

УДК 655.7.033.5.002.8

**А. П. Ранський, д-р. хім. наук, проф.; М. В. Євсєєва, канд. хім. наук, доц.;
О. А. Гордієнко; Т. С. Тітов, асп.; О. В. Полонець**

УТИЛІЗАЦІЯ ЛУЖНО-СУЛЬФІДНИХ РОЗЧИНІВ ПРОМИСЛОВИХ ВИРОБНИЦТВ

Розроблена технологія комбінованої утилізації відпрацьованих лужно-сульфідних розчинів нафтопереробки та промивних вод основних гальванічних виробництв. Досліджена технологія забезпечує повне вилучення високотоксичних сульфурвмісних сполук та важких металів із промивних вод гальванічних виробництв з утворенням відповідних сульфідів M_2S_n , які можуть знайти використання в машинобудівній та металургійній промисловостях.

Вступ

Промислові відходи хімічних, гірничорудних, металургійних, нафтопереробних виробництв містять високотоксичні сульфурвмісні сполуки — сірководень, меркаптани та полісульфіди. Ці високотоксичні сполуки, що мають низькі значення ГДК, як правило, нейтралізують лужними розчинами, які в подальшому підлягають обов'язковій утилізації. Так в роботі [1] пропонується автогенна технологія переробки сульфурвмісної сировини M_2S_n шляхом її термічної плавки при температурі 1200...1400 °С. При цьому метали переходять в оксидну форму, а сульфур виділяється у вигляді SO_2 , що вимагає обов'язкового очищення відхідних газів, зазвичай, пропусканням крізь лужний розчин. Отже, при цьому знову утворюються токсичні сульфідні натрію, які потребують додаткової утилізації. Авторами досліджена та запропонована комбінована технологія утилізації промислових сульфідних та гідросульфідних лужних розчинів нафтопереробних комплексів та промислових вод гальванічних виробництв, що містять солі важких металів з утворенням кінцевих сульфідів M_2S_n .

Експериментальна частина

Утилізацію сульфідних розчинів ($NaHS$, Na_2S , RSH) проводили з використанням гальванічних промивних вод різних процесів, до складу яких входили такі катіони металів: Fe^{n+} ($n = 2, 3$), Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{n+} ($n = 2, 4$) та аніонні складові: SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- або використовували реагентні солі $Pb(NO_3)_2$ та $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ марки «ч» у випадку дослідження модельних систем знешкодження розчинів високотоксичних катіонів металів. Сульфідні розчини брали на ПАТ «ЛУКОЙЛ-Одеський нафтопереробний завод» як відходи очищення сирової нафти від сульфурвмісних сполук, а промивні води гальванічних виробництв — на підприємстві ВАТ «Маяк» (м. Вінниця).

Отримання сульфиду міді. 100,0 г відпрацьованих лужно-сульфідних розчинів із вмістом сульфиду натрію Na_2S 12 % мас. поміщали у тригорлу колбу, забезпечену якірною мішалкою, зворотним холодильником та термометром, а потім перемішуючи, поступово додавали гальванічні промивні води, що містили катіони міді(II). Після кожного додавання гальванічних промивних вод реакційну масу витримували при перемішуванні та кімнатній температурі протягом 10 хвилин, після чого відбирали пробу реакційної маси та виявляли іони міді(II) якісною реакцією. Процес осадження вважали закінченим у випадку позитивної реакції на наявність вільних іонів міді(II) у реакційній масі. Після чого реакційну масу фільтрували, промивали холодною водою, а чорний осад сульфиду міді(II) висушували на повітрі. Вихід складав 4,68 г (98 % мас.).

Аналогічно отримували і інші сульфідні металів, фізико-хімічні характеристики яких наведені в таблиці. Вихід сульфідів коливався в інтервалі від 95 до 98 % мас., колір отриманих сполук та вміст в них металу визначені авторами роботи та наведені в таблиці.

Фізико-хімічні характеристики отриманих сульфідів металів формули M_2S_n [2]

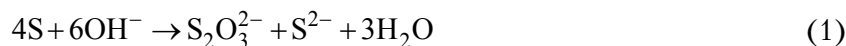
Формула сполуки	Розчинність у H_2O при $20^\circ C$, г/100 г H_2O	$t_{пл}$, $^\circ C$	Колір сполуки**	Добуток розчинності	Метал, % мас.	
					знайдено**	розраховано
FeS	$5,36 \cdot 10^{-9}$ ($18^\circ C$)	1193	чорно-коричневий	$3,7 \cdot 10^{-19}$	63,28	63,52
Fe_2S_3	не розчиняється	розкладається	жовтувато-зелений	$1,0 \cdot 10^{-88}$	53,95	53,73
CoS	$3,8 \cdot 10^{-4}$	>1116	чорний	$1,9 \cdot 10^{-27}$	64,69	64,76
NiS	не розчиняється	797	чорний	$2,0 \cdot 10^{-28}$	64,75	64,66
$ZnS \cdot H_2O$	не розчиняється	1049	жовтувато-білий	$6,9 \cdot 10^{-26}$	56,83	56,63
CuS	$1,0 \cdot 10^{-22}$	розкладається 220^*	чорний	$4,0 \cdot 10^{-38}$	64,20	66,47
CdS	$8,67 \cdot 10^{-14}$ ($18^\circ C$)	1750 (10 МПа)	жовтувато-оранжевий	$3,6 \cdot 10^{-29}$	77,52	77,81
HgS	не розчиняється	сублімується	чорний	$4,0 \cdot 10^{-33}$	86,39	86,22
SnS	$2,0 \cdot 10^{-6}$ ($18^\circ C$)	882	буро-чорний	$1,0 \cdot 10^{-28}$	78,52	78,73
SnS_2	$2,0 \cdot 10^{-5}$ ($18^\circ C$)	розкладається	жовтий		65,17	64,92
PbS	$8,0 \cdot 10^{-14}$	1114	синьо-сірий	$1,1 \cdot 10^{-29}$	86,35	86,60
MnS	$4,7 \cdot 10^{-4}$ ($18^\circ C$)	1615	червоний	$5,6 \cdot 10^{-16}$	62,34	63,15

