

628

K 88

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ имени С.М.КИРОВА

На правах рукописи

КУДРЯВЦЕВ Александр Иванович

УДК 628.162.2.065

ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ  
ВОД ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ С ПОЛУЧЕНИЕМ МИКРО-  
УДОБРЕНИЯ

05.17.01 - Технология неорганических веществ

А в т о р е ф е р а т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Минск 1990

Работа выполнена в Белорусском ордена Трудового Красного Знамени технологическом институте имени С.М.Кирова

Научный руководитель — доктор технических наук,  
профессор Печковский В.В.

Официальные оппоненты: доктор технических наук,  
профессор Щегров Л.Н.  
кандидат химических наук,  
с.н.с. Карпинчик Е.В.

Ведущая организация — завод искусственного волокна  
им. В.В.Куйбышева Могилевское  
ПО "Химволокно".

Защита состоится "22" мая 1990 г. в 14 часов  
на заседании специализированного совета К 056.01.03 по присуж-  
дению ученой степени кандидата наук в Белорусском ордена Трудового  
Красного Знамени технологическом институте им.С.М.Кирова (220630,  
г.Минск, ул.Свердлова, 13-а).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского  
технологического института им.С.М.Кирова.

Автореферат разослан "21" мая 1990 г.

Ученый секретарь специализирован-  
ного совета,  
кандидат химических наук

ДЗЮБА Е.Д.

### Общая характеристика работы

Актуальность работы. Производство многих видов продукции в химической промышленности и машиностроении сопряжено с образованием отходов. Некоторые отходы представляют серьезную угрозу экосистеме и должны обезвреживаться. К таким отходам следует отнести цинксодержащие сточные воды и продукты их очистки. Разработка экологически эффективных и экономически целесообразных технологий очистки цинксодержащих сточных вод представляет значительный интерес и является важнейшим элементом общей программы по сохранению и рациональному использованию ресурсов в промышленном секторе экономики. В настоящее время наиболее распространен реагентный метод очистки с использованием кальцинированной соды или извести. Образующиеся при этом цинксодержащие осадки в силу разных причин не используются и направляются в отвал. В СССР ежегодный сброс цинксодержащих шламов в отвалы только на производствах химического волокна составляет 20 тыс. т (по цинку). Количество шламов ежегодно увеличивается, что создает все более очевидную опасность для экосистемы. Поэтому разработка технологии очистки стоков, предусматривающей утилизацию осадков, является актуальной. Одним из альтернативных реагентных способов очистки является метод, основанный на способности ионов цинка образовывать труднорастворимые фосфаты. Фосфаты цинка, обладая ценными свойствами находят весьма широкое применение.

Данная работа явилась составной частью темы "Разработать физико-химические основы комплексной переработки фосфатных руд и комплексных удобрений и микроудобрений с повышенным коэффициентом использования питательных веществ" и республиканской научно-технической программы БИ.Оір "Повышение плодородия почв".

Цель работы. Разработка технологии очистки цинксодержащих сточных вод растворами фосфорной кислоты и соды с утилизацией образующихся отходов.

Научная новизна. Расчетами и экспериментальными исследованиями показано, что обработка цинксодержащих сточных вод растворами фосфорной кислоты и соды обеспечивает требуемую степень извлечения ионов металла.

На основе физико-химических закономерностей химического

ВЫПОЛНЕНО БТИ  
инж. С. А. Кирова

осаждения фосфата цинка изучена кинетика образования осадка и определены параметры процессов зародышеобразования и роста частиц.

Установлено, что при формировании частиц фосфата цинка имеет место гомогенное зародышеобразование, протекающее в лабильной области, а рост частиц идет по механизму, лимитирующей стадией которого является наличие активных центров на поверхности зародыша.

Исследованы коллоидно-химические свойства осадка и установлено, что его можно отнести к классу структурированных дисперсных систем.

Практическая ценность. Очистка цинксодержащих сточных вод растворами фосфорной кислоты и соды позволяет получить остаточную концентрацию ионов цинка, не превышающую 0,3 мг/л, и уменьшить расход щелочного агента (с 32,1 до 28,3 т/т цинка).

Образующийся в результате очистки осадок может быть использован в народном хозяйстве, например в качестве источника микроэлемента в производстве удобрений с цинком. Предложена технологическая схема для осуществления способа.

Технико-экономические показатели процесса свидетельствуют о целесообразности использования фосфорной кислоты для очистки сточных вод от цинка. Пилотные испытания способа очистки сточных вод фосфорной кислотой показали, что остаточная концентрация ионов цинка составляет 0,2-0,3 мг/л, а содержание цинка в осадке возрастает до 20-23%. Осуществлены испытания осадка в качестве источника микроэлементов для получения удобрений с цинком и компонента антикоррозионных покрытий. Ожидаемый экономический эффект от использования разработанной технологии на заводе искусственного волокна им. В.В.Куйбышева Могилевского ПО "Химволокно" составит 60 тыс. руб.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на XII Всесоюзной конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений (Чимкент, 1981г.), УП Всесоюзной конференции "Фосфаты-87" (Ташкент, 1987г.), XIV Всесоюзной конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений (Львов, 1988г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 работ,

в том числе 2 авторских свидетельства на изобретения.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературы и приложения. Объем работы составляет 152 страниц, содержит 14 таблиц и 42 рисунков. Список использованной литературы включает 129 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Обзор литературы.

