

ЎЗБЕКISTON RESPUBLIKASI FANLAR AKADEMIYASI
АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ

ISSN 0042-1707



ЎЗБЕКISTON
FANLAR AKADEMIYASI

ЎЗБЕКISTON
KIMYO
JURNALI

УЗБЕКСКИЙ
ХИМИЧЕСКИЙ
ЖУРНАЛ

UZBEK
CHEMICAL
JOURNAL

<http://www.ionh.uz>

5/ 2017

ТАШКЕНТ - 2017

Methodology. Standard methods for processing mineral raw materials by sulfuric acid method, with pH control, element and chemical composition of solutions by volumetric and titrimetric methods of analysis.

Originality. The possibility of obtaining magnesium sulphate and gypsum binders from local dolomite by its decomposition with sulfuric acid was established, followed by filtration of the resulting suspension, crystallization of magnesium sulfate from the filtrate, separation and drying of the product.

Findings. Calculations have been made and a technological scheme for the production of magnesium sulphate has been developed, pilot-industrial tests have been carried out, and optimal technological parameters have been established. The developed technology provides a high quality product with a lower cost compared to imported analogues.

Key words: Dolomite, sulfuric acid, gypsum, ammonium sulfate, filtration, evaporation, crystallization.

Highlights:

- magnesium sulfate and gypsum binders from local dolomite were obtained;
- experimental and industrial testing of the technology was carried out;
- the quality of the product meets the specifications.

УДК. 666.295

Ф. И. ЭРКАБАЕВ, У. К. АХМЕДОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ И ФИЛЬТРАЦИИ ГИПСА, ГИДРОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА(III) И ХРОМА(III)

Институт общей и неорганической химии АН РУз, E-mail: erkabaevf@rambler.ru

Дата поступления 03.11.2017

Реферат. Предпосылка проблемы. В процессе восстановления и извлечения соединений ионов хрома(III) из отработанных хроматсодержащих растворов сопутствующие компоненты, как железо и другие, загрязняют конечные продукты. Поэтому отработанные технологические растворы нуждаются в предварительной очистке.

Для отделения гидроксида железа (III) из отработанного хроматсодержащего раствора воспользовались способностью осаждения металлов в виде гидроксидов при различных pH среды, которое достигается подщелачиванием раствором едкого натрия. Для оптимального проведения процесса фильтрации необходимо изучить степень осаждения ионов железа (III) и хрома (III), а также влияние pH раствора на процесс.

Целью настоящей работы является изучение процесса осаждения гипса, гидроксидов железа(III) и хрома(III) при получении оксида хрома(III) из отработанных хроматсодержащих растворов гальванического процесса хромирования, определение оптимальных параметров процессов осаждения и фильтрации образовавшихся промежуточных пульп и получаемого продукта.

Методология. Используются методы седиментационного осаждения и вакуумной фильтрации, образовавшихся промежуточных пульп гипса, гидроксидов железа(III) и хрома(III).

Научная новизна. Установлено, что для связывания ионов SO_4^{2-} соотношение $H_2SO_4:Ca(OH)_2$ составляет 1:0.7, а для практических целей вышеуказанное соотношение можно принять 1:0.8±1. Также определено, что оптимальным соотношением гидроксида хрома(III) и NaOH (10%) является 5:1. При соблюдении вышеуказанных соотношений реагентов pH раствора хрома увеличится до pH=6-6.5, 95-97% ионов Cr^{3+} выпадают в осадок.

Полученные данные. Определены соотношения компонентов для проведения процессов осаждения гипса $H_2SO_4:Ca(OH)_2=1:0.7$, и гидроксида хрома(III) $Cr(OH)_3:NaOH=5:1$, которые оптимизирует параметры процесса фильтрации пульп гипса, гидроксидов железа(III) и хрома(III).

Ключевые слова: пульпа, скорость фильтрации, фильтр-ткань, жидкая фаза, твердая фаза, вязкость.

Особенности:

- определены соотношения компонентов для проведения процессов;
- установлены оптимальные параметры процесса фильтрации пульп.

