

628  
0-92



ISSN 0203-7785

ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ  
ПО ПРОИЗВОДСТВУ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

**СЕРИЯ. ОХРАНА**  
**ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И РАЦИОНАЛЬНОЕ**  
**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ**

**ОБЗОРНАЯ**  
**ИНФОРМАЦИЯ**

**ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД**  
**И УТИЛИЗАЦИЯ ФТОРФОСФАТНЫХ ШЛАМОВ**  
**ПРОИЗВОДСТВ ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ**

**ВЫПУСК 6 (73)**

**НИИТЭХИМ.**  
**Москва - 1987**

628  
0-92

Министерство химической промышленности  
Министерство по производству минеральных удобрений  
Научно-исследовательский институт технико-экономических исследований

Химическая промышленность и промышленность по  
производству минеральных удобрений

Обзорная информация

Серия: ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И РАЦИОНАЛЬНОЕ  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ  
Выпуск 6 (73)



Москва - 1987

Выпускается с 1976 года  
УДК 631.85:628.543  
628.543.15  
631.85.004.8

Издается 6 раз в год  
РГ 61.33.31  
70.25.17

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД И УТИЛИЗАЦИЯ ФТОРОСФАТНЫХ  
ШЛАМОВ ПРОИЗВОДСТВ ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ

15

И.А.Воробьев, О.Б.Дормешкин, И.П.Наркевич, В.В.Печковский

Проблема охраны окружающей среды становится все более и более актуальной. Процесс дальнейшего развития и использования достижений научно-технического прогресса в народном хозяйстве СССР непосредственным образом сопряжен с внедрением рациональных методов переработки сырья, включая разработку малотходных и безотходных технологий, что ставит перед исследователями задачу создания эффективных процессов утилизации образующихся твердых, жидких и газообразных отходов с последующим полезным использованием конечных продуктов.

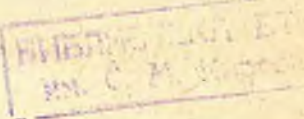
Особую опасность для окружающей среды представляют сточные воды химических предприятий, содержащие взвешенные и растворенные токсичные вещества. К ним относятся стоки, образующиеся на заводах по производству фосфорных удобрений и в основном воды цехов по производству экстракционной фосфорной кислоты, двойного и простого суперфосфата, сложно-смешанных и комплексных удобрений. Содержание в них соединений фосфора и фтора колеблется от 0,1 до 10-40 г/л.

© Научно-исследовательский институт технико-экономических исследований. НИИТЭХИМ, 1987 г.

Библиотека БГУ



000000005434146



Радикальным решением этой проблемы является создание бессточных производств, для чего необходимо выполнение ряда взаимосвязанных мероприятий. В частности, необходима организация нескольких внутренних водных циклов, включая стадию промежуточной очистки сточных вод. Однако существующая на заводах по производству фосфорных удобрений технология очистки фтор- и фосфорсодержащих сточных вод, заключающаяся в их одностадийной нейтрализации до pH 8-9 раствором известкового молока, не отвечает современным требованиям из-за высокого остаточного содержания фосфора и фтора в осветленной воде и образования в процессе очистки твердых отходов, переработка которых из-за низкого содержания в них основных ценных компонентов (фтора и фосфора) затруднена. Работы по совершенствованию существующих и созданию новых способов очистки фтор- и фосфорсодержащих сточных вод в настоящее время широко проводятся в СССР и за рубежом.

#### ИСТОЧНИКИ ОБРАЗОВАНИЯ, ХАРАКТЕРИСТИКА И ПУТИ СОКРАЩЕНИЯ ОБЪЕМОВ СТОКОВ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ПО ПРОИЗВОДСТВУ ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ

