

УДК 669.536

*Ю.А. Шафорост, Р.Л. Галаган, Я.Д. Король, О.А. Лут***ОСНОВИ БЕЗВІДХОДНОГО ПЕРЕРОБЛЕННЯ ШЛАМОВИХ ВІДХОДІВ ВАТ
«ЧЕРКАСЬКЕ ХІМВОЛОКНО»****Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, м. Черкаси, Україна**

У роботі здійснено дослідження властивостей цинковмісного шламу, одержаного при нейтралізації кальцій гідроксидним методом стічних вод виробництва віскозного волокна. Розроблено безвідходний процес комплексного перероблення шламу з перспективою створення напівпромислової установки. Запропоновано схему комплексного перероблення цинковмісного шламу виробництва ВАТ «Черкаське хімволокно». Для повного видалення органічних сполук запропоновано високо-температурне оброблення вихідного шламу за температури 900°C протягом 1 год. Для переведення у розчин кальцію, заліза і цинку використано концентровану нітратну(V) кислоту. Нерозчинний у нітратній кислоті осад, який, головним чином, складається з кальцій сульфату, відфільтровувався. Для відокремлення заліза у формі $\text{Fe}(\text{OH})_3$ від цинку утворений фільтрат підлужнювався до рН 4,2. Контроль продуктів кожної стадії процесу здійснювали методами рентгенофлуоресцентної спектроскопії, рентгенофазовим та хімічними методами аналізу. Підібрано умови проведення кожної стадії в лабораторному процесі. Доведено неможливість безвідходного перероблення шламу без випалювання його органічних складових. Показано, що кінцевими продуктами такого перероблення можуть бути: порошок для гіпсування солончаків, гіпс, залізо(III) оксид, цинк оксид, металічний цинк, хімічно осаджена крейда, натрій нітрат.

Ключові слова: віскозне волокно, шламові відходи, безвідходне перероблення, рентгенофазовий аналіз, рентгенофлуоресцентний спектр, співосадження.

DOI: 10.32434/0321-4095-2022-145-6-108-114

Вступ

Щорічно в Україні утворюється близько 1 млрд тон відходів виробництва та споживання, з яких приблизно 10–15 відсотків використовуються як вторинна сировина, решта потрапляє у сховища, шламонакопичувачі, терикони. Відходи займають площу близько 160 тис. гектарів, а загальний їх обсяг досяг 25 млрд тон. Вони є джерелом забруднення довкілля. Інфільтрація сховищ, горіння териконів, пилоутворення, інші фактори, що зумовлюють міграцію токсичних речовин, призводять до забруднення підземних і поверхневих вод, погіршення стану атмосферного повітря, земельних ресурсів тощо.

Витрати на реалізацію природоохоронних програм і заходів потребують значних коштів. Одним із шляхів розв'язання екологічних про-

блем є удосконалення виробничих технологій. Якщо ж на даному етапі розвитку відсутня така можливість, то доцільно зосередитись на проблемі утилізації відходів, яких уникнути не вдається [1,2].

Зрозуміло, що розв'язати глобальну проблему промислових відходів в окремо взятому місці неможливо без відповідної державної політики та розробки довгострокової регіональної програми. У першу чергу необхідно вдосконалити економічний механізм, при якому власнику відходів вигідніше затратити кошти на утилізацію відходів, ніж на їх зберігання.

Виробництво віскозних волокон на підприємстві ВАТ «Черкаське хімволокно» залишило у спадок відходи у вигляді так званого цинковмісного шламу. Загальна площа шламо-

© Ю.А. Шафорост, Р.Л. Галаган, Я.Д. Король, О.А. Лут 2022



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Yu.A. Shaforost, R.L. Galagan, Ya.D. Korol, O.A. Lut

накопичувачів ВАТ «Черкаське Хімволокно» становить 14 гектарів при глибині котловану 6 метрів. Шлам одержано при нейтралізації відпрацьованого розчину з ванни осадження кальцій гідроксидом. До складу осаджувального розчину як основний компонент входила сульфатна кислота, а також натрій і цинк сульфати. У технологічному процесі виробництва віскозної нитки на ВАТ «Черкаське хімволокно» як стабілізатор останньої використовувався розчин цинк сульфату, що був основним забруднювачем стічних вод даного підприємства. Для очищення стічних вод на об'єднанні використовувалися механічні, хімічні та біологічні методи очистки. У результаті оброблення стічних вод кальцій гідроксидом і було отримано шлам, що містить в собі значну кількість цинку. Цинк, як представник важких металів, є забруднювачем довкілля, окрім того шламові накопичувачі займають значні земельні ділянки.

