ISSN 2411-3336; e-ISSN 2541-9404

ЗАПИСКИ ГОРНОГО ИНСТИТУТА
Journal of Mining Institute
Сайт журнала: pmi.spmi.ru



Научная статья *Геотехнология и инженерная геология*

Реагентная очистка фторсодержащих сточных вод перерабатывающей промышленности

Ю.Д.Пересунько[1]✉, **А.А.Писарева**[2], **С.В.Азопков**[1], **Е.Н.Кузин**[1], **Н.Е.Кручинина**[1]
[1] *Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева, Москва, Россия*
[2] *Институт проблем комплексного освоения недр РАН, Москва, Россия*

Как цитировать эту статью: Пересунько Ю.Д., Писарева А.А., Азопков С.В., Кузин Е.Н., Кручинина Н.Е. Реагентная очистка фторсодержащих сточных вод перерабатывающей промышленности // Записки Горного института. 2026. Т. 278. С. 41-53. EDN JUOVNP

Аннотация
Фторсодержащие сточные воды – одна из главных проблем добывающей и перерабатывающей промышленностей. Добыча, обогащение, сернокислотное вскрытие апатитового концентрата – все эти процессы сопровождаются образованием огромного количества сточных вод с повышенным содержанием фторидов, которые представляют серьезную опасность для окружающей среды. Традиционные методы не всегда позволяют достичь требуемых нормативов сброса, что в свою очередь диктует необходимость поиска альтернативных реагентов. Основной целью данной работы является оценка возможности использования отходов горно-металлургического комплекса (фосфомел, магнезиальный лом, пыль установок газоочистки) в качестве реагентов-осадителей первого этапа удаления фторид-ионов с последующей доочисткой комплексными титансодержащими коагулянтами. Проведены эксперименты по подбору реагентов и их дозировок, применение которых позволит достичь наименьших остаточных концентраций фторидов в воде. Установлено, что применение гидроксидов кальция/магния не позволяет достигать нормативов по остаточному содержанию фторид-аниона. Определено, что для достижения максимальной эффективности осаждения необходим 30 %-ный избыток реагентов-осадителей. Доказана возможность применения крупнотоннажных минеральных отходов в качестве реагента-осадителя фторид-иона, при этом эффективность очистки составила 94 % для фосфомела, 90 % для лома магнезиальных огнеупоров и 99 % для установок газоочистки. Доказана эффективность применения комплексных титансодержащих коагулянтов для дефторивания воды по сравнению с традиционными коагулянтами (оксихлорид/сульфат алюминия). Применение комплексного реагента позволяет не только существенно сократить расход коагулянта и минимизировать остаточное содержание фторид-аниона, но и существенно интенсифицировать процессы седиментации (в 1,5-1,75 раза) и фильтрации (1,25-1,5 раза) коагуляционных шламов. Разработанная концепт-схема дефторирования сточных вод с использованием крупнотоннажных отходов и комплексных титансодержащих реагентов позволяет существенно снизить уровень негативного воздействия на окружающую среду и сделать шаг к реализации концепции экономики замкнутого цикла.

Ключевые слова
сточные воды; добывающая промышленность; фториды; дефторирование; реагентное осаждение; титансодержащие комплексные коагулянты

Поступила: 31.01.2025 ***Принята: 09.10.2025*** ***Онлайн: 10.12.2025*** ***Опубликована: 12.05.2026***

Введение

Стремительный рост населения и повышение уровня индустриализации городов приводят к огромной нагрузке на производства, потреблению большого количества сырья, энергии и особенно чистой пресной воды. Высокая нагрузка на промышленный сектор способствует увеличению уровня негативного воздействия на окружающую среду из-за образования значительных объемов сточных вод и широкого спектра промышленных отходов [1].

Горно-добывающие предприятия являются одним из основных источников образования промышленных сточных вод сложного химического состава. Так, например, на территории Мурманской обл. находится подавляющее большинство предприятий, занимающихся добычей и обогащением апатит-нефелиновой руды [2]. Известно, что для получения 1 т апатитового концентрата

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

необходимо обработать более 2 т предварительно измельченной апатит-нефелиновой руды. При этом образуется огромное количество минеральных отходов – хвостов, которых в настоящее время накоплено более 900 млн т. Обогащение, как правило, производят флотационным методом с использованием флотирующих агентов, которые представляют собой жирные кислоты (талловое масло и его производные), что способствует извлечению апатита с пенным продуктом, который направляется потребителю [3]. Наряду с получением апатитового концентрата образуются большие объемы сточных вод, содержащих флотационные реагенты, фториды, фосфаты, стронций, которые накапливаются в хвостохранилищах, зачастую расположенных вблизи селитебных зон, а также сбрасываются в водные объекты без необходимой очистки, что приводит к значительному загрязнению поверхностных и подземных вод [4]. Другим источником сточных вод являются предприятия по переработке апатитового сырья [5]. Так, производство экстракционной фосфорной кислоты, основанное на сернокислотном вскрытии апатитового концентрата, сопровождается образованием большого количества кислых фторсодержащих сточных вод, сброс которых без предварительной очистки в водные объекты или городскую канализацию недопустим из-за крайне низкого значения pH среды (менее 2) и превышения нормативов предельно допустимой концентрации для объектов рыбохозяйственного назначения ($ПДК_{РХ}$) по фторидам [6].

Согласно данным Государственного доклада о состоянии окружающей среды Российской Федерации за 2023 год, в Мурманской обл. ежегодно сбрасывается 123,6 млн $м^3$ загрязненных и недостаточно очищенных сточных вод, из которых около 15-20 млн $м^3$ составляют фторсодержащие стоки предприятий по добыче апатита и производству фосфорной кислоты. Концентрация фторид-ионов в этих стоках регулярно превышает установленные нормативы в десятки тысяч раз, в некоторых случаях достигая 25 г/$дм^3$ при $ПДК_{РХ}$ = 0,75 мг/$дм^3$. Фториды входят в перечень приоритетных загрязнителей водных объектов региона наряду с тяжелыми металлами и органическими соединениями. В 2023 г. было зарегистрировано 90 случаев высокого и 34 случая экстремально высокого загрязнения водных объектов, причем в 16 случаях превышения были связаны именно с фторидными соединениями.

Разработка и внедрение современных технологий очистки сточных вод до нормативных требований позволят минимизировать негативное воздействие на водные объекты Мурманской обл. Несмотря на то, что часть очищенной воды может быть возвращена в технологический цикл, основной задачей остается обеспечение безопасного сброса стоков в окружающую среду в соответствии с установленными нормативами. В настоящее время очистка фторсодержащих сточных вод является актуальной проблемой, тесно связанной с охраной окружающей среды [7].