Источники образования. В настоящее время мировая добыча фосфатных руд составляет более 120 млн. т/год [1]. Из этого количества ~ 80% фосфатного сырья расходуется на производство минеральных удобрений, наиболее распространенными видами которых являются аммонийные фосфаты, суперфосфаты, сложносмешанные и комплексные удобрения. Фосфорная кислота относится к числу полупродуктов в производстве фосфорных удобрений, и ее производство является наиболее водоемким. Для получения 1 т  $P_2O_5$  в виде 54%-ного раствора кислоты расходуется до 220 м<sup>3</sup> воды [2]. Из этого количества ~ 95% потребляется на охлаждение оборудования без разбавления используемой воды. Остальное количество воды используется на разбавление и охлаждение серной кислоты; подпитку орошения скрубберов Вентури, вакуум-насосов и барометрического сборника оборотной кислоты; охлаждение сальников циркуляционных вакуум-насосов и поверхностных конденсаторов; смыв производственных площадок и периодическую промывку технологического оборудования; конденсацию отходящих паров воды при вакуум-фильтрации пульпы в барометрических конденсаторах; подпитку системы абсорбции при очистке отходящих газов от вакуум-испарителя пульпы и вакуум-выпарных аппаратов; промывку полотен и ковшей карусельного вакуум-филтра.

Использованная в производстве вода выводится из цеха экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) с продукцией, фосфогипсом и испарениями, в оборотную систему, а также с кислыми стоками на станцию нейтрализации.

В оборотную систему отводятся воды, не вступающие в процессе их использования в непосредственный контакт с загрязнителями, применяемые, как правило, для охлаждения оборудования и технологических потоков (после поверхностных конденсаторов, холодильников серной кислоты, теплообменников), а также слабозагрязненные воды (вода от вакуум-насосов, с содержанием фтора 0,5 - 5,0 мг/л).

На станцию нейтрализации поступают сточные воды от смыва полов, промывки оборудования, после конденсаторов омешения системы очистки отходящих газов вакуум-испарителя пульпы и вакуум-выпарных аппаратов, от промывки полотен карусельного вакуум-фильтра, с сальников циркуляционных насосов, переливы из барометрического бака и бака слабой кремнефтористоводородной кислоты, из скрубберов Вентури, бака промывки полотен фильтра.

Общее количество кислых сточных вод, поступающих на станцию нейтрализации для различных производств ЭФК, колеблется от 2,9 до 28,4 м<sup>3</sup> на 1 т P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [3].

Сотрудниками НИИУИФа проведено обследование работы различных предприятий по выпуску фосфорных удобрений, показавшее, что даже при получении ЭФК и двойного суперфосфата по аналогичным технологическим схемам, водопользование организовано различно. Так, в производстве ЭФК на Гомельском химическом заводе на технологические нужды используется только оборотная вода, однако на других предприятиях для этих целей кроме оборотной расходуется от 3,0 до 77,2 м<sup>3</sup> на 1 т P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> свежей воды [3]. На Алмалыкском, Винницком химических заводах и Сумском ПО "Химпром" для технологических нужд употребляется и осветленная вода из шламо-накопителей [4]. Из-за отсутствия общезаводского водооборота на некоторых предприятиях часть свежей воды теряется безвозвратно.

Характеристика сточных вод. Сточные воды цехов по производству экстракционной фосфорной кислоты и фосфорных удобрений, поступающие на станцию нейтрализации, содержат P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и фтористые соединения в довольно высоких концентрациях. Например, сточные воды Воскресенского ПО "Минудобрения" содержат (в мг/л) F 4880, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 8000, SO<sub>2</sub> 3400 и pH 1,2, а Гомельского химического завода - F 7760-7800, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 4996-8510 [2]. Однако приведенный состав сточных вод является усред-

ненным. Реальный состав сточных вод, поступающих на станцию нейтрализации, изменяется в широких пределах (от 0,1 до 30-40 г/л по  $P_2O_5$  и фтору). Это объясняется тем, что содержание примесей в сточной воде определяется тщательностью контроля и регулирования параметров технологического процесса, культурой производств. Различные отклонения параметров (пуски, остановки систем, аварийные сбросы и т.д.) приводят к существенному увеличению содержания примесей в стоках.