У той же час ці шлами є джерелом вторинної сировини для виробництва ряду хімічних продуктів, оскільки мають високий вміст цінних компонентів і при належній технології переробки можуть бути джерелом низки корисних продуктів [3–6].

Таким чином, комплексна перероблення шламів з мінімальною кількістю відходів або взагалі без них є актуальною задачею, розв'язання якої дає можливість не лише усунути екологічну проблему, а й одержати цінні хімічні речовини.

У країнах, які використовували схему виробництва віскози, що передбачає застосування кальцій гідроксиду при нейтралізації технологічних розчинів виробництва, накопичено колосальні запаси таких відходів. Способам їх переробки, присвячено ряд оглядових публікацій [7–9]. Однак, автори більшості робіт з утилізації таких шламів фокусували свою увагу лише на одержанні одного або двох продуктів, наприклад

металічного цинку або цинкового купоросу.

Основною метою даної роботи є розробка процесу безвідходного перероблення вихідного шламу в лабораторних умовах. Для досягнення мети роботи нами були поставлені такі завдання:

- детально вивчити хімічний склад і фізико-хімічні властивості шламу ВАТ «Черкаське хімволокно»;
- модифікувати процес перероблення шламу для мінімізації повторних відходів;
- оцінити можливість перенесення результатів лабораторних досліджень на промислові масштаби.

Методика експерименту, результати досліджень і їх обговорення

На шляху пошуків ефективного та економічно доцільного способу перероблення шламу вивчали його властивості та склад. Проби шламу відбирались у 4 точках шламонакопичувача на глибині 15 см від поверхневого шару, сформованого кореневою системою водної рослинності за час зберігання шламу. По 1 кг з кожної точки відбору змішували в пластиковій ємності й осереднювали шляхом перемішування. Дослідження здійснювали методом рентгенофлюоресцентної спектроскопії, рентгенофазовим і хімічними методами аналізу. Для того щоб з'ясувати фазовий склад шламу, було одержано його рентгеновську дифрактограму за методом порошку у випромінюванні FeK_α ($\lambda=0,1934$ нм). Дифрактограму (рис. 1) було знято на рентгеновському дифрактометрі типу ДРОН.

За даними рентгенофазового аналізу вдалося ідентифікувати кальцій карбонат і кальцій сульфат. З деякою імовірністю можна говорити про присутність цинквмісної фази $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4$, але відомо, що індивідуальних фаз, які за складом відповідають цинк гідроксикарбонату, існує дуже багато.

Основні характеристики шламу – вологість та вміст металічних елементів цинку, кальцію і

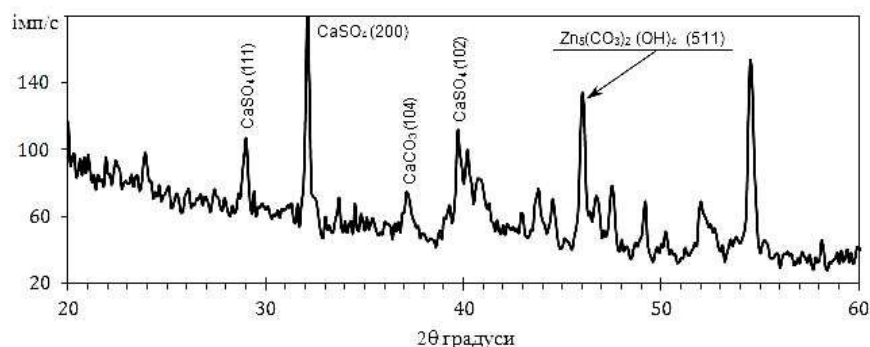


Рис. 1. Рентгеновська дифрактограма прожареного шламу

заліза. Тому першим завданням було висушити матеріал перед подальшою його переробкою, але дані одержані нами (рис. 1) і відомі з літературних джерел свідчать, що вилученню окремих компонентів у чистому вигляді заважає присутність органічних речовин (целюлози та її ксантогенату).

