

УДК 661.63:628.162.4.065

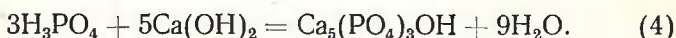
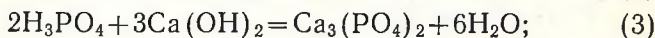
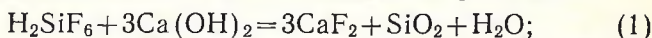
Н. И. Воробьев, О. Б. Дормешкин, В. В. Печковский

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОЦЕССА НЕЙТРАЛИЗАЦИИ НА ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ $\text{CaO}-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{SiF}_6-\text{H}_2\text{O}$ СОЕДИНЕНИЙ

Для разработки новых технологических процессов очистки сточных вод при производстве фосфорных удобрений, представляющих собой систему  $\text{CaO}-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{SiF}_6-\text{H}_2\text{O}$ , и выбора оптимальных условий ведения процесса необходимо знать, как изменяются основные химико-технологические свойства образующихся соединений (коэффициент фильтрации  $K_f$  естественного уплотненного осадка, скорость отстаивания и объем  $V$  конечного отстоя) в зависимости от условий нейтрализации. Равновесие в системе  $\text{CaO}-\text{H}_2\text{SiF}_6-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$  устанавливается очень медленно, особенно в области низких концентраций, так как большинство фаз системы склонны к длительному метастабильному состоянию [1]. При изучении неравновесных систем большое значение имеют продолжительность и температура процесса, при которых он осуществляется. Сведения о влиянии данных параметров на химико-технологические свойства соединений, образующихся при нейтрализации фтор- и фосфорсодержащих сточных вод, в литературе отсутствуют. Поэтому целью настоящей работы явилось изучение влияния условий процесса нейтрализации, в частности продолжительности и температуры процесса, на химико-технологические свойства образующихся соединений в указанной системе.

Исследования проводились по следующей методике. Модельный раствор сточных вод готовили смешением в определенных количествах кремнефтористоводородной,

фосфорной кислот, воды, и 1 л его содержал 7000 мг  $P_2O_5$  и 4000 мг F, что отвечает среднестатистическому составу реальных сточных вод одного из предприятий отрасли. Раствор нейтрализовали 10 %-ной по CaO суспензией известкового молока при стехиометрическом соотношении вводимых компонентов, рассчитанных по реакциям



Продолжительность нейтрализации варьировали в интервале  $\tau = 0 \div 240$  мин при температуре  $t = 10 \div 30$  °C,

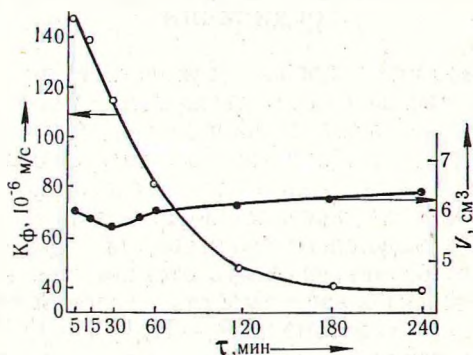


Рис. 1. Зависимость коэффициента фильтрации и объема конечного отстоя осадка, приходящегося на 1 г сухого вещества, от продолжительности процесса нейтрализации.

Введено стехиометрическое количество оксида кальция, рассчитанное по реакциям (1) и (3)

что соответствует реальным интервалам изменения рассматриваемых параметров в процессе нейтрализации сточных вод в производственных условиях. После проведения нейтрализации образовавшийся осадок отфильтровывали. Жидкую фазу анализировали на содержание основных компонентов по известным методикам [2]. Химико-технологические свойства соединений, образующихся при нейтрализации, определяли в соответствии с методикой, описанной в работе [3].

