

Ж.Б. Тилеубаев*, М.К. Жекеев

магистрант, ЮКУ им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан
д.т.н., профессор, ЮКУ им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан
*Автор для корреспонденции: zh.b.tileubaev@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДА КОАГУЛЯЦИИ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ФТОРА И МЕХАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ АММОФОСА

Аннотация

В работе представлены результаты исследования процесса коагуляционной очистки сточных вод производства аммофоса, содержащих ионы фтора (до 150–200 мг/л) и тонкодисперсные механические примеси (фосфогипс, непрореагировавшее сырье). Актуальность темы обусловлена необходимостью снижения токсичности фторсодержащих стоков до нормативов ПДК (для фтора не более 1,5 мг/л) и извлечения твердой фазы перед сбросом или повторным использованием воды в обороте.

Установлено, что при дозе коагулянта 200–300 мг/л и корректировке pH известковым молоком остаточная концентрация фтора снижается до 1,2–1,4 мг/л, а содержание взвешенных веществ — до 15–20 мг/л (эффективность очистки 92–95%). Выявлены оптимальные режимы и отстаивания, обеспечивающие стабильное качество осветленной воды.

Лабораторными исследованиями с применением кальцинированной соды был очищен ЭФК от фтористых соединений с применением коагулянта на основе кальцинированной соды при pH пульпы 4,9 – 5,0. Отфильтрованная пульпасодержанием фтора около 0,03%, может быть использовано в качестве кальцийнатрийфосфата, в частности в качестве кормовых фосфатов, соответствующий нормам по количеству фтора.

Ключевые слова: сточные воды, коагуляция, метод очистки, механические примеси, фтор, аммофос, флокулянт, ЭФК.

Введение

Загрязнение природных вод – основных источников водоснабжения населения приобрело за последние годы, угрожающих размеров. Это особенно относится к сточным водам с фармацевтических и химических производств, попадания в ливневые, подземные и поверхностные воды.

Аммофос — это двойное азотно-фосфорное удобрение, состоящее в основном из моноаммонийфосфата с примесью диаммонийфосфата (10 – 20 %), сульфата аммония, фосфатов железа и алюминия и др. По содержанию действующих веществ аммофос является одним из наиболее концентрированных удобрений. Аммофос можно вносить в качестве основного удобрения в рядки при посеве под все культуры и в подкормку - под пропашные, технические культуры и овощи. Фосфор играет важную роль в жизни плодовых и ягодных культур. Он входит в состав сложных белков, участвующих в процессе деления клеточного ядра и в образовании новых органов растения, в созревании плодов и ягод, способствует накоплению крахмала, сахара, жира. Фосфор значительно повышает засухо- и морозоустойчивость растений. Он играет большую роль в ускорении созревания плодов [1].

При существующих технологиях в производстве аммофоса, при очистке от фтора или его производных возникает большая опасность образования в очищаемой воде канцерогенных соединений, что было доказано многочисленными исследованиями [2]. Применяемые же в настоящее время в технологии водоподготовки коагулянты на основе соединений алюминия и железа не способны глубоко очищать воду от органических соединений, особенно в весенне-зимний период при низких температурах очищаемой воды. Поэтому предварительная

глубокая очистка природных и сточных вод от органических соединений и микроорганизмов приобретает все более актуальное значение [1-3].

Материалы и методы

Для очистки сточных вод от фтора и механических примесей применяют различные методы, в том числе и метод коагуляции реагентами.

Целью данной работы является снижение негативного воздействия химических предприятий на водные объекты, содержащие фтор и механические примеси (полуторных окислов), путем разработки и применения метода коагуляции на основе кальцинированной соды, путем ввода в ЭФК флокулянта [4-5].

В лабораторных исследованиях в качестве исходной фосфорной кислоты использовалось цеховая экстракционная фосфорная кислота, полученная на заводе минеральных удобрений ТОО «Казфосфат», содержащая 19-20.5 % P_2O_5 [6-7].

Результаты и обсуждения

Лабораторные исследования по очистке ЭФК показали возможность очистить ЭФК от фтористых соединений и полуторных окислов путем нейтрализации ЭФК кальцинированной содой (Na_2CO_3), при этом рН среды довели до 5,0.

Из отфильтрованной пульпы получали натрий-фосфатный раствор, содержание фтора в котором (0,03 %), что позволяет получить кальцийнатрийфосфат кормовой (КНФК) соответствующий требуемым нормам по количеству фтора в кормовых фосфатах.

