

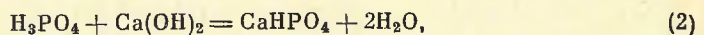
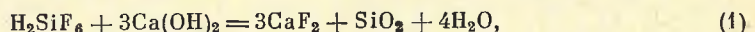
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА НЕЙТРАЛИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ $\text{CaO}-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{SiF}_6-\text{H}_2\text{O}$

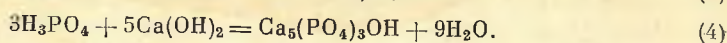
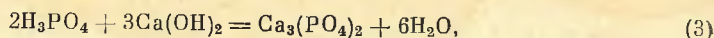
Н. И. Воробьев, О. Б. Дормешкин, В. В. Печковский

Исследование процессов, протекающих в системе $\text{CaO}-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{SiF}_6-\text{H}_2\text{O}$ имеет большое практическое значение вследствие их широкого распространения. Однако анализ литературных данных по исследованию системы $\text{CaO}-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{SiF}_6-\text{H}_2\text{O}$ в области низких концентраций, например по изучению процесса нейтрализации сточных вод производств фосфорных удобрений, показал, что приводимые в различных работах результаты существенно различаются. Так, согласно данным работы [1], при значениях рН, равных или меньших 5, содержание SiO_2 в твердой фазе не превышает 1.5 %. Поэтому термическое либо кислотное разложение образующихся в этом интервале значений рН осадков обеспечивает выделение фтора в виде ценного HF. Но, согласно [2], уже при значениях рН=4.00 содержание SiO_2 в осадке составляет 8.3 %. Естественно, в данном случае выделяющийся в процессе разложения осадка HF реагирует с SiO_2 с образованием SiF_4 и H_2SiF_6 . Аналогичные расхождения наблюдаются при исследовании процесса осаждения P_2O_5 и F-ионов. Авторы целого ряда работ на основании изучения процесса нейтрализации фтор- и фосфорсодержащих сточных вод делают вывод о возможности раздельного получения в процессе нейтрализации фтор- и фосфорсодержащих осадков за счет регулирования величины рН процесса. Так, осаждение P_2O_5 в твердую фазу начинается уже при рН=2.4 [3], а при рН=3.5 степень осаждения P_2O_5 составляет 33 % [1]. Осадок, полученный при рН=4, содержит до 20 % P_2O_5 [2]. Такие расхождения отчасти объясняются различиями в методике проведения исследования. Но главной причиной является различие в выборе основных и вспомогательных параметров, влияющих на происходящие в системе процессы. Большинство исследователей в качестве главных параметров процесса выделяют внутренние параметры, а именно величину рН, молярное соотношение реагентов, концентрацию растворов. Такой подход полностью правомерен при исследовании систем, находящихся в равновесии. Равновесие в системе $\text{CaO}-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{SiF}_6-\text{H}_2\text{O}$ устанавливается очень медленно, особенно в области низких концентраций, так как большинство фаз системы склонно к длительному метастабильному состоянию. При изучении же неравновесных систем особое значение приобретает фактор времени. Однако до настоящего времени систематизированные данные по изучению влияния этого параметра на процесс нейтрализации в рассматриваемой системе отсутствуют. Поэтому целью настоящей работы явилось изучение кинетики процесса нейтрализации в системе $\text{CaO}-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{SiF}_6-\text{H}_2\text{O}$.

Исследование процесса нейтрализации проводили на модельных образцах сточных вод, приготовленных смешением рассчитанных объемов дистиллированной воды, кремнефтористоводородной и фосфорной кислот. Модельный раствор содержал 7000 мг/л P_2O_5 и 4000 мг/л фторид-иона, что отвечает среднестатистическому составу реальных сточных вод одного из предприятий по производству фосфорных удобрений.

Опыты проводили на установке, представляющей собой герметичный реактор-нейтрализатор с мешалкой и устройством периодического отбора проб, термостатируемый с точностью $\pm 0.2^\circ$. Кинетику процесса нейтрализации изучали при постоянной температуре 23° и стехиометрических соотношениях компонентов, рассчитанных по реакциям:





Для исключения влияния гидродинамических факторов скорость вращения мешалки поддерживали постоянной на уровне $\text{Re}=10\,000$, что соответствует турбулентному режиму. Периодически отбираемые пробы фильтровали и анализировали на содержание основных компонентов по

