

катализаторов, позволяющая организовать бессточную технологию получения красителей путем возвращения поваренной соли, полученной выпариванием очищенных стоков, на высаливание, а конденсат — на синтез красителей.

Л и т е р а т у р а

[1] П. Н. Эндюськин, С. В. Селезенкин, К. М. Дюмаев. Реф. сб. «Охрана окружающей среды и очистка промышленных выбросов в химической промышленности». НИИТЭХим, вып. 8, 4 (1978). — [2] П. Н. Эндюськин, С. В. Селезенкин, К. М. Дюмаев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, XXIV, 651 (1979). — [3] Авт. свид. № 594058; Бюл. изобр., 7 (1978). — [4] Ю. Ю. Лурье, А. М. Рыбникова. Химический анализ производственных сточных вод. Изд. «Химия», М. (1974).

Поступило в Редакцию
25 июня 1981 г.

Научно-исследовательский институт
органических полупродуктов
и красителей

№ 5, 1983 г.

УДК 628.344

ОЧИСТКА ЦИНКОСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

А. И. Кудрявцев, В. В. Печковский, С. В. Плышевский

В связи с дефицитом цинковых солей большое значение приобретают регенерация и утилизация цинкосодержащих отходов. Немаловажным при этом является повышение степени извлечения цинка, что наряду с более полной его утилизацией способствует улучшению охраны окружающей среды.

В настоящее время для очистки сточных вод от цинка широко применяют реагентные методы. Цинк осаждают гидроокисью кальция, карбонатом или сульфидом натрия [1]. Осаждается он в виде гидроокиси, основного карбоната или сульфида. Применение этих реагентов не обеспечивает высокой степени очистки стоков, а образующиеся шламы, содержащие ценный микроэлемент, не находят применения, так как содержат много примесей и требуют значительных затрат на переработку.

Более эффективной является очистка цинкосодержащих стоков с применением фосфатных соединений. Известен ряд работ по очистке растворов от тяжелых металлов, в том числе цинка, фосфатами натрия, кальция, стронция, бария, железа, алюминия [2-4].

В этих работах изучали процесс соосаждения цинка с фосфатами, образующимися при добавлении к цинкосодержащему раствору фосфорной кислоты и растворимой соли указанных катионов. Один из существенных недостатков этого процесса — образование большого количества шламов с низкой концентрацией в них цинка.

Целью настоящей работы является изучение условий очистки цинкосодержащих сточных вод путем осаждения его только фосфорной кислотой и определение состава и свойств образующихся осадков. Исследование проводили на стоках производства химического волокна состава (мг/л): $ZnSO_4$ — 120—350, H_2SO_4 — 1220—1880, Na_2SO_4 —

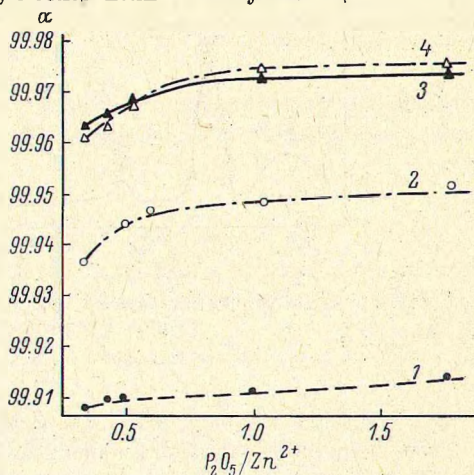


Рис. 1. Влияние величины pH и мольного отношения P_2O_5/Zn^{2+} на степень очистки от цинка α (%).

Значение pH: 1 — 5.0, 2 — 7.0, 3 — 8.0, 4 — 9.0.

1800—3000, Fe^{3+} — 10—15 и $\text{pH} = 1.5$ —2.5. Для осаждения использовали фосфорную кислоту состава (масс.%): P_2O_5 — 29.3, SO_3 — 2.29, F — 1.9, Ca — 0.55, Al — 0.3. Изучали влияние на процесс осаждения соотношения фосфорной кислоты и цинка, величины pH , начальной концентрации цинка и концентрации фосфорной кислоты.