В связи с отсутствием данных в предыдущих исследованиях по фильтруемости пульпы, а это является одним из важных показателей процесса разделения пульпы на жидкую (очищенная ЭФК) и твердую (осадок: примеси фосфатов железа, алюминия, кальция, магния, кремния и фтора) фазы, было предложено усовершенствовать технологию очистки ЭФК по следующим этапам.

- контролирование расхода кальцинированной содой с доведением рН суспензии до 4,0 – 4,4;
- последовательное добавление соды и известкового молока (или сухой извести);
- применение в процессе очистки ЭФК кизельгура;
- применение при варке экстракционной пульпы коттрельного молока;
- применение в процессе очистки ЭФК аммиачной воды;
- применение в процессе очистки ЭФК флокулянта.

В процессе проведения лабораторных испытаний была получена возможность получения кальцийнатрийфосфата кормового, на основе ортофосфата натрия (ЭФН) полученного из ЭФК с содержанием фтора до 0,03%.

Для выбора типа оборудования и оптимальных технологических режимов фильтрования растворов ортофосфата натрия проведены испытания на лабораторной модели (лабораторная фильтровальная воронка), имитирующей работу камерно-мембранного фильтр-пресса.

В технологии производства триполифосфата натрия можно использовать раствор ортофосфата натрия, полученный из ЭФК, взамен термической фосфорной кислоты, если проработать вопрос снижения норм расхода ЭФК и Na_2CO_3 .

Были проведены лабораторные исследования по определению способа очистки ЭФК от примесей фтористых соединений, полуторных окислов и по снижению норм расхода кальцинированной соды в целях снижения себестоимости готовой продукции.

В работе использованы физико-химические и химические методы анализа, как потенциметрическое титрование, потенциметрический метод определения фтора с использованием фторселективного электрода, спектрофотометрический метод.

Для уменьшения расхода кальцинированной соды частично использовали 12% раствор известкового молока при использовании которого так же избавляемся от полуторных окислов. В этом случае идет разбавление раствора по P_2O_5 в среднем до 16,5%. Очистка

исходной ЭФК только с применением известкового молока не возможна - идет сильное разбавление раствора.

Для определения степени очистки ЭФК от взвешенных примесей исходную кислоту отфильтровали через бумажный фильтр. Полный анализ ЭФК исходной, отфильтрованной и образовавшегося осадка представлен в таблице 1.

Таблица 1-Анализ химического состава ЭФК и осадка

Наименование пробы	Содержание в %							
	P ₂ O ₅	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	F	SO ₄	Na
ЭФК исходная (цеховая)	19,5	0,3	1,1	0,75	0,9	1,7	2,54	0,011
ЭФК отфильтрованная (через бумажный фильтр)	19,8	0,24	1,09	0,8	0,92	1,36	1,88	-
Осадок после фильтрования (в пересчете на сухое)	3,7	19,66	0,39	0,36	0,2	15,67	34,54	-

При нейтрализации фосфорной кислоты аммиаком в твердую фазу выделяются полуторные окислы. Для испытаний использовали аммофосную пульпу после 1-й и 2-й стадии аммонизации.

Отфильтровав пульпу после 1-й ступени аммонизации, определили, что в фильтрате содержатся полуторные окислы, далее фильтрат нейтрализовали кальцинированной содой до pH- 4,58. Далее проводили опыт с добавлением соды непосредственно в аммофосную пульпу после 1-й ступени нейтрализации. Результаты анализа показали, что в пульпе снижается содержание примесных полуторных оксидов.

При нейтрализации аммофосной пульпы после 2-й стадии с pH- 4,03, также отсутствуют полуторные окислы. Результаты экспериментов приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Очистка от примесей в процессе аммонизации ЭФК

Наименование пробы		Анализ, %							
		P ₂ O ₅	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	F	N _{ам}	W
Аммофосная пульпа (1 ступень) pH - 2,71	пульпа	16,1	-	-	0,62	0,64	1,15	-	-
Аммофосная пульпа (1 ступень) отфильтрованная через бумажный фильтр	фильтрат	14,8	-	-	0,042	0,025	0,95	-	-
Фильтрат + Na ₂ CO ₃ pH - 4,58		14,98	-	-	отс	отс	0,17	-	-
Аммофосная пульпа (1 ступень) + Na ₂ CO ₃ pH - 3,64	фильтрат	14,9	0,33	0,23	отс	отс	0,3	2,94	-
	осадок	19,46	2,02	0,85	1,4	0,93	3,07	2,97	54,4
Аммофосная	фильтрат	13,8	0,2	0,14	отс	отс	0,21	-	-