Выводы. В процессе восстановления и извлечения соединений ионов хрома(III) из отработанных хроматосодержащих растворов сопутствующими компонентами, как железо и другие, заправляют конечные продукты. Однако, отработанные хромосодержащие технологические растворы нуждаются в предварительной очистке. В работах авторов [1-3] исследована взаимноочистка сточных вод различных производств.

Для очистки гидроксида железа из отработанного хроматосодержащего раствора использовались способ очистки осадков металлов в виде гидроксидов при различных pH средах (табл. 1) [4], которое способствует восстановлению хрома(III) и хрома(III) и хрома(III) в виде гидроксидов при различных pH средах (табл. 1) [4], которое способствует извлечению соединений металлов. Поэтому представляется интерес изучить степень окисления ионов хрома(III) и хрома(III) и влияние на этот процесс pH раствора.

Целью настоящей работы является изучение процесса осаждения гипса, гидроксидов железа(III) и хрома(III) при получении оптимальных параметров процесса осаждения гальванических растворов хромирования, определение оптимальных параметров процесса осаждения и фильтрации образовавшихся промежуточных пылей и получаемого продукта.

Методы и материалы. В качестве объекта исследования использованы лабораторная фильтроцидная установка и образовавшиеся промежуточные пылеобразующие гипса, гидроксидов железа(III) и хрома(III) при переработке отработанных хроматосодержащих растворов.

Результаты и обсуждения. Для очистки исходного материала от ионов железа отобраны 200 мл отработанного хроматосодержащего раствора, измерили pH раствора, который составлял 1-1,5. Измеряя pH раствора, добавили 10%-ный раствор гидроксида натрия и следили за осаждением гидроксида железа(III), где установлено, что начало осаждения гидроксида железа(III) наступило при pH=2,25 и достигало максимума с увеличением pH до 4,3, где выход составляет до 95-98%.

Хроматосодержащий раствор, отфильтрованный от ионов железа, перенесли в термостатический стакан, куда внесли ортнорингосодержащие восстановители - диевснелые опилки (ДЮП) [5-7] и добавляли порциями концентратированную серную кислоту ($\rho=1,84 \text{ г/см}^3$) при постоянном перемешивании. После процесса восстановления (через 15 мин) раствор, содержащий в основном ионы Cr^{2+} , отфильтровали от остатков ДЮП, а для удаления избытка серной кислоты отфильтровали от осадков гидроксида кальция.

Таблица 1. pH осадков гидроксида железа(III) (Значение образования гидроксида кальция)

№ п/п	Гидроксид металлов	Начало осаждения, исх. конц., 1,0 м	Полное осаждение, 1,0 м	Начало растворения осадка, 1,0 м
1	SO ₄	0	1	13
2	SO ₄	0	2,0	-
3	SO ₄	0,9	4,7	10
4	SO ₄	1,5	4,1	14
5	SO ₄	3,3	5,2	7
6	SO ₄	4,0	6,8	12
7	SO ₄	5,4	8,0	10,5
8	SO ₄	6,2	11,2	12,7
9	SO ₄	6,5	9,7	13,5
10	SO ₄	6,6	9,2	14,1
11	SO ₄	6,7	9,5	-
12	SO ₄	7,2	9,7	-

В процессе образования восстановленного раствора хрома гидроксидами кальция ионы Cr^{2+} образуют гидроксида кальция гидроксида хрома(III) для обработки раствора хрома зависит от количества добавленной серной кислоты в процессе восстановления [8,9]. Оптимальным путем установлено, что соотношение $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ составляет 10,7. Небольшое избыточное количество гидроксида кальция ускоряет процесс осаждения, поэтому для практических целей вышеуказанное соотношение можно принять 1:0,8÷1, при этом, значении pH раствора не превышает 3,5-4,0. Превышение количества гидроксида кальция от вышеуказанного предела повышает pH раствора и может вызвать нежелательное явление – образование комплексных соединений хрома(III) и растворимых хромитов [10].

