

УДК 66.067.8; 661.482

Д.В. Саулин

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ
ФТОРИД-ИОНА ИЗ РАСТВОРОВ**

Ежегодно в промышленности образуется большое количество технологических отходов, требующих переработки. Фториды относятся к классу высокоопасных веществ, что накладывает на их собственников обязанности по их переработке или утилизации. Наиболее целесообразным в экономическом плане вариантом переработки отходов является производство товарной продукции, реализация которой позволит частично компенсировать затраты на переработку отходов. В настоящее время существует ряд технологий по переработке стоков, содержащих небольшое количество фторид-иона, в основном загрязненной воды, однако они непригодны для переработки и утилизации кислых концентрированных растворов, например маточных щелоков. Основной целью работы являлась разработка технологии переработки кислых концентрированных фторсодержащих растворов во фторид кальция, которую можно было бы реализовать с минимальными капитальными затратами. В работе были рассмотрены особенности каждой стадии процесса, обоснован подбор кальцийсодержащих реагентов и определена последовательность и условия их применения. Исследована кинетика взаимодействия карбоната кальция с кислыми и нейтральными растворами, содержащими фторид-ион. Представлены условия ведения процесса, когда карбонат кальция может выполнять две функции: быть кальцийсодержащим реагентом и быть коллектором, частицы которого служат для осаждения мелкодисперсного фторида кальция с целью обеспечения возможности разделения (осаждения) суспензий. Даны условия проведения процесса, позволяющие достичь 100%-го извлечения фторид-ионов из растворов. Предложена методика закрепления фторида кальция на частицах коллектора посредством дополнительного осаждения поверх него искусственного карбоната кальция. В заключение предложена последовательность технологических операций при утилизации фторид-ионов из кислых промыш-

ленных отходов производства, которую можно будет реализовать с помощью простейшего аппаратного оформления с минимальными затратами, а также скорректировать в каждом конкретном случае в зависимости от состава отходов, требований к качеству готовой продукции и имеющегося на производстве аппаратного оформления.

Ключевые слова: фторид-ион, технологические отходы, растворы, утилизация, переработка, осаждение, кинетика, фторид кальция.

D.V. Saulin

Perm National Research Polytechnic University,
Perm, Russian Federation

DEVELOPMENT OF FLUORIDE-ION RECYCLING TECHNOLOGY FROM SOLUTIONS

Annually, there are many of different technological wastes producing by industry. Fluorides can be classified as high-hazardous substances, which impose some obligations onto their owners for its recycling or for its disposal. Production of a marketable product is a most appropriate way of wastes recycling. Currently, there are many of technologies exists for recycling of a small amount fluoride-ion contained wastes, but these technologies cannot be used for recycling of acid concentrated solutions, for example mother liquor. Technology development of recycling of a fluoride containing concentrated acid solutions into calcium fluoride is the main aim of this investigation. This article contains the characteristics of each stage of the process, justifications of a calcium reagents selection and determination of a sequence of their application. The process kinetics has been investigated for the interaction between calcium carbonate with acidic and neutral fluoride-ion solutions. The process parameter has been defined for conditions when calcium carbonate particles can perform two functions: to be calcium-containing reactant and to be the collector for the calcium fluoride fine particles deposition and guaranteeing of suspensions easy precipitation. The process condition has been defined for 100% fluoride-ion recovery from the solutions. The method has been suggested for additional fixing of calcium fluoride depositions over collector's particles by synthesised calcium carbonate. Finally, the process order of operations has been proposed for the fluoride-ions recycling from acidic industrial wastes. This order of operations can be realized with using of simple industrial

equipment and with a minimal cost, and can be corrected for each case, depending from the wastes composition, product's quality demands and available industrial equipment.