Опыты проводили по следующей методике. К сточной воде добавляли фосфорную кислоту и щелочной реагент (5%-й раствор соды), перемешивали и отделяли выпавший осадок. Сточную воду анализировали на цинк до и после обработки. В осадке определяли цинк и P_2O_5 . Анализ на цинк проводили объемным и фотоколориметрическим [5], на P_2O_5 фотоколориметрическим [6] методами.

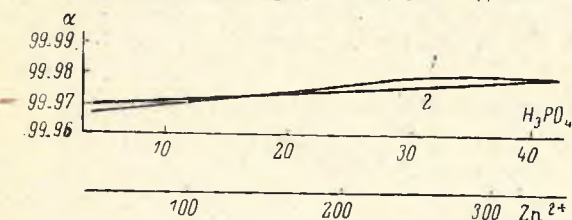


Рис. 2. Влияние начальной концентрации цинка Zn (мг/л) (1) в стоках и концентрации фосфорной кислоты H_3PO_4 (%) (2) на степень очистки от цинка α (%).

Влияние соотношения фосфорной кислоты и цинка, а также величины pH на степень очистки изучали при начальной концентрации ионов цинка в стоках 71.5 мг/л (рис. 1). Исходное соотношение фосфорной кислоты и цинка было принято равным стехиометрическому в расчете на образование труднорастворимого соединения $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$. Поскольку, по литературным данным [4], образование среднего ортофосфата цинка происходит при pH выше 4, то изучение процесса осаждения начинали с $\text{pH} = 5$. Как видно из рис. 1, степень извлечения цинка из стоков существенно возрастает при любом значении pH до соотношения $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Zn}^{2+} = 0.5$. В дальнейшем она растет незначительно. Большое влияние на полноту выведения цинка из стоков оказывает величина pH , особенно в интервале от 5 до 8. Степень извлечения при этом возрастает с 99.91 до

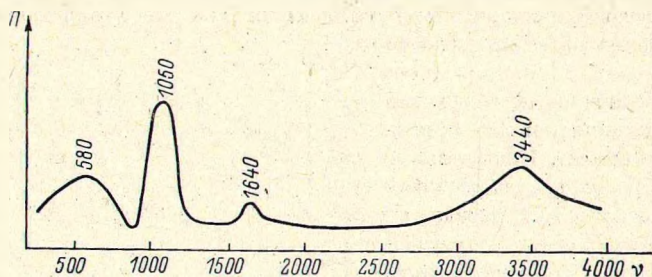


Рис. 3. ИК спектр поглощения осадка, полученного при обработке цинксодержащих стоков фосфорной кислотой.

Π — поглощение, ν — волновое число (cm^{-1}).

99.97%. Увеличение величины pH стоков выше 8 практически не приводит к повышению степени очистки. Качественным анализом стоков после удаления из них цинка на анион PO_4^{3-} обнаружено его появление при отношении $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Zn}^{2+}$ выше 0.5. Установленный расход фосфорной кислоты на осаждение цинка значительно превышает стехиометрическую норму на образование $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Zn}^{2+} = 0.33$. Объясняется это, по-видимому, тем, что фосфорная кислота дополнительно расходуется на осаждение ионов других металлов, присутствующих в стоках (Ca, Fe, Al и др.). Изменение концентраций ионов цинка в стоках и фосфорной кислоты незначительно влияют на степень извлечения цинка (рис. 2). С использованием метода полного факторного эксперимента получено математическое описание процесса, которое позволило установить, что на степень очистки стоков от ионов цинка наибольшее влияние оказывает величина pH , меньшее — соотношение $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Zn}^{2+}$. Концентрации ионов цинка в стоках и фосфорной кислоты незначительно влияют на степень очистки.

Химическим анализом осадка, полученного при $\text{pH} = 7.5$ и соотношении $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Zn}^{2+} = 0.50$, установлено содержание в нем (масс.%): ZnO — 54.0, P_2O_5 — 31.1, Fe_2O_3 — 3.4, Na_2O — 0.8.