Примітки: * – розкладається без плавлення;

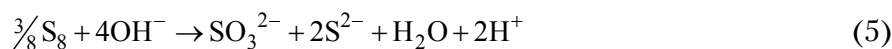
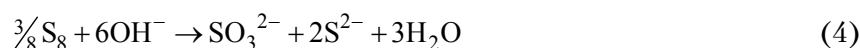
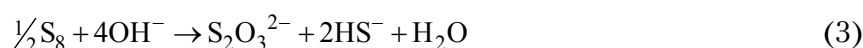
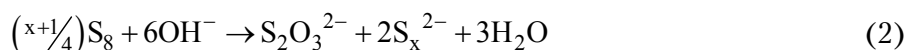
** – вміст металів та колір отриманих сполук визначено авторами цієї роботи (комплексометричний метод за методиками, наведеними в [3]).

Обговорення результатів

В процесі лужного очищення промислових відходів від елементної (S_8) та зв'язаної сірки (сульфіди, гідросульфід, тіоли) може відбутися ціла низка реакцій. Так, первинна взаємодія сірки з лугом є реакцію диспропорціонування:

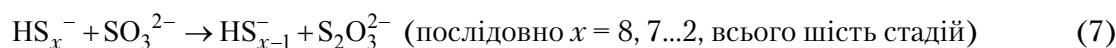
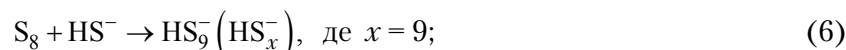


Враховуючи, що в процесі взаємодії лужного розчину з елементною сіркою її вміст поступово зменшується, цей процес можна представити як низку послідовних реакцій:



Необхідно відзначити, що протікання реакцій (1)–(5) значною мірою залежить від умов проведення процесу (температури, рН-середовища, наявності акцептора сірководню та співвідношення реагентів) [4].

Окрім лужного розчину елементарна сірка реагує із гідросульфід-іонами за такими реакціями:

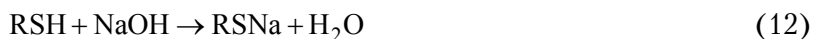


Відповідно до реакцій (6)–(8) при лужній взаємодії елементної сірки збільшується вміст гідросульфід- та зменшується вміст сульфід-іонів в робочому розчині.

Реакція сірки з аліфатичними тіолами завжди супроводжується виділенням сірководню та приводить до утворення суміші діалкілполісульфідів R_2S_x ($x \geq 2$):

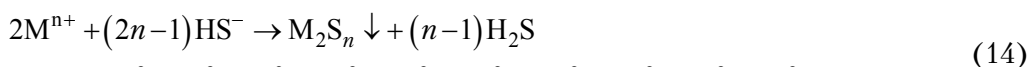


Сірководень, що виділяється, як і вихідні тіоли, поглинається лужними розчинами у відповідності до таких реакцій



Наведені реакції далеко не повністю характеризують складний хімізм лужного очищення від сульфурвмісних сполук, а самі відпрацьовані розчини є багатокомпонентними системами, які важко піддаються надійному аналітичному контролю [5].

В нашому випадку утилізацію відпрацьованих лужних розчинів проводили з утворенням малорозчинних сульфідів металів, що мають низькі значення добутків розчинності (ДР) (табл.). Малорозчинні сульфідні метали утворювались за такими загальними реакціями:



де $\text{M}^{n+} - \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$

Катіони металів, які використовувались при осадженні за сірководневою схемою якісного аналізу належать до таких аналітичних груп: $\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ – III аналітична група; $\text{Hg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}$ – IV аналітична група; Pb^{2+} – V аналітична група. Тобто сульфурвмісні сполуки, що підлягають утилізації, ефективно зв'язуються в малорозчинні солі дією іонів металів III – V аналітичних груп. Ці іони, як відходи промислових гальванічних виробництв, можуть видалятися у вигляді індивідуальних солей або у складі сумішей іонів металів (наприклад при нейтралізації змішаних гальванічних стічних вод). Малорозчинні сульфідні метали, отримані за рівняннями реакцій (13)–(14) після їх дробного розділення можуть бути використані в промисловості як поліфункціональні добавки до консистентних мастил або відновлені до металів пірометалургійним методом.

