

УДК 541.123

О. Б. ДОРМЕШКИН

**ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И СТАРЕНИЯ ОСАДКОВ  
В ПРОЦЕССЕ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ  $\text{CaO} - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SiF}_6 - \text{H}_2\text{O}$**

*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь,  
e-mail: Dormeshkin@yandex.ru*

Исследование особенностей образования и старения осадков в процессе нейтрализации в системе  $\text{CaO} - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SiF}_6 - \text{H}_2\text{O}$  в области разбавленных растворов в неравновесных условиях. Установлено протекание вторичного химического взаимодействия между осадком и маточным раствором с изменением их химического состава и основных химико-технологических свойств образующихся шламов. Предложен механизм процесса хемотрения в исследуемой системе, обусловленный протеканием гидролиза и полимеризации отдельных компонентов системы.

*Ключевые слова:* нейтрализация, осадки, разбавленные растворы, химическое взаимодействие, состав.

O. B. DORMESHKIN

**FORMATION AND AGING OF PRECIPITATES DURING NEUTRALIZATION  
IN  $\text{CaO} - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SiF}_6 - \text{H}_2\text{O}$  SYSTEM**

*Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus, e-mail: Dormeshkin@yandex.ru*

The specific features of precipitate formation and aging during neutralization in the  $\text{CaO} - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SiF}_6 - \text{H}_2\text{O}$  system in dilute solutions under nonequilibrium conditions, have been studied. It has been found that secondary chemical interaction occurs between the precipitate and solution, that changes their chemical composition and main technological properties of formed sludge. The mechanism for the aging process in the system, including hydrolysis and polymerization of some system components, have been proposed.

*Keywords:* neutralization, precipitate, dilute solutions, chemical interaction, composition.

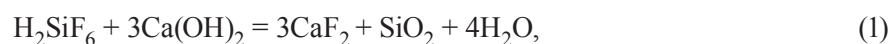
**Введение.** Изучению химических процессов, происходящих в системе  $\text{CaO} - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SiF}_6 - \text{H}_2\text{O}$ , посвящено большое количество исследований, так как данные процессы лежат в основе технологии очистки фтор- и фосфорсодержащих сточных вод, реализуемой практически на всех предприятиях минеральных удобрений стран СНГ и дальнего зарубежья. Однако, как показывает анализ литературы, приводимые данные существенно различаются [1–3]. Эти расхождения отчасти объясняются различиями в методике проведения исследования, но основная причина – недостаточная изученность процессов образования и старения твердой фазы, образующейся в системе  $\text{CaO} - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SiF}_6 - \text{H}_2\text{O}$  в области разбавленных растворов в неравновесных условиях. В качестве главных параметров процесса большинство исследователей выделяют внутренние параметры системы: значения pH среды, молярное соотношение реагентов, концентрацию растворов. Но такой подход полностью правомерен при исследовании систем, находящихся в равновесии. По данным авторов [2], в области низких концентраций время достижения равновесия в системе  $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$  при 25 °C составляет от 6 до 20 месяцев. При изучении же неравновесных систем особое значение приобретает внешний параметр – продолжительность процесса [4]. Отсутствие достаточных научных данных о характере протекающих процессов и формировании осадков препятствует, кроме того, решению важной экологической задачи – утилизации шламов, образующихся в процессе очистки сточных вод. На предприятиях стран СНГ скопилось свыше 2 млн т шламов. Их образование, помимо экологической проблемы, приводит к значительным

экономическим потерям. Так, при производстве экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) мощностью 136,4 тыс. т  $P_2O_5$  ежегодно в шлам переходит до 3,5–4,5 тыс. т  $P_2O_5$  [5–7].

В связи с этим целью исследований, результаты которых представлены ниже, явилось изучение закономерностей процессов образования и старения осадков в системе  $CaO - H_3PO_4 - H_2SiF_6 - H_2O$  в области разбавленных растворов в неравновесных условиях, а также влияние указанных процессов на химико-технологические свойства осадков.

**Объекты и методы исследования.** При выполнении исследований использовали следующие реагенты: гексафторкремниевая и ортофосфорная кислоты, оксид кальция квалификации «ч.», модельный раствор сточных вод, приготовленный смешением рассчитанных количеств гексафторкремниевой и ортофосфорной кислот, соответствующий среднестатистическому составу реальных сточных вод, поступающих на станцию нейтрализации, и содержащий (мг/л):  $P_2O_5 - 7000$  и  $F - 4000$ .