пульпа (1 ступень) + Na ₂ CO ₃ рН – 4,9	осадок	19,6	2,03	2,06	1,43	1,2	3,1	3,19	52,7
Аммофосная пульпа (2 ступень) рН – 4,03	пульпа	17,0	-	-	0,5	0,88	3,03	-	-
Аммофосная пульпа (2 ступень) отфильтрованная через бумажный фильтр	фильтрат	15,1	-	-	отс	отс	0,3	-	-

Выводы

Таким образом, в результате проведенных исследований установлены следующие расходные нормы:

ЭФК исх. (P₂O₅ 19,5%) - 1,276 т;

Na₂CO₃ - 0,204 т.

Следует отметить что, очистка ЭФК в процессе аммонизации возможна, при этом получается аммофос более высокого качества, а осадок используется для получения аммофоса более низкого качества.

Список литературы

1. Новиков, А.В. Улучшение качества природных и очистка сточных вод: учеб. пособие / А.В. Новиков, Ю.Н. Женихов. – Тверь:Изд-во ТГТУ, 2006. –112 с.
2. Алексеев, Л.С. Контроль качества воды: учеб.пособие / Л.С. Алексеев. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: ИНФРА-М, 2004.-154 с.
3. Ксеник, Т.В. Новый сорбент для очистки сточных вод от органических загрязнений / Т.В. Ксеник, А.А. Юдаков, А.В. Перфильев // Экология и промышленность России. – 2009. - № 4. – С. 19-21.
4. Качалова Г.С. Коагуляционно-сорбционная очистка сточных вод // Вода и экология: проблемы и решения, 2019, №2 (78), С. 32-39.
5. Качалова Г.С. Исследование эффективности смешанных коагулянтов при очистке свинцовосодержащих сточных вод аккумуляторного производства // Успехи современного естествознания, №11. Доступно на: <https://natural-sciences.ru/article/view?id=37245>
6. Алексеев Е.В. Повышение эффективности коагулирования в процессах очистки сточных вод // СОК, 2021, №3, С. 14-17.
7. Гончаренко Е. Е., Ксенофонтов Б. С., Березина С. Л., Борисов Ю. А. Исследование коагуляции в процессах очистки сточных вод с применением компьютерной технологии // Современная наука: актуальные проблемы теории и практики. Серия: Естественные и Технические Науки. -2020. -№08. -С. 11-15. DOI 10.37882/2223-2966.2020.08.09

References

1. Novikov, A.V. Uluchshenie kachestva prirodnyh i ochistka stochnyh vod: ucheb. posobie / A.V. Novikov, YU.N. ZHenihov. – Tver':Izd-vo TGTU, 2006. –112 s.
2. Alekseev, L.S. Kontrol' kachestva vody: ucheb.posobie / L.S. Alekseev. – 3-e izd., pererab. i dop. – М.: INFRA-M, 2004.-154 s.

3. Ksenik, T.V. Novyj sorbent dlya ochistki stochnyh vod ot organicheskikh zagryaznenij / T.V. Ksenik, A.A. YUDakov, A.V. Perfil'ev // Ekologiya i promyshlennost' Rossii. – 2009. - № 4. – S. 19-21.
4. Kachalova G.S. Koagulyacionno-sorbcionnaya ochistka stochnyh vod // Voda i ekologiya: problemy i resheniya, 2019, №2 (78), S. 32-39.
5. Kachalova G.S. Issledovanie effektivnosti smeshannyh koagulyantov pri ochistke svincovosoderzhashchih stochnyh vod akkumulyatornogo proizvodstva // Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya, №11. Dostupno na: <https://natural-sciences.ru/article/view?id=37245>
6. Alekseev E.V. Povyshenie effektivnosti koagulirovaniya v processah ochistki stochnyh vod // SOK, 2021, №3, S. 14-17.
7. Goncharenko E. E., Ksenofontov B. S., Berezina S. L., Borisov YU. A. Issledovanie koagulyacii v processah ochistki stochnyh vod s primeneniem komp'yuternoj tekhnologii // Sovremennaya nauka: aktual'nye problemy teorii i praktiki. Seriya: Estestvennye i Tekhnicheskie Nauki. -2020. -№08. -S. 11-15. DOI 10.37882/2223-2966.2020.08.09

