді відходи - це багате джерело вторинних ресурсів (у тому числі чорних, кольорових, рідкісних і розсіяних металів).

У зв'язку зі збільшенням масштабів промисловості, зростанням цін на сировину і жорсткістю вимог екології актуальним завданням є розроблення ресурсозбережних технологій, що дозволяють замінити традиційну сировину в існуючих виробництвах придатними промисловими відходами.

У даній роботі досліджені технологічні аспекти комплексної переробки твердих відходів виробництва гідрохінону. Одним з найбільш цінних компонентів шламових відходів є манган, вміст якого в шламі доходить до 20 %. Сьогодні розробляються родовища і з більш низьким процентним вмістом мангану. У результаті аналізу існуючих методів вилучення мангану з бідних руд і шламів [2] як найбільш перспективний

для даного типу відходів був обраний сульфатно-кислотний спосіб переробки шламів. Такий вибір був обумовлений такими факторами:

– метод виробництва гідрохінону ґрунтується на окиснюванні аніліну в хінон у сульфатнокислому середовищі, отже, більшість неорганічних компонентів подано у вигляді сульфатів і застосування будь-якого іншого вилужувального реагенту сприяє утворенню додаткових домішок;

– сульфатнокислотний метод простий у застосуванні і забезпечує високий ступінь перетворення відносно даних відходів;

– у наш час цей метод є одним з найбільш економічно вигідних через досить низьку собівартість реагентів.

Сульфатно-кислотне вилуження манганових шламів неодноразово згадується в літературних джерелах [3]. Однак переробка оксидних сполук мангану, представлених переважно піролюзитом, як правило, виконується з відновленням чотиривалентного мангану до двовалентного шляхом відновного випалу або добавки в реакційне середовище відновників. У даній роботі наводиться більш економічна методика переробки, що стосується саме відходів виробництва гідрохінону.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Шлам виробництва гідрохінону являє собою багатокомпонентну суміш відходів декількох стадій виробництва.

У ході досліджень був проведений аналіз складу суміші з використанням хімічних, колориметричних, рентгенфлуоресцентних і термогравіметричних методів. Оцінка масової частки мангану в шламі проводилася за знов розробленою методикою, що ґрунтується на перманганатометричному методі аналізу [4] з відносною хибкою вимірів 5% мас. Оцінка кількості феруму різних ступенів окиснення проводилася за удосконаленою методикою з використанням колориметричних методів [5]. Оцінювання вмісту гідрохінону в складі шламу проводилося за специфічною методикою, що ґрунтується на фотометричному методі аналізу з відносною похибкою 7%. Експериментальні дані показують, що вміст гідрохінону в складі шламу становить близько 1%. Елементний аналіз проводився атомно-емісійним методом на атомно-емісійному спектрометрі з індуктивно зв'язаною плазмою Spectro Flsme Modula ICP фірми Spectro. Аналіз показав, що до складу шламу, крім мангану та феруму, входять солі барію, кальцію, магнію та ін., а також органічні домішки, такі, як хінон, гідрохінон і продукти їхньої полімеризації, що становлять до 3 %. Усереднений склад зразків шламу наведений у таблиці 1.

Таблиця 1 – Хімічний склад відходів виробництва гідрохінону, %

Mn^{2+}	Mn^{4+}	Fe	Fe^{2+}	Fe^{3+}	BaO	CaO	MgO	S	PbO	ZnO	SiO_2	п.п.п
0,6	17,1	0,16	0,03	10,6	0,5	3,1	3,2	2,3	0,08	0,15	23,2	24,5

На підставі проведених аналізів відхід виробництва гідрохінону є цікавим унаслідок можливості вилучення таких компонентів, як манган і ферум, з подальшою утилізацією вторинного шламу. Наведені результати показують, що шламові відходи поряд з високим вмістом цих компонентів містять значну кількість сполук кремнію. Останні не переходять у розчини вилуження і є основою твердого залишку, утворюючи вторинний твердий відхід, який надалі може бути використаний для одержання шлаковати, сіталів та інших матеріалів. Закордонний досвід показує, що раціональна організація переробки подібних відходів дає можливість використовувати вторинні продукти утилізації в будівельній індустрії.

Однієї з характерних рис даного шламу є наявність до 11% феруму, який використовувався в процесі виробництва на стадії окиснювання хінону. Ферум представлений оксидами, сульфатами, а також металевою стружкою, що не вступила в реакцію. Процес вилуження мангану в присутності сульфату феруму згадується А. Саллі [6]. Зокрема , ферум-сульфатний метод переробки шламів передбачає обробку відходів розчином сульфатної кислоти в присутності $FeSO_4$, що як відновник забезпечує прискорення вилучення мангану. Одним з різновидів цього процесу є вилуження руд і шламів травильними розчинами. Розроблені процеси вилучення мангану за допомогою відпрацьованих травильних розчинів, що ґрунтуються на реакції відновлення оксиду мангану (IV) іонами Fe^{2+}: При цьому процес відбувається за реакцією

$$MnO_2 + 2FeSO_4 + 2H_2SO_4 = MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$$

і ступінь перетворення досягає 90 % при тривалості процесу 60 хв.

З огляду на те що до складу шламу виробництва гідрохінону входять такі відновники, як гідрохінон і сполуки феруму, вилучення може проводитися без відновного випалу чи введення в суспензію додаткових сполук як відновників, що має велике значення через велику витрату енергії на стадію випалу, а також утворення значної кількості газових викидів.