Количество вводимых на стадии нейтрализации реагентов рассчитывали исходя из протекающих следующих реакций:



При изучении процесса нейтрализации использовали метод растворимости (остаточных концентраций по Тананаеву [8]), а также кондуктометрический [9].

Для проведения количественных и качественных анализов жидкую и твердую фазы, отбираемые на различных стадиях, анализировали на содержание соответствующих элементов с использованием стандартных методов. Определение содержания различных форм фосфора проводили фотоколориметрическим методом. Относительная ошибка составляла  $\pm 1\%$ . Извлечение фтора осуществляли отгонкой при постоянной температуре с последующим определением его содержания с помощью ионоселективного электрода. Критерием фильтруемости суспензии служил коэффициент фильтрации, рассчитанный по формуле Дарси [10].

Колориметрические определения проводили с использованием спектрофотометра SP 8001 (Тайвань), пламенно-фотометрические – на фотометре пламенном автоматическом PFP7 фирмы JENWAY (Англия). Контроль величины pH осуществляли с помощью pH-метра HI 221 фирмы HANNA (Германия). Точность измерения при  $20\text{ }^\circ\text{C} \pm 0,01$  pH. Для обеспечения заданной интенсивности перемешивания суспензий использовали перемешивающее устройство с регулируемым числом оборотов ИКА RW 20 (Германия). Для определения влажности образцов использовали анализатор влажности MA 30 Sartorius (Германия).

**Результаты и их обсуждение.** Результаты исследований показали, что изменение продолжительности процесса оказывает существенное влияние как на процесс нейтрализации, о чем свидетельствует изменение состава жидкой фазы (рис. 1), так и на изменение главного внутреннего параметра системы – pH среды (рис. 2). Причем характер изменения электропроводности жидкой фазы (рис. 1, кривая 5) подтверждает, что исследуемая система  $CaO - H_3PO_4 - H_2SiF_6 - H_2O$  является неравновесной.

Характер изменения величины pH во времени в значительной мере определяется количеством введенного осадителя (рис. 2). При введении стехиометрического количества оксида кальция, рассчитанного по реакциям (1), (2) и (1), (3), кривые изменения величины pH (рис. 2, кривые 1, 2) имеют явно выраженный экстремум. В то же время при введении стехиометрического количества оксида кальция, рассчитанного по реакциям (1) и (4) (до  $CaF_2$  и  $Ca_5(PO_4)_3OH$ ), характер изменения pH (рис. 2, кривая 3) полностью адекватен потенциометрическим кривым титрования смеси слабых многоосновных кислот сильными основаниями. Причем в этом случае через 80–90 мин система достигает состояния равновесия, о чем свидетельствует достижение постоянных значений pH и состава жидкой фазы. Характер изменения pH в системе  $CaO - H_3PO_4 - H_2SiF_6 - H_2O$

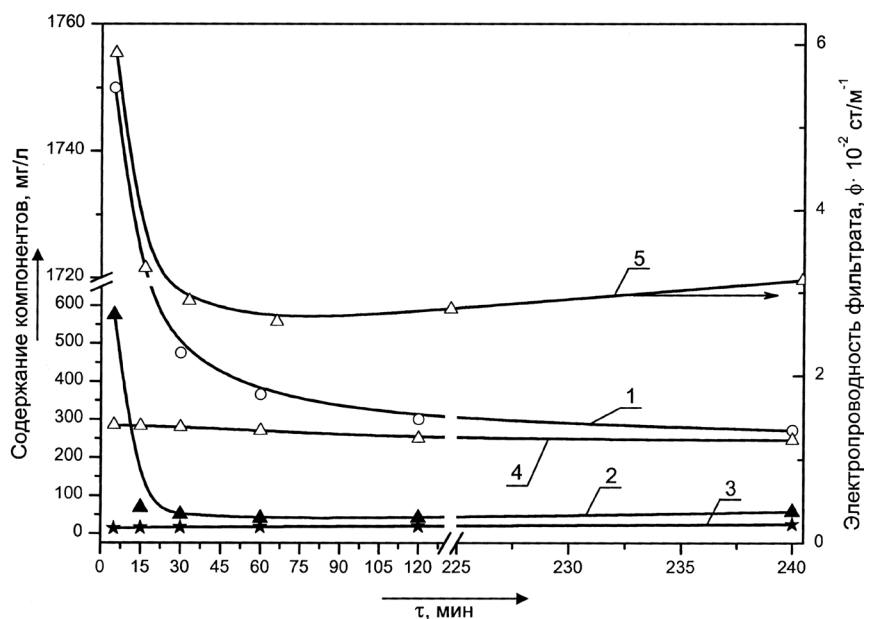


Рис. 1. Зависимость состава жидкой фазы от продолжительности процесса нейтрализации:  
 1 – SiO<sub>2</sub>; 2 – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 3 – F<sup>-</sup>; 4 – SiO<sub>2</sub> в фильтрате через 10 ч; введено стехиометрическое количество оксида кальция, рассчитанное по реакциям (1) и (3) до CaF<sub>2</sub> и Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; температура процесса – 23 °С

