

О.Г. Курилець, Л.В. Савчук, Р.Р. Оленич
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

ДОСЛІДЖЕННЯ МОЖЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ НЕОРГАНІЧНИХ КОАГУЛЯНТІВ ДЛЯ РОЗДІЛЕННЯ ЦИНКОВІСНОГО ПОГЛИНАЛЬНОГО РОЗЧИНУ

© Курилець О.Г., Савчук Л.В., Оленич Р.Р., 2004

Наведено результати експериментальних досліджень можливості застосування неорганічних коагулянтів під час розділення цинковмісної суспензії.

The results of experimental investigation of inorganic coagulants application in process of zinc-containing suspensions decomposition are presented.

Постановка проблеми. Особливістю виробництва віскозних волокон є наявність великих об'ємів вентиляційного повітря з низькими концентраціями сірководню (0,06 об. %). Очищення таких викидів до цих пір практично не вирішене. Окрім цього, це виробництво пов'язане з використанням великої кількості води (до 500 тис. м³ на добу) і утворенням стічних вод (близько 30–90 тис. м³ на добу) , які містять багато шкідливих домішок, зокрема іони Zn^{2+} [1]. Існуючі схеми очищення газових і рідких викидів або малоефективні, або дорогі. Новий метод [2] взаємного знешкодження цих двох шкідливих викидів (H_2S – з газової фази і Zn^{2+} – з рідкої фази) є найраціональнішим як в економічному, так і в екологічному аспекті. Проте при хемосорбції сірководню із вентиляційних газів цинковмісним поглинальним розчином утворюються важкорозчинні солі цинку у вигляді тонкодисперсної системи ($6 Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4 + ZnS$), які потребують утилізації. Враховуючи, що співвідношення рідке : тверде у цій суспензії становить 100 : 0,7, тому першим кроком у розробленні методу утилізації є розділення цієї суспензії.

Попередньо проведені теоретичні розрахунки розміру частинок твердої фази та їх експериментальне підтвердження (методом мікроскопії) дозволили встановити, що середній діаметр частинок коливається в межах 0,2–0,7 мкм і відповідає розмірам колоїдних частинок [3]. Розділення колоїдних розчинів у промисловості здійснюють, в основному, застосуванням коагулянтів.

Мета роботи – вибір і дослідження дії ефективного неорганічного коагулянту для розділення тонкодисперсної системи ($6 Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4 + ZnS$).

Для проведення досліджень осадження твердої фази відпрацьованого розчину як коагулянти були використані солі Алюмінію (III) і Феруму (III), а саме : $Al_2(SO_4)_3$, $AlCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$. Ці солі широко використовують в промисловості для розділення колоїдних розчинів і очищення вод. Вони дешеві, доступні і нетоксичні [1].

Дослідження коагуляції твердих частинок відпрацьованого абсорбційного розчину проводили за методикою осадження у циліндрах [4]. Спостереження проводились упродовж 90 хв. Більша тривалість експерименту недоцільна. Крім дослідження швидкості розділення суспензії, паралельно вели візуальне спостереження за повнотою осадження завислих частинок.

Концентрацію коагулянту змінювали в межах від 0,022 ммоль/л до 0,222 ммоль/л. Максимальна кількість вибрана згідно з літературними даними і становить 5–6 % від маси сухого залишку суспензії [1]. За отриманими результатами процесу освітлення відпрацьованого розчину побудовані криві залежності зміни ступеня осадження твердої фази суспензії в часі (рис. 1, 2).

Як видно з рис. 1, солі Алюмінію можуть двояко впливати на процес розділення суспензії. Використання алюмінію сульфату сприяє прискоренню швидкості осадження частинок. Причому, при додаванні 0,022 ммоль/л коагулянту додатний ефект – незначний (крива 3 на рис. 1), тому що кількість введеного коагулянту ще недостатня для забезпечення швидкої коагуляції. І лише

введення 0,111 ммоль/л (крива 2) і, особливо, 0,222 ммоль/л $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (крива 1) дає змогу досягнути хороших результатів. Вже на 30-й хв для першого – ступінь осадження α дорівнює 33 %, а для другого – 50 %.