Тому ми вважали за доцільне поєднати процес сушіння шламу з випалюванням органіки, яке повинно проходити при вільному доступі повітря і високій температурі. Вихідний шлам витримували в муфельній печі за температури 900°C протягом 1 години. Шлам після термооброблення було досліджено на рентгенофлуоресцентному спектрометрі – відповідний спектр наведено на рис. 2.

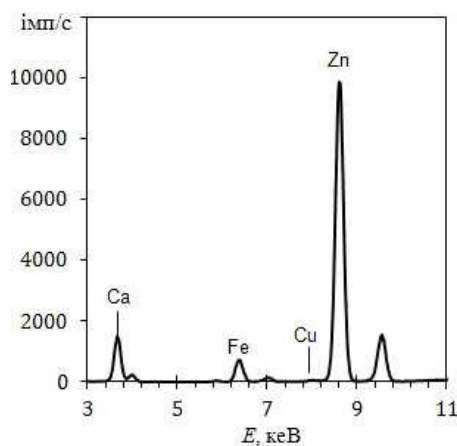


Рис. 2. Спектр рентгенівської флуоресценції шламу після прожарювання

Основним металічним елементом шламу є кальцій. Масова частка заліза, яке потрапляє у шлам внаслідок корозії технологічного обладнання, за даними хімічного аналізу становить від 2 до 4 %. Поведінка Fe^{2+} -іонів дуже подібна до поведінки іонів Zn^{2+} , оскільки значення рН осадження їх гідроксидів є близькими, тому залізо є дуже небажаним компонентом.

Для переведення Fe^{2+} у Fe^{3+} шлам обробляли концентрованою нітратною кислотою при нагріванні для окиснення залишків кількості Fe^{2+} та переведення в розчин кальцію, який знаходиться у вигляді оксиду, гідроксиду та карбонату. При такому обробленні в розчин також переходить більша частина цинку, але незначна кількість його співосаджується з залізо(III) гідроксидом і складає за даними рентгенофлуоресцентного аналізу 1,5%.

Нерозчинний у нітратній кислоті осад

відфільтровували після розведення водою у співвідношенні 3:7. Після фільтрування цієї суспензії одержували осад, який складається в основному з кальцій сульфату.

Утворений фільтрат 1 містить увесь розчинний кальцій, а також залізо і цинк. Для відділення заліза від цинку, як і в роботі [3], було використано різницю у значеннях рН утворення осадів $Fe(OH)_3$ і $Zn(OH)_2$. Діапазон осадження Fe^{3+} -іонів знаходиться в межах рН від 1,5 (початок осадження) до 4,1 (залишкова концентрація 10^{-5} моль/дм³). В той час як осадження Zn^{2+} -іонів починається від рН 5,4 і практично завершується при значенні рН 8,0.

Значення рН фільтрату 1 доводили до 4,2, додаючи 1 М NaOH за безперервного перемішування. Утворений осад містить незначну кількість цинку, яка потрапила в нього внаслідок співосадження (рис. 3).

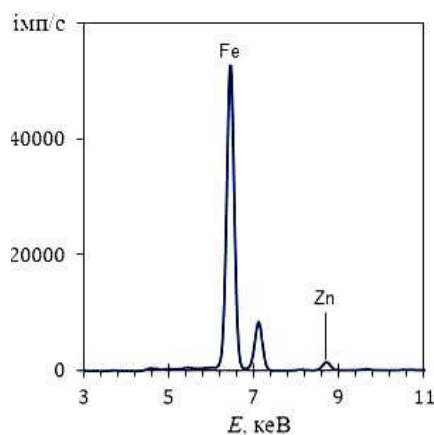


Рис. 3. Спектр рентгенівської флуоресценції осаду $Fe(OH)_3$

Залізо(III) гідроксид відфільтровували, а фільтрат 2 підлужнювали до рН 8,2. Осад 2 цинк гідроксиду (рис. 4) також відділяли фільтруванням і розчиняли в 1 М H_2SO_4 .

