

На правах рукописи

БЕЛИКОВ Максим Леонидович

**РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ОЧИСТКИ
СТОЧНЫХ ВОД ОТ ФТОРА**

Специальность 25.00.36 – Геоэкология

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Апатиты
2009



003463287

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Институте химии и технологии редких элементов и минерального
сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН

Научный руководитель:

доктор технических наук
Локшин Эфроим Пинхусович

Официальные оппоненты:

доктор географических наук, проф.
Даувальтер Владимир Андреевич

доктор технических наук, доцент
Макаров Дмитрий Викторович

Ведущая организация: Министерство природных ресурсов и
экологии Мурманской области г. Мурманск

Защита состоится «27» марта 2009 г. в 14 часов на заседании
диссертационного совета Д 002.105.01 при Институте химии и
технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.
Тананаева КНЦ РАН по адресу: Мурманская область, г. Апатиты, ул.
Академгородок, 26а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института
химии и технологии редких элементов и минерального сырья им.
И.В. Тананаева КНЦ РАН

Автореферат разослан «___» _____ 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.т.н.



Громов П.Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

На многих горных, химических и металлургических производствах образуются стоки с повышенным содержанием фтора, нередко сбрасываемые в водоемы питьевого и рыбохозяйственного назначения без предварительной или после недостаточной очистки. По существующим нормам, при сливе в водоемы питьевого назначения концентрация фтора в воде не должна превышать $1.5 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$, а при сливе в водоемы рыбохозяйственного назначения – $0.75 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$.

Сегодня не существует оптимального метода глубокой очистки сточных вод, содержащих малые концентрации неорганических соединений фтора (до $10 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$), предусматривающего не только глубокую очистку от фтора, но и регенерацию используемого реагента и получение товарных фторсодержащих продуктов.

Таким образом, разработка эффективных методов очистки воды от фтора является актуальной.

Цель работы

Научное обоснование и разработка технологий очистки сточных и грунтовых вод от фторсодержащих неорганических примесей.

Задачи работы:

1. Исследование гидролитической устойчивости комплексных анионов SiF_6^{2-} , TiF_6^{2-} , ZrF_6^{2-} , FeF_6^{3-} и AlF_6^{3-} при их низкой концентрации в растворе.

2. Выбор реагентов и условий их применения, исследование влияния технологических параметров на эффективность очистки стоков от фтора, присутствующего в виде анионов F^- , SiF_6^{2-} , TiF_6^{2-} , FeF_6^{3-} и AlF_6^{3-} .

3. Разработка методов и принципиальной технологической схемы очистки стоков горно-обогатительных предприятий Мурманского промышленного региона от примеси фтора.

4. Разработка методов переработки выделенных из стоков фторсодержащих осадков с выделением фтора и регенерацией используемых для осаждения фтора реагентов.

Научная новизна

1. Изучена гидролитическая устойчивость комплексных анионов SiF_6^{2-} , TiF_6^{2-} , ZrF_6^{2-} , FeF_6^{3-} и AlF_6^{3-} при их низкой концентрации в растворе ($10 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ в пересчете на фтор). Установлено возрастание гидролитической устойчивости комплексных фторсодержащих анионов в ряду $\text{SiF}_6^{2-} < \text{FeF}_6^{3-} < \text{TiF}_6^{2-} < \text{ZrF}_6^{2-} < \text{AlF}_6^{3-}$. Определено значение константы равновесия реакции гидролиза аниона SiF_6^{2-} .

2. Показано, что в разбавленных растворах в присутствии сульфат- или фосфат-ионов фтор образует комплексные фторсульфатные и фторфосфатные анионы.

3. Обоснована возможность и установлены условия проведения очистки от фтора стоков, содержащих анионы F^- и SiF_6^{2-} , соединениями титана.

4. Обоснована возможность и установлены условия проведения очистки от фтора стоков, содержащих анионы AlF_6^{3-} , TiF_6^{2-} и FeF_6^{3-} , соединениями церия.

307

5. Разработаны методики регенерации используемых для очистки от фтора титан- и церийсодержащих реагентов с выделением соединений фтора.

Практическая значимость работы

Разработаны способы очистки сточных вод от фтора в виде F^- , SiF_6^{2-} , TiF_6^{2-} , FeF_6^{3-} и AlF_6^{3-} , предусматривающие регенерацию используемых для выделения фтора реагентов и получение фтора в виде пригодного для дальнейшего использования продукта.

Разработана технология очистки стоков горно-обогатительных предприятий Кольского промышленного региона (ОАО «Апатит» и ОА «Ловозерский ГОК») от примеси фтора.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Ряд гидродитической устойчивости комплексных анионов SiF_6^{2-} , AlF_6^{3-} , FeF_6^{3-} , TiF_6^{2-} и ZrF_6^{2-} при их низкой концентрации в растворе.

2. Технологии очистки от фтора стоков, загрязнённых анионами F^- , SiF_6^{2-} , TiF_6^{2-} , FeF_6^{3-} и AlF_6^{3-} .

3. Методы утилизации фторсодержащих осадков с регенерацией используемых для очистки стоков от фтора реагентов и получение фторсодержащих продуктов.

4. Технология очистки стоков горно-обогатительных предприятий Мурманского промышленного региона от примеси фтора.

Апробация результатов

Материалы диссертации были доложены и обсуждены на международной конференции «Экологические проблемы северных регионов и пути их решения» (Апатиты, 2004), Школе молодых специалистов и аспирантов «Сбалансированное природопользование на примере освоения минеральных ресурсов» (Апатиты, 2003), Девятой Санкт-Петербургской ассамблее молодых ученых и специалистов «Аннотации работ по грантам Санкт-Петербургского конкурса 2004 г. для молодых ученых и специалистов» (Санкт-Петербург 2004), международной конференции «Комплексная переработка нетрадиционного титано-редкометалльного и алюмосиликатного сырья: современное состояние и перспективы» (Апатиты, 2006), международной совещании «Современные методы комплексной переработки руд нетрадиционного минерального сырья» (Апатиты, 2007), Научно-технической конференции научно-практические проблемы в области химии и химических технологий (Апатиты, 2008).

Публикации

Материалы диссертации отражены в 10 публикациях, в том числе: 3 статьи в рецензируемых журналах, получен 1 патент РФ на изобретение, направлена 1 заявка на предполагаемое изобретение.

