

УДК 628.345.9

ВАСИЛЬЕВА А. А., студентка гр. Э-41 (РХТУ им. Д.И. Менделеева)
ПЕРЕСУНЬКО Ю. Д., студентка группы МЭ-11 (РХТУ им. Д.И. Менделеева)
Научный руководитель КУЗИН Е. Н., к.т.н., доцент
(РХТУ им. Д.И. Менделеева)
г. Москва

СПОСОБЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ФТОРИД-ИОНОВ

Интенсивное развитие горнодобывающей промышленности на Кольском полуострове является одним из основных источников загрязнения поверхностных водных объектов ионами фтора [1]. Этот процесс связан в первую очередь с добычей апатитового концентрата, который является основным сырьем для производства экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК). Кроме того, на предприятиях по производству фосфорной кислоты и минеральных удобрений на различных этапах процесса (например, в ходе вскрытия апатитового концентрата серной кислотой в экстракторах и упаривания фосфорной кислоты в вакуумных испарителях) образуются огромные объемы фторсодержащих сточных вод с низкими значениями pH [2].

Несмотря на то, что фтор входит в группу элементов, необходимых для нормального роста и развития организма, его избыток способен также приводить к ряду заболеваний [3]. Согласно действующему нормативу (СанПиН 1.2.3685-21), содержание фтора в водоемах хозяйственно-бытового назначения не должно превышать 1,5 мг/дм³, а в водоемах рыбохозяйственного назначения – 0,75 мг/дм³.

Ввиду высокой токсичности всех соединений фтора и жестких нормативов на его сброс единственным рациональным решением этой проблемы является реагентная очистка сточных вод от фторид-ионов, а также последующий возврат воды в технологический цикл, что позволит сделать шаг в сторону развития концепции экономики замкнутого цикла.

Целью настоящей работы является оценка эффективности использования оксида и гидроксида кальция в качестве реагентов-осадителей.

Экспериментальная часть. Для проведения экспериментов использовали модельный раствор с содержанием фторид-ионов 74 мг/дм³ при значениях pH 2,5. В качестве реагентов-осадителей использовали кристаллические оксид и гидроксид кальция. Введение реагентов осуществляли в различных от стехиометрии соотношениях в соответствии с реакциями 1 и 2:



Остаточное содержание фторид-ионов определяли с использованием фторид-селективного электрода. Время контакта — 5 минут. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты процесса дефторирования сточной воды при использовании сухих реагентов CaO и $\text{Ca}(\text{OH})_2$

№	CaO/F	Ост. содержание F^- , мг/дм ³	Эффективность очистки, %
	0,5	17,71	76,4
2	1	17,04	77,3
3	1,5	16,39	78,1
4	2,0	15,76	79,0
5	2,5	15,16	79,8
6	3,0	12,47	83,4
7	3,5	11,54	84,6
8	4,0	10,67	85,8
9	4,5	10,26	86,3
10	5,0	9,49	87,3

№	$\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{F}$	Ост. содержание F^- , мг/дм ³	Эффективность очистки, %
1	0,5	13,48	82,0
2	1	7,23	90,3
3	1,5	6,95	90,7
4	2,0	6,43	91,4
5	2,5	6,18	91,8
6	3,0	5,95	92,1
7	3,5	5,72	92,4
8	4,0	5,50	92,7
9	4,5	5,29	92,9
10	5,0	5,29	92,9

Из данных, представленных в таблице 1, видно, что использование гидроксида кальция в соотношении $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{F}$, равном 4,5, демонстрирует наибольшую эффективность удаления фторид-ионов (92,9%); при этом остаточное содержание фторид-ионов составляет 5,29 мг/дм³. Дальнейшее увеличение соотношения не приводит к повышению эффективности очистки.

Известно, что в промышленном масштабе в различных технологических процессах (например, в ходе очистки сточных вод гальванических производств, производств минеральных кислот и удобрений и т.д.) чаще всего (по сравнению с сухим CaO или $\text{Ca}(\text{OH})_2$) используют «гашеную известь». Применение суспензии позволяет автоматизировать процесс добавления реагента — по крайней мере, по сравнению с использованием сухих реагентов, которые необходимо добавлять прямо в обрабатываемую воду.

Ввиду этого были также проведены эксперименты с использованием 7%-ой суспензии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (известкового молока) с целью определения эффективности

удаления фторид-ионов при различных значениях рН. Результаты эксперимента представлены на рисунке 1.