Keywords: *fluoride-ion, technological waste, solutions, recycling, processing, deposition, kinetics, calcium fluoride.*

Хорошо известно, что невозможно полностью переработать сырье в готовую продукцию. При ее производстве обязательно образуются отходы, дальнейшая переработка которых на конкретной технологической линии становится нерентабельной. Фториды относятся ко второму классу опасности и являются высокоопасными веществами [1], что накладывает определенные обязанности на их собственников. Так, с целью предотвращения вредного воздействия отходов на здоровье человека и окружающую природную среду в Федеральном законе об отходах производства [2] предусматриваются принципы экономического регулирования в области обращения с отходами, которые устанавливают нормативы их образования, лимиты и платность их размещения, а также такие карательные меры, как ограничение, приостановка или прекращение деятельности предприятий, являющихся источниками данных отходов, что стимулирует собственников отходов модернизировать технологию с целью снижения нормативов образования отходов или заниматься их переработкой или утилизацией. Несомненно, наиболее интересным в экономическом плане вариантом переработки отходов производства является производство товарной продукции, реализация которой позволит полностью или частично компенсировать затраты, понесенные на переработку отходов.

Известны различные способы извлечения фторид-иона из сбросных потоков, базирующиеся на адсорбции, осаждении, ионном обмене, мембранном разделении, электролизе, электродиализе и т.д. [3]. Из них самым простым методом извлечения фторид-иона (F^-) из растворов является метод осаждения с помощью соединений кальция с целью образования осадка фторида кальция (CaF_2), имеющего низкое произведение растворимости. Однако данный метод предъявляет требования к кислотности растворов, так как при снижении pH менее 4, растворимость CaF_2 резко увеличивается, что приводит к снижению эффективности процесса. Обычно для удаления фторид-иона из кислых растворов используют суспензии гидроксида кальция ($Ca(OH)_2$), карбоната кальция ($CaCO_3$) или их смеси [4], которые одновременно нейтрализуют

ют кислую среду, а перешедший в раствор ион кальция взаимодействует с фторид-ионом. Однако эффективность удаления фторид-иона в данном процессе будет невысока, так как растворимость данных соединений кальция невелика, поэтому для полного удаления фторид-иона из растворов потребуется их большой избыток. Таким образом, в конце процесса суспензии будут содержать не только образованный CaF_2 , но и значительное количество исходных реагентов, поэтому получить более или менее чистую фторсодержащую продукцию с использованием карбоната или гидроксида кальция не представляется возможным. При этом необходимо отметить, что согласно [1] нерастворимые фториды также имеют второй класс опасности, поэтому использование шламов, содержащих фторид кальция, будет также проблематичным.

Альтернативой суспензиям карбоната и гидроксида кальция является хорошо растворимый хлорид кальция (CaCl_2), однако ограничением его использования является pH фторсодержащих растворов, так как при процессе с кислыми растворами будет образовываться соляная кислота, которая дополнительно снизит pH системы, что приведет к снижению эффективности процесса за счет частичного растворения CaF_2 . Использование CaCl_2 в щелочных средах также нежелательно, так как часть ионов кальция будет связываться в соединения, имеющие невысокую растворимость, что также снизит эффективность процесса. По указанным причинам CaCl_2 в качестве источника ионов кальция наиболее целесообразно использовать только для нейтральных растворов. Другой проблемой использования CaCl_2 является высокая дисперсность осадков CaF_2 , образовавшегося в ходе процесса, что значительно затруднит его отделение от раствора и последующую отмывку от примесей с целью доведения его состава до требований качества товарной продукции. Однако вопрос укрупнения частиц осадка и получения кристаллов фторида кальция может быть решен посредством разбавления реагентов и их медленной подачи в реактор [5–7], что может быть целесообразным при получении ограниченной партии кристаллов для специальных целей, например медицинских. Однако для условий промышленного производства, в котором количество отходов определяется тоннами. Например, загрязненные маточные растворы кристаллизации, сильное разбавление реагентов и медленный процесс приведут к необходимости значительных капитальных затрат и к высоким издержкам на процесс переработки отходов, что негативно ска-

жется на экономической эффективности самого промышленного производства, являющегося источником отходов.

Целью данной работы была разработка технологии утилизации фторид-ионов из кислых промышленных отходов производства в виде растворов с получением фторида кальция, которую можно было бы реализовать на любом промышленном производстве с минимальными капитальными затратами.