В главе рассмотрены и обобщены данные о составе и количестве цинксодержащих сточных вод, показана необходимость их обязательной очистки.

Проведен анализ способов очистки, из которого следует, что в настоящее время решается только проблема удаления ионов цинка из раствора, но при этом в силу ряда обстоятельств не представляется возможной утилизация продуктов очистки. Накопление продуктов очистки цинксодержащих стоков является источником отрицательного воздействия на окружающую среду.

Из реагентов, способных образовывать с ионами цинка водонерастворимые соединения, наибольший практический интерес представляют фосфаты. Осаждение ионов цинка фосфатсодержащими реагентами может обеспечить требуемую степень очистки и получить в осадке фосфат цинка, который находит широкое применение. Приводятся данные об условиях образования фосфата цинка, а также о возможных направлениях использования цинксодержащих материалов. В литературе не обнаружено сведений об осаждении фосфата цинка из растворов, моделирующих состав сточных вод.

На основании литературного обзора сформулирована задача исследования.

### 2. Осаждение фосфатов цинка из разбавленных растворов системы

Значения активностей ионов цинка в растворах, равновесных с фосфатами цинка (для  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$   $a_{Zn} = 6 \cdot 10^{-6} M$ ), и концентрации ионов цинка в сточных водах ( $10^{-3} - 10^{-2} M$ ) позволяют считать последние пересыщенными растворами (степень пересыщения  $S = 10^3 - 10^4$ ) по отношению к фосфатам цинка. Столь большая величина  $S$  указывает на возможность количественного осаждения ионов цинка при определенной обра-

ботке цинксодержащих растворов фосфатными реагентами. Для лучшего понимания поведения ионов цинка в сточных водах в процессе их реагентной очистки изучено химическое осаждение фосфата цинка на модельных растворах, содержащих  $10^{-3}$  мол  $\text{дм}^{-3}$   $\text{ZnSO}_4$  и  $2 \cdot 10^{-2}$  мол  $\text{дм}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при температуре 25 и 40°C. В качестве осадителя использовали раствор  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . pH осаждения варьировали в интервале 6,0-8,0. Основным критерием, определяющим возможность использования реагента для очистки сточных вод является концентрация ионов цинка в равновесном с осадком растворе. При выполнении расчетов был сделан ряд допущений: не учитывалось образование комплексов между ионами цинка и фосфатами, а также концентрации  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и ионов  $\text{OH}^-$ . В соответствии с правилом фаз Гиббса имеет место образование системы с числом степеней свободы 3. Для постоянных температуры и давления состав равновесного раствора определяется величиной pH. Концентрации ионов цинка в растворах, равновесных с  $\text{ZnHPO}_4$  и  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ , определяли соответственно по уравнениям:

$$\text{Zn}^{2+} = \frac{\text{PPZnHPO}_4}{\sqrt{K_2 \text{PPZnHPO}_4}} \quad (1) \quad \text{Zn}^{2+} = \sqrt[3]{\frac{\text{PPZn}_3\text{PO}_4 \cdot (K_2 \cdot a_{\text{H}^+})}{\text{PPZnHPO}_4 \cdot K_2}} \quad (2)$$

где:  $\text{PPZnHPO}_4$ ,  $\text{PPZn}_3(\text{PO}_4)_2$  - произведение растворимости фосфатов цинка;

$K_2$  - константа диссоциации иона  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ;

$a_{\text{H}^+}$  - активность ионов водорода

Расчеты, выполненные с использованием ЭВМ для интервала pH 5,0-8,0 показывают, что в растворе, равновесном с  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  при pH = 6,2 и выше, концентрация ионов цинка соответствует нормам ПДК ( $< 1,0$  мг/л). Результаты расчета послужили основой для определения изменения свободной энергии Гиббса в процессе осаждения при переходе системы из пересыщенного раствора к равновесному. Из рис. I видно, что в выбранном интервале pH следует ожидать осаждения трехзамещенного фосфата цинка (ТФЦ). Причем, с повышением температуры вероятность осаждения ТФЦ увеличивается.

Эксперименты по изучению влияния условий осаждения на состав равновесных жидкой и твердой фаз выполняли путем смешения растворов сульфата цинка ( $10^{-3}$ М) и гидрофосфата на-

трия с содержанием фосфат-иона, обеспечивающим определенное отношение  $Zn/P$ .