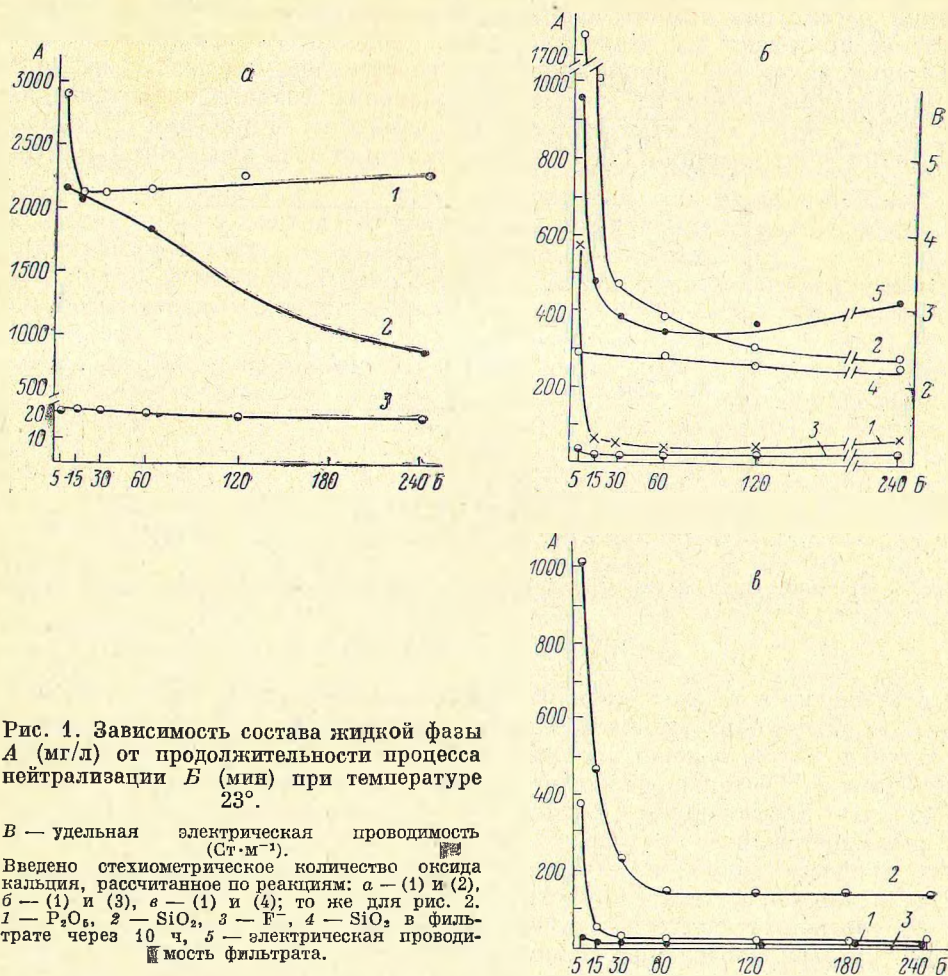


Рис. 1. Зависимость состава жидкой фазы А (мг/л) от продолжительности процесса нейтрализации В (мин) при температуре 23°.

В — удельная электрическая проводимость (Ст·м⁻¹).

Введено стехиометрическое количество оксида кальция, рассчитанное по реакциям: а — (1) и (2), б — (1) и (3), в — (1) и (4); то же для рис. 2. 1 — P₂O₅, 2 — SiO₂, 3 — P⁻, 4 — SiO₂ в фильтрате через 10 ч, 5 — электрическая проводимость фильтрата.

известным методикам [4]. В процессе нейтрализации осуществляли постоянный контроль величин рН системы с помощью рН-метра и самопишущего потенциометра КСП-4.

Результаты проведенных исследований показали, что изменение продолжительности процесса оказывает существенное влияние как на процесс нейтрализации, о чем свидетельствует изменение содержания основных компонентов (рис. 1), так и на изменение главного внутреннего параметра системы — величины рН среды (рис. 2). Причем характер изменения электропроводности раствора (рис. 1, б, кривая 5) подтверждает, что исследуемая система не достигает состояния равновесия за указанное время нейтрализации.

Характер изменения величины рН системы во времени в значительной мере определяется количеством вводимого оксида кальция. При введении стехиометрического количества оксида кальция, рассчитанного по реакциям (1) и (2), (1) и (3), кривые изменения величины рН системы (рис. 2, кривые а, б) имеют явно выраженный максимум. В то же время при вве-

дении оксида кальция, рассчитанного по реакциям (1) и (4), характер изменения рН системы полностью адекватен потенциметрическим кривым титрования смеси слабых многоосновных кислот сильными основаниями. Причем в этом случае через 80—90 мин система достигает равновесия, о чем свидетельствует достижение постоянного значения рН и постоянного состава жидкой фазы (рис. 2, *в*).