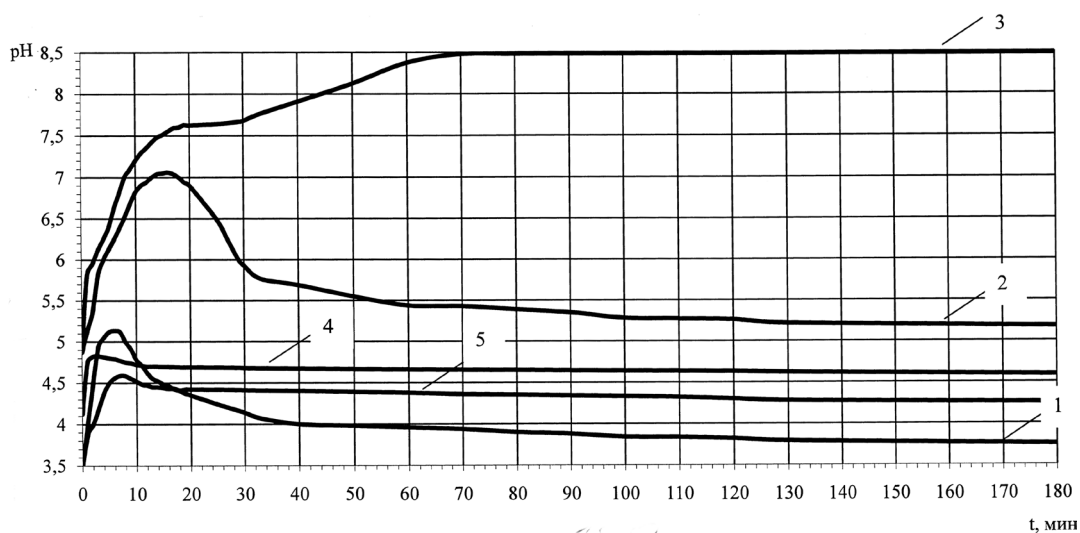


Рис. 2. Влияние продолжительности процесса нейтрализации на величину pH суспензии.  
 Введено стехиометрическое количество оксида кальция, рассчитанное по реакциям:  
 1 – (1) и (2); 2 – (1) и (3); 3 – (1) и (4); 4 – (2); 5 – (1); температура процесса – 23 °С

в процессе нейтрализации обусловлен особенностями химического процесса. В ходе нейтрализации в исследуемой системе протекают два взаимосвязанных процесса.

На первом этапе при введении ионов OH<sup>-</sup> происходит непосредственное связывание диссоциированных в растворе ионов H<sup>+</sup>. При этом фторид-ион связывается с ионом Ca<sup>2+</sup> по реакции (1), а фосфат-ионы – по реакциям (2), (3). Это приводит к возрастанию величины pH на начальном этапе процесса. В дальнейшем образующиеся фосфаты кальция гидролизуются до более основных соединений типа Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH, что сопровождается накоплением в растворе ионов H<sup>+</sup> и фосфат-ионов. Это вызывает уменьшение значения pH среды, что и наблюдается с увеличением времени на кривых 1, 2, рис. 2. На протекание процесса гидролиза в системе указывает увеличение содержания P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в жидкой фазе после достижения минимального значения (рис. 1), соответствующего по времени максимальному значению pH системы (рис. 2). В случае добавления значительного избытка ионов Ca<sup>2+</sup> по реакциям (1) и (4) в результате нейтрализации происходит

образование гидроксилпатита, поэтому гидролиз не наблюдается, т. е. система достигает состояния равновесия.

Для подтверждения предложенного механизма протекания процесса нейтрализации получены потенциометрические кривые нейтрализации чистых растворов  $H_3PO_4$  и  $H_2SiF_6$  (рис. 2, кривые 4, 5). Как видно для растворов  $H_3PO_4$  и  $H_2SiF_6$  наблюдается аналогичная зависимость изменения величины pH от времени.