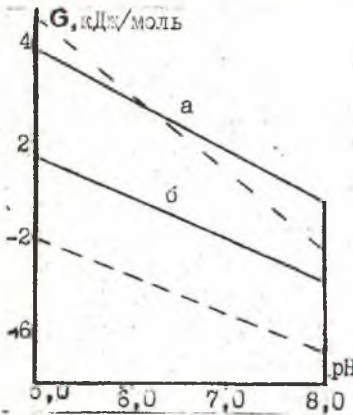


Рис. 1. Зависимость энергии образования фосфатов цинка от pH и T  
а -  $ZnHPO_4$ , б -  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  - 25°C --- 40°C

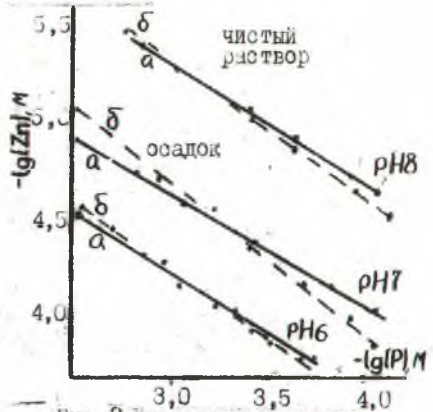


Рис. 2. Диаграмма осаднения фосфата цинка. а - 25°C, б - 40°C

Объем растворов был одинаков во всех опытах. Величину pH (6,0-8,0) регулировали путем добавления 0,1N раствора

NaOH или  $H_2SO_4$ . Постоянство ионной силы реакционной среды обеспечивалось введением в раствор фиксированного количества сульфата натрия. Протекание осаднения контролировали путем измерения оптической плотности раствора и его химического состава. Периодически осуществляли отбор и анализ твердой фазы. Характер изменения концентрации ионов цинка в растворе определялся величиной pH и отношением  $Zn/P$  (рис.2).

Влияние температуры невелико. Ход зависимостей с некоторой погрешностью можно считать примерно одинаковым при разных величинах pH осаднения. Зависимости представляют собой прямые линии с соответствующим наклоном и могут быть описаны уравнением:  $lg[Zn] = -m/n \cdot lg[P]$

где наклон прямой -  $m/n$ , представляет собой молярное отношение  $P/Zn$  в твердой фазе.

Как можно заметить, величина  $m/n$  практически постоянна, что свидетельствует о выпадении в осадок определенного соединения.

Результаты были обработаны методом наименьших квадратов и получены следующие значения:

		pH 6	pH 7	pH 8
25°C	m/n	0,687	0,700	0,675
	S	0,037	0,030	0,045
40°C	m/n	0,67	0,65	0,66
	S	0,050	0,042	0,055

Полученные значения указывают, что в изучаемом интервале условий образуется твердая фаза, имеющая молярное отношение  $P/Zn$  весьма близкое к значению  $P/Zn$  у ТФЦ.

Физико-химическим анализом отдельных образцов осадка установлено, что отношение  $P/Zn$ , рентгенограммы и ИК-спектры соответствуют соединению, имеющему брутто-формулу

$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ . Экспериментальные значения равновесной концентрации ионов цинка несколько выше расчетных, но в целом подтверждают их. Диаграмма осаждения (рис. 2) показывает, что при pH 7,0 и молярном соотношении  $P/Zn \geq 1,0$  концентрация ионов цинка в растворе составляет 0,2 мг/л. Для количественного изучения образования твердой фазы применяли метод нефелометрии. Каждый раствор имел постоянное содержание ионов цинка ( $10^{-3}M$ ), ионную силу, а содержание фосфатных ионов варьировалось для достижения молярного соотношения  $Zn/P$  0,6-1,2. Оптическую плотность раствора измеряли как функцию времени. Установлено, что оптическая плотность у всех растворов достигала максимума в течение 10 минут и далее оставалась неизменной. Образование осадка непосредственно после смешения растворов и появление в твердой фазе сростков, свидетельствует о протекании процесса нуклеации в лабильной области. Для этой области характерно гомогенное зародышеобразование. Поэтому для определения параметров зародышеобразования использовали зависимость между числом частиц твердой фазы и пересыщением раствора, которая в соответствии с классической теорией, рассматривающей вопросы кристаллизации, определяется выражением  $\lg N = f/(Igs)^2$

По углу наклона указанной зависимости (рис. 3) рассчитывали величину удельной поверхностной энергии. Значения  $\sigma$  использовали для определения критического радиуса зародыша и порядка процесса зародышеобразования. Результаты расчетов сведены в табл. I.



Таблица I.