По данным рентгенофазового анализа, осадок является аморфным. Ик спектр его (рис. 3) носит диффузный характер с плохим разрешением полос поглощения. Полосы поглощения при 580 и 1050 см^{-1} относятся соответственно к деформационным и валентным колебаниям аниона PO_4^{3-} , а при 1640 и 3440 см^{-1} к деформационным и валентным колебаниям кристаллогидратной воды.

Термографический анализ осадка, выполненный на дериватографе «Паулик, Паулик и Эрдей», позволил установить ряд превращений в веществе при нагревании. На дериватограмме (рис. 4) наблюдаются эндозффекты в интервале $100-150$ и $200-260^\circ$, указывающие на удаление из фосфатов связанной воды. Причем в обоих интервалах удаляются практически равные ее количества. При температуре 400° фосфаты кристаллизуются. Продуктами кристаллизации являются преимущественно фосфаты $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, ZnNaPO_4 , Fe_2O_3 .

Сопоставляя данные химического и физического методов анализа осадка, образующегося при очистке цинк содержащих сточных вод фосфорной кислотой, можно предположить, что цинк осаждается в виде аморфного ортофосфата, отвечающего брутто-формуле $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Высушенный осадок не растворяется в воде, не гигроскопичен, полностью растворяется в растворе Петермана, содержит не менее $70 \text{ масс.}\%$ питательных веществ ($\text{Zn} + \text{P}_2\text{O}_5$). В связи с указанным он может быть рекомендован как концентрированное малобаластное цинк содержащее микроудобрение медленного действия.

В ы в о д ы

1. Изучение процесса очистки цинк содержащих сточных вод производства химического волокна от цинка фосфорной кислотой показало эффективность применения его для извлечения цинка из стоков.
2. Использование фосфорной кислоты позволяет повысить степень очистки цинк содержащих стоков от цинка до 99.97% .
3. Основными факторами, влияющими на процесс очистки, являются значение pH и отношение $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Zn}^{2+}$. Оптимальные параметры процесса: $\text{pH}=8.0$, отношение $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Zn}^{2+}=0.50$.
4. Исследование состава и свойств образующегося в процессе очистки осадка показало, что цинк осаждается преимущественно в виде аморфного ортофосфата, отвечающего брутто-формуле $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. По составу и свойствам данный осадок можно использовать в качестве концентрированного, малобаластного цинк содержащего микроудобрения медленного действия.

Л и т е р а т у р а

- [1] В. А. Проскуряков, Л. И. Шмидт. Очистка сточных вод в химической промышленности. Изд. «Химия», М. (1977). — [2] А. В. Николаев, Л. И. Васильева, С. А. Подузова, Э. А. Украинцева, Изв. СО АН СССР, Сер. хим. наук, 12, 115 (1972). — [3] Э. В. Полежаев, В. П. Моклина, Г. Н. Захаревская, В. А. Кулешов, Сб. тр. научн.-исслед. и проект. инст. по обраб. пол. ископаемых., 10, 110 (1972). — [4] J. Vatič, Anal. Chim. acta, 54, 149 (1971). —

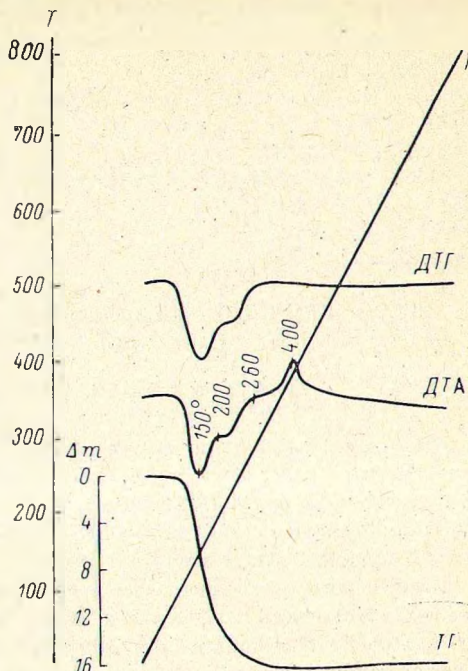


Рис. 4. Дериватограмма осадка, полученного при обработке цинк содержащих стоков фосфорной кислотой.