Результаты экспериментов и их обсуждение

В качестве модельного раствора для разработки технологии переработки отходов с целью утилизации фтора был выбран наиболее сложный вариант кислого раствора, содержащего высокую концентрацию фторида калия, обезвреживание которых будет затруднено в связи с высокой концентрацией фторид-иона наряду с высокой кислотностью раствора. Для изготовления модельного раствора использовалась фтористоводородная кислота (HF) с концентрацией 42,3 мас. %, гидроксид калия (KOH) и дистиллированная вода. В ходе работ в качестве источника кальция использовался CaCO_3 реактивной квалификации и 25%-й раствор CaCl_2 реактивной квалификации, а в качестве источника карбонат-ионов – 20%-й раствор карбоната натрия (Na_2CO_3) реактивной квалификации. Требуемое значение pH в ходе экспериментов корректировалось добавкой 10%-х растворов соляной кислоты (HCl) или KOH реактивной квалификации. Анализ структуры и состава образцов осадков проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения S-3400N японской фирмы Hitachi с рентгенофлуоресцентной приставкой фирмы «Брукер» (Германия). Химический анализ на содержание в осадках карбоната кальция производился титрованием по ГОСТ 8677–76.

Поскольку исходно модельный раствор содержал ионы калия и фтора, а в процессе к нему могут быть добавлены ионы кальция, хлора и натрия, содержание которых в продукции регламентируется, то основная задача разработки технологии сводилась к максимальному выделению фторид-ионов из растворов с образованием хорошо осаждающегося осадка CaF_2 , который впоследствии можно было бы отмыть от катионов и анионов до достижения требуемого качества. Использование флокулянтов при проведении работ не предусматривалось, так как это могло бы в дальнейшем затруднить отмывку осадка от примесей.

На первом этапе работ планировалось получить кристаллический CaF_2 , кристаллы которого можно было бы достаточно просто отмыть от примесей. Данная работа проводилась при комнатной температуре в реакторе с мешалкой объемом 500 мл, заполненным 200 мл дистиллированной воды. Подача модельного раствора и раствора CaCl_2 производилась с помощью перистальтического насоса. Количество подаваемых растворов было невелико (не более 10 мл), что не требовало непрерывного выведения образовавшегося осадка из реактора. После проведения процесса проба суспензии отбиралась на центрифугирование, где производилась тройная промывка осадка. Центрифугирование производилось на ультрацентрифуге MPW-251 фирмы «MPW Med. Instruments» (Польша) при 9000 об/мин в течение 3 мин. В некоторых случаях проводилась фильтрация осадка.

При двухпоточном методе подачи реагентов в реактор в эквимольном соотношении удалось получить кристаллы CaF_2 , но только в кислой среде и при подаче модельного раствора не более 0,8 ммоль F/мин (рис. 1). Однако выделение данных кристаллов стало возможно только в процессе фильтрации полученной суспензии через фильтровальную ткань, так как наряду с кристаллами осадок содержал большое количество агрегатов наноразмерных частиц, проходящих через фильтровальную ткань (рис. 2). Скорость осаждения такого осадка оказалась невелика.

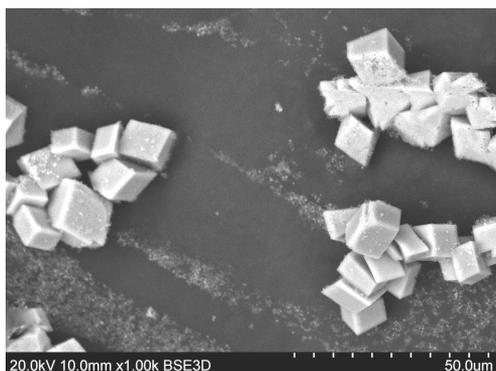


Рис. 1. Кристаллы CaF_2 после фильтрации осадка

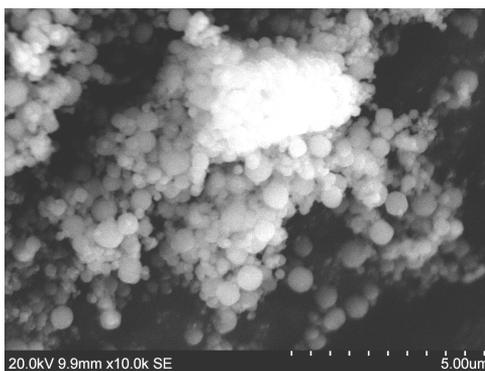


Рис. 2. Осадок CaF_2 после центрифугирования

При работе в нейтральной или слабощелочной среде образования кристаллов CaF_2 не наблюдалось, а осадок представлял собой полидисперсную смесь агрегатов наноразмерных частиц (рис. 3), скорость осаждения которых также была невелика.