Параметры зародышеобразования  
фосфата цинка

Параметр	рН 6,0		рН 7,0		рН 8,0	
	25°C	40°C	25°C	40°C	25°C	40°C
$\sigma \cdot 10^3 \text{ Дж/м}^2$	33,5	33,9	35,6	36,0	36,7	36,9
$r$ , нм	0,39	0,38	0,34	0,33	0,31	0,30
$n$	15	14	10,5	10	7,4	7,0

Значения удельной поверхностной энергии значительно ниже, чем можно было ожидать, исходя из положений классической нуклеации. Это указывает на протекание нуклеации по механизму отличному от классического. Результатом такой нуклеации является образование аморфных зародышей. Во всей концентрационной области имеет место агломерация частиц. Причем, этот процесс доминирует в течение всего осаждения. В этих условиях образуются гидрофобные осадки, имеющие тенденцию к образованию структурированных систем. Коллоидно-химические свойства таких осадков определяются адсорбцией потенциалопределяющих ионов из равновесной с ним жидкой фазы. Кроме параметров зародышеобразования была изучена стадия роста частиц фосфата цинка. Параметры процесса роста частиц (скорость кристаллизации и константу кристаллизации) рассчитывали по зависимости величины концентрации ионов цинка от продолжительности осаждения (рис. 4).

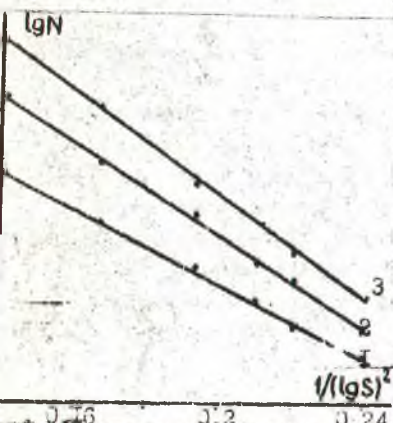


Рис. 3 Зависимость числа частиц от коэффициента пересыщения.  
рН: 1-6,0 2-7,0 3-8,0.

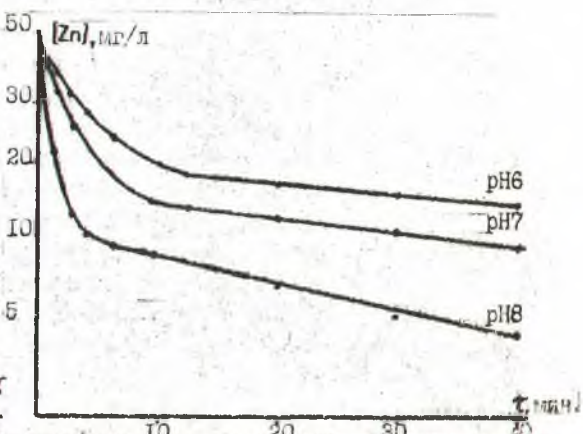


Рис. 4 Зависимость остаточной концентрации ионов цинка в растворе от продолжительности осаждения.

Данная зависимость свидетельствует о примерно постоянном значении константы скорости кристаллизации. Методом графического дифференцирования получены значения скорости кристаллизации (СК) (табл. 2).

Таблица 2.  
Кристаллизация фосфата цинка при 25°C

№ оп.	Соотношение Zn/P в растворе	pH осадения	Скорость перемешивания, об/мин	lg (СК)
1	1,0	6,0	150	0,62
2	1,0	7,0	150	1,04
3	1,0	8,0	150	1,35
4	1,0	8,0	250	1,36
5	0,8	8,0	150	1,25
6	1,2	8,0	150	1,40

Результаты опытов 3 и 4, выполненных в одинаковых условиях, но при разных скоростях перемешивания, свидетельствуют о незначительном влиянии интенсивности перемешивания раствора на кинетику осаждения. Отсюда следует, что объемная диффузия практически не влияет на рост частиц. Расчет величины СК и константы скорости кристаллизации при температурах 25° и 40°C позволили определить значение кажущейся энергии активации  $E_a$ , равное 80,4 кДж/моль; 82,6 кДж/моль и 85,4 кДж/моль для pH среды соответственно 6,0; 7,0; 8,0. Указанные значения означают, что в процесс роста частиц твердой фазы основной вклад вносит состояние поверхности зародыша - количество активных центров роста на поверхности зародыша. На это же указывает и зависимость объемной скорости кристаллизации ( $S$ ) от движущей силы кристаллизации ( $\beta$ ) (рис.5). Кривая зависимости  $S=f(\beta)$  удовлетворительно совпадает с теоретической зависимостью для многовалентных малорастворимых электролитов с поверхностным контролем скорости роста частиц осадка. Таким образом, в условиях, обеспечивающих требуемую остаточную концентрацию ионов цинка (не более 1,0 мг/л), осаждается гидрофобный аморфный осадок, образование зародышей которого протекает по неклассическому механизму. Рост частиц осадка лимитируется состоянием поверхности зародышей.

4. Исследование процесса очистки реальных цинксоде-  
жащих сточных вод растворами фосфорной кислоты и соды.

В качестве объекта исследования были взяты стоки произ-  
водства искусственного волокна состава, мг/л:  $Zn^{2+}$  48-140;  
 $H_2SO_4$  1220-1880;  $Na_2SO_4$  1800-3000;  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  10-15. Для  
осаждения использовали 10%-ный раствор фосфорной кислоты и  
5%-ный раствор соды. В предварительном опыте было установ-  
лено, что осаждение ионов цинка мало зависит от температуры  
и начиналось при pH выше 4,6. Как видно из рис. 6, остаточ-  
ная концентрация ионов цинка существенно уменьшается при  
любом значении pH до соотношения  $Zn/P = 1,0$ .