T — температура ($^\circ\text{C}$), Δm — потеря массы при прокаливании (%).

[5] Ю. Ю. Лурье. Унифицированные методы анализа сточных вод в химической промышленности. Изд. «Химия», М. (1973). — [6] Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. Изд. «Химия», М. (1975).

Поступило в Редакцию
20 июля 1981 г.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

№ 5, 1983 г.

УДК 532.73

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ КИНЕТИКИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕЛЕВОГО КОМПОНЕНТА ИЗ РУД

Г. П. Игнатьева, В. Я. Абрамов, Н. А. Марцулевич

Технология получения калийных удобрений на основе природных руд галургическим методом включает стадию извлечения одного из компонентов, входящих в состав измельченной руды. Природные руды содержат как растворимые, так и нерастворимые компоненты в маточном растворе. Структура и форма природных частиц, а также свойства примесей могут значительно влиять на скорость массообмена.

Исследование одиночных частиц не позволяет достоверно оценить влияние этих факторов на скорость извлечения компонента из руды разной дисперсности в стесненных условиях. Имеющиеся данные по кинетике массообмена одиночных частиц калийсодержащих минералов относятся к частицам, форма и структура которых не отражают влияния формы и структуры природных частиц на кинетику процесса [1]. Известно, однако, что фактор формы частиц дробленых минералов значительно отличается от единицы [2]. Форма же частиц влияет как на величину поверхности обмена, так и на условия обтекания частиц потоком жидкой фазы. Сомнителен также факт, касающийся идентичности кинетических характеристик массообменных процессов, протекающих в стесненных условиях, и массообмена одиночной природной частицы с раствором [1]. В большинстве известных работ [3-5] отмечается несомненное влияние порозности на кинетику массообмена.

В данной работе разработан способ получения (на основе экспериментальных данных) характеристики, отражающей влияние физико-механических свойств природных частиц на кинетику массообмена, протекающего в стесненных условиях. Это позволяет оценивать влияние указанных свойств на величину времени пребывания в зоне обмена перерабатываемой в производственных условиях руды, что является необходимым условием корректного расчета массообменных аппаратов.

Исследование кинетики массообмена в стесненных условиях проводят, как правило, в периодическом режиме в колонках небольшого диаметра [3, 7]. При этом массообмен слоя твердых частиц с жидкостью, лимитирующей стадией которого является стадия внешнедиффузионного обмена, описывается уравнением [6, 7]

$$\varepsilon \frac{\partial c(t, h)}{\partial t} + w \frac{\partial c(t, h)}{\partial h} - D_{\text{п}} \varepsilon \frac{\partial^2 c(t, h)}{\partial h^2} = k(t) [c_{\text{р}} - c(t, h)], \quad (1)$$

где c — концентрация переносимого компонента в растворе, t — время, h — высота слоя, w — расходная скорость жидкой фазы, $D_{\text{п}}$ — коэффициент продольного перемешивания жидкой фазы, k — объемный коэффициент массоотдачи, $c_{\text{р}}$ — равновесная концентрация компонента в растворе, ε — порозность слоя.

Нетрудно показать, что в условиях эксперимента ($H=4-6$ см, $w=1-5$ см/с, $D_{\text{п}}=1-5$ см²/с, $T=100-300$ с) первое слагаемое в уравнении (1) пренебрежимо мало по сравнению с другими и, следовательно, им можно пренебречь

$$\varepsilon D_{\text{п}} \frac{d^2 c}{dh^2} - w \frac{dc}{dh} - kc = -kc_{\text{р}}. \quad (2)$$

Уравнение (2) представляет собой линейное неоднородное уравнение второго порядка. Как известно, его общее решение есть сумма частного решения этого уравнения и об-