Анализ зависимости состава маточного раствора в исследуемой системе от продолжительности процесса (рис. 1) подтверждает, что между осадком и маточным раствором идет вторичное химическое взаимодействие, отличное от реакции первичного образования осадка, протекающего с большой скоростью. Одной из причин хеомстарения в исследуемой системе является описанный выше процесс гидролиза образующихся фосфатов кальция. Однако, если изменение содержания  $P_2O_5$  в осадке и маточном растворе в ходе хеомстарения обусловлено протеканием вторичной реакции гидролиза осадка, то характер изменения содержания  $SiO_2$  не может быть объяснен исходя из указанных выше причин. С увеличением продолжительности нейтрализации содержание  $SiO_2$  в маточном растворе уменьшается (рис. 1). Однако после удаления осадка фильтрацией через два слоя фильтра «синяя лента» содержание  $SiO_2$  в фильтрате продолжает изменяться аналогично. Причем со временем в растворе наблюдается появление хлопьевидного рентгеноамморфного осадка, химический состав которого соответствует диоксиду кремния. Через 8–10 ч содержание  $SiO_2$  в фильтрате становится постоянным независимо от времени контакта осадка с маточным раствором (рис. 1, кривая 4). Следовательно, в рассматриваемой системе процесс хеомстарения осадка в контакте с маточным раствором осложняется протеканием процесса старения маточного раствора, сопровождающегося увеличением содержания  $SiO_2$  в осадке и ухудшением химико-технологических свойств осадка. В исходном растворе кремний связан в комплекс  $SiF_6^{2-}$ , где он полностью экранирован. При введении в систему гидроксида кальция происходит связывание и осаждение ионов фтора в виде фторида кальция и образование на первом этапе мономера кремниевой кислоты  $Si(OH)_4$ . Далее происходит полимеризация монокремниевой кислоты через промежуточные формы поликремниевой кислоты в одну из форм аморфного кремнезема. Поскольку содержание  $SiO_2$  в рассматриваемой системе составляет десятые доли процента, то образующийся при полимеризации разбавленный золь не в состоянии сформировать пространственную сетку по всему объему, поэтому при агрегации происходит выпадение кремнегеля в виде хлопьевидного осадка.

Скорость гелеобразования зависит от многих факторов: содержания диоксида кремния, температуры и особенно pH среды [11]. Поэтому старение маточного раствора носит различный характер в зависимости от условий проведения процесса. Скорость старения маточного раствора резко возрастает с увеличением количества вводимого гидроксида кальция. Это объясняется тем, что увеличение вводимого количества гидроксида кальция приводит к возрастанию параметра pH среды (рис. 2), который в значительной степени определяет скорость старения диоксида кремния. Так, при нейтрализации по реакциям (1), (2) через 4 ч pH среды равно 3,7, а степень осаждения  $SiO_2$  – 70%; при нейтрализации по реакциям (1) и (4) уже через 60 мин степень осаждения  $SiO_2$  достигает 96% и далее не изменяется, что свидетельствует об окончании процесса гелеобразования.

Иной характер носит зависимость процесса старения диоксида кремния от температуры (рис. 3).

В начальный период времени увеличение температуры вызывает снижение содержания  $SiO_2$  в жидкой фазе. Однако при дальнейшем увеличении времени наблюдается противоположный эффект, что объясняется влиянием на процесс осаждения  $SiO_2$  двух противоположных по своему воздействию факторов: температуры и pH процесса. Возрастание темпера-

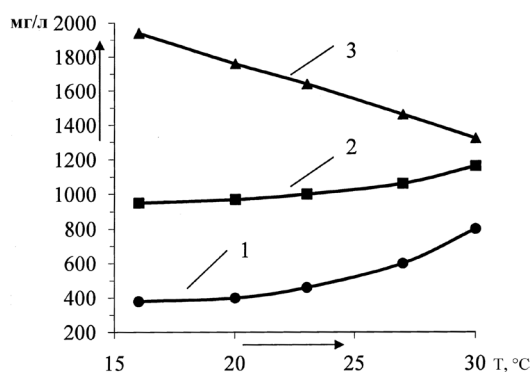


Рис. 3. Изохроны зависимости содержания  $SiO_2$  в жидкой фазе от температуры. Продолжительность нейтрализации, мин: 1 – 60; 2 – 15; 3 – 5