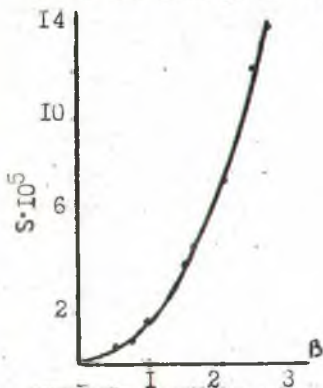


Рис.5 Зависимость объемной скорости роста частиц фосфата цинка от двукруней силы кристаллизации.

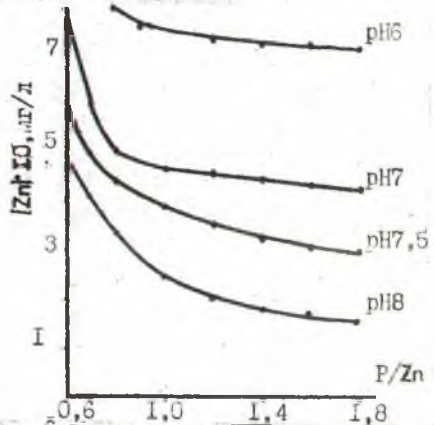


Рис.6 Влияние величины pH осаждения и полного соотношения P/Zn на остаточную концентрацию ионов цинка.

В дальнейшем она изменяется незначительно. Большое влияние на полноту осаждения оказывает величина pH. Содержание ионов цинка в интервале pH 6,0-8,0 снижается с 1,5 мг/л до 0,15 мг/л. Увеличение величины pH среды выше 8,0 практически не приводит к повышению степени очистки. Изменение начальной концентрации ионов цинка и железа и ионной силы раствора незначительно влияет на процесс извлечения ионов цинка. С использованием метода полного факторного эксперимента получено уравнение регрессии, связывающее остаточную концентрацию ионов цинка ( $y$ ) с параметрами очистки (соотношение  $P/Zn$  ( $x_1$ ) и pH ( $x_2$ );  $y = 0,42 - 0,09x_1 - 0,15x_2$ . Уравнение адекватно описывает процесс осаждения ионов цинка в интервале pH 7,5-8,5.

Анализ представленных результатов показывает, что минимальное остаточное содержание ионов цинка в сточной воде при значении  $pH \geq 7,8$  и соотношении  $P / Zn \geq 1,0$ . Осадок, полученный в оптимальных условиях, был подвергнут физико-химическому исследованию. По данным рентгенофазового анализа осадок является аморфным. ИК-спектр носит диффузный характер с плоским разрешением полос поглощения. Продуктом кристаллизации, имеющей место при нагревании осадка, является  $Zn_3(PO_4)_2$ . Сопоставляя данные химического и физико-химического методов анализа осадка, образующегося при очистке сточных вод растворами фосфорной кислоты и соды, можно предположить, что ионы цинка осаждаются в виде аморфного фосфата, отвечающего брутто-формуле  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ . Осаждение аморфного фосфата цинка подтверждает предположения, сделанные при изучении образования твердых фаз из модельных растворов.

Для определения технологического режима процесса очистки сточных вод важное значение имеет кинетика химического осаждения фосфата цинка. Скорость образования фосфата цинка определяли методом графического дифференцирования из графика зависимости  $C = f(\tau)$  (рис. 7).

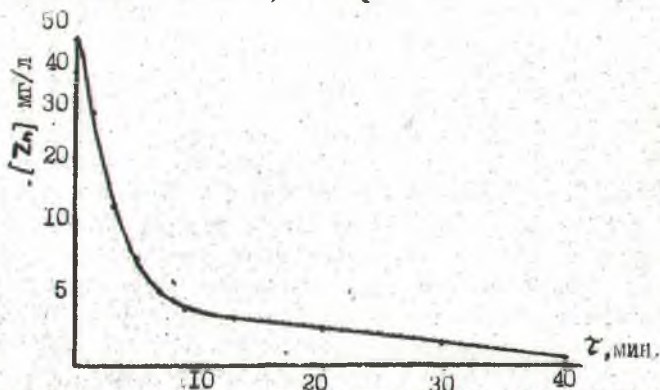


Рис. 7 Зависимость остаточной концентрации ионов цинка от продолжительности осаждения ( $pH=8,0$ ,  $Zn/P=1,0$ )

Проведенные расчеты позволили получить уравнение, характеризующее кинетику химического осаждения фосфата цинка в оптимальных условиях очистки:

$$\omega = -0,1 [Zn^{2+}]^{1,75} \quad (3)$$

Процесс образования фосфата цинка протекает достаточно быстро и, в основном, завершается за 10 мин. Уравнение (3) показывает, что химическое осаждение фосфата цинка из реальных сточных вод подчиняется закону поверхностного контроля роста частиц. Это позволяет сделать вывод о том, что для достижения требуемой остаточной концентрации ионов цинка ( $< 1$  мг/л) достаточно осуществить равномерное распределение фосфорной кислоты и соды по всему объему сточной воды.