Для объяснения характера изменения значений рН в ходе нейтрализации рассмотрим химизм процесса. При нейтрализации в исследуемой системе протекают два взаимосвязанных процесса. На первом этапе при введении ионов OH^- происходит непосредственное взаимодействие диссоциированных ионов H^+ по общему уравнению реакции нейтрализации $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$. При этом фторид-ион связывается по реакции (1), а фосфат-ионы — по реакциям (2), (3) в зависимости от дозы вводимого $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

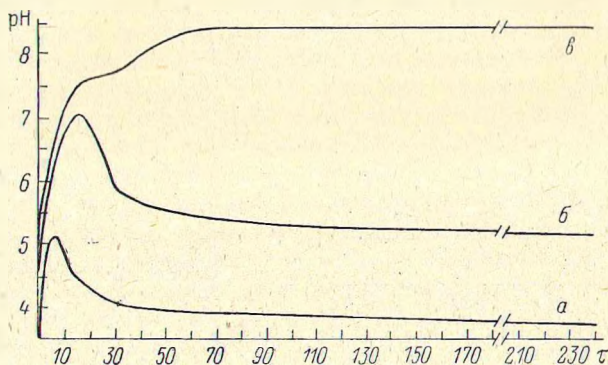


Рис. 2. Влияние продолжительности процесса нейтрализации τ (мин) на величину рН суспензии.

Температура процесса 23°.

Это приводит к возрастанию рН системы на начальном этапе процесса. В дальнейшем образующиеся на первом этапе фосфаты кальция гидролизуются до более основных соединений типа $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ по известному механизму [5], что сопровождается увеличением концентрации в растворе ионов H^+ , фосфат-ионов и вызывает понижение значения рН среды, это и наблюдается (рис. 2, кривые *а*, *б*) с увеличением времени. На протекание процесса гидролиза в системе указывает увеличение содержания P_2O_5 в жидкой фазе после достижения минимального значения (рис. 1, *а*, *б*), соответствующего по времени максимальному значению рН системы (рис. 2). При добавлении значительного избытка $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в результате реакции нейтрализации происходит образование гидроксиланатита, поэтому гидролиза не наблюдается (рис. 1, *в*).

Более сложный характер имеет изменение содержания диоксида кремния в системе в зависимости от продолжительности процесса. С увеличением продолжительности нейтрализации содержание SiO_2 в маточном растворе уменьшается (рис. 1, *а*, *б*). Однако при удалении осадка фильтрацией через два слоя фильтра «синяя лента» с целью устранения влияния процесса хемотрения осадка на состав жидкой фазы содержание SiO_2 в фильтрате продолжает изменяться (рис. 1, *б*, кривая 1), причем со временем в фильтрате наблюдается появление хлопьевидного, рентгеноаморфного 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, *б*, кривая 4). Для объяснения этого факта рассмотрим поведение диоксида кремния в процессе нейтрализации.

В исходном растворе кремний связан в комплексе SiF_6^{2-} , где он полностью экранирован, следовательно, не может служить центром нуклеофильной атаки при образовании новых силоксанных связей ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$).

При введении в систему гидроксида кальция происходит связывание и осаждение ионов фтора и образование мономера кремниевой кислоты $\text{Si}(\text{OH})_4$. Далее происходит превращение монокремниевой кислоты через промежуточные формы поликремниевой кислоты в одну из форм аморфного кремнезема. Согласно Карману, предлагается следующая схема полимеризации [6]:



Поскольку концентрация SiO_2 в исследуемой системе составляет десятые доли процента, то образующийся при полимеризации разбавленный золь не в состоянии образовать пространственную сетку по всему объему, поэтому при агрегации происходит выпадение кремнегеля в виде хлопьевидного осадка. Скорость гелеобразования, как указывают многочисленные авторы, зависит от многих факторов: концентрации диоксида кремния, температуры и особенно величины рН среды.

Скорость осаждения SiO_2 из раствора резко возрастает с увеличением количества вводимого гидроксида кальция. Это объясняется тем, что увеличение вводимого количества гидроксида кальция приводит к возрастанию параметра рН среды (рис. 2), который в значительной степени определяет скорость старения диоксида кремния. Так, при нейтрализации по реакциям (1) и (2) через 4 ч значение рН 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 меняется, что свидетельствует об окончании процесса гелеобразования.