Утворений розчин аналізували на вміст цинку шляхом амперометричного титрування аліквоти об'ємом 10,00 см³ з двома індикаторними електродами з використанням розчину калій гексаціаноферату(II) з концентрацією 0,1 моль/дм³. Для створення нової редокс-пари до досліджуваного розчину вносили 0,1 см³ розчину калій гексаціаноферату(III) з концентрацією 0,1 моль/дм³. Крива титрування наведена на рис. 5.

За даними титрування визначили концентрацію іонів цинку, яка виявилась рівною 0,065 моль/дм³.

Розчин, що містить Zn, випарювали до

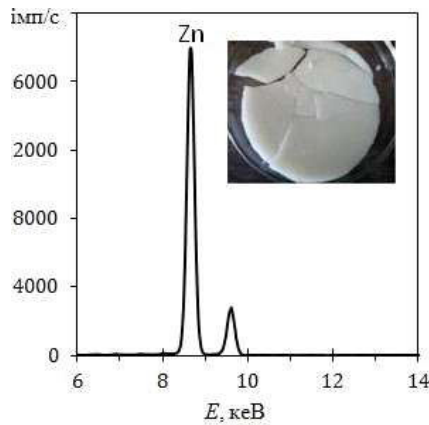


Рис. 4. Спектр рентгенівської флюоресценції осаду $Zn(OH)_2$ і його фотографія

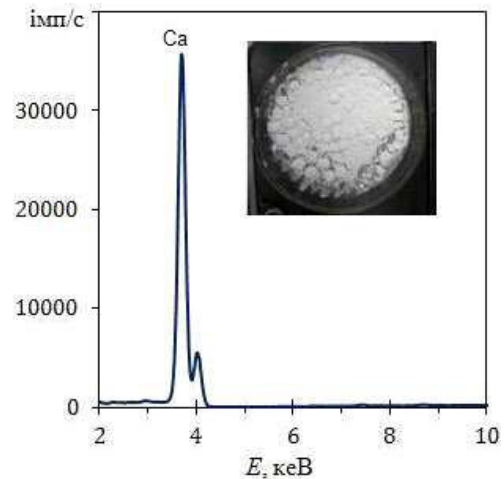


Рис. 6. Спектр рентгенівської флюоресценції осаду № 3 ($CaCO_3$)

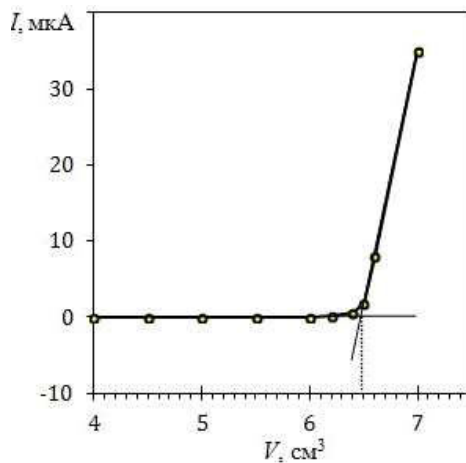


Рис. 5. Крива титрування аліквоти розчину $ZnSO_4$

малого об'єму, при цьому випадали кристали цинк сульфату. Оскільки цинк сульфат утворює три кристалогідрати, для встановлення складу було проведено визначення вмісту цинку в солі. Для цього наважку солі масою 100 мг розчинили в 50 cm^3 води і відтитрували розчином калій гексаціаноферату(II). Знайдена масова частка цинку 22,32%, відповідає формулі гексагідрату $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (цинковий купорос).

Після відділення цинку у фільтраті 2 залишаються розчинні солі кальцій нітрат та натрій нітрат. Кальцій нітрат при взаємодії з кальцієвою содою дає кальцій карбонат (осад 3) (рис. 6), який випадає в осад і може бути відділений фільтруванням. Одержаний фільтрат 3 містить лише натрій нітрат, який після випарювання води можна перекристалізувати.

Відомо, що кальцій карбонат є важливою харчовою добавкою, яка завозиться в Україну з закордону. Наведений на рис. 6 рентгенофлюо-

ресцентний спектр засвідчує високий ступінь чистоти одержаного кальцій карбонату.