Существует несколько основных способов удаления из воды фторид-ионов:

• ионный обмен; ключевым недостатком процесса очистки воды является необходимость утилизации значительных объемов регенерирующих растворов и сложность в обращении с ними [8];

• мембранный метод; недостатком мембранного метода является необходимость использования специфических мембранных материалов, устойчивых к действию сильнокислых фторсодержащих стоков, что приводит к колоссальным капитальным и операционным затратам [9];

• коагуляционный метод удаления фторид-ионов из воды с использованием коагулянтов на основе Al и Fe известен достаточно давно [10]. Его целесообразно применять в качестве заключительного этапа очистки, когда содержание фторидов в воде не превышает 25 мг/$дм^3$. Применяются комплексные (например, алюмокремниевые) или титансодержащие коагулянты [11-13]. Комплексные реагенты существенно превосходят традиционные аналоги и лишены при этом их недостатков [14, 15];

• реагентное осаждение кальций- и магнийсодержащими реагентами в виде CaF_2/MgF_2 является наиболее дешевым и эффективным методом очистки сточных вод с повышенным содержанием фторид-ионов [16-18].

Процесс выделения анионов фтора представлен следующими реакциями:

$$2F^- + Ca(OH)_2 \rightarrow CaF_2\downarrow + 2OH^-; \quad (1)$$

$$2F^- + Mg(OH)_2 \rightarrow MgF_2\downarrow + 2OH^-. \quad (2)$$

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

На производстве для удаления фторидов из воды применяют 10 %-ные суспензии гидроксида или оксида кальция [17]. Перспективным направлением и альтернативой традиционным реагентам может быть применение кальций- или магнийсодержащих отходов производств для очистки фторсодержащих сточных вод, образующихся на горно-обогатительных комбинатах.

На предприятиях горно-металлургического комплекса образуются различные виды отходов: шлаки, замасленная окалина, шламы и пыли [19]. В открытых источниках существуют исследования повторного использования данных видов отходов для получения вторичных продуктов [20-22]. В меньшей степени утилизации подлежит группа отходов предприятий черной металлургии – пыль газоочистки выбросов электросталеплавильных печей (ЭСПП), улавливаемая в аспирационных системах. Из литературных источников известно, что химический состав данного отхода более чем на 35 % представлен соединениями кальция CaR (R – анионная часть OH^-, O^{2-} или CO_3^{2-}), что в свою очередь обуславливает потенциал применения данного отхода в качестве реагента для очистки высококонцентрированных фторсодержащих сточных вод.

Альтернативным реагентом для удаления фторидов из воды могут быть магнийсодержащие отходы производства и потребления огнеупорных материалов (бой и лом кирпича, пыли), которые более чем на 75 % состоят из MgO, а также содержат до 5 % CaO. Одним из перспективных реагентов-осадителей фторид-аниона также является отход комплексной переработки фосфогипса в сульфат аммония – фосфомел, основным компонентом которого является карбонат кальция [17]:

$$CaSO_4 + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + CaCO_3\downarrow; \quad (3)$$

$$2HF + CaCO_3 \rightarrow CaF_2\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O.$$

Использование отходов добывающей и перерабатывающей промышленностей в качестве реагентов для очистки сточных вод, в частности в процессе дефторирования воды, представляет известный интерес и требует экспериментального подтверждения [23].

Методы

Основной целью работы является оценка возможности использования различных крупнотоннажных отходов в качестве осадителя фторидов, а также оценка эффективности коагуляционной доочистки воды до нормативов предельно допустимой концентрации водоемов рыбохозяйственного назначения.

Ужесточение законодательства в сфере обращения с крупнотоннажными отходами стимулирует предприятия к переработке данных материалов. Известно множество технологий переработки группы отходов (добавка к строительным материалам, удобрения и др.), однако, к сожалению, лишь малая их часть находит реализуется. Большая часть ежегодно образуемых отходов направляется на объекты временного хранения (шлако/шламоотвалы) и на протяжении длительного времени оказывают серьезное негативное воздействие на окружающую среду. В рамках представленных экспериментов указанные отходы были впервые использованы в качестве реагентов для дефторирования сточных вод, что обуславливает высокий уровень научной новизны и практической значимости.

В качестве таких отходов были использованы образцы крупнотоннажных минеральных отходов, не нашедших широкое практическое применение и направляющиеся на захоронение на специально отведенные полигоны:

• фосфомел; для предотвращения миграции редкоземельных элементов в жидкую фазу образцы фосфомела были получены из фосфогипса, прошедшего стадию предварительного удаления РЗЭ. При отсутствии предварительного извлечения РЗЭ миграция в раствор исключена из-за образования нерастворимых фторидных соединений;

• пыль газоочистки выбросов электросталеплавильных печей;

• лом магнезиальных огнеупоров.

Несмотря на то, что данные отходы применяются в качестве добавок в строительные материалы, их использование ограничивается рядом факторов – отсутствие утвержденных технических условий, регламентирующих состав материалов, свойства и допустимые сферы деятельности с учетом вариативности примесных компонентов. Поскольку отходы образуются в результате производственных процессов и подлежат учету до момента включения в технологические регламенты

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

в качестве сырья, использование их в строительных материалах может быть ограничено и небезопасно, что в свою очередь требует более детального анализа каждой партии.

Состав используемых отходов представлен в табл.1.

Таблица 1

Состав отходов, %

Виды отходов	Оксиды					Другие
	MgO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	
Лом магнезиальных огнеупоров	74,98	15,53	5,10	2,38	0,50	1,51
Фосфомел	1,79	1,27	0,87	35,50	1,51	59,06
Пыль газоочистки	10,36	11,00	18,44	18,07	0,25	41,88

В качестве контрольных реагентов-осадителей использовались классические суспензии гидроксидов кальция и магния с содержанием активного компонента 10 %. Введение реагента осуществлялось исходя из рассчитанных по реакциям (1) и (2) $Ca(OH)_2/F^-$ $Mg(OH)_2/F^-$. Время контакта 10 мин, стадия отстаивания – 30 мин. В надосадочной части фильтровались и определялись pH и остаточное содержание фторид-ионов. Содержание фторид-ионов определялось потенциометрически с использованием ион-селективного электрода ЭЛИС-131F и вспомогательного хлорсеребряного электрода ЭСр-10103 в соответствии с нормативным документом ПНД Ф 14.1:2:4.270-2012. Контроль pH осуществлялся на портативном иономере И-160 потенциометрическим методом со стеклянным индикаторным электродом в соответствии с нормативным документом ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97. Определение содержания сульфатов в воде проводили фотометрическим методом в соответствии с ПНД Ф 14.1:2.159-2000 при помощи прибора КФК-3. Содержание взвешенных веществ в надосадочной части после применения реагента-осадителя и флокулянта определялось гравиметрическим методом в соответствии с РД 52.24.468-2019 при помощи аналитических весов Госметр ВЛ-320С. Фазовый состав полученных продуктов устанавливался на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М.

Дефторирование (Jar-tests) проводилось на лабораторном флокуляторе Velp JLT 4 в полимерных емкостях (для предотвращения образования SiF_4). С целью обеспечения воспроизводимости результатов за основу экспериментальной методики были взяты ключевые понятия из ГОСТ 51642-2000: методика приготовления и дозирования коагулянта, условия перемешивания и критерий оценки эффективности, который включает расчет остаточной концентрации загрязняющего вещества (в данном случае фторид-иона). Процесс реагентного осаждения и коагуляции: стадия быстрой коагуляции – 2 мин при 200 об/мин, стадия медленной коагуляции – 8 мин при 25 об/мин, время седиментации и уплотнения осадка – 30 мин. Осадок отделяли фильтрацией через бумажный фильтр «Синяя лента» (рейтинг фильтрации 5 мкм).