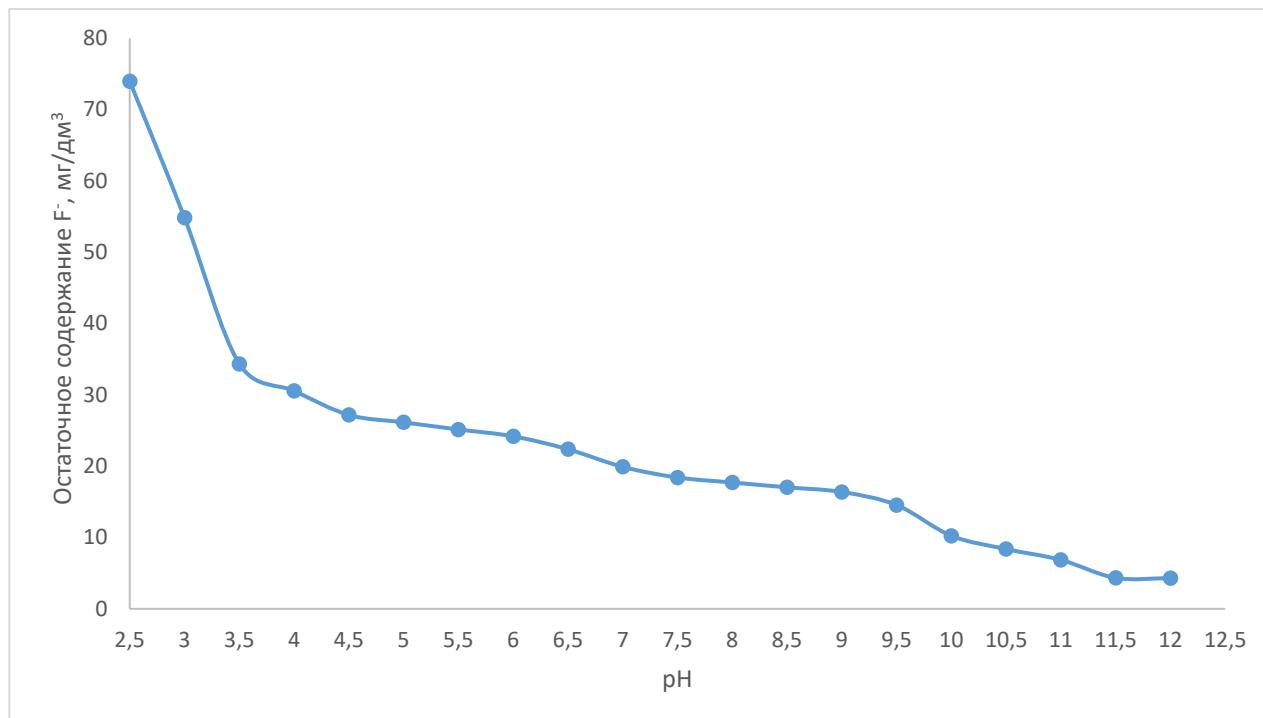


Рисунок 1. Зависимость снижения концентрации фторид-ионов от значения рН

Из данных, представленных на рисунке 1, видно, что снижение концентрации фторид-ионов протекает наиболее эффективно при значениях рН не менее 11,5. При этом остаточное содержание фторидов составляет 4,34 мг/дм³. В случае повышения рН системы до 12 после добавления известкового молока эффективность удаления фторид-ионов не возрастает.

Итак, в рамках проделанной работы было установлено, что использование оксида и гидроксида кальция в качестве реагентов-осадителей демонстрирует высокую эффективность (87,3% и 92,9%, соответственно) удаления фторид-ионов из воды. Тем не менее, такой результат всё ещё не позволяет достичь требуемых нормативов.

Максимальная степень очистки, равная 94,1%, достигалась при использовании в качестве реагента-осадителя 7%-го известкового молока. На основании полученных данных был сделан вывод, что оптимальным рН системы для снижения содержания фторид-ионов до 4,34 мг/дм³ является диапазон 11,0-11,5.

Несмотря на высокие значения эффективности очистки, остаточные концентрации фторидов по-прежнему остаются слишком высокими для возврата воды в технологический цикл или сброса её в поверхностные водные объекты. Использование рассмотренной выше концепции возможно только для предварительной очистки загрязненной воды с последующими стадиями более глубокой очистки с использованием коагуляционных методов [4-7].

Список литературы:

1. De Mello Santos V.H., Campos T.L.R., Espuny M. et al. Towards a green industry through cleaner production development. *Environmental Science and Pollution Research (ESPR)*. 2022. vol. 29. pp. 349–370.
2. Joshi, A.N. A review of processes for separation and utilization of fluorine from phosphoric acid and phosphate fertilizers. *Chem. Pap.* 2022. Vol.76. P. 6033–6045
3. Sneha Jagtap, Mahesh Kumar Yenkie, Nitin Labhsetwar, and Sadhana Rayalu. Fluoride in Drinking Water and Defluoridation of Water// *Chemical Reviews Chem*, - V. 112 (4), - 2012, P. 2454–2466.
4. Локшин Э. П., Беликов М. Л. Очистка воды от фторид-ионов соединениями титана //Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76, №. 9. – С. 1505-1510.
5. Кузин Е.Н., Кручинина Н. Е. Бруситсодержащие отходы производства оgneупорных материалов в процессах очистки сточных вод// Стекло и керамика. – 2022. – Т.95, №7(1135). – С. 58-63.
6. Кузин Е.Н., Кручинина Н. Е. Получение комплексных коагулянтов на основе крупнотоннажных отходов и продуктов промышленных производств //Цветные металлы. – 2021. – №1. – С. 13-18.
7. Кручинина Н.Е., Кузин Е.Н., Азопков С.В. Модификация титанового коагулянта сульфатным способом// Экология и промышленность России. –2017. –Т.21, №2. –С. 24-27.