Сервисные нормы быстро связываются гидроксидами кальция, продолжительность процесса составляет 15-20 мин.

Гидроксид кальция может быть использован также для дальнейшего осаждения хрома в виде гидроксида, но его относительно невысокая растворимость мешает получению чистого осадка. Поэтому осаждение гидроксида хрома(III) производится растворами едких щелочей.

Для этого раствор гидроксида хрома(III) переносили в стакан, измеряя pH раствора вышеуказанным методом, добавляли 10%-ный раствор NaOH и определяли, что начало осаждения гидроксида хрома(III) происходит при pH=4,5, а полное осаждение при pH среды, равной pH=6,7-7 (рис.1).

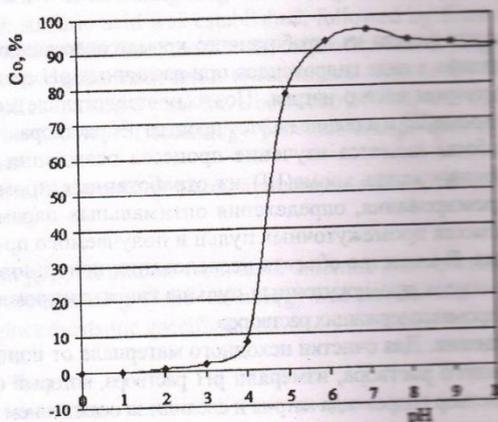


Рис.1. Зависимость степени осаждения гидроксида хрома(III) от pH среды

Незначительные отклонения значений pH осаждения железа(III) и хрома(III) от литературных источников на наш взгляд обуславливаются примесями в составе исходного раствора.

Опытным путем установлено, что оптимальное соотношение гидроксида хрома(III) и NaOH (10%) является $Cr(OH)_3 : NaOH = 5:1$. При соблюдении вышеуказанных соотношений реагентов pH раствора хрома увеличится до pH=6,4-6,8, и 95-97% ионов Cr^{3+} выпадают в осадок. Увеличение количества NaOH выше определенных значений не влияет на степень осаждения гидроксида хрома(III), дальнейшее прибавление щелочи приводит к растворению осадка гидроксида хрома(III) в результате комплексообразования ионов хрома(III) с гидроксидом натрия [11]. Проведенные исследования по определению соотношений серной кислоты и гидроксида кальция (рис.2) дали возможность определить оптимальное соотношение компонентов для осаждения сернокислого кальция.

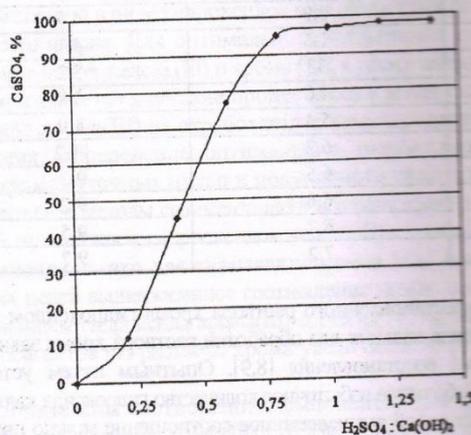


Рис.2. Зависимость степени осаждения сернокислого кальция от соотношения $H_2SO_4 : Ca(OH)_2$

Результаты опытов показывают, что гидроксиды железа(III) и хрома(III) в отработанных хроматсодержащих растворах можно осаждавать и извлекать отдельно при различных pH раствора, причем связывание SO_4^{2-} ионов гидроксидом кальция не мешает процессу выделения оксида хрома(III).

Изучение процесса фильтрации пульпы, образующихся при выделении из раствора гидроксидов хрома, железа и сернокислого кальция проводили на лабораторной установке, которая состоит из узлов накопителя-термостата и фильтрации (рис.3). В качестве фильтрткани использовали полихлорвинил.