Продукти перероблення шламу за безвідходною технологією

Виділені в результаті перероблення прожареного шламу неорганічні речовини можуть знайти різноманітне застосування в народному господарстві. Так нерозчинний у нітратній кислоті залишок, що складається, в основному, з кальцій сульфату з домішками оксидів цинку та заліза, які утворились в результаті термічного розкладу вихідних сполук, може бути використаний для гіпсування засоленних ґрунтів степової зони України та Причорномор'я.

Кальцій сульфат дигідрат, який виділяється при випарюванні технологічних розчинів, може бути використаний для одержання напівгідрату кальцій сульфату (гіпс), що знаходить застосування у медицині (фіксуючі пов'язки).

Залізо(III) оксид з незначною домішкою цинк оксиду, що не відокремився при нейтралізації, можна використати як мінеральний пігмент у промисловості будівельних матеріалів (наприклад, виготовлення облицювальної плитки). Цинк оксид після очищення від незначних домішок залізо(III) оксиду може знайти використання у лакофарбовій промисловості.

Цинковий купорос застосовується в багатьох галузях народного господарства, наприклад, як консервант деревини. Після доочищення може реалізовуватися як хімічний реактив.

Кальцій карбонат (крейда), як продукт перероблення шламу може знайти використання у харчовій та фармацевтичній промисловості, а також реалізовуватися як хімічний реактив після додаткового очищення.