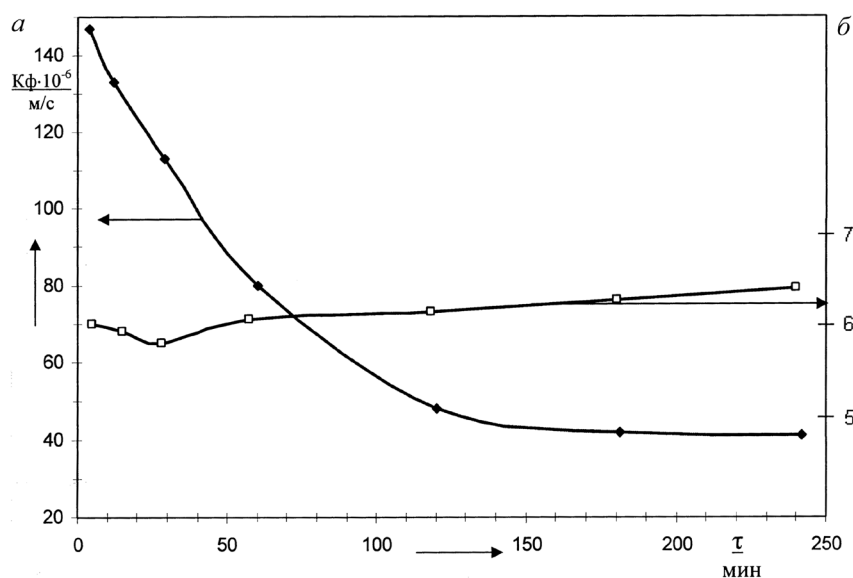


Рис. 4. Зависимость химико-технологических свойств осадка от продолжительности процесса: *a* – коэффициент фильтрации  $K_{\phi} \cdot 10^{-6}$  м/с; *б* – объем конечного отстоя осадка,  $\text{см}^3/\text{г}$  сухого осадка. Введено стехиометрическое количество оксида кальция, рассчитанное по реакциям (1) и (3)

туры вызывает увеличение скорости старения образующегося гидрогеля. Но одновременно наблюдается снижение pH суспензии, что приводит к замедлению скорости старения гидрогеля диоксида кремния вследствие обрыва реакций конденсации силиканольных групп. Причем параметр pH среды оказывает значительно большее воздействие на процесс старения гидрогелей, нежели температура. В начальный период времени (рис. 2) pH суспензий для различных температур отличаются незначительно и характер процесса осаждения  $\text{SiO}_2$  определяется фактором температуры. При увеличении времени процесса возрастают различия в значениях pH системы для различных температур, и характер осаждения  $\text{SiO}_2$  определяется уже величиной pH среды, т. е. с увеличением температуры содержание  $\text{SiO}_2$  в жидкой фазе возрастает.

Сделанные выводы о характере осаждения  $\text{SiO}_2$  в рассматриваемой системе в зависимости от времени и температуры процесса подтверждаются литературными данными [12].

Наличие в рассматриваемой системе фосфат- и особенно фторид-ионов, оказывающих каталитическое действие на полимеризацию и старение  $\text{SiO}_2$ , приводит к наблюдению вышеуказанных закономерностей и в слабощелочной среде. Анализ характера изменения основных химико-технологических свойств осадков подтверждают сделанные выше выводы о характере протекания процессов старения в исследуемой системе (рис. 4).

Конечный объем осадка, образующегося в первые 30 мин, уменьшается, но в дальнейшем с увеличением продолжительности процесса нейтрализации конечный объем отстоя осадков увеличивается, что может быть объяснено только с учетом процесса старения маточного раствора. Действительно, с увеличением продолжительности процесса в твердой фазе возрастает содержание диоксида кремния, что приводит к увеличению конечного объема отстоя осадка. Этим же объясняется уменьшение коэффициента фильтрации осадков в процессе нейтрализации (рис. 4). Существенное влияние на свойства осадков оказывает температура процесса. В частности, повышение температуры вызывает ухудшение химико-технологических свойств осадков. Увеличивается конечный объем отстоя осадка, причем при температуре  $30^\circ\text{C}$  четкая граница между твердой и жидкой фазами отсутствует. Появляется промежуточная фаза, состоящая из частиц гидрогеля диоксида кремния, размеры которых при низких значениях pH не превышают 2–4 нм, и поэтому имеют низкую скорость седиментации. Анализ процесса старения в исследуемой системе и его влияние на химико-технологические свойства осадков позволил предположить, что в условиях, когда отсутствуют вторичные химические процессы, химико-технологические свойства осадков со временем должны улучшаться за счет протекания физического старения системы. Такие условия наблюдаются при нейтрализации по реакциям (1) и (4) на участке 60–240 мин, на

