

Ахмедова Г.Р., Ногаева К.А., Нуркеев С.С.

СПОСОБЫ И ТЕХНОЛОГИИ ОБЕСФТОРИВАНИЯ ВОДЫ

G.R. Akhmedova, K.A. Nogaeva, S.S. Nurkeev

METHODS AND TECHNOLOGIES OF WATER DEFLUORINATION

УДК: 628.31

В данной статье предложены в зависимости от требуемой степени очистки сточных вод от соединений фтора различные методы обезвреживания: реагентные, ионный обмен, электродиализ, сорбция на оксиде алюминия или железа т.к. недостаток фтора в воде в той же мере, что и его избыточное содержание оказывает неблагоприятное воздействие на организм человека.

In this article various methods of neutralization are offered depending on demanded extent of sewage sanitation from compounds of fluorine: reagent, an ionic exchange, an electrodiagnosis, a sorbtion on aluminum or iron oxide as a lack of fluorine of water as well as its superfluous content has an adverse effect on a human organism.

В настоящее время очистка сточных вод промышленных предприятий является актуальной экологической проблемой. Естественные и искусственные водоемы интенсивно загрязняются сбросами различных отраслей промышленности, остро ощущается недостаток чистой воды во многих промышленных регионах Казахстана, т. к. промышленные стоки загрязняют не только поверхностные, но и подземные воды.

Фториды как загрязнение промышленных сточных вод встречаются в стоках, сбрасываемых титаномагниевыми заводами, предприятиями редкометаллической промышленности и производствами, сопутствующими цветной металлургии, например производством суперфосфата. Концентрации фторидов в сточных водах колеблются в весьма широких пределах: от 1-2 до 75 мг/л для титаномагниевого заводов, от 450 до 900 мг/л для предприятий редкометаллической промышленности и достигают 190000 мг/л в сточных водах суперфосфатного производства [1].

Определение малых количеств фторидов в сточных и питьевых водах имеет очень большое значение. При содержании в воде фторидов в концентрации, превышающей 1,2 мг/л, у детей, употребляющих эту воду для питья, появляется болезнь зубов - "крапчатая зубная эмаль", с другой же стороны, полное отсутствие фторидов в питьевой воде также недо-

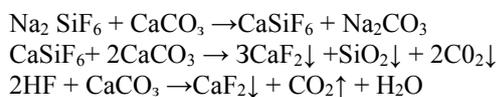
пустимо, так как постоянное употребление такой воды способствует возникновению и развитию кариоза зубов [2].

Недостаток фтора в воде в той же мере, что и его избыточное содержание оказывает неблагоприятное воздействие на организм человека. Оптимальное содержание фтора в воде питьевого качества составляет 0,7 -1,5 мг/л [3].

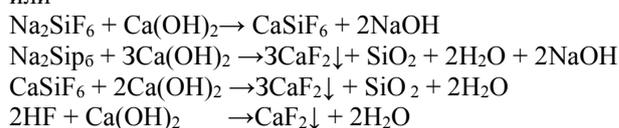
Фтор в сточных водах находится обычно в виде фтористоводородной (HF) и кремнефтористоводородной (H₂SiF₆) кислот и их солей.

В зависимости от требуемой степени очистки сточных вод от соединений фтора предложены различные методы обезвреживания: реагентные, ионный обмен, электродиализ, сорбция на оксиде алюминия или железа. Значительные количества удаляют, переводя фтор в малорастворимые соединения, например в CaF₂.

Реагентные методы очистки. Принцип химической очистки сточных вод от фторидов (F⁻) основан, как и большинство химических методов, на связывании их в труднорастворимые соединения (CaF₂):



или



В результате этих реакций соединения фтора переходят в труднорастворимый фторид кальция (P_{CaF₂⁻ 4.10⁻¹¹), растворимость которого в воде при 20°С составляет около 16 мг/л [4].}

На рисунке 1 представлен график зависимости остаточной концентрации фторидов от избытка ионов Ca²⁺ в растворе. Начальная концентрация фторидов принята равной 50 мг/лF.