Как видно из рис. 1—3, основные химико-технологи-

ческие свойства осадков существенно зависят от продолжительности процесса нейтрализации, причем эта зависимость имеет сложный характер. Так, конечный объем отстоя осадка, образующегося в первые 30 мин, уменьшается, а с увеличением длительности процесса нейтрализа-

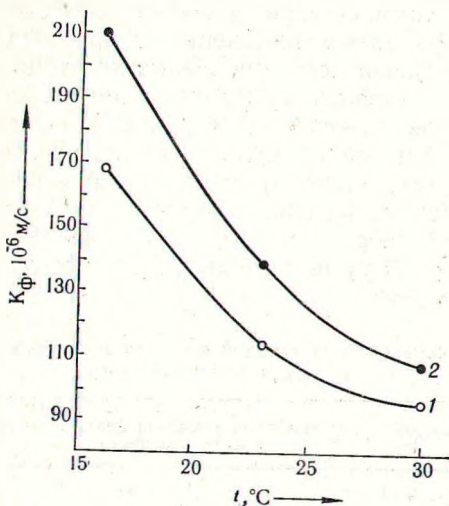


Рис. 2. Зависимость коэффициента фильтрации осадка от температуры процесса:

1 — продолжительность нейтрализации 30 мин; 2 — продолжительность нейтрализации 15 мин

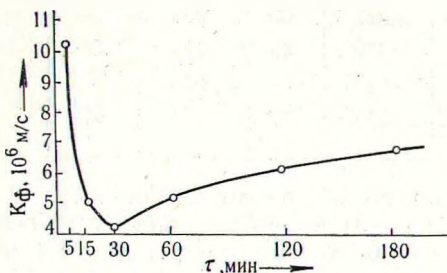


Рис. 3. Зависимость коэффициента фильтрации от продолжительности процесса нейтрализации.

Введено стехиометрическое количество оксида кальция, рассчитанное по реакциям (1) и (4)

ции возрастает, что можно объяснить, только учитывая протекающие в рассматриваемой системе процессы.

Увеличение времени контакта осадка с маточным раствором в одних случаях сопровождается изменением структуры осадка без изменения химического состава, т. е. имеет место физическое старение, приводящее к улучшению химико-технологических свойств. В других случаях структурные изменения сопровождаются изменением химического состава осадка и маточного раствора вследствие вторичного взаимодействия твердой и жидкой фаз, т. е. проявляется хеостарение. В результате хеостарения химико-технологические свойства осадков также изменяются, причем в сторону либо их ухудшения, либо улучшения. Анализ характера изменения состава маточного раствора в системе  $\text{CaO} - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SiF}_6 - \text{H}_2\text{O}$  (см. таблицу) показывает, что между осадком и

Таблица

**Зависимость состава жидкой фазы от продолжительности процесса нейтрализации**

Продолжительность нейтрализации, мин	Содержание компонентов в жидкой фазе, мг/л, при введении СаО по реакциям						
	(1) и (2)		(1) и (3)			(1) и (4)	
	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{SiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{SiO}_2$	$\text{SiO}_2$ через 10 ч	$\text{SiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$
5	2900	2139	675	1962	282	1020	381
15	2130	2075	99	966	—	472	55
30	2130	2018	49	470	—	458	40
60	2150	1827	39	363	—	377	41
120	2170	1350	45	284	260	295	42
180	2200	1010	54	274	—	280	39
240	2290	890	67	264	260	260	39

маточным раствором при нейтрализации по реакциям (1) и (2), (1) и (3) идет вторичное химическое взаимодействие, отличное от реакции первичного образования осадка — нейтрализации, протекающей с большой скоростью. При этом химический состав маточного раствора и соответственно осадка изменяется (хеостарение). Одна из причин хеостарения в исследуемой системе —

процесс гидролиза образующихся на начальном этапе фосфатов кальция до более основных соединений типа гидроксилapatита по известному механизму [4]. Другая причина хемотрения кроется в полимеризации  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , образующейся при разрушении комплекса  $\text{SiF}_6^{-2}$  с переходом в одну из форм аморфного кремнезема (коллоидных частиц, осадка или геля), что сопровождается увеличением содержания  $\text{SiO}_2$  в осадке. На протекание процесса полимеризации указывает тот факт, что при удалении первоначально образующегося при нейтрализации осадка содержание  $\text{SiO}_2$  в фильтрате продолжает уменьшаться. Через 8—10 ч содержание  $\text{SiO}_2$  в фильтрате становится постоянным независимо от времени контакта осадка с маточным раствором (см. таблицу), а в фильтрате наблюдается появление хлопьевидного, рентгеноаморфного осадка, химический состав которого соответствует диоксиду кремния.