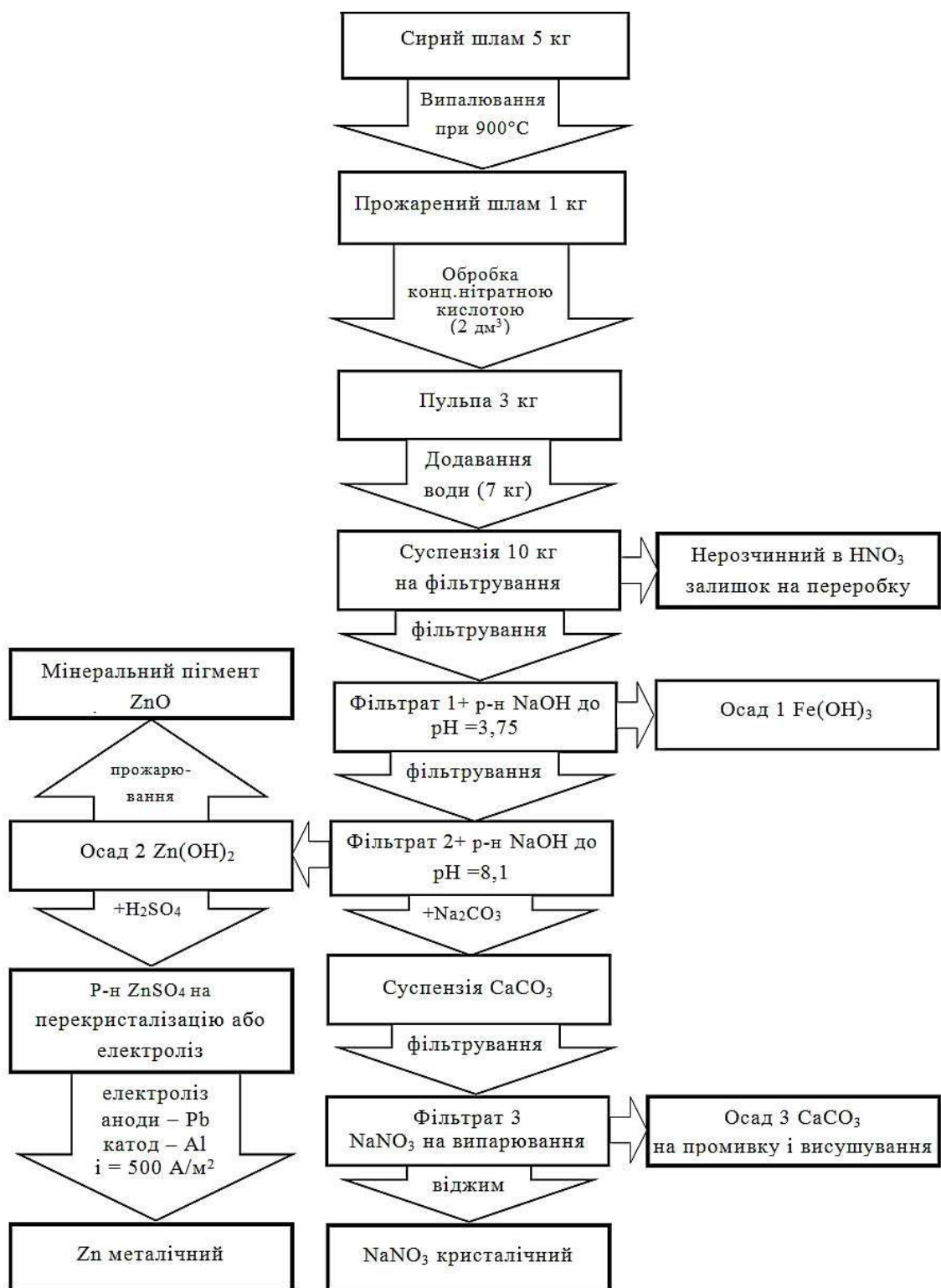


Рис. 7. Функціональна схема процесу

Натрій нітрат (натрієва селітра), може використовуватись як добриво, а після доочищення може реалізовуватися як хімічний реактив.

Загальна функціональна схема запропонованого процесу показана на рис. 7.

Висновки

Розроблено схему комплексної безвідходного перероблення цинковмісних шламів віскозного виробництва, на основі якого може бути здійснено проектування і будівництво напівпромислової установки з перероблення шламу. Впровадження такого процесу дозволило б у перспективі здійснити повну рекультивацию ділянок, зайнятих сьогодні під шламонакопичувачами.

Показано, що кінцевими продуктами такого перероблення можуть бути: порошок для гіпсування солончаків, гіпс, залізо(III) оксид, цинк оксид, цинк сульфат, хімічно осаджена крейда, натрій нітрат.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Промислові відходи України. Проблеми та шляхи їх вирішення* / Т.В. Тарасова, В.Г. Губіна, Л.П. Квашук та ін. – К.: Логос, 2011. – 199 с
2. *Review of the hydrometallurgical processing of non-sulfide zinc ores* / Abkhoshk E., Jorjani E., Al-Harashsheh M.S., Rashchi F., Naazeri M. // *Hydrometallurgy*. – 2014. – Vol.149. – P.153-167.
3. *Атамась Г.М., Столяренко Г.С.* Фізико-хімічні властивості та кінетичні дослідження переробки цинковмісних шламів ВАТ «Черкаське хімволокно», як альтернативного джерела сировини для виробництва цинкового купоросу // *Вопросы химии и хим. технол.* – 2008. – № 3. – С.76-79.
4. *Barakat M.A.* New trends in removing heavy metals from industrial wastewater // *Arab. J. Chem.* – 2011. Vol.4. – No. 4. – P.361-377.
5. *Leaching and recycling of zinc from liquid waste sediments* / Peng B., Gao H., Chai L., Shu Y. // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. – 2008. –Vol.18. – P.1269-1274.
6. *Leaching of a complex sulfidic, silicate-containing zinc ore in sulfuric acid solution under oxygen pressure* / Xu H.S., Wei C., Li C.X., Fan G., Deng Z.G., Zhou X.J., Qiu S. // *Sep. Purif. Technol.* – 2012. – Vol.85. – P.206-212.
7. *Ejtemaei M., Gharabaghi M., Irannajad M.* A review of zinc oxide mineral beneficiation using flotation method // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2014. – Vol.206. – P.68-78.
8. *Ma N.* Recycling of basic oxygen furnace steelmaking dust by in-process separation of zinc from the dust // *J. Clean. Prod.* – 2016. – Vol.112. – P.4497-4504.

9. *Processing of rayon waste effluent for the recovery of zinc and separation of calcium using thiophosphinic extractant* / Jha M.K, Kumar V., Bagchi D., Singh R.J., Lee J.C. // *J. Hazard. Mater.* – 2007. – Vol.145. – No. 1/2. – P.221-226.