#### 5. Коллоидно-химические свойства продуктов фосфатной очистки цинксодержащих сточных вод.

Знание коллоидно-химических свойств необходимо для определения условий осуществления технологической стадии отделения дисперсной фазы от дисперсионной среды. В результате химического осаждения имеет место образование свободнодисперсной разбавленной системы. Оценка седиментационной способности цинксодержащего осадка может быть произведена из анализа результатов по изменению радиуса частиц и вязкости среды. С увеличением pH осаждения средний радиус частиц осадка уменьшается, а распределение частиц по размерам становится более однородным. Результаты по определению радиуса частиц и вязкости среды были использованы для расчета константы седиментации (рис. 8). Из анализа графических данных

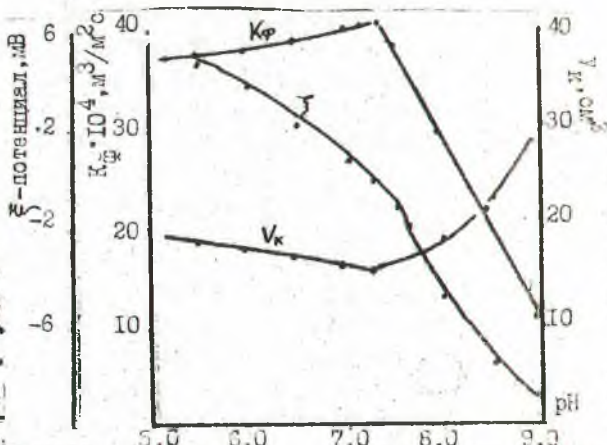
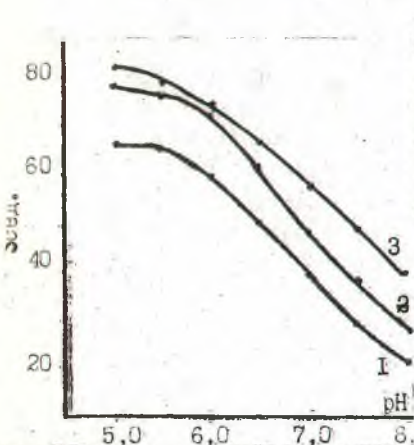


Рис. 8. Влияние условий осаждения на седиментационную способность осадка. Zn/P: 1-0,6, 2-1,0, 3-1,4

Рис. 9. Зависимость конечного объема осадка ( $V_k$ ) от электрокинетического потенциала ( $\zeta$ ) и седиментационной константы ( $K_p$ ) от pH дисперсионной среды.

можно сделать вывод о возможности использования седиментации для разделения жидкой и твердой фаз суспензии в гравитационном поле.

Для определения режима осветления были изучены зависимости величины конечного объема отстоя осадка  $V_k$ , коэффициента фильтрации  $K_f$  и  $\zeta$ -потенциала от pH дисперсионной среды (рис. 9). Как видно из рисунка, значения pH, на которые приходится: экстремальные величины  $V_k$  и  $K_f$ , практически совпадают. Изоэлектрическая точка осадка также приходится на это же значение pH. Указанные изменения  $V_k$ ,  $K_f$  и  $\zeta$ -потенциала могут быть связаны с уменьшением толщины гидратных оболочек на частицах осадка и увеличением прочности контактов между ними. В изоэлектрической точке система представляет собой прочную кристаллоколлоидную структуру, что заметно по значениям  $V_k$ . Одновременно это должно увеличивать агрегацию частиц и уменьшать текучесть осадка. Результаты эксперимента подтвердили это предположение. Максимальный средний радиус частиц и минимум текучести осадка практически приходится на pH изоэлектрической точки. Приведенные результаты свидетельствуют о регулирующей роли pH среды в процессе отделения осадка от раствора. Изменением величины pH можно добиться требуемой интенсивности стадии осветления и фильтрации. Анализ результатов показывает, что в результате химического осаждения образуется свободнодисперсная система. Собственные коллоидно-химические свойства этой системы зависят от условий очистки, которые, в свою очередь, определяются требованиями, предъявляемыми к очищенным сточным водам. Значения коллоидно-химических свойств осадка позволяют по классификации П.А.Рейбиндера отнести изучаемую дисперсную систему к классу коагуляционных структур. Частицы осадка активно взаимодействуют с дисперсионной средой. По этой причине изменяется прочность контактов между частицами и ван-дер-ваальсово взаимодействие. Пространственный каркас такой системы теряет прочность. Для данных систем характерна способность восстанавливать структуру во времени после ее механического разрушения, т.е. дисперсия фосфата цинка может быть отнесена к структурированным тиксотропным системам. Таким образом, варьированием величины pH на каждой стадии процесса разделения суспензии достигает-

ся требуемая эффективность процесса и обеспечивается оптимальное регулирование текучести осадка.