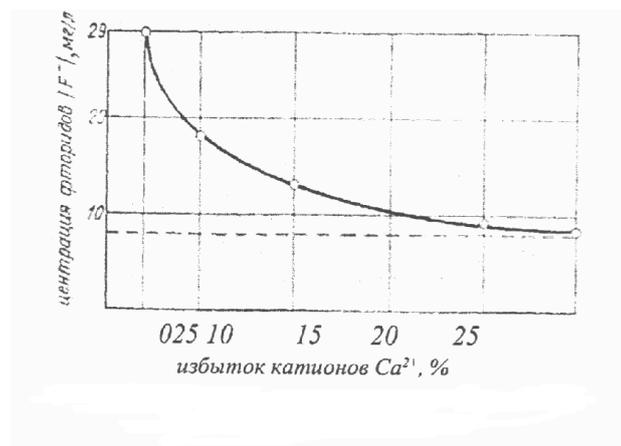


Рис. 1. Зависимость остаточной концентрации фторидов от избытка ионов Ca²⁺ в растворе

Кривая зависимости **остаточной концентрации фторидов от избытка ионов Ca²⁺ в растворе** показывает, что при очистке сточных вод от фторидов осаждением их в виде фторида кальция минимальная возможная остаточная концентрация F⁻ в очищенной воде составит 8 - 9 мг/л при избытке ионов Ca²⁺ более 20% от теоретически необходимого их количества. При меньшем содержании избытка кальция остаточная концентрация фторидов увеличивается.

По существующим предельно допустимым санитарным нормам концентрация фторидов в водоемах должна составлять 1,5 мг/л, следовательно, очищенная осаждением фторида кальция вода должна быть разбавлена в водоеме не менее, чем в 5,3 раза. Поэтому в тех редких случаях, когда мощность водоема, в который сбрасывают очищенные этим способом от фторидов сточные воды, не обеспечивает указанного разбавления, их приходится подвергать доочистке от остаточной концентрации F⁻.

Основная реакция осаждения фторида кальция:
 $Ca^{2+} + 2F^{-} \rightarrow CaF_2 \downarrow$

Из нее следует, что в качестве реагента можно применять известковое молоко, обожженный доломит и другие соединения, дающие в раствор катионы Ca²⁺.

Очистка сточных вод от фторидов известью происходит сравнительно легко при большой концентрации F⁻, труднее при меньшей и совсем невозможна, если концентрация фторидов в воде менее 8 - 20 мг/л.

Для нейтрализации фторсодержащих сточных вод предложены и другие реагенты: нефелин (природный алюмосиликат натрия и калия), известковое молоко, сульфат алюминия, колчеданный огарок, суперфосфат или фосфат натрия. Однако промышленного применения эти реагенты не получили.

Обезвреживание электрохимическим методом. Исследования по электрохимическому обезвреживанию фторсодержащих сточных вод проводили в 3-камерном электродиализаторе, оборудованном пла-

тиновым анодом и никелевым катодом, а также селективными мембранами - анионообменной на основе анионита марки ЭДЭ-10П и катионообменной на основе катеонита марки КУ-2.

После прохождения 0,62 А·ч электричества (115% от теоретически необходимого) количество фтора снизилось с 720 до 1,4 мг/л, значение рН - с 7,4 до 6,2.

Использование многокамерного электродиализатора фильтр-прессного типа для очистки сточных вод, содержащих 2-7 г/л фтора, обеспечивает снижение концентрации фтора в воде до 150 мг/л с выходом по току 92% в камерах обессоливания и концентрирования. Продуктом камер концентрирования (после кристаллизации, фильтрования и сушки) является твердая соль, содержащая 98% Na₂SiF₆.

Последующая ионитная доочистка позволяет снизить концентрацию ионов фтора в воде до 5 мг/л.

Обезвреживание методом ионного обмена. Метод ионного обмена целесообразно применять для очистки сточных вод, содержащих небольшие количества ионов фтора.

Наибольшей емкостью по фтору обладает анионит АВ-16Г (до 56 мг-экв/л). Однако регенерация анионита протекает успешно в случае применения анионит марки ЭДЭ-10П. В качестве регенерирующих растворов используют водные растворы NaOH, Na₂CO₃, NH₄OH. Лучшей регенерирующей способностью обладает 2-3%-ный раствор NaOH. После регенерации анионита раствор, содержащий 2-3% NaF, может быть использован для получения солей фтора. Положительные результаты дало применение для регенерации анионита 10% раствора Na₂CO₃.