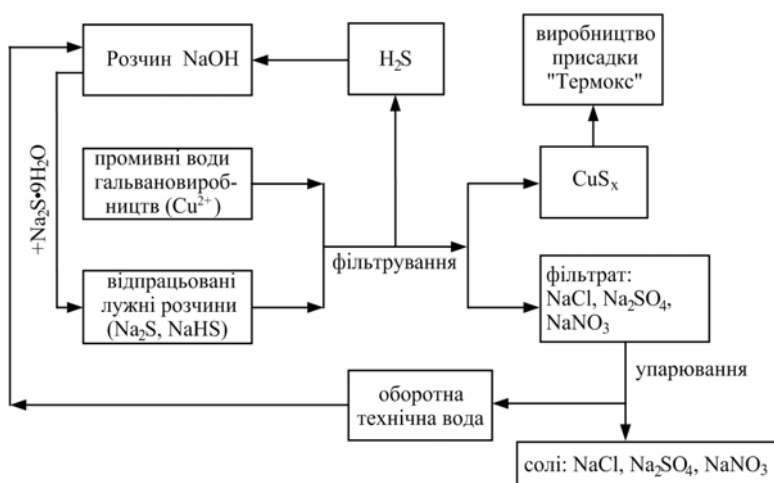
Технологічне рішення

Як авторами зазначалось раніше, в залежності від складу лужного розчину при осадженні малорозчинних сульфідів металів за реакціями (13)–(14), може виділятися токсичний сірководень, для нейтралізації якого використовувався 10 %-й розчин гідроксиду натрію:



На рис. зображена принципова схема сумісної утилізації відпрацьованих лужно-сульфідних розчинів та промивних вод гальванічних виробництв на прикладі утворення сульфиду міді(II).

Сульфід натрію, що утворюється, згідно з наведеною принциповою схемою, може використовуватись як хімічний реактив ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) або у вигляді відпрацьованого лужного розчину для отримання сульфиду міді (II). Сульфід міді(II) виділяють фільтруванням та, після висушування, перетворюють в полісульфід міді CuS_x . Останній



Принципова схема сумісної утилізації відпрацьованих лужно-сульфідних розчинів та промивних вод гальванічних виробництв

використовували як спеціальну високонавантажувальну та високотемпературну присадку на прокатних станах металургійних виробництв України (ВАТ «Інтерпайп Нижньодніпровський трубопрокатний завод»). Фільтрат — технічний розсіл із різним вмістом хлориду, нітрату або сульфату натрію — випарюють. При цьому водяну пару охолоджують та подають в оборотний технічний цикл, а суміш солей утилізують традиційним способом.

Досліджена та запропонована комбінована технологія утилізації сульфідних розчинів забезпечує повне вилучення високотоксичних сульфурвмісних сполук і може бути застосована на різних підприємствах України, які використовують лужне очищення від сірководню та інших сульфурвмісних сполук. При цьому другим компонентом утилізації є промивні води гальванічних виробництв.

Висновки

1. Визначено складний хімізм розчинення елементної сірки в лужному розчині і утворення сульфід- та гідросульфід-іонів.
2. Показана можливість ефективної комбінованої утилізації відпрацьованих лужно-сульфідних розчинів очищення сирої нафти та промивних вод гальванічних виробництв, що містять катіони металів, їх сумісним змішуванням, витриманням їх еквівалентного співвідношення, фільтруванням та висушуванням відповідних сульфідів металів M_2S_n .
3. Запропонована технологія комбінованої утилізації відпрацьованих лужно-сульфідних розчинів нафтопереробки та промивних вод основних гальванічних виробництв.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Парецкий В. М. Перспективы развития автогенных технологий переработки сульфидного сырья / В. М. Парецкий, А. В. Тарасов // Цветные металлы. — 1996. — № 4. — С. 36—39.
2. Куриленко О. Д. Краткий справочник по химии / О. Д. Куриленко. — К. : Наукова думка, 1974. — 991 с.
3. Шварценбах Герольд. Комплексонометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. — М. : Химия, 1970. — 360 с.
4. Ранський А. П. Реакції аренальарілімінів та метилгетаренів із сіркою і аріламінами : дис. ... канд. хім. наук : 02.00.03 / Ранський Анатолій Петрович. — Дніпропетровськ, 1985. — 156 с.
5. Крамаренко В. Ф. Токсикологічна хімія / В. Ф. Крамаренко. — К. : Вища школа, 1989. — 447 с.

Рекомендована кафедрою хімії та хімічної технології

Стаття надійшла до редакції 7.06.11
Рекомендована до друку 29.06.11

Ранський Анатолій Петрович — завідувач кафедри, **Євсєєва Марія Василівна** — доцент, **Гордієнко Ольга Анатоліївна** — старший викладач, **Тітов Тарас Сергійович** — аспірант.

Кафедра хімії та хімічної технології, Вінницький національний технічний університет;

Полонець Ольга Віталіївна — асистент.

Вінницький національний медичний університет