Расчеты, выполненные на основании экспериментальных данных в соответствии с обобщенным эмпирическим уравнением Ерофеева [7], позволили получить следующие основные кинетические уравнения процесса осаждения SiO_2 из раствора:

при нейтрализации по реакциям (1) и (2)

$$\beta = 1 - e^{-3t^{0.284}}, \quad (5)$$

при нейтрализации по реакциям (1) и (3)

$$\beta = 1 - e^{-2t^{0.14}}, \quad (6)$$

при нейтрализации по реакциям (1) и (4)

$$\beta = 1 - e^{0.5t^{0.31}}, \quad (7)$$

где β — степень осаждения SiO_2 .

Расчитанные по уравнениям (5)—(7) значения (см. таблицу) хорошо согласуются с экспериментальными данными, что свидетельствует об адекватности полученных кинетических моделей.

Сравнительные расчетные
и экспериментальные значения параметра β

Продолжительность нейтрализации (ч)	Нейтрализация по реакциям (1) и (2)		Нейтрализация по реакциям (1) и (3)		Нейтрализация по реакциям (1) и (4)	
	экспериментальные	по уравнению (5)	экспериментальные	по уравнению (6)	экспериментальные	по уравнению (7)
0.25	0.300	0.280	0.800	0.817	0.850	0.855
0.50	0.333	0.330	0.847	0.847	0.921	0.921
1.00	0.395	0.395	0.873	0.873	0.950	0.950
2.00	0.480	0.460	0.900	0.898	0.953	0.970
4.00	0.570	0.540	0.913	0.918	0.981	0.986

Таким образом, полученные результаты подтверждают сделанное предположение о том, что при изучении процесса нейтрализации в системе $\text{CaO}-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{SiF}_6-\text{H}_2\text{O}$, не находящейся в равновесии, большое значение имеет продолжительность процесса нейтрализации, причем данный параметр существенно влияет как непосредственно на процесс нейтрализации, так и на величину pH среды. Поэтому при исследовании процесса нейтрализации величина pH среды может служить в качестве главного параметра протекания процесса только при тщательном учете фактора времени. В противном случае это ведет к существенным расхождениям в оценке характера протекающих в системе процессов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Пат. 3625648 (США). Способ извлечения фтора и фосфора из разбавленных водных растворов фосфорной кислоты. — Оpubл. в 1971 г. — [2] Пат. 4320012 (США). Нейтрализация сточных вод установок по производству фосфатов. — Оpubл. в 1982 г. — [3] Гаевой С. Н., Мишин Н. И., Дергунова Л. Т., Васильева В. А. — В сб.: Исследования по очистке сточных вод и переработке отходов при производстве фосфоросодержащих удобрений и продуктов: Тр. ин-та. Л., 1983, с. 9—19. — [4] Винник М. М., Ербанова Л. Н., Зайцев П. М. и др. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. М.: Химия, 1975. 216 с. — [5] Михайлов А. С. — ЖНХ, 1968, т. 13, № 9, с. 2356—2359. — [6] Карман Р. — Успехи химии, 1942, т. 2, вып. 4, с. 53—62. — [7] Ерофеев Б. В. — ДАН СССР, 1946, т. 52, № 6, с. 515.

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила в Редакцию
9 июля 1987 г.

УДК 661.217 : 66.097.3

ЖПХ, № 3, 1988 г.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СЕРОКСИДА УГЛЕРОДА

Т. Г. Алхазов, О. Е. Филатова

Со времени первого синтеза сероксида углерода прошло около 120 лет, однако интерес к этому соединению заметно повысился только в последние два десятилетия. Одной из причин возросшего внимания к COS является его образование в технологических газах многих производств, сопровождающихся неполным окислением серосодержащего топлива. Наряду с сероводородом COS является основным серосодержащим компонентом отходящих газов плавильных печей, коксового и конверторного газов, генераторных газов, полученных газификацией твердого топлива и нефти. Выброс сероксида углерода и сероуглерода в атмосферу увеличивает ежегодные потери серы в среднем на 12 ± 3 млн. т [1]. На многочисленных установках Клауса, выделяющих серу из газов нефтепереработки и природных газов, потери серы в виде COS и CS_2 могут достигать 10 % от общего количества перерабатываемой серы [2]. Как и сероводород, сероксид углерода обладает высокой реакционной способностью, приводящей к коррозии трубопроводов и аппаратуры, является сильным каталитическим ядом, по своей токсичности близок к H_2S . Учитывая увеличивающийся объем перерабатываемых серосодержащих газов, широкое распространение COS, а также жесткие нормы по чистоте газовых выбросов, очистка газов от сероксида углерода становится важной практической задачей.

Помимо сорбционных способов очистки газов от сероксида углерода известны методы, основанные на химических реакциях: гидролиз или гидрирование COS до сероводорода [2-4] или его окисление до диоксида серы