Скорость фильтрации измеряли пропуская скоагулированную жидкость через фильтр в течение 60 с. Скорость седиментации оценивалась по окончании процесса осаждения крупнодисперсной фазы и стабилизации оптической плотности надосадочной жидкости. Указанный метод оценки фильтруемости осадков (60 с) применяется на водоканалах в качестве стандартного теста для сравнительного анализа эффективности новых коагулянтов. Данный временной интервал позволяет получить воспроизводимые результаты, используемые в водоочистке.

Объектом исследования являлись сточные воды установки абсорбционной газоочистки, образующиеся в результате вскрытия апатитового концентрата серной кислотой с содержанием фторид-ионов 12,0 г/дм^3 и pH 1,3.

В качестве коагулянтов были выбраны широко используемые полиоксихлорид алюминия $Al_2(OH)_5Cl$ (ООО «Аква-Аурат», ТУ 2163-077-00205067-2013) и сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3$ (ООО «Аква-Аурат», ТУ 20.13.41-004-41654713-2014). В качестве комплексных титансодержащих коагулянтов (КТК) использовались образцы $КТК_с$ (смесь сульфатов алюминия и титана), $КТК_{с-х}$ (смесь хлоридов/сульфатов алюминия и титана), $КТК_{хл}$ (смесь хлоридов алюминия и титана) [24, 25]. Содержание модифицирующей добавки соединений титана не превышало 5 % в пересчете на TiO_2 от общей дозы алюминийсодержащего коагулянта.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Обсуждение результатов

На первом этапе эксперимента для осаждения большей части фторидов использовались традиционные кальций- и магнийсодержащие реагенты в виде 10 %-ных суспензий $Ca(OH)_2$ и $Mg(OH)_2$ (табл.2).

Таблица 2

Остаточное содержание фторид-ионов после обработки воды суспензиями $Ca(OH)_2$ и $Mg(OH)_2$

Реагент-осадитель	$Ca(OH)_2/Mg(OH)_2 : F^-$	Остаточная концентрация $[F^-]$, мг/дм^3	Уровень pH после обработки
$Ca(OH)_2$	1:1	282,0	1,40
	1,1:1	270,0	1,41
	1,2:1	240,1	1,47
	1,25:1	186,5	1,52
	1,3:1	182,0	1,64
	1,5:1	180,2	1,61
	1,75:1	168,7	1,63
	2:1	168,0	1,68
	2,5:1	161,9	1,62
$Mg(OH)_2$	1:1	1573,4	1,38
	1,1:1	1460,2	1,42
	1,2:1	1350,8	1,40
	1,3:1	1109,9	1,49
	1,5:1	1035,6	1,51
	1,75:1	917,1	1,53
	2:1	903,0	1,55
	2,5:1	889,7	1,50

Примечание. В соответствии с методикой ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97 погрешность измерения составляет pH 0,2. Погрешность количественного определения фторид-ионов составляет ± 5 %.

Как видно из данных, представленных в табл.2, использование суспензии гидроксида кальция (известкового молока) демонстрирует наибольшую эффективность удаления (более 98 %) фторидов из раствора по сравнению с суспензией гидроксида магния (не более 93 %). Данное явление можно объяснить тем, что эффективность удаления фторидов зависит преимущественно от двух ключевых факторов – природы используемого реагента и, как следствие, образования менее растворимого фторида кальция (15 мг/дм^3) по сравнению с фторидом магния (76 мг/дм^3), а также достигнутого значения pH системы. Отмечено, что при стехиометрическом соотношении $Ca(OH)_2/Mg(OH)_2 : F^-$, равном 1:1, фактическая эффективность оказалась значительно ниже из-за низких значений pH.

Поскольку на следующем этапе экспериментов была проведена оценка влияния pH на эффективность удаления фторид-иона, значения pH системы регулировались исключительно изменением дозировки суспензии $Ca(OH)_2$ без применения дополнительных щелочных реагентов, что позволило исключить влияние побочных ионов. Результаты эксперимента представлены на рис.1.

Снижение содержания фторидов напрямую зависит от величины pH. Наиболее эффективно осаждение протекает при pH системы не менее 11,5. В данном случае оптимальное соотношение $Ca(OH)_2 : F^-$ составило 4,7:1, что существенно превышает стехиометрическое соотношение. Такой избыток реагента необходим для нейтрализации исходной кислотности среды и поддержания буферной

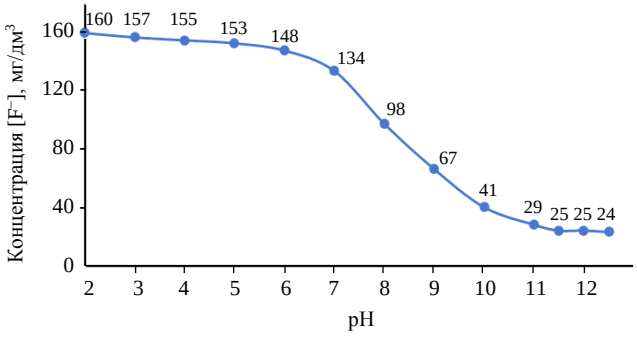


Рис.1. Зависимость остаточного содержания фторид-ионов от pH

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

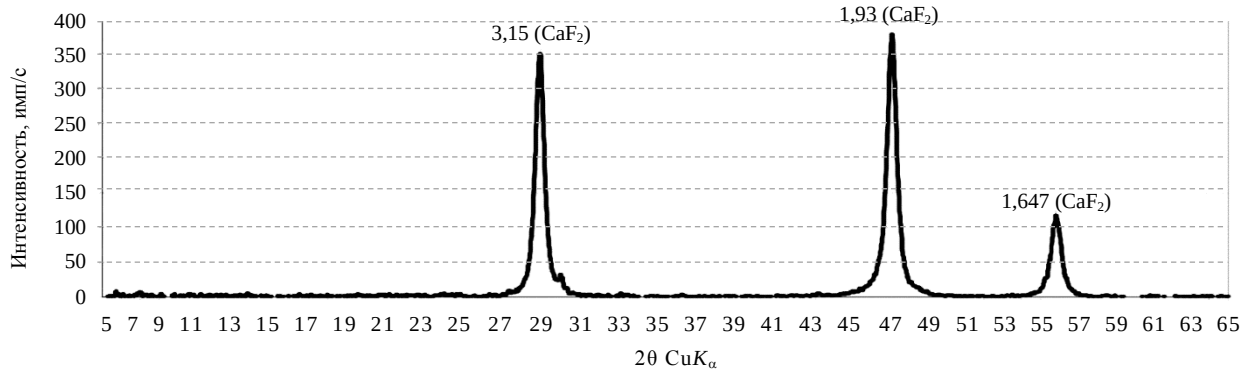


Рис.2. Дифрактограмма фазового состава осадка после основной стадии очистки

емкости системы. В случае превышения pH 11,5 эффективность увеличивается незначительно, однако существенно возрастает расход реагента-осадителя (на 25-30 %), что в свою очередь приводит к увеличению объемов осадка.