Таким образом, с увеличением продолжительности процесса в твердой фазе возрастает количество диоксида кремния, что приводит к аморфизации и увеличению конечного объема отстоя. Этим же объясняется уменьшение коэффициента фильтрации осадков при нейтрализации (см. рис. 1).

Анализ характера процесса старения в исследуемой системе и его влияние на химико-технологические свойства осадков позволяет сделать следующее предположение: при отсутствии вторичных химических процессов, т. е. при физическом старении системы, химико-технологические свойства осадков со временем должны улучшаться. Такие условия наблюдаются при нейтрализации по реакциям (1) и (4) в интервале времени 60—240 мин, в котором, как видно из таблицы, химическое взаимодействие между маточным раствором и осадком отсутствует. Действительно, характер изменения  $K_f$  подтверждает сделанное предположение (см. рис. 3). В интервале 0—30 мин  $K_f$  уменьшается, что объясняется влиянием вторичных химических процессов. При дальнейшем увеличении времени вторичное химическое взаимодействие осадка с маточным раствором не наблюдается и определяющим фактором становится характер роста частиц, который приводит к возрастанию коэффициента фильтрации в интервале 60—240 мин. Это подтверждает правильность сделанных выводов о характере и механизме процесса старения в исследуемой системе и влиянии харак-

тера старения на основные химико-технологические свойства осадков.

Существенное влияние на химико-технологические свойства осадков наряду с временным параметром оказывает температура процесса. В частности, повышение температуры вызывает ухудшение основных химико-технологических свойств осадков. Увеличивается конечный объем отстоя твердой фазы, причем при температурах выше  $30^{\circ}\text{C}$  четкая граница между твердой и жидкой фазами отсутствует. Наблюдается промежуточная фаза, представляющая собой частицы гидрогеля диоксида кремния, размеры которых при низких значениях рН не превышают 2—4 нм и поэтому имеют низкую скорость седиментации. Это подтверждается тем, что со временем промежуточная область уменьшается и  $\text{SiO}_2$  переходит в твердую фазу. Увеличение ширины пиков на рентгенограммах осадков, полученных при температурах выше  $30^{\circ}\text{C}$ , также свидетельствует об аморфизации осадка, что и обуславливает возрастание конечного объема отстоя и снижение коэффициента фильтрации осадков (см. рис. 2). При этом тенденция ухудшения процесса фильтрации с увеличением продолжительности процесса сохраняется для всех температурных интервалов.

Таким образом, проведенные исследования показали, что температура и продолжительность процесса нейтрализации существенно влияют на химико-технологические свойства образующихся осадков. Увеличение температуры и продолжительности процесса нейтрализации вызывает ухудшение основных химико-технологических свойств осадков, что связано с протеканием процесса хемотростарения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Чайкина М. В., Никольская Ю. П. Система  $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^{\circ}\text{C}$  // Изв. Сиб. отд-ния АН СССР.— 1973.— № 12.— С. 43—49.
2. Винник М. М., Ербанова Л. Н., Зайцев П. М. и др. Метод анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов.— М., 1975.— 216 с.
3. Вассерман И. М. Химическое осаждение из растворов.— Л., 1980.— 208 с.
4. Михайлов А. С. О механизме гидролиза фосфатов кальция // Журн. неорганич. хим.— 1968.— Т. 13, вып. 9.— С. 2356—2359.