Серьезной проблемой при осаждении фторид-ионов из кислых растворов с помощью CaCl_2 является образование по обменной реакции соляной кислоты, которая значительно снижает pH реакционной системы. Для нейтрализации фторсодержащих растворов наиболее целесообразно применять CaCO_3 , который хорошо работает в кислых средах, и в отличие от щелочей, приводящих к увеличению концентрации

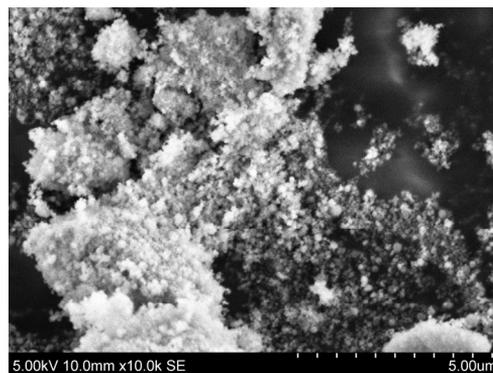
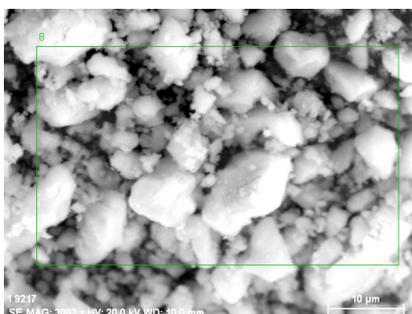


Рис. 3. Полидисперсная смесь агрегатов частиц, полученных подачей раствора хлорида кальция в нейтрализованный модельный раствор

катионов в растворе, в данном случае сразу образуется CaF_2 , являющийся продуктом процесса. Исследования процесса показали, что для сохранения высокой скорости осаждения частиц необходимо брать избыток CaCO_3 , так как в данном случае образовавшийся CaF_2 может осаждаться на поверхности частиц CaCO_3 (рис. 4) не образуя стабильных дисперсий. Таким образом, в данном процессе CaCO_3 выступает не только как реагент, но и как коллектор дисперсного осадка CaF_2 , позволяющий значительно улучшить характеристики дисперсной системы.



El	AN	Series	Net un.	C norm.	C Atom.	Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	1379	0,78	0,82	0,19
O	8	K-series	11384	10,79	11,44	1,51
F	9	K-series	59089	32,64	34,60	3,83
K	19	K-series	16258	1,27	1,35	0,06
Ca	20	K-series	545044	48,86	51,79	1,45
Total:			94,33	100,00	100,00	

Рис. 4. Микрофотография и результаты анализа частиц карбоната кальция с осажженным на них фторидом кальция, образовавшимся в ходе нейтрализации модельного раствора

Изучение кинетики взаимодействия CaCO_3 и модельного раствора показало, что весь процесс взаимодействия протекает менее чем за 10 мин, причем, согласно балансовым расчетам процесса, в течение

этого времени расходуется весь HF, а в растворе остается только фторид калия (KF) и среда становится нейтральной. Таким образом, для осаждения оставшегося количества фторид-иона появляется возможность применения CaCl_2 . При определении необходимого для процесса количества CaCl_2 следует учитывать тот факт, что CaCO_3 с течением времени будет взаимодействовать с KF [8, 9], образуя менее растворимый CaF_2 . Однако CaCO_3 в данном процессе является как реагентом, так и коллектором, поэтому, с одной стороны, данный процесс будет сокращать количество фторид-ионов в растворе и количество CaCl_2 , которое необходимо для полного их осаждения, но, с другой стороны, велика вероятность потери частицами CaCO_3 свойства быть коллектором дисперсного осадка CaF_2 , что приведет к разрушению агрегатов частиц и к ухудшению характеристик дисперсной системы.

Результаты исследования кинетики взаимодействия CaCO_3 с раствором KF (рис. 5) показали, что процесс взаимодействия происходит достаточно быстро, однако избыток CaCO_3 практически не влияет на его скорость, вероятно, по причине диффузионных ограничений.