Для подтверждения связывания фторид-ионов в нерастворимую форму фторида кальция исследовался фазовый состав осадка после обработки сточной воды известковым молоком (рис.2). Результаты фазового анализа образца осадка, полученного после основной стадии дефторирования сточной воды, демонстрируют, что фторид-ионы связались в нерастворимое соединение CaF_2 в отсутствии промежуточных форм (например, Ca(OH)F), которые характеризуются большей растворимостью.

Разработка технических решений, ориентированных на охрану окружающей среды и сокращение реагентных затрат, подразумевает рациональное использование всех компонентов сырья и энергии. Поэтому в рамках данной работы была проведена оценка возможности применения различных минеральных отходов в качестве реагентов-осадителей на первом этапе дефторирования сточных вод. Условия эксперимента были аналогичны процессам при использовании чистых гидроксидов кальция или магния. Полученные в результате эксперимента данные представлены в табл.3.

Таблица 3

Остаточное содержание фторид-ионов после обработки воды минеральными отходами*

Отходы	$\sum Ca^{2+}/Mg^{2+} : F^-$	Уровень pH после обработки	Остаточная концентрация $[F^-]$, мг/дм^3
Фосфомел	0,66	1,50	1290,0
	0,88	1,56	1030,1
	1,10	1,58	820,4
	1,32	1,67	783,5
	1,54	1,74	751,5
Лом магнезиальных огнеупоров	0,31	1,55	1549,3
	0,62	1,57	1450,1
	0,93	1,60	1393,1
	1,24	1,69	1267,5
	1,55	1,84	1198,2
Пыль газоочистки выбросов ЭСПП	0,64	5,80	290,6
	0,80	5,80	278,1
	0,96	6,70	198,7
	1,12	7,87	156,4
	1,28	8,52	106,9
	1,44	9,26	79,9

* См. примечание к табл.2.

Из данных табл.3 можно сделать вывод, что применение различных техногенных отходов позволяет достичь высокой степени удаления фторид-ионов (более 99 % в случае использования пыли газоочистки), близкой к контрольным экспериментам. Контрольные эксперименты с использованием чистых реагентов $Ca(OH)_2$ и $Mg(OH)_2$ позволили провести предварительную

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

оценку осаждения и обосновать выбор минеральных отходов в качестве альтернативы. Несмотря на то, что некоторые отходы продемонстрировали меньшую эффективность дефторирования – 93,7 % (для фосфомела) и 90,0 % (для лома магнезиальных огнеупоров), применение данных материалов имеет технологическую и экономическую целесообразность при дальнейшей оптимизации процесса, например при комбинировании отходов с минимальной добавкой $Ca(OH)_2$, что позволит повысить эффективность очистки.

Так как основными компонентами фосфомела и магнезиального лома являются соединения кальция и магния, продуктами реакции будут преимущественно фториды кальция и магния. Поскольку состав образующихся соединений в данном случае очевиден и подтвержден литературными данными, наибольший интерес представляет исследование осадка, образующегося в результате дефторирования сточной воды пылью газоочистки от выбросов ЭСПП.

Для идентификации соединений, образующихся в результате дефторирования сточной воды пылью газоочистки, исследовался фазовый состав образующегося осадка (рис.3). По данным дифрактограммы установлено, что использование пыли газоочистки выбросов ЭСПП позволяет перевести фториды в форму слабо окристаллизованного фторида кальция (более 20 %). Также отмечено присутствие фазы фторалюмината кальция – $11CaO{\cdot}7Al_2O_3{\cdot}CaF_2$ (более 30 %) и K_3AlF_6 (менее 5 %). За счет своего состава образующийся шлам может быть использован в качестве минерализирующей добавки для интенсификации физико-химических процессов усвоения оксида кальция, протекающих при обжиге клинкера [26, 27]. Такой способ использования образующегося шлама позволит не только оптимизировать процессы производства, но и сократить затраты на добычу природных минералов, тем самым снизив себестоимость цементной продукции [28, 29].

Пониженная эффективность очистки при использовании магнезиального лома (89 %), вероятно, обусловлена более крупными размерами частиц (290 мкм против 45 мкм) по сравнению с фосфомелом (эффективность 93 %).

Применение фосфомела в процессе дефторирования модельного раствора может быть ограничено из-за вторичного загрязнения вод ионами аммония и сульфатов в результате неполной отмывки и наличия остаточных следов $(NH_4)_2SO_4$, образующегося по реакции (3). Данный недостаток устраняется на месте образования вторичного отхода переработки фосфогипса.

Поскольку индивидуальное использование пыли газоочистки выбросов ЭСПП не позволяет достичь требуемых нормативов сброса (остаточная концентрация фторидов 79,9 мг/дм^3), на следующем этапе эксперимента было необходимо оценить возможность применения комбинированного метода, предполагающего совместное использование отхода и известкового молока. Введение суспензии $Ca(OH)_2$ осуществлялось в диапазоне от 2,5 до 40 % от массы вводимого отхода, выбранной на основании ранее определенной оптимальной дозы пыли ($\sum Ca^{2+}/Mg^{2+}$: F^-, равное 1,44:1). Результаты эксперимента представлены в табл.4.

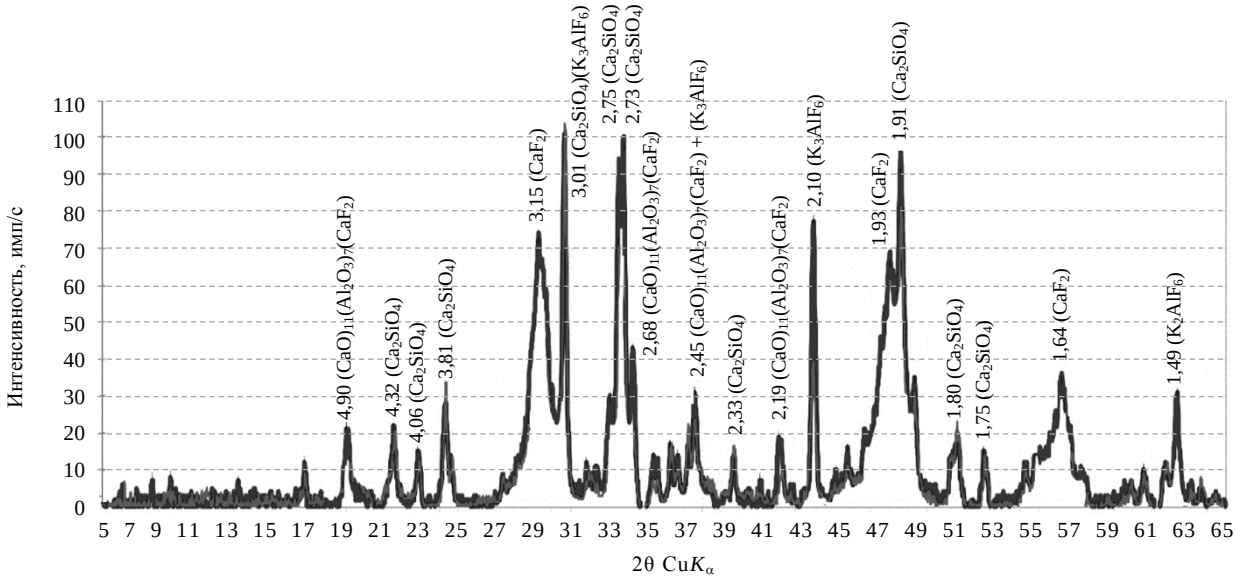


Рис.3. Дифрактограмма фазового состава осадка после основной стадии очистки с использованием пыли ЭСПП