Объём и структура работы

Диссертационная работа изложена на 126 страницах и состоит из введения, 6 глав, выводов, списка литературы из 123 наименований. Диссертация включает в себя 14 рисунков и 39 таблиц, приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранного направления исследований, сформулированы цель и задачи работы, определена ее новизна, научная и практическая значимость.

В первой главе «Проблема очистки промышленных стоков и грунтовых вод от неорганических соединений фтора» представлены литературные источники, показывающие количество и формы нахождения фтора в природе, применение данного элемента и его соединений, влияние фтора, присутствующего в воде, на организм человека.

Приведены присутствующие в различных сточных и грунтовых водах анионные фторсодержащие формы, а также данные о концентрации фтора и объемах образующихся фторсодержащих стоков на предприятиях Кольского региона.

Проведен анализ литературных данных по имеющимся исследованиям в области очистки сточных вод от примеси фтора. Выявлены недостатки имеющихся способов:

- значительная часть предлагавшихся методов не позволяет достичь уровень очистки, соответствующий нормам для водоёмов питьевого и рыбохозяйственного назначения;

- в известных методах не рассматриваются вопросы вторичного загрязнения стоков используемыми для их очистки реагентами; легко увидеть, что уровень вторичного загрязнения будет существенно превышать нормы, установленные для водоёмов питьевого и рыбохозяйственного назначения;

- большинство предлагавшихся методов, особенно сорбционные и электрохимические методы, ориентировано на очистку малых объёмов стоков и принципиально непригодно для очистки больших объёмов;

- в подавляющем большинстве известных методов не решаются вопросы переработки выделяемых фторсодержащих отходов и извлечения из них фтора в виде пригодного для использования продукта;

- методы очистки стоков от неорганических соединений фтора должны сильно зависеть от состава комплексов, в которых фтор присутствует в стоках, однако это информация в большинстве работ отсутствует.

На основании выполненного анализа обоснован выбор объектов и направлений исследований.

Во второй главе «Объекты и методы исследований» приведена характеристика промышленных стоков ОАО «Апатит» (фабрика АНОФ-II) и ОАО «Ловозёрский ГОК» (рудник «Карнасурт»). Проанализированы известные методы определения фтора в растворах. Обосновано, что наиболее удобным методом определения фтора в водных растворах является потенциометрический метод с использованием фторидселективного электрода. Приведены характеристики конструкционных материалов, пригодных для работы с фторсодержащими средами.

В третьей главе «Исследование гидролитической устойчивости комплексных фторсодержащих анионов SiF_6^{2-} , TiF_6^{2-} , ZrF_6^{2-} , FeF_6^{3-} и AlF_6^{3-} ».

Показано, что для очистки сорбционно-осадительными методами стоков от фтора, присутствующего в виде фторид-иона или анионных комплексов, фтор целесообразно связать в гидролитически устойчивые, малорастворимые гидроксо-фторидные комплексы или малорастворимые фториды.

Для определения условий перевода фтора в форму F^- и возможности связывания его в более прочные гидроксо-фторидные комплексы исследовали гидролитическую устойчивость комплексных фторсодержащих анионов SiF_6^{2-} , TiF_6^{2-} , ZrF_6^{2-} , FeF_6^{3-} и AlF_6^{3-} .

Для исследований использовали растворы с эквивалентным содержанием фтора $10 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$, поскольку в стоках многих предприятий и загрязнённых фтором планируемых для использования в качестве источника водоснабжения грунтовых вод суммарное содержание фтора в различных анионных формах не превышает этой величины.

Полагали, что гидролиз анионов SiF_6^{2-} , TiF_6^{2-} , ZrF_6^{2-} , FeF_6^{3-} и AlF_6^{3-} описывается реакциями [1]:



Показано, что при комнатной температуре и равной исходной концентрации в растворе гидролиз анионов SiF_6^{2-} , TiF_6^{2-} , ZrF_6^{2-} , FeF_6^{3-} и AlF_6^{3-} при их концентрации, эквивалентной $10 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ фтора, заканчивается, при pH 4.35, 5.25, 7.20, 5.02 и 7.70 соответственно, то есть возрастание гидролитической устойчивости происходит в ряду $SiF_6^{2-} < FeF_6^{3-} < TiF_6^{2-} < ZrF_6^{2-} < AlF_6^{3-}$. Следовательно, по крайней мере, при низких концентрациях ряд гидролитической устойчивости отличается от сообщавшегося прежде $FeF_6^{3-} < SiF_6^{2-} < AlF_6^{3-} < BF_4^- < BeF_4^{2-} < ZrF_6^{2-}$ [2] и среди исследованных анионов наиболее сильным акцептором фтора является алюминий, а не цирконий.

Для реакций (1-5) рассчитывали константы равновесия, при этом принимали во внимание растворимости образующихся гидроксидов. Растворимости гидроксидов, образующихся в реакциях (2-5) малы (не более $0.0034 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$), поэтому ими при расчете пренебрегали. Для реакций (2-5) рассчитанные константы непостоянны и изменяются с увеличением р раствора (рН увеличивали, добавляя раствор NaOH). Это объясняется, по видимому, тем, что даже при низких концентрациях реагентов параллельно протекает реакция взаимодействия гидроксидов с катионом натрия, влияющая на равновесие в растворе.

Для реакции (1) учитывали растворимость SiO_2 ($0.1-0.15 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$), полагая, что в растворах находится мономер $Si(OH)_4$ [3]. При исследуемых нами низки концентрациях иона SiF_6^{2-} максимальная концентрация в раствор гидратированной формы кремнезёма равна $0.007 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ и реакция гидролиз принимает вид:



а её константа равновесия

$$K = \frac{a_{\text{Si}(\text{OH})_4} \cdot a_{\text{H}^+}^4 \cdot a_{\text{F}^-}^6}{a_{\text{SiF}_6^{2-}}}. \quad (7)$$

Если доля гидролизованного иона SiF_6^{2-} равна x , то в растворе остаётся $(1-x)$ иона SiF_6^{2-} и образуется $6x$ иона F^- . Допуская, что в разбавленных растворах активности ионов равны их концентрациям, а коэффициент активности гидратированной формы кремнезёма равен 1, $a_{\text{SiO}_2} = x \cdot a_{\text{SiF}_6^{2-}}$, получим, что

$$K = \frac{6^6 \cdot x^7 \cdot a_{\text{H}^+}^4 \cdot a_{\text{SiF}_6^{2-}}^6}{1 - x}. \quad (8)$$

Рассчитанное по уравнению (8) значение K для аниона SiF_6^{2-} равно $(3.1 \pm 1.2) \cdot 10^{-32}$.