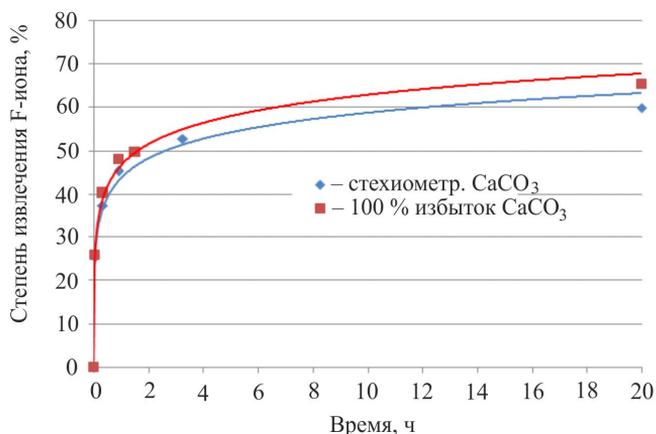


Рис. 5. Зависимость степени извлечения фторид-иона из раствора KF различным количеством CaCO_3 (при 25 °C) от времени процесса

Таким образом, в связи с высокой скоростью процесса для сохранения CaCO_3 свойств коллектора необходимо подачу раствора CaCl_2 производить сразу после нейтрализации кислоты, содержащейся в растворе. Для сохранения высокой скорости осаждения частиц необходимо так проводить процесс, чтобы образовавшийся CaF_2 также оседал на имеющихся в системе частицах, а не образовывал стабильную дисперсию.

Зависимость степени осаждения фторид-иона и содержания CaCO_3 в осадке от количества поданного в реактор раствора CaCl_2 представлена на рис. 6.

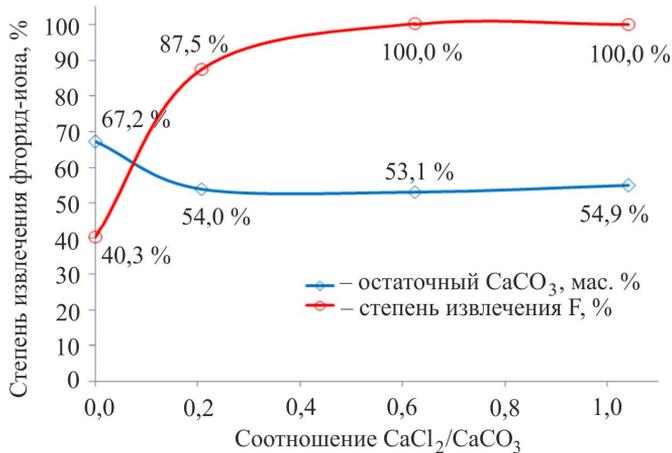


Рис. 6. Зависимость количества остаточного CaCO_3 и степени извлечения фторид-иона из модельного раствора от количества добавки раствора хлорида кальция

Как видно из зависимостей, степень извлечения фторид-иона возрастает с увеличением количества CaCl_2 , добавленного после нейтрализации модельного раствора, и достигает 100 % при добавке раствора CaCl_2 в массовом соотношении $\text{CaCl}_2/\text{CaCO}_3$ более 0,6.

С целью снижения количества CaCO_3 в осадке при условии сохранения им функций коллектора были проведены исследования процесса с разным количеством CaCO_3 при постоянном массовом соотношении $\text{CaCl}_2/\text{CaCO}_3 = 0,6$ (рис. 7).

Как показывают зависимости, с уменьшением количества исходного CaCO_3 , поданного на нейтрализацию модельного раствора, уменьшается и степень извлечения фторид-иона из раствора при одновременном снижении содержания CaCO_3 в осадке. Следовательно, снижение исходного количества CaCO_3 может применяться в случае, если нет необходимости полного извлечения фторид-иона из раствора, а требуется получить осадок, содержащий большее количество CaF_2 .