Схема установки обезвреживания фторсодержащих сточных вод нейтрализацией с последующим ионным обменом приведена на рисунке 2.

Представленная схема обеспечивает высокоэффективную очистку сточных вод от соединений фтора.

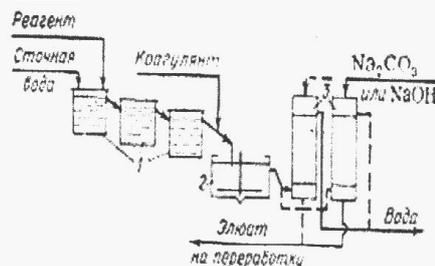


Рис. 2. Схема установки обезвреживания фторсодержащих сточных вод:
1 - нейтрализатор; 2 - отстойник; 3 - колонна с анионитом.

Доочистка другими методами. Установлена возможность доочистки сточных вод от ионов фтора с помощью зернистого активного оксида алюминия. Последний является в данном случае анионитом, избирательно обменивающим ионы SO_4^{2-} и OH^- , которыми он заряжен при регенерации, на ионы F^- . Рабочая емкость сорбента по фтору принимается равной 900-1000 г фтора на 1 м^3 набухшего сорбента. Регенерацию сорбента рекомендуется проводить 1-1,5% раствором $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Данный метод позволяет снижать содержание ионов фтора в воде до требуемых норм.

Выделить фтор из воды можно, соосаждая его с гидроксидами алюминия или магния, образующимися при обработке воды солями алюминия или магния. При обесфторивании воды ($\text{pH} = 5:5,5$) расход $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ на снижение содержания фтора с 5 до 1 мг/л составляет 40 - 50 мг на 1 мг удаленного фтора [6].

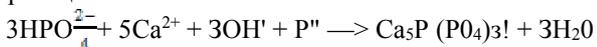
Очень хорошие результаты доочистки получают при коагулировании свежесоажденным фосфатом алюминия в момент его образования:

$$2\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2\text{AlPO}_4 \downarrow + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4.$$

Этот осадок фосфата алюминия сорбирует из воды фториды.

Указанный метод применим только для доочистки сточных вод от фторидов, когда концентрация их не превышает 10-20 мг/л, в противном случае, вместо 10-кратной дозы коагулянта следует брать 100-кратную. Поэтому при содержании фторидов свыше 20 мг/л сточную воду обрабатывают известковым молоком для осаждения основного количества фторидов в виде фторида кальция и уже после этого (при необходимости) доочищают коагулированием.

Второй способ доочистки фторсодержащих сточных вод фосфатами основан на образовании труднорастворимого соединения типа апатита $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ по реакции



В качестве реагентов можно использовать как 10%-ный раствор двухосновного фосфорнокислого

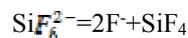
натрия $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, так и 10%-ный раствор суперфосфата.

Таким образом, наиболее часто применяемым реагентом для очистки сточных вод практически от всех примесей является известь, которая используется самостоятельно, либо в смеси с другими реагентами.

Однако, в последнее время многие исследователи предлагают использовать различные кальций содержащие материалы, либо смеси оксидов кальция и алюминия, или сочетание смесей соли кальция и алюминия, кальция и железа.

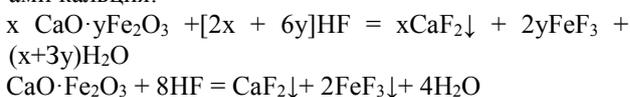
Для практического снижения содержания фтора до 0,7-1,5 мг/дм³ наиболее эффективны методы, основанные на способности фтора к комплекс образованию, а также к гидролизу с поливалентными ионами металлов с последующей сорбцией на поверхности нерастворимой части неорганических материалов.