Пульпа из накопителя перекачивается в наливной стакан (1) вакуум-филтра, изготовленного из стекла, состоящего из цилиндрической и конической частей, между которыми с помощью струбцины плотно прижимается решетчатая перегородка (2), сверху которой укладывается фильтровальная ткань. Фильтрат из стакана (1) при фильтрации стекает в распределительную коробку (3) через которую поступает в соответствующие фильтр-сборники (5).

Способность пульпы к разделению на твердую и жидкую фазы при фильтровании можно охарактеризовать скоростью фильтрации. Измеряя количество и время прохождения пульпы через фильтр, определили скорости их фильтрации.

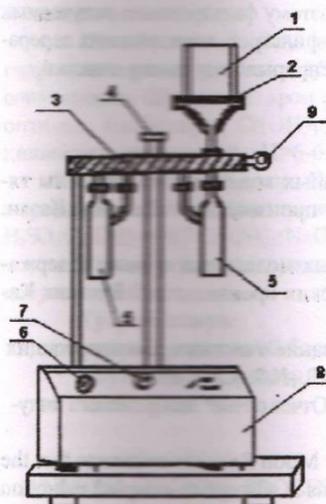


Рис.3. Схема фильтрационной лабораторной установки
1-наливной стакан; 2-перегородка; 3-распределительная коробка;
4-пружина зажимная; 5-фильтр-сборники; 6-вакуумманометр;
7-вентиль регулировки разряжения; 8-вакуумнасос; 9-фиксатор.

Характеристики пульпы гипса, гидроксидов железа(III) и хрома(III) представлены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики пульпы с осадками гипса, гидроксидов железа(III) и хрома(III)

Показатели	Пульпы		
	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Соотношение Т-Ж	1:114	1:1820	1:9.50
Содержание твердой фазы, %	8.6	5.20	9.52
Вязкость, $\text{мПа} \cdot \text{сек}$	26.120	44.320	35.230
Удельная масса, г/см^3	1530.0	1380.0	1612.0
pH среды	6.5	4.0	5.5

Результаты опытов по изучению скорости фильтрации пульпы сернокислого кальция гидроксидов железа(III) и хрома(III) приведены в таб.3.

Таблица 3. Скорость фильтрации пульпы сернокислого кальция, гидроксидов железа(III) и хрома(III)

Наименование пульпы	Объем пульпы, см^3	Давление, $\text{н/м}^2 \cdot 10^5$	Время, сек	Толщина твердого осадка, мм	Скорость фильтрации, $\text{кг/м}^2 \cdot \text{сек}$	
					по твердой фазе	по жидкой фазе
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	300	0.5884	23	13	0.162	0.86
	200	0.5884	13	9	0.322	1.63
	100	0.5884	6	4	0.540	2.72
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	300	0.5884	24	16	0.351	1.52
	200	0.5884	14	10	0.498	2.48
	100	0.5884	5	5	0.722	3.65
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	300	0.5884	21	13	0.368	1.83
	200	0.5884	12	8	0.584	2.90
	100	0.5884	7	4	0.827	4.12

Из данных таблицы 3 следует, что при подщелачивании хроматсодержащего раствора в осадок выпадают кристаллы, где содержание твердой фазы невелико от 5.20% до 9.52%, вязкость образовавшейся суспензии находится в пределах от 26.12 мм²/сек до 44.32 мм²/сек. Следует отметить, что текучесть раствора мало изменяется от температуры, следовательно, скорость фильтрации незначительно зависит от температуры, поэтому данный процесс изучали только при комнатной температуре.