В ходе исследований было также обнаружено значительное влияние pH в реакторе и количества промывок осадка на характеристики дисперсной системы. Так, приемлемая скорость осаждения суспензии наблюдается только при $\text{pH} \geq 7$, а уже при $\text{pH} = 6$ характеристики дис-

персной системы значительно ухудшаются со значительным повышением мутности раствора. Характеристики дисперсной системы также ухудшаются и в циклах промывки осадка, что может быть вызвано как механическим воздействием на частицы в процессе промывки, так и по причинам снижения ионной силы раствора, поэтому для выяснения причин данного эффекта необходимо проведение дополнительных исследований. В настоящее время для решения данной проблемы, с целью «закрепления» образовавшегося CaF_2 и флокуляции дисперсных частиц, на окончательном этапе в реактор добавлялся анион CO_3^{2-} в виде раствора соды, который реагировал с избытком ионов кальция в растворе с образованием кальцита, а катионы натрия изменяли pH системы на щелочную. Количество раствора соды определялось в каждом случае индивидуально до начала быстрого роста pH в реакторе, т.е. после осаждения карбонат-ионом избытка иона кальция.

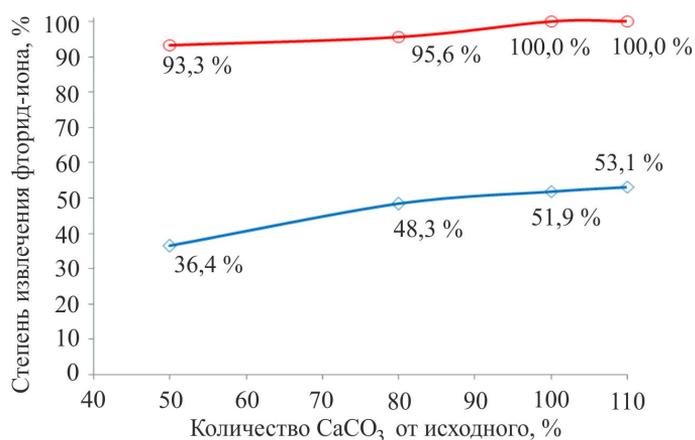


Рис. 7. Зависимость количества остаточного CaCO_3 и степени извлечения фторид-иона из модельного раствора от количества исходного CaCO_3 в суспензии

Таким образом, в конце процесса, после промывки осадка от растворимых катионов и анионов, он будет состоять только из CaF_2 , осажденного на частицы CaCO_3 , выполняющие роль коллектора, которые далее можно будет перевести в CaF_2 с помощью фтористоводородной кислоты, а полученную суспензию разделить и высушить с получением товарного продукта. Качество получаемого продукта будет зависеть как от качества используемого сырья (карбоната кальция и хлорида кальция), так и от качества отмывки осадка от растворимых компонентов.

Последовательность технологических операций при утилизации фторид-иона из кислых промышленных отходов производства представлена в таблице.

Последовательность технологических операций при утилизации фторид-ионов из кислых промышленных отходов производства

№ п/п	Технологическая операция	Результат
1	Смешиваются очищаемые от фторид-ионов кислые отходы производства и суспензия карбоната кальция	В результате взаимодействия между содержащимся в растворе HF и карбонатом кальция образуется фторид кальция, который оседает на частицах карбоната кальция, pH раствора меняется на нейтральную, и в растворе остается только KF
2	К суспензии добавляется в избытке раствор хлорида кальция	В результате взаимодействия ионом кальция и фторид-иона образуется фторид кальция, который оседает на частицах суспензии
3	К суспензии добавляется раствор соды с целью смещения pH системы в слегка щелочную область	В результате взаимодействия избытка иона кальция с карбонат-ионов образуется карбонат кальция с флокуляцией дисперсной системы и закреплением фторида кальция на частицах
4	Промывается осадок на центрифугах отстойного типа	Удаление из осадка растворимых катионов и анионов, в результате которой осадок будет состоять только из карбоната и фторида кальция
5	Удаляется из осадка карбонат кальция с помощью фтористоводородной кислоты	Суспензия будет содержать только фторид кальция
6	Отделяется и сушится осадок и производится дробление	Получение готового фторида кальция

Для реализации данной последовательности операций достаточно будет иметь емкость с мешалкой без подогрева, несколько вспомогательных емкостей, центрифугу отстойного типа, сушилку и дробилку. В зависимости от типа используемого сырья, требований к готовой продукции и состава отходов некоторые технологические операции могут быть скорректированы.