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Таблица 4

Оценка эффективности применения комбинированного метода при количестве отхода $\sum Ca^{2+}/Mg^{2+} : F^-$ 1,44:1*

Количество $Ca(OH)_2$, %	Уровень pH после обработки	Остаточная концентрация $[F^-]$, мг/дм^3
0	9,26	79,9
2,5	9,78	64,5
5,0	10,27	50,6
7,5	10,75	41,4
10,0	11,05	34,9
12,5	11,37	27,1
15,0	11,49	27,1
17,5	11,64	27,4
20,0	11,78	27,5
25,0	12,10	27,5

* См. примечание к табл.2.

Введение известкового молока в количестве 12,5 % (по активному компоненту) от массы пыли газоочистки позволяет достичь остаточного содержания фторид-ионов, равного 27,1 мг/дм^3 при значении pH 11,37, что подтверждается предыдущими экспериментами на чистых реактивах, где максимальная эффективность достигалась в диапазоне 11,0-11,5. Дальнейшее увеличение дозы $Ca(OH)_2$ (>15 %) не приводит к значительному снижению концентрации фторидов, несмотря на рост pH до 12,1. Полученные данные демонстрируют возможность совместного использования отходов газоочистки и известкового молока для удаления фторидов, где ключевую роль играет не только стехиометрическое соотношение компонентов, но и достигаемое значение pH системы. Таким образом, применение отходов производств в качестве реагента-осадителя позволит некоторым предприятиям горно-металлургического и химического секторов сделать шаг к реализации концепции Zero Waste.

Несмотря на высокую степень очистки, остаточная концентрация фторид-ионов по-прежнему остается высокой как для возврата в технологический цикл производства, так и для сброса в канализацию/водоем. Доочистку воды, прошедшей стадию осаждения большей части фторид-ионов с применением комбинированного метода, проводили методом коагуляции. Стехиометрическую дозу реагентов рассчитывали в соответствии со следующими реакциями:

$$Al^{3+} + 3F^- = AlF_3\downarrow;$$

$$Ti^{4+} + 4F^- = TiF_4\downarrow.$$

Эффективность удаления фторид-ионов методом химического осаждения и коагуляции в значительной степени зависит от pH среды. Оптимальные значения pH для достижения максимальной степени очистки могут различаться в зависимости от применяемого реагента [30]. Корректировку pH при необходимости проводили 1 %-ным раствором NaOH/HCl. Результаты экспериментов по доочистке сточной воды от фторид-иона (исходное содержание 27,1 мг/дм^3) с использованием традиционных коагулянтов представлены в табл.5. Удаление фторид-ионов из водных растворов при проведении коагуляции интенсифицируется по мере снижения pH среды. Данное явление объясняется способностью амфотерного гидрозоля $Al(OH)_3$ к проявлению основных/кислотных свойств, которые напрямую зависят от pH среды. В кислых средах (pH < 5,0) преобладающими формами алюминия являются Al^{3+}, эффективно взаимодействующие с фторид-ионами с образованием малорастворимых соединений AlF_3, и смешанные гидроксофторидные комплексы $Al(OH)_xF_{3-x}$. При этом положительный заряд поверхности хлопьев $\equiv Al–OH_2^+$ способствует дополнительной сорбции F^-. В слабощелочной среде (pH 7,5-8,0) преобладание анионных форм $Al(OH)_2O^-$ и $Al(OH)_4^-$ приводит к электростатическому отталкиванию фторидов и снижению эффективности очистки. Таким образом, оптимальные значения pH при ведении коагуляции находятся в диапазоне 4,5-5 [31].

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Таблица 5

Эффективность традиционных алюминийсодержащих коагулянтов в процессе дефторирования сточной воды*

$Al_2(SO_4)_3$				$Al_2(OH)_5Cl$			
Al/F	Уровень pH после корректировки	Остаточная концентрация F^-, мг/дм^3	Эффективность очистки, %	Al/F	Уровень pH после корректировки	Остаточная концентрация F^-, мг/дм^3	Эффективность очистки, %
Исходное	11,2*	27,1	–	Исходное	11,2*	27,1	–
1,1:1	7,00	23,8	4,9	1,25:1	7,00	25,0	0
1,2:1	6,00	7,7	69,4	1,5:1	5,64	11,8	52,8
1,3:1	5,87	3,1	87,8	1,75:1	5,02	4,5	82,0
1,4:1	5,78	2,1	91,6	2:1	4,92	3,6	85,6
1,5:1	5,16	1,9	92,5	3:1	4,80	3,0	88,2
2:1	4,79	1,8	92,9	3,5:1	4,83	2,3	90,9
2,5:1	4,66	1,5	94,1	4:1	4,68	2,1	91,6
3:1	4,50	1,4	94,4	4,5:1	4,56	1,5	94,0
				5:1	4,49	1,3	94,8

* См. примечание к табл.2.

Анализ результатов, представленных в табл.5, показал, что повышение расхода коагулянта приводит к существенному уменьшению концентрации фторидов. При этом для достижения допустимого содержания фторид-ионов (в соответствии с приказом Министерства сельского хозяйства РФ от 13.12.2016 № 552 (ред. от 13.06.2024) необходимо вносить 250 % от стехиометрически рассчитанного количества сульфата алюминия и 450 % от оксихлорида алюминия, что в свою очередь привод к перерасходу алюминийсодержащих реагентов и увеличению объемов коагуляционного шлама.

На основании полученных в рамках работы данных была спроектирована технологическая схема реагентной очистки сточных вод от соединений фтора (рис.4).

Для оценки возможности снижения расхода коагулянтов на этапе доочистки был проведен ряд экспериментов с использованием комплексных титансодержащих коагулянтов, продемонстрировавших высокую эффективность очистки сточных вод сложного состава [32-34].

Данные по эффективности применения комплексных титансодержащих коагулянтов в процессе удаления фторидов из сточной воды по сравнении с традиционными реагентами представлены в табл.6. Применение всех форм комплексных титансодержащих коагулянтов позволяет достичь более высокой эффективности очистки при значительно меньшем расходе реагентов по сравнению с применением индивидуальных алюминийсодержащих коагулянтов.