6. Опытные-промышленные испытания технологии очистки цинксодержащих сточных вод.

На основании результатов изучения осаждения фосфата цинка и его коллоидно-химических свойств были проведены плотные испытания, целью которых являлось технологическое моделирование процессов осаждения ионов цинка и осветления сточной воды. Основные результаты (табл. 3) подтверждают результаты лабораторных исследований.

Таблица 3.

Результаты опытных испытаний

Соотношение $Zn/P$	рН осадке- ния	Содержание в осветленном стоке, мг/л		
		Zn	взвешенные частицы	$P_2O_5$
1,2	6,0	2,89	32	4,0
1,2	6,5	2,84	30	3,9
1,2	7,4	0,72	22	2,2
1,0	6,5	2,33	30	12,1
1,0	7,0	0,68	28	10,2
1,0	7,5	0,22	23	9,8
1,0	8,0	0,12	32	9,8

Значения константы скорости и порядка реакции ( $\omega = -0,12(Zn)^{1,86}$ ) оказались достаточно близкими к полученным в лабораторных условиях. Осадок, полученный в ходе испытаний имел следующий состав, масс.доля %: Zn - 23;  $P_2O_5$  - 25; Fe - 4; Nb - 5;  $SO_4^{2-}$  - 4;  $CO_3^{2-}$  - 4. Основной компонент осадка имеет брутто-формулу  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ . Исследования фильтрационных и реологических свойств осадка удовлетворительно согласуются с лабораторными экспериментами.

Осадок был использован для получения суперфосфата с цинком, который соответствовал требованиям ТУ 113-08-630-88 на двойной суперфосфат с цинком. Двухлетние агрохимические испытания суперфосфата с цинком показали, что в сравнении с серноокислым цинком, эквивалентное количество цинка в цинк-фосфатном осадке было равнозначным по эффективности на урожай ячменя и льна. Осуществлена проверка возможности исполь-

зования цинкфосфатного осадка в качестве компонента антикоррозионных составов. Результаты проверки свидетельствуют, что цинкфосфатный осадок может быть использован для вышеуказанной цели.

7. Технологическая схема очистки цинк содержащих сточных вод фосфорной кислотой.

Результаты комплекса лабораторных и опытно-промышленных испытаний явились основой для разработки принципиальной технологической схемы фосфорной очистки сточных вод для завода искусственного волокна им. В.В.Куйбышева Могилевского ПО "Химволокно" (рис. 10). Режимы осаждения, осветления и фильтрации определены из результатов исследований и составлены применительно к условиям работы цеха очистки и нейтрализации промышленных сточных вод завода искусственного волокна. Кислые цинк содержащие сточные воды смешиваются с фосфорной кислотой. Затем из сточных вод удаляется механическая взвесь и осуществляется их нейтрализация раствором соды. Осадок обезвоживается и сушится. Предлагаемый режим очистки позволит снизить расход щелочного агента с 32,1 до 28,3 т/т цинка. Остаточная концентрация ионов цинка в стоках составит 0,2-0,3 мг/л, а содержание цинка в осадке возрастет до 23%. Ожидаемый экономический эффект от внедрения технологии составит 60 тыс. руб.

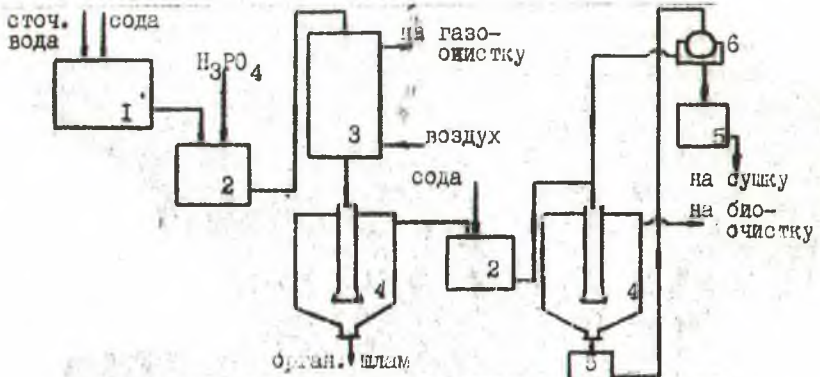


Рис. 10. Принципиальная технологическая схема очистки цинк содержащих сточных вод растворами фосфорной кислоты и соды. 1-усреднитель, 2-дозатор, 3-дегазатор, 4-отстойник, 5-оборник осадка, 6-вакуум-фильтр



## В В О Д И

1. Расчетами и экспериментальными исследованиями показано, что в растворе, равновесном с фосфатом цинка отвечающей брутто-формуле  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  в интервале pH 7,5-8,5, концентрация ионов цинка соответствует нормам ПДК ( $< 10$  мг/л). Диаграмма осаждения показывает, что минимально возможная концентрация ионов цинка в растворе (0,2 мг/л) достигается при pH  $> 7,0$  и мольном соотношении  $P / Zn > 1,0$ .