Исследование гидролитической устойчивости комплексных фторсодержащих анионов позволило заключить, что очистка стоков от фтора, присутствующего в виде комплексов с алюминием, например стоков криолитных и алюминиевых заводов, сорбционно-осадительными методами является наиболее трудной задачей и не может быть достигнута с использованием соединений титана и циркония.

Использование соединений алюминия для сорбционно-осадительной очистки стоков от фтора ограничено амфотерностью гидроксида алюминия, что может приводить к высокой остаточной концентрации алюминия в очищенном растворе.

Хотя TiF_6^{2-} гидролитически несколько более устойчив, чем FeF_6^{3-} , возможность использования соединений титана для очистки стоков от фторкомплексов железа проблематична, так как расход $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, при котором вторичное загрязнение сульфат-ионами не будет превышать ПДК для вод питьевого назначения, не обеспечивает требуемой степени очистки.

Для осаждения из стоков фтора, присутствующего в виде фторид-иона или иона SiF_6^{2-} , перспективны соединения титана.

В четвертой главе «Очистка водных растворов от фтора, присутствующего в виде анионов F^- и SiF_6^{2-} » показано, что для исследования очистки стоков от фтора, присутствующего в виде анионов F^- и SiF_6^{2-} , применяли гидратированные сульфаты титанила, которые могут быть получены при переработке титансодержащего минерального сырья серноокислотным методом.

Определённое количество реагента вводили во фторсодержащий раствор, создавали заданную величину pH добавлением концентрированного раствора соды или натриевой щёлочи, выдерживали смесь определённое время и отделяли образующуюся твёрдую фазу отстаиванием, фильтрованием или центрифугированием.

После отделения твёрдой фазы определяли остаточную концентрацию фтора в растворе и его количество во фторсодержащем осадке. Для этого отделённый осадок обрабатывали раствором гидроксида натрия, отделяли полученный щелочной раствор от осадка и доводили его pH раствором соляной или азотной кислоты до рабочего диапазона фторселективного электрода.

Показано, что при использовании серной и фосфорной кислот определённое ионометрически содержание фтора, меньше фактического на 7.5 и 15% соответственно. Это объясняется тем, что в азотнокислых и солянокислых растворах образование анионных комплексов не наблюдается, а в сернокислых и фосфорнокислых растворах наряду с ионом F⁻, определяемым ионометрическим методом, часть фтора оказывается связанной во фторсульфатные или фторфосфатные анионные комплексы, не определяемые с помощью фторселективного электрода.

Показано, что сульфат титанила обеспечивает очистку стоков, содержащих до 10 мг·л⁻¹ фтора в виде F⁻ (см. табл. 1) и SiF₆²⁻ (табл. 2), до норм для рыбохозяйственных водоёмов. Однако при требующемся для этого расходе сульфата титанила вторичное загрязнение сульфат-ионом не превышает лишь норм, установленных для водоёмов питьевого назначения.

В табл. 1 приведены величины атомного отношения β суммарно сорбированного фтора и TiO₂ и константы распределения K_d, полученные при очистке стоков от фторид-иона.

Таблица 1 – Очистка растворов, содержавших 10 мг·л⁻¹ F⁻ (рН_{исх}=6.70), при поддержании рН=4-4.5

Показатель	Величина при расходе TiOSO ₄ ·2H ₂ O, мг·л ⁻¹		
	100	400	800
C _{F_{кон}} ⁻ , мг·л ⁻¹	7.0	2.0	0.6
рН _{кон}	4.00	4.02	4.50
β	0.310	0.206	0.127
K _d , см ³ ·г ⁻¹	4290	10000	19583

Константа распределения K_d, рассчитанная по уравнению

$$K_d = \frac{N_F \cdot \alpha_1}{100 - N_F}, \quad (9)$$

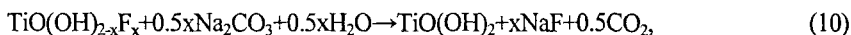
где N_F – доля сорбированного фтора от суммарного контактировавшего с сорбентом, %; α₁ – массовое отношение суммарно контактировавшего с сорбентом раствора и сорбента, показывает высокую эффективность процесса сорбции фтор свежееобразующимся гидратированным оксогидроксидом титана.

Таблица 2 – Очистка растворов, содержащих $8.77 \cdot 10^{-5}$ М K_2SiF_6 ($10 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ фтора), при поддержании $pH=4-4.5$

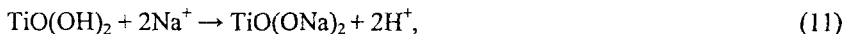
Показатель		Стадия	
		1	2
Величина при расходе $TiOSO_4 \cdot 2H_2O, \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$	На стадии	800	200
	суммарно	800	1000
$C_{F_{кон}}^-, \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$		2.7-2.8	0.75
$pH_{кон}$		4.2	4.5

При повышении глубины очистки и увеличении расхода сульфата титанила атомное отношение β суммарно сорбированного фтора и TiO_2 убывает. Это говорит о том, что по мере снижения концентрации фтора в растворе удельный расход реагента возрастает. Не смотря на то, что при увеличении расхода реагента β уменьшается, его значения достаточно велики.

Хотя «свежий» гидратированный оксигидроксид титана, полученный гидролизом сульфата титанила, эффективно сорбирует фтор из водных растворов, экспериментально показано, что его повторное использование после регенерации щелочными растворами, проводившееся по реакции:



неэффективно. Это, по-видимому, связано с образованием групп ONa^- по реакции:



неспособных в отличие от гидроксильных анионов обмениваться на фторид-ионы.

Из сравнения данных таблиц 1 и 2 видно, что при очистке стоков от фтора в виде аниона SiF_6^{2-} расход соединений титана примерно на 25% выше, чем при очистке стоков от аниона F^- .