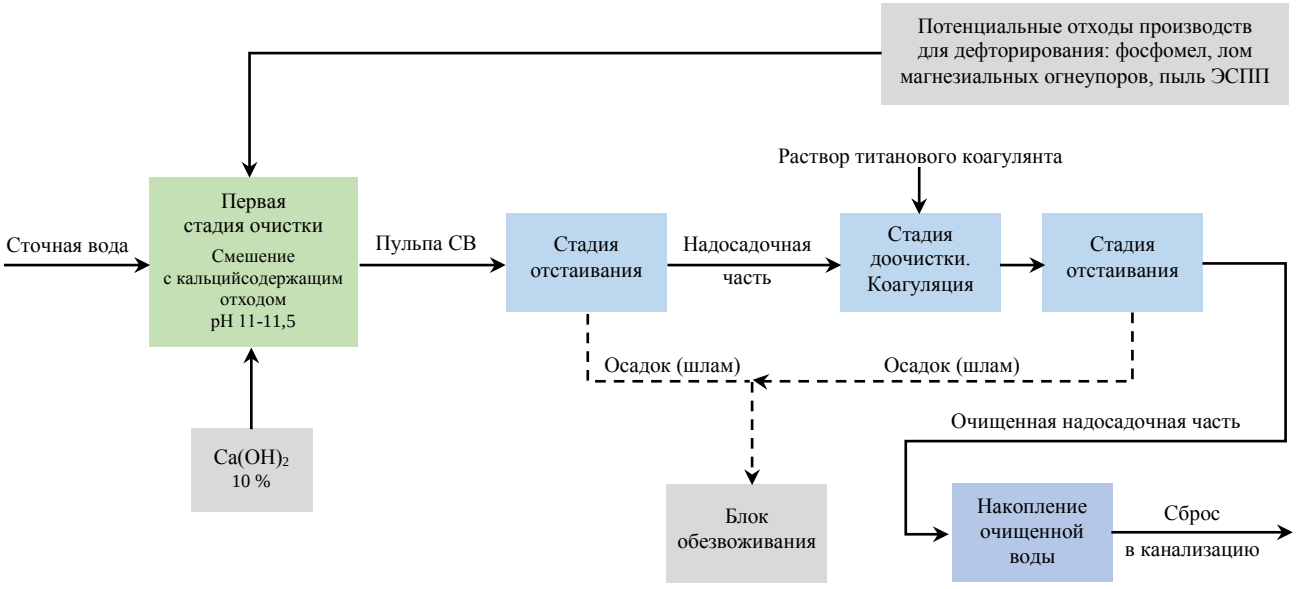


Рис.4. Концепт-схема процесса реагентного дефторирования сточных вод

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Таблица 6

Остаточное содержание фторид-ионов после использования КТК*

Соотношение (Al+Ti)/F	Уровень pH после корректировки	Остаточная концентрация F^-, мг/дм^3
КТК$_с$ (сульфат алюминия + 10 % $TiOSO_4$)		
1:1	5,31	1,70
1,1:1	5,30	1,57
1,3:1	5,28	0,88
1,5:1	5,18	0,25
КТК$_{с-х}$ (сульфат/оксихлорид алюминия 3:1 + 10 % $TiOSO_4$)		
1:1	5,23	1,68
1,1:1	5,19	1,28
1,3:1	5,18	0,74
1,5:1	4,98	0,21
КТК$_{хл}$ (оксихлорид алюминия + 10 % $TiCl_4$)		
1:1	5,16	1,71
1,1:1	5,14	1,14
1,5:1	5,10	0,74
2:1	5,03	0,52

*См. примечание к табл.2.

Повышенная эффективность комплексных титансодержащих реагентов обусловлена сочетанием нескольких эффектов. Развитая поверхность продуктов гидролиза соединений титана способствует интенсификации процессов адсорбции загрязняющих веществ на их поверхности. Дополнительное повышение эффективности вносят процессы зародышеобразования мицелл отрицательно заряженных нерастворимых соединений титана (в частности мета- и ортотитановых кислот $TiO_2 \cdot nH_2O$) и положительно заряженных коллоидных частиц гидроксида алюминия [35, 36]. Остаточное содержание катиона коагулянта (алюминия/титана) соответствовало требованиям ПДК только в случае применения комплексных титансодержащих коагулянтов (менее 0,04 мг/дм^3 по алюминию и менее 0,1 мг/дм^3 по титану).

В процессе отделения коагуляционных шламов было отмечено, что скорость их седиментации и фильтрации (в случае использования КТК$_{с-х}$ и КТК$_{хл}$) были существенно выше, чем при использовании традиционных коагулянтов (сульфата алюминия, оксихлорида алюминия) (рис.5). Так, скорость седиментации выросла в среднем в 1,5-1,75 раза, а скорость фильтрации в 1,25-1,5 раза.

Интенсификации седиментации и фильтрации коагуляционных шламов обусловлена процессами поликонденсации продуктов гидролиза соединений титана (процесс флокуляции) с образованием полимерных мостиков между структурами мета- и ортотитановых кислот, а также первично образованных частиц гидроксида алюминия, образуя частицы большего размера с большей скоростью седиментации [37, 38].

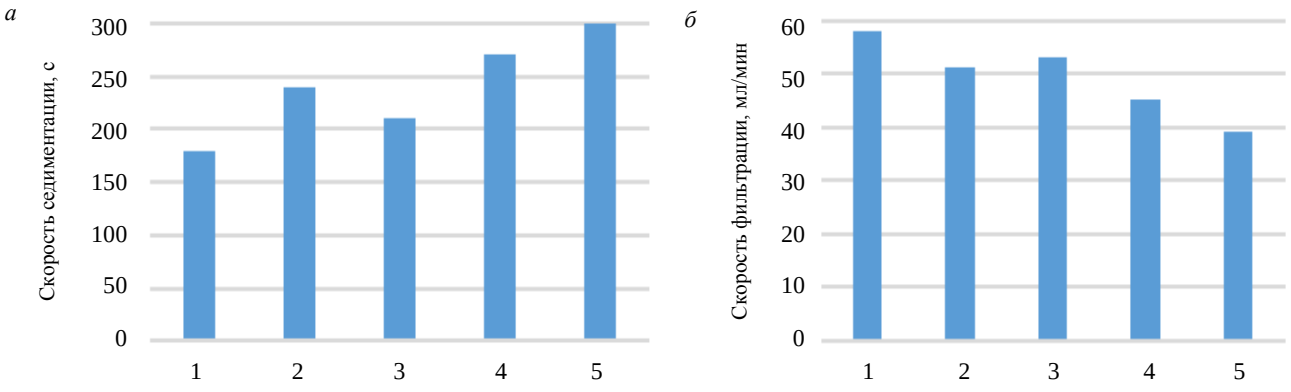


Рис.5. Скорость седиментации (*а*) и фильтрации (*б*) коагуляционных шламов
1 – КТК$_{с-х}$; 2 – КТК$_с$; 3 – КТК$_{хл}$; 4 – сульфат алюминия; 5 – оксихлорид алюминия

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Химический состав осадка, полученного в процессе коагуляции (смесь нерастворимых фторидов кальция, алюминия и титана) при использовании комплексных титансодержащих коагулянтов, соответствует отходам 5-го класса опасности (неопасные), что позволяет безопасно размещать его на полигонах хранения отходов с минимальным ущербом для окружающей среды. Также осадок может быть обработан концентрированными растворами серной кислоты с получением фтороводорода [39].