Заключение. Полученные результаты позволяют определить оптимальные соотношения компонентов для проведения процессов осаждения, разделения, а также установить приемлемые параметры процесса фильтрации пульпы гипса, гидроксидов железа(III) и хрома(III). При постоянном давлении с увеличением толщины осадка скорость фильтрации уменьшается, поэтому фильтрование получаемых осадков удобно проводить в нескольких периодически работающих нутч-фильтрах, позволяющих перерабатывать значительные объемы сточных вод, практически переходя к непрерывному циклу очистки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Минлигулова Г.А., Шайхиев И.Г. Исследование очистки сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов ОАО «КАМАЗ», стоками нефтехимических производств // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011. – Т.14. – №6. – С.166-171.
2. Шайхиев И.Г. Минлигулова Г.А. Исследование очистки кислых модельных стоков, содержащих ионы тяжелых металлов, сточными водами нефтехимических производств // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011. – Т.14. – №12. – С.118-122.
3. И.Г. Шайхиев, Г.Ш. Зарипов, Г.А. Минлигулова Г.А. Исследование очистки хромсодержащих гальваносточков ОАО «КамАЗ» // Вестник машиностроения. – 2010. – №8. – С.81-83.
4. Разработка технологии обезвреживания отработанных электролитов // Отчет о НИР Запорожского индустриального института. – Запорожье. – 1987. – С. 23-24.
5. Park Donghee, Lim Seong-Rin, Yun Yeoung-Sang, Park Jong Moon Reliable evidences that the removal mechanism of hexavalent chromium by natural biomaterials is adsorption-coupled reduction // Chemosphere. – 2007. – (70). – №2. – С. 298-305.
6. Sarin Vikrant, Singh Tony Sarvinder, Pant K. K. Thermodynamic and breakthrough column studies for the selective sorption of chromium from industrial effluent on activated eucalyptus bark // Bioresour. Technol. – 2006. – (97). – №16. – P. 1986-1993.
7. Gupta S., Babu B. V. Removal of toxic metal Cr(VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regeneration studies // Chem. Eng. J. – 2009. – (150). – №2-3. – С. 352-365.
8. Ишанходжаев С., Эркабаев Ф.И., Хасанов Б., Ишанходжаев С.С. Исследование процесса восстановления ионов шестивалентного хрома // Научно-техническая конференция профессоров, преподавателей, аспирантов, докторантов, молодых ученых и студентов, «ТошКТИ Фан хафталиги», Тошкент ш. – 2001. – 47 б.
9. Ишанходжаев С., Хасанов Б. Пигменты на основе отработанных растворов хрома // Научно-техническая конференция «Новые неорганические материалы». – Ташкент: ТашХТИ, 2000. – С.139-140
10. Ишанходжаев С., Эркабаев Ф.И., Ишанходжаев С.С., Хасанов Б. Получение пигмента из отработанных хромовых электролитов // ТошКТИ фан хафталиги: Тез.докл, Тошкент. – 2000. – Т. – С. 9-10.
11. Н.С.Ахметов. Общая и неорганическая химия. Учебник для ВУЗов. – М.: Высшая школа. – 1981. – 588с.

Ф. И. Эркабаев, У. К. Ахмедов

ГИПС, ТЕМИР(III) ГИДРОКСИДИ ВА ХРОМ(III) ГИДРОКСИДЛАРИНИ ЧЎКТИРИШ ВА ФИЛЬТРАЛАШ ЖАРАЁНЛАРИНИ ЎРГАНИШ

Реферат. Муаммонинг келиб чиқиши. Олти валентли хром(VI) ионларини хром(III) гача кайтариш ва унинг бирикмаларини ажратиб олишда темир ва бошқа кўшимчалар олинадиган маҳсулотни ифлослайди. Шунинг учун хромли чиқинди эритмалар қайта ишлашдан олдин тозаланиши зарур.

Чиқинди хромат эритмалардаги темир(III) гидроксидни ажратиб олиш учун металлнинг турли рН муҳитларда чўкишидан фойдаландик, бунда муҳитни натрий ишқори ёрдамида ростладик.

Филтрлаш жараёнини меёрида олиб бориш учун темир(III) гидроксид, ҳамда хром(III) гидроксидларининг чўкиш даражаларини ўрганиш зарур.

Ушбу ишдан мақсад, гальваник хромлаш жараёнидаги чиқинди эритмалардан хроми(III) оксиди ажратиб олиш жараёнида темир(III) гидроксид, ҳамда хром(III) гидроксидларининг чўкиш ва филтрлаш даражаларини ўрганиш. Оралиқ пульпа ва маҳсулотни чўктириш, ҳамда филтрлаш жараёнининг оптимал параметрларини аниқлаш.