Как и следовало из данных по гидролитической устойчивости фторсодержащих комплексных анионов, очистка стоков, содержащих фтор в виде AlF_6^{3-} , TiF_6^{2-} и FeF_6^{3-} , соединениями титана неэффективна. При очистке стоков, содержащих фтор ($10 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1} F$) в виде комплексных анионов с алюминием, титаном и железом, расход $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ выбирался таким, чтобы вторичное загрязнение сульфат-ионами не превышает ПДК для водоемов питьевого назначения. Конечные концентрации фтора после очистки стоков, содержащих фторсодержащие комплексные анионы с алюминием, титаном и железом, не достигали ПДК для водоемов питьевого назначения и составили 9.12 ; 2.9 и $2.1 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$, соответственно.

В пятой главе «Исследование очистки растворов от фтора, присутствующего в виде комплексов AlF_6^{3-} , TiF_6^{2-} и FeF_6^{3-} , соединениями лантаноидов» показано, что очистка сточных вод от фтора, присутствующего в виде комплексов с алюминием, железом и титаном, может быть достигнута с использованием сульфатов церия (табл. 3-6). Сульфат лантана не обеспечивает эффективной очистки таких стоков (табл. 7). Методика исследований совпадала с изложенной в главе 4.

Определены условия проведения очистки стоков, содержащих до $10 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ фтора в виде комплексных анионов AlF_6^{3-} , сульфатами церия(IV) и церия(III) до норм по содержанию фтора, установленных для водоёмов питьевого назначения (табл. 3, 4).

Таблица 3 – Зависимость степени осаждения фтора, присутствующего в виде Na_3AlF_6 , от расхода $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рН раствора в процессе сорбции 5.5-6)

Расход реагента, $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$	Мольное отношение $\text{Ce}^{4+}:\text{F}^-$	Содержание фтора в очищенном растворе, $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$
800	3.76	2.00
1200	5.65	1.70
1400	6.69	1.35
1600	7.53	1.00

Таблица 4 – Зависимость степени осаждения фтора, присутствующего в виде Na_3AlF_6 , сульфатом церия (III) от величины рН раствора (мольное отношение $\text{Ce}^{3+}:\text{F}^-=3.76$, время взаимодействия 120 мин.)

рН	Содержание фтора в очищенном растворе, $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$
4.0	2.90
5.0	2.90
6.0	1.30
7.0	1.42

Таблица 5 – Зависимость степени осаждения фтора, присутствующего в виде TiF_6^{2-} , от расхода $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$

Расход реагента, мг·л ⁻¹	Мольное отношение $Ce^{3+}:F^-$	Содержание фтора в очищенном растворе, мг·л ⁻¹
705	3.76	1.30
2000	10.68	0.55

Таблица 6 – Зависимость степени осаждения фтора, присутствующего в виде $(NH_4)_3FeF_6$, от расхода $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$

Расход реагента, мг·л ⁻¹	Мольное отношение $Ce^{4+}:F^-$	Содержание фтора в очищенном растворе, мг·л ⁻¹
800	3.76	1.75
1200	5.65	1.30
1400	6.69	1.25
1600	7.53	0.65

Таблица 7 – Зависимость степени осаждения фтора, присутствующего в виде AlF_6^{3-} , от расхода $La_2(SO_4)_3$

Расход реагента, мг·л ⁻¹	Мольное отношение $La^{3+}:F^-$	Содержание фтора в очищенном растворе, мг·л ⁻¹
560	3.76	4.0
796	5.35	3.8
980	6.58	3.2

Хлориды лантаноидов менее эффективны, чем сульфаты (табл. 8). Это объяснено тем, что гидролиз хлоридов, вероятно, идет труднее, чем гидролиз сульфатов.

Таблица 8 – Эффективность очистки стоков от фтора, присутствующего в виде AlF_6^{3-} , хлоридами лантаноидов

Реагент	Мольное отношение $Me^{3+}:F^-$	$C_{F_{исх}}^-$, мг·л ⁻¹	$C_{F_{кон}}^-$, мг·л ⁻¹
$LaCl_3 \cdot 7H_2O$	5.35	7	4.5
		10	7.0
$CeCl_3 \cdot 7H_2O$	5.35	7	2.2
		10	3.0

Установлено, что с использованием сульфата церия(III) возможна очистка от фтора до норм для водоёмов рыбохозяйственного назначения (рис. 1). Расчёт показывает, что при этом вторичное загрязнение стоков сульфат-ионом превышает допустимую норму.

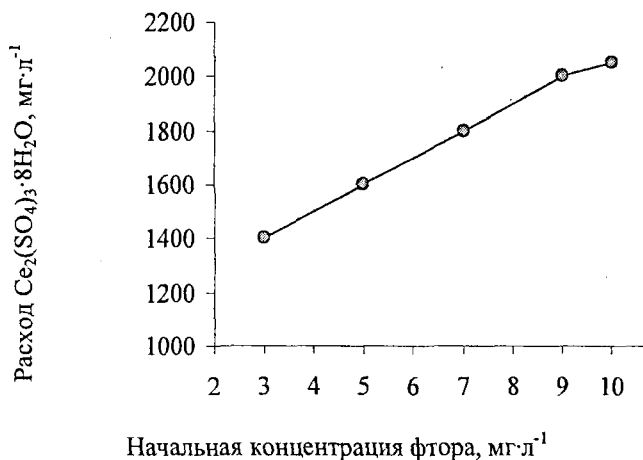


Рисунок 1 – Минимальный расход $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, обеспечивающий очистку стоков до остаточного содержания фтора $0.75 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ (фтор в виде AlF_6^{3-})

Несмотря на то, что использование для очистки от фтора соединений церия(III) несколько более эффективно, чем церия(IV), однако регенерация сульфатов церия(IV) из фторсодержащего осадка проводится несколько проще, чем сульфата церия(III), что облегчает практическую реализацию разработанного способа.

Гидроксид церия при мольном отношении $\text{Ce}:\text{F}^- = 20$, что в 3-5 раз больше оптимальных значений, полученных при использовании сульфатов церия, позволил снизить содержание фтора, присутствовавшего в растворе в виде комплекса с алюминием, лишь до $5.2\text{-}5.4 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$.