Заключение

В рамках работы изучен процесс осаждения фторид-ионов из высококонцентрированных фторсодержащих сточных вод (12,0 г/дм^3 фторид-ионов). Подтверждена возможность использования техногенных отходов горно-металлургического комплекса в качестве реагентов-осадителей в процессе дефторирования сточной воды. При этом эффективность очистки составила 93,7 % для фосфомела, 90 % для лома магнезиальных огнеупоров и 99,3 % для установок газоочистки.

Установлено, что применения комбинированного метода очистки, сочетающего в себе использование техногенных отходов и химических реагентов (пыль газоочистки ЭСПП + $Ca(OH)_2$ при оптимальном соотношении 1,44:1 ($\sum Ca^{2+}/Mg^{2+}$: F^-) с добавкой 12,5 % известкового молока позволяет достичь остаточной концентрации фторидов 27,1 мг/дм^3.

Реализация технологии очистки сточных вод с применением минеральных отходов позволит не только минимизировать негативное воздействие на окружающую среду, но и использовать образующиеся шламы в качестве вторичного сырьевого источника для цементной промышленности, тем самым позволит сделать шаг к реализации концепции Zero Waste.

Определены оптимальные условия процесса доочистки сточных вод до нормативных показателей с использованием традиционных алюминийсодержащих и инновационных комплексных титансодержащих коагулянтов. Установлено, что применение комплексных коагулянтов позволяет сократить расход реагентов в 1,5-2,5 раза, а также существенно интенсифицировать процесс удаления образующегося осадка.

Применение комплексного коагулянта при соотношении Al+Ti/F, равном 1,1:1, позволит достичь норматива сброса по фторид-ионам в соответствии с приказом Министерства сельского хозяйства РФ от 13.12.2016 №552 (ред. от 13.06.2024).

ЛИТЕРАТУРА

1. *de Mello Santos V.H., Campos T.L.R., Espuny M., de Oliveira O.J.* Towards a green industry through cleaner production development // Environmental Science and Pollution Research. 2022. Vol. 29. Iss. 1. P. 349-370. DOI: 10.1007/s11356-021-16615-2

2. *Даувальтер В.А.* Гидрохимия озер в зоне влияния стоков производства железорудного сырья // Вестник МГТУ. 2019. Т. 22. № 1. С. 167-176. DOI: 10.21443/1560-9278-2019-22-1-167-176

3. *Горячев А.А., Красавцева Е.А., Лащук В.В. и др.* Оценка экологической опасности и возможности переработки хвостов обогащения лопаритовых руд // Экология и промышленность России. 2020. Т. 24. № 12. С. 46-51. DOI: 10.18412/1816-0395-2020-12-46-51

4. *Пашкевич М.А., Чукаева М.А.* Оценка и снижение негативного воздействия ОАО «Апатит» на поверхностные воды // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2015. № 10. С. 377-381.

5. *Пасечник Л.А., Широкова А.Г., Яценко С.П., Медянкина И.С.* Концентрирование и очистка редких металлов при переработке техногенных отходов // Труды Кольского научного центра РАН. 2015. № 5 (31). С. 186-189.

6. *Joshi A.N.* A review of processes for separation and utilization of fluorine from phosphoric acid and phosphate fertilizers // Chemical Papers. 2022. Vol. 76. Iss. 10. P. 6033-6045. DOI: 10.1007/s11696-022-02323-9

7. *Беликов М.Л., Локшин Э.П.* Эффективные и доступные способы очистки различных вод от фторсодержащих неорганических примесей // Цветные металлы. 2020. № 3. С. 79-85. DOI: 10.17580/tsm.2020.03.12

8. *Millar G.J., Couperthwaite S.J., Wellner D.B. et al.* Removal of fluoride ions from solution by chelating resin with iminodiacetate functionality // Journal of Water Process Engineering. 2017. Vol. 20. P. 113-122. DOI: 10.1016/j.jwpe.2017.10.004

9. *Yangbo Qiu, Long-Fei Ren, Jiahui Shao et al.* An integrated separation technology for high fluoride-containing wastewater treatment: Fluoride removal, membrane fouling behavior and control // Journal of Cleaner Production. 2022. Vol. 349. № 131225. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.131225

10. *Shuo Li, Mengjie Liu, Fuming Meng et al.* Removal of F^- and organic matter from coking wastewater by coupling dosing $FeCl_3$ and $AlCl_3$ // Journal of Environmental Sciences. 2021. Vol. 110. P. 2-11. DOI: 10.1016/j.jes.2021.03.009

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

11. *Jinjun Deng, Zeyu Gu, Lingmin Wu et al.* Efficient purification of graphite industry wastewater by a combined neutralization-coagulation-flocculation process strategy: Performance of flocculant combinations and defluoridation mechanism // Separation and Purification Technology. 2023. Vol. 326. № 124771. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.124771

12. *Zhiwei Lin, Xuezhi Li, Chunhui Zhang et al.* Ti-doped fly ash-aluminum-iron based composite coagulant for efficient fluoride removal from mine drainage over a wide pH range // Journal of Water Process Engineering. 2024. Vol. 67. № 106152. DOI: 10.1016/j.jwpe.2024.106152

13. *Jianfeng Zhang, Brutus T.E., Jiemin Cheng, Xiaoguang Meng.* Fluoride removal by Al, Ti, and Fe hydroxides and coexisting ion effect // Journal of Environmental Sciences. 2017. Vol. 57. P. 190-195. DOI: 10.1016/j.jes.2017.03.015

14. *Yonghai Gan, Jingbiao Li, Li Zhang et al.* Potential of titanium coagulants for water and wastewater treatment: Current status and future perspectives // Chemical Engineering Journal. 2021. Vol. 406. № 126837. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126837

15. *Thomas M., Bąk J., Królikowska J.* Efficiency of titanium salts as alternative coagulants in water and wastewater treatment: short review // Desalination and Water Treatment. 2020. Vol. 208. P. 261-272. DOI: 10.5004/dwt.2020.26689

16. *Tafu M., Arioka Y., Takamatsu S., Toshima T.* Properties of sludge generated by the treatment of fluoride-containing wastewater with dicalcium phosphate dihydrate // Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration. 2016. Vol. 1. № 4. DOI: 10.1007/s41207-016-0005-6

17. *Pérez-Moreno S.M., Romero C., Guerrero J.L. et al.* Evolution of the waste generated along the cleaning process of phosphogypsum leachates // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2023. Vol. 11. Iss. 6. № 111485. DOI: 10.1016/j.jece.2023.111485