2. Установлено, что образование осадка проходит в лабильной области, для которой характерно гомогенное зародышеобразование. Полученные значения удельной межповерхностной энергии указывают на протекание нуклеации по механизму, отличному от классического. Результатом такой нуклеации является образование аморфного осадка в условиях, обеспечивающих требуемую остаточную концентрацию ионов цинка.

3. Показано, что в процессе осаждения доминирующим является процесс агломерации частиц. В выбранных условиях очистки образуются гидрофобные осадки.

4. Результаты опытов по кинетике осаждения свидетельствуют, что в процесс роста частиц твердой фазы основной вклад вносит состояние поверхности зародыша - количество активных центров роста частиц. На основании предложенного механизма образования аморфного осадка сделаны рекомендации о проведении стадии химического осаждения фосфата цинка из сточных вод.

5. Исследованы условия очистки цинксодержащих сточных вод растворами фосфорной кислоты и соды. Минимальное содержание ионов цинка в сточной воде достигается при значениях pH  $\geq 7,8$  и соотношении  $P / Zn \geq 1,0$ .

Получено уравнение, характеризующее кинетику осаждения ионов цинка в оптимальных условиях очистки.

6. Изучены коллоидно-химические свойства продуктов очистки. Показано, что основной вклад в формирование указанных свойств осадка вносит кислотно-основное равновесие в дисперсионной среде. На основании полученных результатов предложены условия осуществления стадий осветления и фильтрации. По классификации П.А.Ребиндера изучаемую дисперсную систему можно отнести к классу структурированных тиксотропных систем.

7. Опытнo-промышленные испытания способа очистки цинк-содержащих сточных вод растворами фосфорной кислоты и соды дали положительные результаты и подтвердили выводы лабораторных исследований. Цинкфосфатный осадок испытан в качестве источника микроэлемента для получения удобрений с цинком и в качестве компонента антикоррозионных составов. Результаты проверок показали возможность утилизации осадка для указанных целей. Ожидаемый экономический эффект от внедрения способа очистки на заводе искусственного волокна им. В.В. Куйбышева Могилевского ПО "Химволокно" составит 60 тыс.руб.

Основные положения диссертации опубликованы в работах:

1. Плышевский С.В., Кудрявцев А.И. Разработка технологии очистки сточных вод от ионов цинка с получением микроудобрений. // Тез. докл. XII Всес. конф. "Технология неорганических веществ и мин. удобрений". - Чимкент, 1981. - т. 2. - с.474.

2. Кудрявцев А.И., Печковский В.В., Плышевский С.В. Очистка цинксодержащих сточных вод фосфорной кислотой. // Журнал прикладной химии. - 1983. - т. 56. - № 5. - с. 1169-1171.

3. Кудрявцев А.И., Печковский В.В., Плышевский С.В., Дзюба Е.Д. Коллоидно-химические свойства фосфатов цинка. // Тезисы докл. Всес. конф. "Фосфаты-87". - Ташкент, 1987. - т. 4. - с. 562.

4. Кудрявцев А.И., Дзюба Е.Д., Печковский В.В., Александрович И.Ф., Базутенко И.В., Козырева В.Ф., Любимова Л.И. Очистка цинксодержащих сточных вод фосфорной кислотой на пилотной установке. // Химические волокна. - 1989. - № 3. - с. 60-61.

5. Кудрявцев А.И., Дзюба Е.Д. Коллоидно-химические свойства продуктов очистки цинксодержащих сточных вод фосфорной кислотой. // Журнал прикладной химии" - 1989. - т.62 - № 11. -с.2613

6. А.с. № 715501. Способ очистки сточных вод от ионов цинка. / Плышевский С.В., Печковский В.В., Кулешова С.И., Кудрявцев А.И. - 1979

7. А.с. № 779372. Способ получения цинксодержащего микроудобрения. / Плышевский С.В., Печковский В.В., Кулешова С.И., Породинская И.Н., Кудрявцев А.И. - 1988.

ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД  
ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ С ПОЛУЧЕНИЕМ МИКРОУДОБРЕНИЙ

Александр Иванович Кудрявцев

Подписано в печать 17.04.90 АТ 03577 Формат 60×84 1/16.  
Печать офсетная. Усл.печ.л.1,17.Усл.кр.-отт.1,17.Уч.-изд.л.1.  
Заказ 191. Тираж 100 экз. Бесплатно.

Белорусский ордена Трудового Красного Знамени технологический  
институт им.С.М.Кирова. 220630. Минск, Свердлова, 13а.

Отпечатано на ротапринтере Белорусского ордена Трудового  
Красного Знамени технологического института им.С.М.Кирова  
220630. Минск, Свердлова, 13.