Надійшла до редакції 22.05.2022

BASICS OF WASTE-FREE PROCESSING OF SLUDGE WASTE FROM «CHERKASY KHMIVOLOKNO» CHEMICAL PLANT

Yu.A. Shaforost, R.L. Galagan, Ya.D. Korol, O.A. Lut Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine

We have carried out the laboratory study of the properties of zinc-containing sludge obtained after the recycling of waste from viscose fiber production via the calcium hydroxide method. A waste-free process of complex recycling of such sludge was developed. Based on this method, we developed the design and construction of a semi-industrial sludge processing located in the sludge storage facilities of «Cherkasy Khimvolokno» chemical plant. A scheme of complex processing of zinc sludge produced by «Cherkasy Khimvolokno» was offered. To completely remove organic compounds, the initial sludge was calcined in a muffle furnace at the temperature of 900°C for 1 hour. The recycling scheme was based on the treatment of roasted sludge with concentrated nitric acid. With this treatment, all soluble calcium, as well as iron and zinc, were transferred to the solution. The residual precipitate, which was insoluble in nitric acid and consisted mainly of calcium sulfate, was filtered off. The formed filtrate was alkalinized to pH 4.2 to separate iron from zinc in the form of Fe(OH)₃. Control of products at each stage of the process was carried out by X-ray fluorescence spectroscopy, X-ray diffraction, and chemical methods. Conditions of each stage in the laboratory process were specified. We proved the impossibility of waste-free sludge processing without roasting of its organic constituents. It was shown that the final products of such processing were the following: the powder for salt-affected soils reclamation, gypsum, ferric oxide, zinc oxide, metallic zinc, chemically precipitated chalk, and sodium nitrate.

Keywords: viscose fiber; sludge waste; waste-free recycling; X-ray phase analysis; X-ray fluorescence spectrum; co-precipitation.

REFERENCES

1. *Tarasova TV, Hubina VH, Kvashuk LP. Promyslovi vidkhody Ukrainy. Problemy ta shliakhy yikh vyrishennia* [Industrial waste in Ukraine: problems ways to solve them]. Kyiv: Lohos; 2011. 199 p. (in Ukrainian).
2. *Abkhoshk E, Jorjani E, Al-Harashsheh MS, Rashchi F, Naazeri M.* Review of the hydrometallurgical processing of non-sulfide zinc ores. *Hydrometallurgy*. 2014; 149: 153-167.
3. *Atamas HM, Stoliarenko HS.* Fiziko-khimichni vlastyosti ta kinetychni doslidzhennya pererobky tsynkovmisnykh shlamiv VAT «Cherkaske khimvolokno» yak alternatyvnoho dzherela syrovyny dlya vyrobnytstva tsynkovogo kuporosu [Physicochemical properties and kinetic studies of treatment of zinc-containing sledges from the limited liability company «Cherkaske khimvolokno» as alternative sources to produce zinc vitriol]. *Voprosy Khymii i Khymicheskoi Tekhnologii*. 2008; (3): 76-79. (in Ukrainian).

4. Barakat MA. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arab J Chem*. 2011; 4: 361-377. doi: 10.1016/j.arabjc.2010.07.019.

5. Peng B, Gao H, Chai I, Shu Y. Leaching and recycling of zinc from liquid waste sediments. *Trans Nonferrous Met Soc China*. 2008; 18: 1269-1274. doi: 10.1016/s1003-6326(08)60215-0.

6. Xu H, Wei C, Li C, Fan G, Deng Z, Zhou X, et al. Leaching of a complex sulfidic, silicate-containing zinc ore in sulfuric acid solution under oxygen pressure. *Sep Purif Technol*. 2012; 85: 206-212. doi: 10.1016/j.seppur.2011.10.012.

7. Ejtemaei M, Gharabaghi M, Irannajad M. A review of zinc oxide mineral beneficiation using flotation method. *Adv Colloid Interface Sci*. 2014; 206: 68-78. doi: 10.1016/j.cis.2013.02.003.

8. Ma N. Recycling of basic oxygen furnace steelmaking dust by in-process separation of zinc from the dust. *J Clean Prod*. 2016; 112: 4497-4504. doi: 10.1016/j.jclepro.2015.07.009.

9. Jha MK, Kumar V, Bagchi D, Singh RJ, Lee J. Processing of rayon waste effluent for the recovery of zinc and separation of calcium using thiophosphinic extractant. *J Hazard Mater*. 2007; 145: 221-226. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.11.015.