В шестой главе «Разработка технологии очистки воды от фтора и фторсодержащих неорганических примесей» показано, что для сокращения расхода солей титана или церия при содержании фтора в стоках, заметно превышающем $10 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$, для предварительной очистки целесообразно использование соединений кальция.

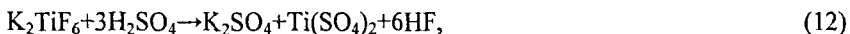
Концентрация фтора, присутствующего в растворе в виде Na_3AlF_6 , соединениями кальция может быть снижена только до $\approx 7 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$, так как при

увеличении расхода CaCl_2 вторичное загрязнение раствора хлором превысит допустимое, а повышение концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ограничено его растворимостью в воде, равной $1.6 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$.

Исследована возможность регенерации используемых для осаждения фтора редкометалльных реагентов с выделением фтора в виде перспективного для дальнейшего использования продукта.

Опыты по регенерации фторсодержащего титанового реагента проводили с использованием в качестве модельного соединения гексафтортитаната калия.

Гексафтортитанат калия обрабатывали серной кислотой (93%) и выдерживали при температуре от 100 до 130°C в течение 3-4 ч, выделяющийся фтористый водород улавливали раствором NaOH ($250 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$). Достигнутая степень поглощения фтора щелочным раствором не превышала 11.8% от исходного, что говорит о недостаточной степени протекания реакции (12).



что объяснено образованием в сернокислых растворах труднолетучих при относительно низких температурах комплексных анионов FSO_4^{3-} или $(\text{SO}_4)\text{F}_4^{6-}$ [4-8].

Поэтому предложено проводить предварительную обработку фторсодержащего осадка раствором Na_2CO_3 по реакции (10), доводя pH раствора до 11-12 [9].

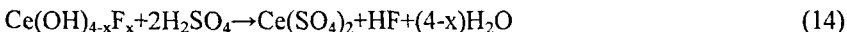
Гидратированный оксигидроксид титана отделяли от раствора NaF , просушивали, смешивали со стехиометрическим количеством концентрированной серной кислоты, определявшимся по уравнению



нагревали до температуры 150°C и выдерживали в течение 4 часов [10].

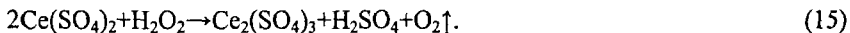
Получали хрупкий спек, который растворяли в воде или растворе 5%-й серной кислоты. Извлечение титана в сульфатный раствор достигало 98.0%.

Для регенерации сульфата церия(IV) фторсодержащий осадок отделяли от раствора и высушивали при 70°C , добавляли стехиометрическое по уравнению



количество концентрированной серной кислоты, нагревали до температуры 170°C и выдерживали в течение 3 ч. Фтор улавливали раствором щелочи (NaOH или KOH), получая NaF или KF . В полученном $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ оставалось лишь 4% фтора от исходного, и оно может быть снижено при повышении температуры сульфатизации до $180-185^\circ\text{C}$. Дальнейшее повышение температуры сульфатизации не рекомендуется, так как при температуре 195°C образующийся сульфат церия(IV) разлагается на CeO_2 и SO_3 .

Регенерация сульфата церия(III) из полученного сульфата церия(IV) проводится известным способом [11]. Сульфат церия(IV) растворяли в воде и обрабатывали пероксидом водорода до обесцвечивания согласно реакции:



Извлечение церия в оборотный сульфатный раствор достигало 98.0%.

Установлено, что полученные растворы сульфатных соединений титана и церия могут быть использованы повторно в качестве реагента-осадителя.

Экспериментально показана эффективность разработанного подхода для очистки от фтора сточных вод предприятий Кольского региона (ОАО «Апатит» и Ловозерский ГОК). Поскольку в стоках обоих предприятий содержание примесей железа и алюминия оказалось низким, очистку стоков от фтора проводили соединениями титана.

Процесс осаждения проводили при величине рН 4-4.5. Изменение температуры в пределах от +4 до +21°C на результаты не влияло.

Из таблиц 9 и 10 видно, что при очистке стоков этих предприятий подтвердились выводы, полученные при использовании модельных растворов: остаточное содержание фтора в воде не превышает норм для вод питьевого (1.5 мг·л⁻¹) и рыбохозяйственного (0.75 мг·л⁻¹) назначения, однако остаточное содержание сульфат-иона в последнем случае недопустимо велико.

Таблица 9 – Сорбция из сбросной воды фабрики АНОФ-2 ОАО «Апатит» (исходное содержание фтора 8.4 мг·л⁻¹)

№ опыта	Конечная C_{F^-} , мг·л ⁻¹	Расход $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$, мг·л ⁻¹
1	1.3	640
2	1.1	800
3	0.8	1200
4	0.5	1400

Таблица 10 – Сорбция из воды рудника «Карчасурт» ОАО «Ловозерский ГОК», (исходное содержание фтора 11 мг·л⁻¹)

№ опыта	Конечная C_{F^-} , мг·л ⁻¹	Расход $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$, мг·л ⁻¹
1	1.6	640
2	1.5	800
3	0.9	1200
4	0.8	1400

По материалам проведенных исследований предложены принципиальные технологические схемы очистки сточных вод от фтора до норм, установленных для водоёмов питьевого назначения, представленные на рисунках 2-3.