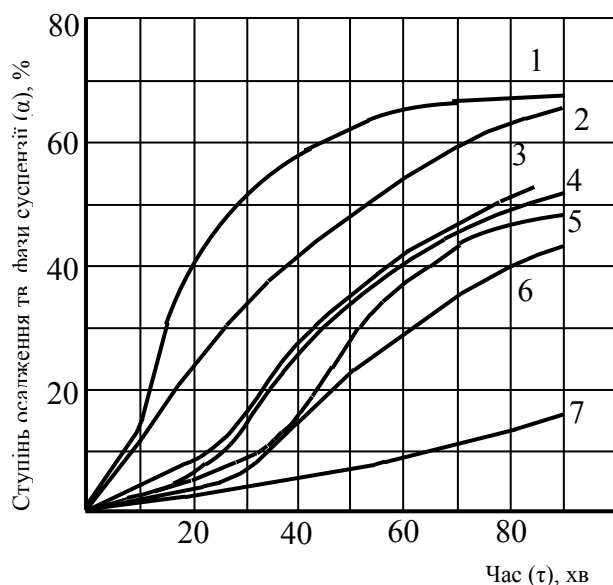


Рис. 1. Зміна ступеня осадження твердої фази відпрацьованої суспензії в часі для коагулянтів: [1 (0,222 ммоль/л), 2 (0,111 ммоль/л), 3 (0,022 ммоль/л)] – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; 4 – без коагулянта; [5 (0,222 ммоль/л), 6 (0,111 ммоль/л), 7 (0,022 ммоль/л)] – AlCl_3

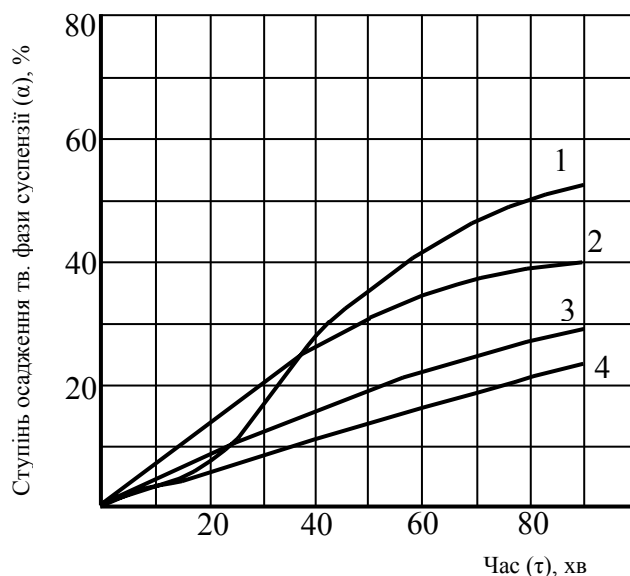


Рис. 2. Зміна ступеня осадження твердої фази відпрацьованої суспензії в часі при використанні коагулянта: 1 – без коагулянта; [2 (0,222 ммоль/л), 3 (0,111 ммоль/л), 4 (0,022 ммоль/л)] – $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

Введення максимальної кількості алюмінію сульфату (0,222 ммоль/л) дає змогу досить ефективно прискорити седиментацію твердих частинок вже на перших хвилинах дослідження, на що вказує різке зростання кривої 1 (рис. 1). За 20 хв ступінь осадження дорівнює 40 %, за 30 хв – близько 52 %. А на 60-й хв значення α дорівнює 64 %, що дуже близьке до максимального отриманого значення – 67 % (на 90-й хв).

Використання алюмінію хлориду як ймовірного коагулянту призводить до зворотного очікуваному – стійкість системи зростає, причому у прямій залежності від кількості введеного реагенту (криві 5, 6, 7 на рис. 1). Така неадекватна реакція системи на введення двох різних солей Алюмінію пояснюється так. У першому випадку, при введенні $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ в рідкій фазі містяться іони: Al^{3+} , SO_4^{2-} , H^+ , OH^- . При використанні AlCl_3 іонний склад рідкої фази такий: Al^{3+} , SO_4^{2-} , Cl^- , H^+ , OH^- .

Ці склади відрізняються між собою лише наявністю іона хлору у другому випадку. Це і може бути причиною неоднакової поведінки досліджуваної системи щодо різних солей Алюмінію. Як відомо, величина ξ -потенціалу при сталих умовах залежить від товщини молекулярного конденсатора. Товщина молекулярного конденсатора визначається величиною протиіонів. Так, можна очікувати, що у випадку протиіонів меншого розміру ξ -потенціал буде мати більш високе значення і, як наслідок, – зростає стійкість системи і поріг коагуляції. Отож, при введенні в систему аніонів Cl^- , розміри яких менші, ніж аніонів SO_4^{2-} , майже вдвічі, можлива заміна останніх на аніон Cl^- , внаслідок чого зменшується товщина молекулярного конденсатора і, як наслідок, – спостерігається зростання величини ξ -потенціалу, а також підвищення стійкості системи, що повністю підтверджується експериментальними даними (криві 5, 6, 7 на рис. 1).