котором химическое взаимодействие между маточным раствором и осадком отсутствует (рис. 2). Характер изменения коэффициента фильтрации ( $K_f$ ) подтверждает сделанное предположение. В интервале 0–30 мин  $K_f$  уменьшается с  $10,4 \cdot 10^{-8}$  до  $4,4 \cdot 10^{-8}$  м/с, что объясняется влиянием вторичных химических процессов. При дальнейшем увеличении продолжительности процесса вторичные химические взаимодействия осадка с маточным раствором не наблюдаются, определяющим фактором является характер роста частиц, приводящий к возрастанию коэффициента фильтрации на участке 60–240 мин до  $6,3 \cdot 10^{-8}$  м/с.

**Выводы.** В результате исследований процесса нейтрализации в системе  $\text{CaO} - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SiF}_6 - \text{H}_2\text{O}$  в области разбавленных растворов в неравновесных условиях установлено протекание вторичного химического взаимодействия между осадком и маточным раствором, отличное от реакции первичного образования осадка и существенно влияющее на его химико-технологические свойства. Одной из причин хеомстарения является гидролиз образующихся фосфатов кальция. Однако процесс хеомстарения осадка осложняется протеканием процесса старения маточного раствора, обусловленного полимеризацией образующейся на первой стадии монокремниевой кислоты, сопровождающегося увеличением содержания  $\text{SiO}_2$  в твердой фазе. Анализ характера изменения основных химико-технологических свойств осадков подтверждает сделанные выводы о механизме протекания процессов старения в исследуемой системе.

### Список использованной литературы

1. Способ извлечения фтора и фосфора из разбавленных водных растворов фосфорной кислоты: пат. 3625648 США, МКИЗ С 01 В 25/32 // D. R. Randolph; опубл. 06.12.71.
2. Чайкина, М. В. Система  $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$  при 25 °С / М. В. Чайкина, Ю. П. Никольская // Изв. сибир. отд. АН СССР. – 1973. – № 12. – С. 43–49.
3. Выделение соединений фтора и фосфора из сточных вод производства минеральных удобрений / С. Н. Гаевой [и др.] // Исследования по очистке сточных вод и переработке отходов при производстве фосфорсодержащих продуктов и удобрений: сб. науч. тр. / ЛенНИИГипрохим. – Л., 1983. – С. 9–19.
4. Вассерман, И. М. Химическое осаждение из растворов / И. М. Вассерман – Л.: Химия, 1980. – 208 с.
5. Осипов, Г. И. К вопросу совершенствования законодательства об использовании вторичных ресурсов и охране окружающей среды / Г. И. Осипов // Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. совещ. «Вторичные ресурсы – резерв экономики и улучшения окружающей среды», Сумы, 13–15 сент. 1987 г. – М.: ВСНТО, 1987. – С. 6–8.
6. Разработка технологии утилизации фторфосфатных шламов очистки сточных вод: отчет о НИР (заключ.) / Белорус. технологич. ин-т; рук. темы О. Б. Дормешкин. – Минск, 1991. – 101 с. – № ГР 01890087021.
7. Способ получения фосфорно-калийных удобрений: пат. 2167134 Россия, МПК7 С 05 В 11/04, С 05 D 1/00 / Б. А. Дмитриевский [и др.]; заявитель ООО науч.-произв. ф-ма «Интеком». – № 2000115527/12; заявл. 14.06.00; опубл. 20.05.01.
8. Агафонова, Е. И. Практикум по физической и коллоидной химии / Е. И. Агафонова, П. Г. Карпенко, Л. В. Рябина. – М.: Высш. школа, 1985. – 167 с.
9. Ахназарова, С. Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии / С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. школа, 1985. – 327 с.
10. Маргулис, Е. В. Построение диаграмм осаждения методом остаточной растворимости / Е. В. Маргулис // ЖНХ. – 1967. – Т. 12, № 7. – С. 1897.
11. Айлер, Р. Химия кремнезема: пер. с англ., в 2 т. / Р. Айлер. – М.: Мир, 1982. – Т. 2. – С. 498–499.
12. Неймарк, И. Е. Силикагель, его получение, свойства и применение / И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн. – Киев: Наукова думка, 1973. – С. 21.

Поступила в редакцию 06.10.2015