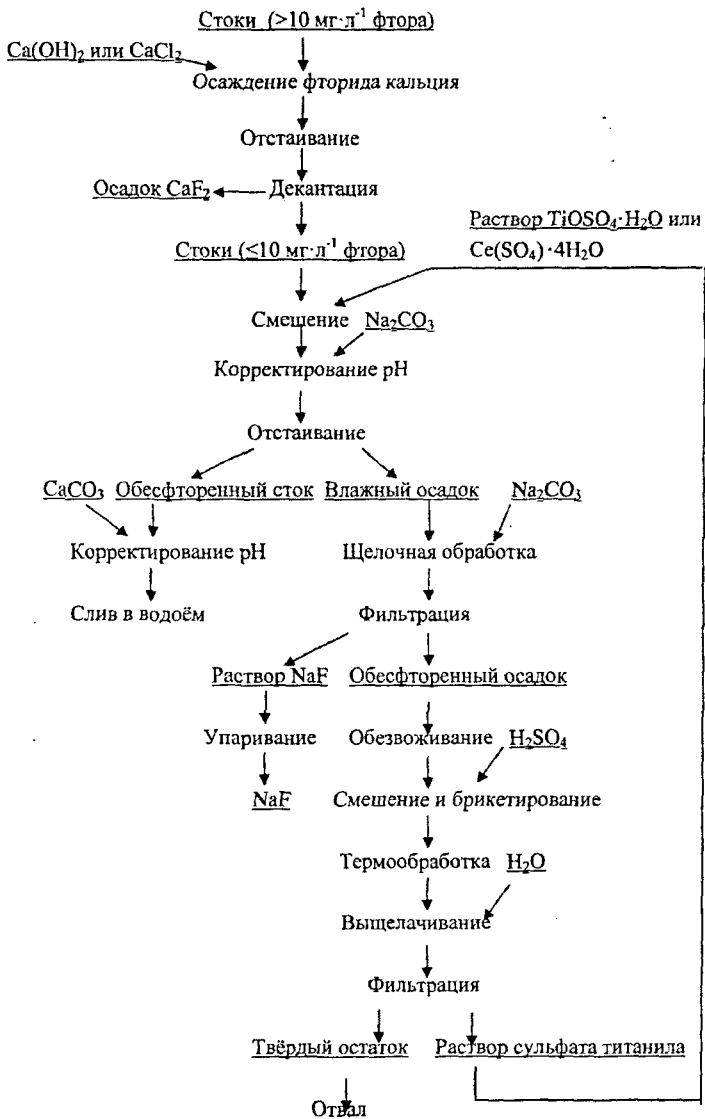


Рисунок 2 – Принципиальная технологическая схема очистки сточных вод горных предприятий Кольского региона от примеси фтора до норм, установленных для водоёмов питьевого назначения

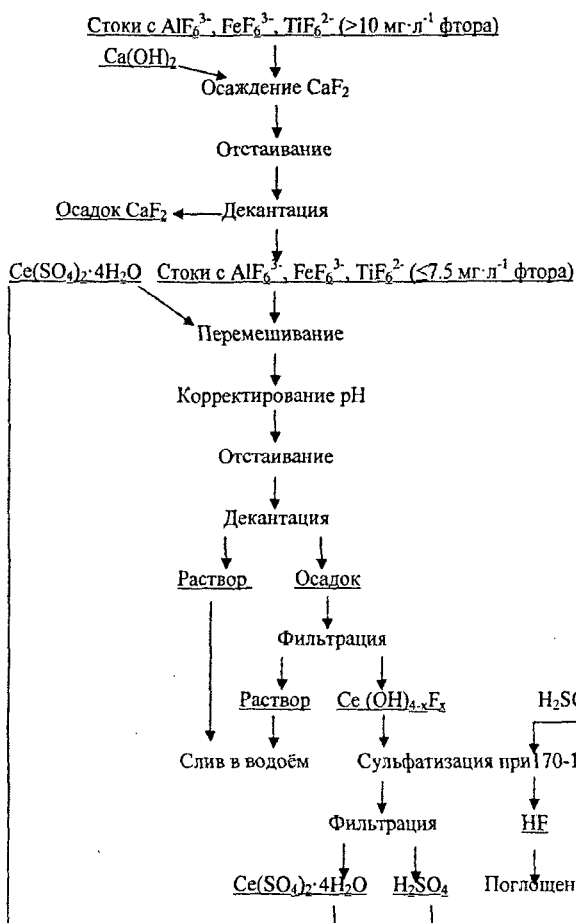


Рисунок 3 – Принципиальная технологическая схема очистки сточных вод от примеси фтора, присутствующего в виде комплексов с титаном, железом, алюминием, до норм, установленных для водоёмов питьевого назначения

Оценены основные технологические параметры очистки 1 млн. м³ стоков предприятий Кольского региона при средней концентрации фтора в воде 10 мг·л⁻¹.

Найдено, что с учетом регенерации реагента при очистке стоков, содержащих 10 мг·л⁻¹ фтора в виде F⁻ или SiF₆²⁻, в год необходимо израсходовать 11.6÷14.6 т TiOSO₄·H₂O.

При концентрации фтора в очищенных стоках не более $1.5 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ во фторсодержащий осадок попадёт не менее 8.5 т фтора, из которого может быть получено не менее 18.8 т фтористого натрия или 26 т фтористого калия.

Поскольку фильтрация больших объёмов стоков затруднительна, отделение образующейся фторсодержащей твёрдой фазы предлагается проводить в прудах-отстойниках. Определена скорость осаждения образующихся фторсодержащих осадков, составляющая не менее $5 \text{ см}\cdot\text{ч}^{-1}$.

Приведена методика расчёта размеров пруда-отстойника, обеспечивающих ламинарный режим течения поступающих в пруд-отстойник обработанных реагентом стоков.

На рис. 4 представлена принципиальная схема комплекса для очистки от фторсодержащих неорганических примесей 34 млн.м³ в год стоков (применительно к стокам хвостохранилища АНОФ-3 ОАО «Апатит»).

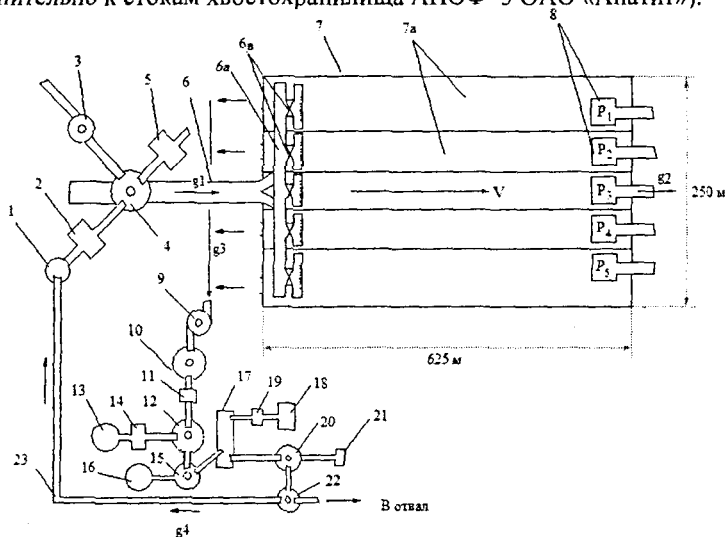


Рисунок 4 – Принципиальная схема цепи аппаратов комплекса для очистки стоков:

1 – емкость для раствора с реагентом; 2 – дозатор реагента; 3 – насос для подачи очищаемых стоков; 4 – камера смешения; 5 – дозатор содового раствора; 6 – труба для подачи смеси стоков с реагентом в пруд-отстойник; 6а – распределитель; 6в – задвижки; 7 – пруд-отстойник; 7а – сектора пруда-отстойника; 8 – водосливные колодцы; 9 – насос для откачки осадка; 10 – дисковый фильтр; 11 – ленточный транспортер; 12 – реактор; 13 – смеситель для приготовления раствора Na_2CO_3 ; 14 – емкость с раствором Na_2CO_3 ; 15 – фильтр; 16 – емкость для сбора фторсодержащего раствора; 17 – сульфатизатор; 18 – емкость с H_2SO_4 ; 19 – дозатор; 20 – реактор для выщелачивания сульфатного спека; 21 – емкость с водой; 22 – фильтр; 23 – соединительный трубопровод; V – поток воды; g1 – смесь стоков и введенного реагента; g2 – слив очищенной воды; g3 – откачка образовавшейся пульпы, содержащей фторсодержащий осадок; g4 – раствор сульфата титана или церия(IV)

Поступающие на очистку стоки и дозированное количество раствора реагента подаются с помощью насоса в камеру смешения. Поддержание заданного значения pH осуществляется введением содового раствора. Смесь стоков с реагентом подается по трубе и равномерно распределяется по ширине пруда-отстойника распределителем. Распределитель устроен так, что имеется подвод к каждому сектору пруда-отстойника и при заполнении одного из секторов подвод к нему может быть отключен. Поэтому, не прерывая процесса подачи стоков с реагентом, одновременно можно откачивать осевший осадок в каждом последующем секторе пруда-отстойника и направлять его на регенерацию. Дно пруда-отстойника имеет уклон, необходимый для сбора осадка. Очищенная жидкость через сливные колодцы, после доведения при необходимости величины pH до нормы, сбрасывается в водоем.

При использовании $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в качестве реагента стоимость очистки стоков, содержащих $10 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ фтора в виде F^- и SiF_6^{2-} , до норм для водоемов питьевого назначения при цене диоксида титана – 60.5 тыс. руб. за тонну [12] составит не более 0.40 руб. на 1 м^3 воды.

При использовании $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в качестве реагента стоимость очистки стоков, содержащих $10 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ фтора в виде FeF_6^{3-} и AlF_6^{3-} , до норм для водоемов питьевого назначения при цене диоксида церия – 101750 руб. за тонну [13] составит не более 1.18 руб. на 1 м^3 воды.

Расход реагентов может быть снижен, если проводить очистку до остаточной концентрации фтора $2 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$, полагая, что допустимая для водоёмов питьевого назначения концентрация фтора будет достигаться за счёт разбавления стоков водой, поступающей из внешних источников. В этом случае стоимость очистки стоков составит 0.25 и 0.67 руб. на 1 м^3 при использовании в качестве реагентов $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ соответственно.

Выводы

1. Изучена гидролитическая устойчивость комплексных анионов SiF_6^{2-} , TiF_6^{2-} , ZrF_6^{2-} , FeF_6^{3-} и AlF_6^{3-} при их низкой концентрации в растворе ($10 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ в пересчёте на фтор). Установлено возрастание гидролитической устойчивости комплексных фторсодержащих анионов в ряду $\text{SiF}_6^{2-} < \text{FeF}_6^{3-} < \text{TiF}_6^{2-} < \text{ZrF}_6^{2-} < \text{AlF}_6^{3-}$.

Определена константа равновесия реакции гидролиза аниона SiF_6^{2-} , равная при комнатной температуре $(3.1 \pm 1.2) \cdot 10^{-32}$.

Показано, что рассчитанные по экспериментальным данным значения констант гидролиза анионов TiF_6^{2-} , ZrF_6^{2-} , FeF_6^{3-} и AlF_6^{3-} не постоянны, что связано с параллельным протеканием реакций гидролиза и реакций взаимодействия образующихся при гидролизе гидроксидов (оксогидроксидов) алюминия, железа, титана и циркония с катионами щелочных элементов.

2. Показано, что даже в разбавленных растворах в присутствии сульфат-или фосфат-ионов фтор частично связан в комплексные фторсульфатные и

фторфосфатные анионы. Их образование затрудняет отгонку фтористого водорода из сульфатно-фторидных кислых растворов.

3. Предложена и экспериментально обоснована возможность очистки стоков, содержащих фтор в виде фторид-иона и иона SiF_6^{2-} , соединениями титана.

Установлено, что содержание фтора может быть снижено до нормы для водоёмов как питьевого, так и рыбохозяйственного назначения, однако в последнем случае вторичное загрязнение стоков сульфат- или хлорид-анионами используемого для осаждения реагента недопустимо велико.

Найдено, что с помощью соединений титана не достигается эффективная очистка растворов от фтора, присутствующего в виде комплексных анионов с алюминием и железом.

4. Предложена и экспериментально обоснована возможность очистки соединениями церия стоков, содержащих фтор в виде комплексных анионов с алюминием, железом и титаном.

Установлено, что содержание фтора может быть снижено до нормы для водоёмов как питьевого, так и рыбохозяйственного назначения, однако в последнем случае вторичное загрязнение стоков сульфат- или хлорид-анионами используемого для осаждения реагента недопустимо велико.

5. Показано, что как при использовании соединений титана, так и соединений церия, фтор осаждается из раствора в виде малорастворимых фторсодержащих оксогидроксидов, причём удельный расход используемого для осаждения фтора реагента при снижении остаточной концентрации фтора до $\approx 2 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ относительно невелик, а затем резко возрастает.

6. Показано, что эффективность очистки сорбцией на гидроксидах титана или церия, которые могут быть рециклированы из фторсодержащих осадков, низка.

7. Разработана технология очистки стоков горно-обогатительных предприятий (ОАО «Ловозёрский ГОК», ОАО «Апатит») Мурманского промышленного региона от примеси фтора соединениями титана.