Методология. Ҳосил бўладиган оралиқ пульпалар: гипс, темир(III) гидроксид ва хром(III) гидроксидларини седиментацион усулда чўктириш, ҳамда вакуумда филтрлаш методлари қўлланилган.

Илмий аҳамияти. SO_4^{2-} ионларини боғлаб олиш учун қўшилган сульфат кислота ва кальций гидроксидларининг нисбати ($H_2SO_4:Ca(OH)_2$) 1:0.7 ни ташкил қилади, амалий ишлар учун 1:0.8-1.0 нисбатда олиш мумкин. Шунингдек хром ионларини чўктириш учун хром(III) гидроксид ва натрий ишқорининг оптимал нисбатлари $Cr(OH)_3:NaOH = 5:1$ эканлиги аниқланди. Юқоридаги нисбатларга амал қилинганда эритманинг pH=6-6.5 га эришилиб, 95-97% $Cr(OH)_3$ чўкмага тушади.

Олинган натижалар. Гипс, хром(III) ва темир(III) гидроксидлари пульпаларини филтрлаш жараёнини оптималлаштирувчи гипс ва хром(III) гидроксидини чўктириш жараёнидаги: $H_2SO_4:Ca(OH)_2=1:0.7$ $Cr(OH)_3:NaOH=5:1$ нисбатлар аниқланди.

Калит сўзлар: пульпа, филтрлаш тезлиги, филтр-мато, суюқ фаза, каттик фаза, ковушқоқлик.

Хусусиятлари:

- жараёнини олиб бориш учун компонентларнинг нисбатлари аниқланди;
- пульпаларни филтрлаш жараёнининг оптимал параметрлари ўрнатилди.

F. I.Erkabaev, U.K.Axmedov

INVESTIGATION OF PROCESSES OF SEDIMENTATION AND FILTRATION OF GYPSUM, IRON (III) AND CHROME (III) HYDROXIDES

Abstract. Background. In the process of recovery and extraction of compounds of chromium (III) ions from spent chromate-containing solutions, the accompanying components, like iron and others, contaminate the final products. Waste technological solutions need to be pre cleaned.

To separate iron (III) hydroxide from the spent chromate-containing solution, the ability to precipitate metals in the form of hydroxides at various pHs of the medium, which is achieved by alkalization with a solution of sodium hydroxide, was used. To optimize the filtration process, it is necessary to study the degrees of precipitation of iron (III) and chromium (III) ions, as well as the effect of solution pH on the process.

Purpose of this work is to study the process of precipitation of gypsum, iron (III) hydroxides and chromium (III) in the preparation of chromium (III) oxide from spent chromate-containing solutions of the galvanic chromium process. Determination of the optimal parameters of deposition and filtration processes of the formed intermediate pulps and the product obtained.

Methodology. Sedimentation precipitation and vacuum filtration methods were used, intermediate gypsum pulps, iron (III) hydroxides and chromium (III) hydroxides formed.

Originality. It has been established that for the binding of SO_4^{2-} ions, the ratio $H_2SO_4:Ca(OH)_2$ is 1:0.7, and for practical purposes the above ratio can be taken as 1:0.8±1. It was also determined that the optimum ratio of chromium (III) hydroxide and NaOH (10%) is $Cr(OH)_3:NaOH=5:1$. If the above reagents are observed, the pH of the chromium solution will increase to pH 6-6.5 and 95-97% of Cr^{3+} ions.

Findings. The ratio of components for carrying out the processes of precipitation of gypsum $H_2SO_4:Ca(OH)_2 = 1:0.7$, and chromium (III) hydroxide $Cr(OH)_3:NaOH = 5:1$, which optimizes the parameters of the filtration process for pulps of gypsum, iron hydroxides (III) and chromium (III).

Key words: pulp, filtration rate, filter cloth, liquid phase, solid phase, viscosity.

Highlights:

- the components of the process are defined;
- the optimum parameters of the pulp filtration process are defined.