В сточных водах фтор присутствует в виде SiF_6^{2-} т.к в воде всегда присутствует большое количество SiO_2 . Достаточно весовое соотношение в воде $\text{Si}/\text{F}=0,245$, при котором F^- связывается в виде кремнефторидного комплексного иона SiF_6^{2-} . Повышенное содержание F^- в сточных водах обуславливается реакцией:



Установлено, что в отсутствии ионов SiF_6^{2-} эффект очистки высокий. При незначительном его содержании снижается pH среды, что снижает извлечение фтора из воды. Фтор удаляется продуктами гидролиза ионами алюминия и железа. Присутствие их в воде способствует выводу фтора. Протекание реакций с образованием устойчивых комплексных анионов состава AlF_n^{3-n} , FeF_n^{3-n} ($n = 4,5,6$) возможно только при наличии в растворе H_4SiO_4 .

Таким образом, процесс очистки вод от ионов фтора протекает по следующим реакциям: с ферритами кальция:

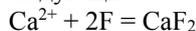


$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 10\text{HF} = 2\text{CaF}_2 \downarrow + 2\text{FeF}_3 \downarrow + 5\text{H}_2\text{O}$ с силикатами кальция:

$x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 + 2x\text{HF} = x\text{CaF}_2 \downarrow + y\text{SiO}_2 + x\text{H}_2\text{O}$ с алюминатами кальция:

$x\text{CaO} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 + (2x+6y)\text{HF} = x\text{CaF}_2 \downarrow + 2y\text{AlF}_3 \downarrow + (x+3y)\text{H}_2\text{O}$

Реакции образования фтористых соединений на основе Ca, Al, Fe, Si следующие:



Согласно расчетам молярной растворимости [1] наименьшей растворимостью обладает AlF_3 - $1,14 \cdot 10^{-4}$, затем CaF_2 - $4,8 \cdot 10^{-3}$, далее $\text{CaSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 85$ г-ион/дм³.

Следовательно, очистка сточных вод наиболее эффективна в присутствии ионов Al, Fe, Si.

На основании полученных результатов, очевидно, что наиболее активным по отношению к ионам фтора является высокоосновный минерал $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Ферриты кальция опробованы на реальной воде Актюзского ГОКа, содержащего 22,7 мг/л F- (хвостовая пуль) [6]. Вода мутная, на ощупь жирная, при фильтровании через плотный фильтр не осветляется. Солевой фон, мг/ дм³: SO_4^{2-} - 27, Cl—15,6; Mg^{2+} -0,5; Al^{3+} -3,5; Pb^{2+} -0,5; Cu^{2+} -0,2; pH 9,5. Дозировали 3 мг/дм³ минерала, время агитации 30 минут, отстой более 1 суток. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Очистка внды Актюзского ГОКа ферритами кальция

	Доза, мг/дм ³	агитация мин.	pH	F ⁻ , мг/дм ³	Mg ²⁺ , мг/дм ³	Pb ²⁺ , мг/дм ³	Cu ²⁺ , мг/дм ³	Примечание
1:1	3	30	10.1	13 ,,	0.02	0.1	0.01	вода прозрачная
2:1	3	30	10.8	4.3	0.01	0.01	0.01	отстаивание быстрое
3:1	3	30	10.9	1.97	0.01	0.01	0.01	осадок плотный

Наибольший эффект очистки наблюдается при использовании химически связанных соединений оксидов кальция шминия, кальция и железа, кальция и кремния.

Предложенный способ очистки сточных вод позволяет очищать сточные воды не только от ионов фтора, но и ионов тяжелых металлов до безопасного уровня, при этом применяя дешевый и доступный сорбент техногенного происхождения - глинореагент.

Литература:

1. Милованов Л.В. Очистка и использование сточных вод пред.-тий цветной металлургии. М., Металлургия, 1971,383 с.
2. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. - М: Химия, 1984,448 с.
3. Журба М.Г., Соколов Л.И., Говорова Ж.М. Водоснабжение. Проектирование систем и сооружений: издание второе, сработанное и дополненное. Учебное пособие. - М.: Издательство АСВ, 2004,496 с.
4. Лурье Ю. Ю. Расчетные и справочные таблицы для химиков. Госхим-издат, 1947.
5. Проскуряков В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности. Л. Химия, 1977.
6. Нуркеев С.С., Мусина У .Ш Отчет по научно- исследовательской работе "Разработка теоретических основ синтеза новых агентов и исследование механизма процесса очистки промышленных сточных вод". Алматы: Обзорная информация, 1992-70 с.

Рецензент: к.хим.н., доцент Хусаинова Р.Ю.