Ж.Б. Тилеубаев*, М.К. Жекеев

магистрант, М. Әуезов атындағы ОҚУ, Шымкент, Қазақстан
т.ғ.д., профессор, М. Әуезов атындағы ОҚУ, Шымкент, Қазақстан

*Автор для корреспонденции: zh.b.tileubaev@mail.ru

АММОФОС ӨНДІРІСІНДЕГІ АҒЫНДЫ СУЛАРДЫ ФТОРИДТЕН ЖӘНЕ МЕХАНИКАЛЫҚ ҚОСПАЛАРДАН ТАЗАРТУ ҮШІН КОАГУЛЯЦИЯ ӘДІСІН ЗЕРТТЕУ

Түйін

Жұмыста құрамында фтор иондары (150-200 мг/л дейін) және жұқа дисперсті механикалық қоспалар (фосфогипс, реакцияға түспеген шикізат) бар аммофос өндірісінің ағынды суларын коагуляциялық тазарту процесін зерттеу нәтижелері келтірілген. Тақырыптың өзектілігі құрамында фторы бар ағындардың уыттылығын ШРК нормативтеріне дейін (фтор үшін 1,5 мг/л-ден аспайтын) төмендету және суды ағызу немесе айналымда қайта пайдалану алдында қатты фазаны алу қажеттілігіне байланысты.

Коагулянттың 200-300 мг/л дозасы және әк сүтімен рН түзету кезінде фтордың қалдық концентрациясы 1,2–1,4 мг/л — ге дейін, ал тоқтатылған заттардың мөлшері 15-20 мг/л-ге дейін төмендейтіні анықталды (тазарту тиімділігі 92-95%). Жеңілдетілген судың тұрақты сапасын қамтамасыз ететін оңтайлы режимдер мен қорғаулар анықталды.

Сода күлін қолдана отырып зертханалық зерттеулермен ПУЛЬПАНЫҢ рН 4,9 – 5,0 кезінде сода күліне негізделген коагулянтты қолдана отырып, фторлы қосылыстардан ЭФК тазартылды. Шамамен 0,03% пульпа құрамымен сүзілген, кальций натрий фосфаты ретінде, атап айтқанда, фтор мөлшері бойынша нормаларға сәйкес келетін жемдік фосфат ретінде пайдаланылуы мүмкін.

Кілттік сөздер: ағынды сулар, коагуляция, тазарту әдісі, механикалық қоспалар, фтор, аммофос, флокулянт, ЭФК.

Zh.B. Tileubaev*, M.K. Zhekeev

master's student, M. Auezov SKU, Shymkent, Kazakhstan
Dr.Tech.Sci., Professor, M. Auezov SKU, Shymkent, Kazakhstan

*Corresponding author's email: zh.b.tileubaev@mail.ru

INVESTIGATION OF THE COAGULATION METHOD FOR WASTEWATER TREATMENT FROM FLUORINE AND MECHANICAL IMPURITIES IN THE PRODUCTION OF AMMOPHOS

Abstract

The paper presents the results of a study of the coagulation wastewater treatment process for the production of ammophos containing fluorine ions (up to 150-200 mg/l) and finely dispersed mechanical impurities (phosphogypsum, unreacted raw materials). The relevance of the topic is due to the need to reduce the toxicity of fluorinated wastewater to the maximum permissible concentration (for fluorine no more than 1.5 mg/l) and to extract the solid phase before dumping or reuse of water in circulation.

It was found that with a coagulant dose of 200-300 mg/l and pH adjustment with lime milk, the residual fluorine concentration decreases to 1.2–1.4 mg/l, and the suspended solids content decreases to 15-20 mg/l (purification efficiency 92-95%). Optimal modes and settling conditions have been identified, ensuring stable quality of clarified water.

Laboratory studies using soda ash have purified EFA from fluoride compounds using a soda ash-based coagulant at a pulp pH of 4.9 - 5.0. Filtered pulp with a fluorine content of about 0.03% can be used as calcium sodium phosphate, in particular as feed phosphates, corresponding to the standards for the amount of fluorine.

Keywords: wastewater, coagulation, purification method, mechanical impurities, fluorine, ammophos, flocculant, EFC.