При её использовании содержание фтора и вторичное загрязнение используемыми для очистки реагентами не превышает норм, установленных для водоёмов питьевого назначения. Технология предусматривает выделение фтора в пригодный для использования продукт и регенерацию используемых для очистки соединений титана.

8. Разработана технология очистки соединениями церия стоков, содержащих фтор в виде комплексных анионов с алюминием, железом и титаном.

При её использовании содержание фтора и вторичное загрязнение используемыми для очистки реагентами не превышает норм, установленных для водоёмов питьевого назначения. Технология предусматривает выделение фтора в пригодный для использования продукт и регенерацию используемых для очистки соединений церия.

9. Экономически целесообразно проводить очистку стоков до остаточного содержания фтора $\approx 2 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$, поскольку дальнейшее увеличение степени очистки приводит к значительному увеличению удельного расхода реагента.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. М.: Госхимиздат, 1956. 718 с.
2. Чепелевский М., Больш Ц. Растворимость Na_2SiF_6 в фосфорнокислых растворах и высаливающее действие хлористого натрия // ЖПХ. 1937. Т. X, №7. С. 1183-1193.
3. Айлер Р.К. Химия кремнезёма. М.: Мир, 1982. Ч. 1. 416 с.
4. Белокосков В.И., Загинайченко Н.И., Ахметова Т.В. и др. Взаимодействие в системе $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ при 50 и 75°C // Химия и технология минерального сырья Кольского полуострова. СПб: Наука, 1992. С. 94-104.
5. Белокосков В.И., Загинайченко Н.И., Ахметова Т.В. и др. Взаимодействие в системе $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ при 50 и 75°C // Химия и технология минерального сырья Кольского полуострова. СПб: Наука, 1992. С. 85-94.
6. Панасенко Е.Б., Загинайченко Н.И., Белокосков В.И. и др. Исследование взаимодействия в системе $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ при 75°C // ЖНХ. 1988. Т. 33, № 12. С. 3171-3175.
7. Локшин Э.П., Вершкова Ю.А., Ивлев К.Г., Тареева О.А. Растворимость LaF_3 и YbF_3 в растворах, содержащих серную и фосфорную кислоты // ЖНХ. 2004. Т. 49, № 4. С. 707-710.
8. Локшин Э.П., Тареева О.А. Растворимость YF_3 , CeF_3 , PrF_3 , NdF_3 и DyF_3 в растворах, содержащих серную и фосфорную кислоты // ЖПХ. 2007. Т. 52, № 12. С. 1-5.
9. Ласточкина А.А., Шека И.А. Взаимодействие гексафторотитаната калия с едким натрием и аммиаком // Украинский химический журнал. 1964. Т. 30, № 9. С. 896-900.
10. Локшин Э.П., Седнева Т.А., Тихомирова И.А. Получение титаносодержащих сернокислых растворов // ЖПХ. 2004. Т. 77, № 7. С. 1057-1065.
11. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 408 с.
12. Цены на диоксид титана – Радан. Режим доступа: <http://www.dioxidtitana.ru/tprice.html>
13. Наумов А.В. Обзор мирового рынка редкоземельных металлов // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2008. № 1. С. 22-31.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. Локшин Э.П., Беликов М.Л. Очистка воды от фтора соединениями титана // ЖПХ. 2003. Т. 76, № 9. С. 1505-1510.
2. Локшин Э.П., Беликов М.Л. Об очистке от фтора сточных вод, содержащих комплексные фториды алюминия и кремния // ЖПХ. 2008. Т. 81, № 2. С. 177-181.
3. Беликов М.Л., Локшин Э.П. Очистка стоков от неорганических соединений фтора // Химия в интересах устойчивого развития. 2008. Т. 16, С. 581-588.
4. Патент № 2228911 РФ, МКИ⁷ С 02 F 1/28, 1/58, 1/52. Способ очистки сточных вод от фтора / Э.П. Локшин, М.Л. Беликов (РФ). № 2228911; Заявл. 08.04.2003; Огубл. 20.05.2004, Бюл. № 14.
5. Локшин Э.П., Беликов М.Л. Об очистке от фтора сточных вод, содержащих комплексные фториды алюминия и кремния // Комплексная переработка нетрадиционного титано-редкометаллического и алюмосиликатного сырья: современное состояние и перспективы: Материалы Междунар. конф. 4-8 апреля 2006 г. Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 2006. С. 138-142.
6. Локшин Э.П., Беликов М.Л. Новый подход к очистке сточных вод от фтор-иона // Экологические проблемы северных регионов и пути их решения: Материалы Междунар. конференции Ч. 2. Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 2004. С. 121-123.
7. Локшин Э.П., Беликов М.Л. Очистка промышленных стоков и природных вод от фтора // Современные методы комплексной переработки руд и нетрадиционного минерального сырья (Плаксинские чтения): Материалы междунар. совещания. Ч. 2. Апатиты, 1-7 октября 2007 г. Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 2007. 356 с.
8. Локшин Э.П., Беликов М.Л. Очистка стоков горных предприятий Кольского региона от примеси фтора // Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий: Материалы научной конференции в рамках научной конференции с международным участием «Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов» и СНТК-2008 (МГТУ). Апатиты, 8-11 апреля, 2008 г. Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 2007. С. 16-20.
9. Беликов М.Л. Очистка воды от фторид-ионов // Сбалансированное природопользование на примере освоения минеральных ресурсов: Материалы школы молодых специалистов и аспирантов (3-5 декабря 2003 г.). Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 2003. С. 86-91.
10. Беликов М.Л. Разработка метода глубокой очистки сточных вод от фторид-ионов // Девятая Санкт-Петербургская Ассамблея молодых ученых и специалистов: Аннотации работ по грантам Санкт-Петербургского конкурса 2004 года. СПб., 2004. С. 48.

Автореферат

Беляков Максим Леонидович

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ФТОРА

Технический редактор В.А.Ганичев

Лицензия ПД 00801 от 06 октября 2000 г.

Подписано к печати 11.11.2008

Формат бумаги 60x84 1/16.

Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура Times/Cyrillic

Уч.изд.л. 1.3. Заказ № 6. Тираж 80 экз.

Российская Академия Наук

Ордена Ленина Кольский научный центр им.С.М.Кирова
184209, Апатиты, Мурманская область, ул.Ферсмана, 14