Крім солей Алюмінію, в промисловості часто використовують як коагулянти солі Феруму (III). Катіони Fe^{3+} мають ряд подібностей з іонами Al^{3+} : мають однакові за величиною заряди; близькі іонні радіуси. Тому очікувався подібний ефект від введення їх у досліджувану систему.

Враховуючи попередній досвід для досліджень використовувався лише Феруму (III) сульфат, оскільки вже відома негативна дія хлорид-іонів.

Результати досліджень (криві 2, 3, 4 на рис. 2) очікуваного ефекту не виявили. Введення Феруму (III) сульфату навпаки стабілізує систему, тобто відіграє пептизуючу роль у цьому випадку. Щоб пояснити таку поведінку детальніше, розглянули процеси, які можливі внаслідок введення коагулянту в досліджувану суспензію.

Відомо, що у водному середовищі $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ легко осаджується з утворенням золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Цей процес починається вже при рН, який дорівнює 2,3. Повне осадження гідроксиду відбувається при рН середовища 4,1. У досліджуваній системі рН відпрацьованого розчину становить 7,2–7,3. Отже, присутній в системі надлишок іонів $[\text{OH}]^-$ може призвести до перезарядження золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ з позитивного на негативний. Тоді дія цього від'ємно зарядженого золя гідроксиду Феруму (III) на дисперсну фазу досліджуваної суспензії, заряд якої від'ємний, призводить до збільшення ξ -потенціалу, а отже, і до підвищення стабільності колоїдної системи, що є небажаним.

Із введенням в систему алюмінію сульфату також перебігають подібні процеси. Аналогічно до заліза (III) сульфату $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ у водному розчині гідролізує. Проте цей процес починається при рН середовища 4,0, а повне осадження гідроксиду закінчується при рН, який дорівнює 5,2. Ймовірно, що надлишкова кількість груп $[\text{OH}]^-$ в досліджуваній системі є недостатньою для перезарядження додатно зарядженого золя $\text{Al}(\text{OH})_3$. Тому позитивно заряджені мікрочастинки алюмінію гідроксиду об'єднуються з від'ємно зарядженими частинками твердої фази суспензії. Наступне формування крупних структурних утворень приводить до швидкої коагуляції. Таке трактування механізму дії досліджуваних коагулянтів на осадження повністю узгоджується з отриманими експериментальними значеннями.

Аналізуючи отримані експериментальні криві (рис. 1, 2), виявили, що в початковий момент дослідження швидкості осадження в деяких випадках порівняно мале, про що свідчить кут нахилу цих кривих до осі ординат. Ймовірно це пов'язано з процесами структурних перетворень, тобто агрегації частинок у розчині. Чим ефективніший коагулянт, тим швидше перебігає цей процес і небажаний проміжок стає вузким.

Резюмуючи вище сказане, прийшли до **висновку**, що для розділення відпрацьованого колоїдного розчину ($6 \text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnSO}_4 + \text{ZnS}$) доцільно використовувати як коагулянт $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ у кількості 0,222 ммоль/л.

1. Фишман Г.И., Литвак А.А. Водоснабжение и очистка сточных вод предприятий химических волокон. – М.: Химия, 1971. – 160 с. 2. Курилец О.Г. Технологія очищення газів від сірководню цинковмісними розчинами: Автореф. дис. ...канд. техн. наук.: 05.17.01. – Львів, 1998. – 18 с. 3. Курилец О.Г., Мартинець О.В., Яворський В.Т., Макідо О.Ю. Визначення розміру частинок осаду одержаного в результаті процесу очищення газів від H_2S цинковмісними стоками // Зб. наук. праць. “Современные проблемы химической технологии неорганических веществ”: Міжнар. наук.-техн. конф. Т. 2. – Одеса, 2001. – С. 120–123. 4. Хачванкян Х.А., Попкова В.С. Руководство к лабораторным работам по химии питьевых и сточных вод. – М., 1968. – 55 с.