18. *El Diwani G., Amin Sh.K., Attia N.K., Hawash S.I.* Fluoride pollutants removal from industrial wastewater // Bulletin of the National Research Centre. 2022. Vol. 46. № 143. DOI: 10.1186/s42269-022-00833-w

19. *Урбанович Н.И., Корнеев С.В., Волосатиков В.И., Комаров Д.О.* Анализ состава и технологий переработки дисперсных железосодержащих отходов // Литье и металлургия. 2021. № 4. С. 66-69. DOI: 10.21122/1683-6065-2021-4-66-69

20. *Леонтьев Л.И., Пономарев В.И., Шешуков О.Ю.* Переработка и утилизация техногенных отходов металлургического производства // Экология и промышленность России. 2016. Т. 20. № 3. С. 24-27. DOI: 10.18412/1816-0395-2016-3-24-27

21. *Свергузова С.В., Сапронова Ж.А., Зубкова О.С. и др.* Пыль электросталеплавильного производства как сырье для получения коагулянта // Записки Горного института. 2023. Т. 260. С. 279-288. DOI: 10.31897/PMI.2023.23

22. *Lacson C.F.Z., Ming-Chun Lu, Yao-Hui Huang.* Fluoride-rich wastewater treatment by ballast-assisted precipitation with the selection of precipitants and discarded or recovered materials as ballast // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2021. Vol. 9. № 4. № 105713. DOI: 10.1016/j.jece.2021.105713

23. *Li Wang, Ye Zhang, Ning Sun et al.* Precipitation Methods Using Calcium-Containing Ores for Fluoride Removal in Wastewater // Minerals. 2019. Vol. 9. Iss. 9. № 511. DOI: 10.3390/min9090511

24. *Кузин Е.Н.* Получение и применение комплексного титансодержащего коагулянта из кварц-лейкоксенового концентрата // Записки Горного института. 2024. Т. 267. С. 413-420.

25. *Kuzin E.* Synthesis and Use of Complex Titanium-Containing Coagulant in Water Purification Processes // Inorganics. 2025. Vol. 13. Iss. 1. № 9. DOI: 10.3390/inorganics13010009

26. *Новоселов А.Г., Дреер Ю.И., Новоселова И.Н., Левина Ю.А.* Исследование минерализующего эффекта криолита и его влияния на процессы клинкерообразования // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г.Шухова. 2023. № 11. С. 82-92. DOI: 10.34031/2071-7318-2023-8-11-82-92

27. *Koehler A., Neubauer J., Goetz-Neunhoeffer F.* How $C_{12}A_7$ influences the early hydration of calcium aluminate cement at different temperatures // Cement and Concrete Research. 2022. Vol. 162. № 106972. DOI: 10.1016/j.cemconres.2022.106972

28. *Jian Liu, Xiaoli Ji, Qi Luo et al.* Improvement of early age properties of Portland cement by ternary hardening-accelerating admixture // Magazine of Concrete Research. 2019. Vol. 73. Iss. 4. P. 195-203. DOI: 10.1680/jmacr.19.00148

29. *Matinde E., Simate G.S., Ndlovu S.* Mining and metallurgical wastes: a review of recycling and re-use practices // Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy. 2018. Vol. 118. № 8. P. 825-844. DOI: 10.17159/2411-9717/2018/v118n8a5

30. *Xiaofeng Tang, Chengyun Zhou, Wu Xia et al.* Recent advances in metal–organic framework-based materials for removal of fluoride in water: Performance, mechanism, and potential practical application // Chemical Engineering Journal. 2022. Vol. 446. Part 3. № 137299. DOI: 10.1016/j.cej.2022.137299

31. *Yonghai Gan, Li Zhang, Shujuan Zhang.* The suitability of titanium salts in coagulation removal of micropollutants and in alleviation of membrane fouling // Water Research. 2021. Vol. 205. № 117692. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117692

32. *Shon H.K., Vigneswaran S., Kandasamy J. et al.* Preparation and Characterization of Titanium Dioxide (TiO_2) from Sludge produced by $TiCl_4$ Flocculation with $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$ and $Ca(OH)_2$ Coagulant Aids in Wastewater // Separation Science and Technology. 2009. Vol. 44. Iss. 7. P. 1525-1543. DOI: 10.1080/01496390902775810

33. *Kuzin E.N., Kruchinina N.E.* Titanium-containing coagulants for foundry wastewater treatment // CIS Iron and Steel Review. 2020. Vol. 20. № 2. P. 66-69. DOI: 10.17580/cisisr.2020.02.14

34. *Азопков С.В., Кузин Е.Н., Кручинина Н.Е.* Исследование эффективности комплексных титансодержащих коагулянтов в процессе очистки пластовых вод // Российский химический журнал. 2020. Т. 64. № 2. С. 72-79. DOI: 10.6060/rcj.2020642.11

35. *Hossain S.M., Park M.J., Park H.J. et al.* Preparation and characterization of TiO_2 generated from synthetic wastewater using $TiCl_4$ based coagulation/flocculation aided with $Ca(OH)_2$ // Journal of Environmental Management. 2019. Vol. 250. № 109521. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.109521

36. *Yonghai Gan, Jingbiao Li, Li Zhang et al.* Potential of titanium coagulants for water and wastewater treatment: Current status and future perspectives // Chemical Engineering Journal. 2021. Vol. 406. № 126837. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126837

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

37. *Zhiwei Lin, Xuezhi Li, Chunhui Zhang et al.* Ti-doped fly ash-aluminum-iron based composite coagulant for efficient fluoride removal from mine drainage over a wide pH range // Journal of Water Process Engineering. 2024. Vol. 67. № 106152. DOI: 10.1016/j.jwpe.2024.106152

38. *Beibei Liu, Baoyu Gao, Kangying Guo et al.* The interactions between Al (III) and Ti (IV) in the composite coagulant polyaluminum-titanium chloride // Separation and Purification Technology. 2022. Vol. 282. Part B. № 120148. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.120148

39. *Hang Zhao, Xiaoguang Zhang, De'an Pan.* Research progress on comprehensive utilization of fluorine-containing solid waste in the lithium battery industry // Green Manufacturing Open. 2024. Vol. 2. Iss. 3. № 15. DOI: 10.20517/gmo.2024.070201

***Авторы*: Юлия Дмитриевна Пересунько,** *инженер* (*Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева, Москва, Россия*), *yperesunko@mail.ru, https://orcid.org/0009-0004-6977-5792*, **Анастасия Андреевна Писарева,** *инженер* (*Институт проблем комплексного освоения недр РАН, Москва, Россия*), *https://orcid.org/0009-0004-4699-4853*, **Сергей Валерьевич Азопков,** *канд. техн. наук, заведующий лабораторией* (*Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева, Москва, Россия*), *https://orcid.org/0000-0002-3422-3443*, **Евгений Николаевич Кузин,** *д-р техн. наук, заведующий кафедрой* (*Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева, Москва, Россия*), *https://orcid.org/0000-0003-2579-3900*, **Наталия Евгеньевна Кручинина,** *д-р техн. наук, декан* (*Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева, Москва, Россия*), *https://orcid.org/0000-0001-7597-1993*.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0