Список литературы

1. ГН 2.1.6.1983–05. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. [Доп. № 2 к ГН 2.1.6.1338-03]: утв. Глав. гос. сан. врачом РФ 3 ноября 2005. – М., 2005.
2. Об отходах производства и потребления: Федер. закон от 24 июня 1998 г. № 89-ФЗ // Собр. законодательства Рос. Федерации. – 1998. – № 26.
3. Nath S.K., Dutta R.K. Fluoride removal from water using crushed limestone // *Indian Journal of Chemical Technology*. – 2010. – Vol. 17. – P. 120–125.
4. McDonough J.L., O'Shaughnessy J.C. Investigation of fluoride removal from semiconductor wastewater using water softening sludge // *Proceedings of the 39th Industrial Waste Conference*. – Purdue University, 1984. – P. 843–852.
5. Calcium Fluoride Precipitation and Deposition From 12 mmol/L Fluoride Solutions With Different Calcium Addition Rates / M. Markovic, S. Takagi, L.C. Chow, S. Frukhtbeyn // *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* – 2009. – Vol. 114. – P. 293–301.
6. Taubert A. (Sub) Micron CaF₂ Cubes and Hollow Rods From Ionic Liquid Emulsions // *Acta Chim. Slov.* – 2005. – Vol. 52. – P. 168–170.
7. Preparation and optimization of calcium fluoride particles for dental applications / J. Koeser, T.S. Carvalho, U. Pielers, A. Lussi // *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* – 2014. – Vol. 25. – P. 1671–1677.
8. Reardon E.J., Wang Y. A Limestone Reactor for Fluoride Removal from Wastewaters // *Environ. Sci. Technol.* – 2000. – Vol. 34(15). – P. 3247–3253.
9. Turner B.D., Binning P., Stipp S.L.S. Fluoride Removal by Calcite: Evidence for Fluorite Precipitation and Surface Adsorption // *Environ. Sci. Technol.* – 2005. – Vol. 39(24). – P. 9561–9568.

References

1. GN 2.1.6.1983–05. Predelno dopustimye kontsentratsii (PDK) zagryaznyayushchikh veshchestv v atmosfernom vozdukh naseleennykh mest. Moscow, 2005.

2. Federalnyj zakon ot 24 iyunya 1998. № 89-FZ «Ob otkhodakh proizvodstva i potrebleniya» [On Production and Consumption Waste]. *Sobranie zakonodatelstva Rossijskoj Federatsii*, 1998, no. 26.

3. Nath S.K., Dutta R.K. Fluoride removal from water using crushed limestone. *Indian Journal of Chemical Technology*, 2010, vol. 17, pp. 120–125.

4. McDonough J.L., O'Shaughnessy J.C. Investigation of fluoride removal from semiconductor wastewater using water softening sludge. *Proceedings of the 39th Industrial Waste Conference*. Purdue University, 1984, pp. 843–852.

5. Markovic M., Takagi S., Chow L.C., Frukhtbeyn S. Calcium Fluoride Precipitation and Deposition From 12 mmol/L Fluoride Solutions With Different Calcium Addition Rates. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 2009, vol. 114, pp. 293–301.

6. Taubert A. (Sub)Micron CaF₂ Cubes and Hollow Rods From Ionic Liquid Emulsions. *Acta Chim. Slov.*, 2005, vol. 52, pp. 168–170.

7. Koeser J., Carvalho T.S., Pieles U., Lussi A. Preparation and optimization of calcium fluoride particles for dental applications. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, 2014, vol. 25, pp. 1671–1677.

8. Reardon E.J., Wang Y. A Limestone Reactor for Fluoride Removal from Wastewaters. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, vol. 34(15), pp. 3247–3253.

9. Turner B.D., Binning P., Stipp S.L.S. Fluoride Removal by Calcite: Evidence for Fluorite Precipitation and Surface Adsorption. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, vol. 39(24), pp. 9561–9568.

Получено 09.10.2015

Об авторе

Саулин Дмитрий Владимирович (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: sdv_perm@mail.ru).

About the author

Dmitrij V. Saulin (Perm, Russian Federation) – Ph.D. in Technical Sciences, Department of Chemical Technologies, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: sdv_perm@mail.ru).