Виходячи з вищезазначеного, автором пропонується технологія переробки названих відходів. Технологічний процес складається з таких основних процесів: вилуження мангану сульфатною кислотою, відділення домішок феруму, виділення з отриманого осаду сульфату феруму, осадження товарного сульфату мангану, утилізація вторинного шламу.

З метою розроблення й апробації оптимальних параметрів процесів були проведені серії дослідів з вивчення впливу різних факторів на ступінь вилучення мангану в розчин і повноту осадження феруму. Також вивчений процес одержання керамічних будівельних виробів з використанням вторинного шламу.

У ході досліджень були виведені залежності ступеня вилучення від концентрації сульфатної кислоти, відношення Т:Р, температури і тривалості процесу. До 99 % мангану переходить у розчин при обробці шламу 20% розчином сульфатної кислоти в співвідношенні Т:Р = 1:3,5 протягом 60 хв при температурі 363-368 К. При цьому вилужується всього до 25 % феруму, що міститься в шламі. Відомо, що в гетерогенних системах швидкість реакції значною мірою залежить від величини поверхні зіткнення твердої і рідкої фаз, тобто для збільшення швидкості розкладання зразка необхідно її подрібнювати до величини 0-3 мм. У нашому ж випадку шлам перебуває в дрібнодисперсному стані і його здрібнювання не потрібно.

Як реагенти для осадження феруму використовувалися суспензії гідрооксиду і карбонату кальцію з попереднім окисненням пероксидом гідрогену. При температурі 323-343 К H_2O_2 окиснює сполуки Fe^{2+} до Fe^{3+}, а також більшість органічних домішок. Для відділення іонів Fe^{3+} pH розчину приводиться до значення 3-4. У ході дослідів була доведена доцільність використання як осаджувального реагенту карбонату кальцію в стехіометричному співвідношенні.

Після відділення осаду і підкислення сульфатною кислотою проводиться виділення кристалічного сульфату мангану випарюванням і кристалізацією або висалюванням концентрованою сульфатною кислотою.

У результаті кристалізації отриманий сульфат мангану такого складу:

Таблиця 2 – Хімічний склад продукту сульфату мангану

Продукт кристалічний	Компоненти,%					
	Mn	S	Fe	Ca	Ba	SiO_2
$MnSO_4 \cdot 5H_2O$	21,7	13,8	0,0093	0,83	0,0005	0,13

З метою вивчення впливу отриманого в процесі вилуження вторинного шламу на водопоглинальні усадочні та міцнісні характеристики керамічних мас були отримані експериментальні зразки керамічних будівельних виробів з використанням його як наповнювача в таких співвідношеннях - глина:шлам: 90:10, 80:20, 70:30. Як основну сировину використовували світловипалювану глину. Після випалу при температурі 1173 К зразки мають матову поверхню рожево-коричневого кольору різної насиченості, що, ймовірно, обумовлюється наявністю в складі шламу оксидів феруму. Водопоглинення зразків не перевищує 11 %. Міцнісні характеристики порівнянні з вимогами до будівельних виробів.

У ході досліджень розроблені технологічні умови комплексної переробки манганвмісних шламів виробництва гідрохінону, що враховує дисперсний стан і особливості складу шламу. Розроблена технологія потребує подальшої промислової перевірки й апаратурного оформлення. Дана технологія може використовуватися не тільки для переробки зазначених відходів і відвалів, але й для селективного вилучення мангану зі шламів металургійних підприємств, що містять сполуки цих металів. Отриманий сульфат мангану може бути використаний у виробництві мікродобрив [7], а також для одержання необхідних у промисловості сполук мангану.

SUMMARY

DEVELOPMENT OF COMPLEX TECHNOLOGY OF SALVAGING OF SOLID WASTE PRODUCTS OF HYDROQUINONE

Pavlenko O.V.

The technology of complex processing manganiferous slimes of production of the hydroquinone, considering a dispersible condition and features of composition of slimes is approved. Extraction of manganese is conducted by leaching of 20 % by a solution of sulfuric acid at temperature 368 K. Admixtures of iron settle suspension of lime carbonate with pre-award oxidation by peroxide compound of hydrogen. The yield of manganese makes 93-99 %. The received sulphate of manganese can be used in production of microfertilizers. The secondary slimes are used in production of stonewares.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Цыганков А. П., Балацкий О. Ф., Сенин В. Н. Технический прогресс – химия – окружающая среда. – М.:Химия, 1979. – 296 с.
2. Методи вилучення мангану з твердих манганвмісних відходів /О.В. Павленко , І.М. Астрелін, Ю.А. Омельчук // Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 2006. – № 1. – С. 110–114.
3. Роде Е.Я. Кислородные соединения марганца. – М.: Изд-во АН СССР, 1952. – С. 325–326.
4. Лаврухина А. К., Юкина Л. В. Аналитическая химия марганца. – М.: Наука, 1974. – 220 с.
5. Марченко Е. Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971. – С.127.
6. Салли А. Марганец / Пер. с англ.; Под ред. М. Л. Берштейна. – Г.: Металлургиздат, 1959. – 296с.
7. Каталымов М.В. Микроэлементы и микроудобрения. – Л.: Химия, 1965. – С.153.

Павленко О.В., аспірант

Надійшла до редакції 8 лютого 2008 р.