В соответствии с принятой классификацией Л.А.Кульского рассматриваемые сточные воды содержат гомогенные примеси, относящиеся к IV группе - вещества, диссоциированные на ионы (фосфорная, кремнефтористоводородная кислоты), и гетерогенные примеси, относящиеся к I группе - взвеси с размером частиц более 1 мкм. Для установления состава гетерогенных примесей исследовался химический и фазовый состав поступающих на станцию нейтрализации взвесей. Ниже приводится среднесменный состав взвешенных веществ.

|   | Цех фосфорной кислоты № 1 | Цех фосфорной кислоты № 2 | Цех двойного суперфосфата |
|---|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Содержание взвешенных частиц, мг/л. . . . .                     | 1060                      | 613                       | 2240                      |
| Содержание компонентов, мас. доля в пересчете на сухое вещество |                           |                           |                           |
| $P_2O_5$ . . . . .  | 1,50                      | 2,67                      | 12,50                     |
| F . . . . .   | 0,25                      | 0,40                      | 3,80                      |
| CaO . . . . .   | 39,3                      | 37,0                      | 38,8                      |
| SO <sub>3</sub> . . . . .                                       | 48,7                      | 45,8                      | 15,0                      |

Низкое содержание фтора и фосфора в гетерогенных примесях, поступающих со стоками цехов ЦФК-I,2, объясняется тем, что главным источником их образования является узел промывки полотен и конвейер карусельного вакуум-фильтра, где основной твердой фазой является фосфогипс. Это подтверждается наличием на рентгенограммах интенсивных пиков, отвечающих двуводному сульфату кальция. Рентгенофазовый анализ осадков, поступающих со стоками цеха двойного суперфосфата, не позволяет с достаточной точностью идентифицировать отдельные соединения, однако на основании химического анализа (содержание  $P_2O_5$  12,5% в неусвояемой форме) можно предположить, что они представляют частицы неразложившегося фосфатного сырья.

Пути сокращения и ликвидации стоков на предприятиях по производству фосфорных удобрений. Образование значительных объемов сточных вод и необходимость их тщательной очистки требуют больших экономических затрат.

Радикальным решением этой проблемы является создание бессточных производств. Эту точку зрения разделяют большинство исследователей и в настоящее время создание замкнутых водооборотных циклов является одной из важнейших задач, стоящих перед отраслью.

Однако задача создания бессточных производств — комплексная, и для ее решения необходимо выполнение следующих взаимосвязанных мероприятий:

разработка и внедрение в производство новых прогрессивных технологических процессов и оборудования, обеспечивающих как уменьшение потребления воды, так и сокращение количества образующихся загрязненных стоков;

максимально полное повторное использование загрязненных сточных вод без их очистки в данном производстве, либо их передача для использования в другие цеха;

эффективная очистка загрязненных стоков с последующим повторным использованием очищенной воды в производстве;

создание нескольких автономных водооборотных циклов в зависимости от степени загрязненности производственных вод.

Одним из основных источников образования сточных вод являются барометрические конденсаторы смешения. Количество отработанной загрязненной воды после них достигает 145–190 м<sup>3</sup>/ч при содержании фтора и фосфора более 150 мг/л. Поэтому наблюдается тенденция замены барометрических конденсаторов смешения на поверхностные конденсаторы, что приводит к ликвидации, так называемых, барометрических вод [5].

Применение поверхностных конденсаторов для конденсации пара в парожекционных установках отделения упарки вместо конденсаторов непосредственного смешения позволяет сократить количество стоков дополнительно на 15 м<sup>3</sup>/ч, а при замене вакуумного охлаждения пульпы воздушным общее потребление воды сократится на ~40% [6]. В производстве двойного суперфосфата значительное сокращение количества образующихся при их очистке стоков возможно в случае использования распылительно-кипящей сушилки гранулятора, разработанной в НИИУФе [2].

Таким образом, внедрение в производство новых технологических процессов и оборудования позволяет значительно сократить коли-

чество образующихся сточных вод, особенно на стадии очистки отходящих газов. Для дальнейшего сокращения количества сточных вод необходима организация максимально полного повторного использования загрязненных вод без их очистки.

Большой объем сточных вод образуется при промывке полотен карусельного вакуум-фильтра. При этом с промывными водами помимо фтора и фосфора, отводится большое количество фосфогипса. В настоящее время разработана и внедрена на некоторых предприятиях отрасли бессточная схема промывки полотен карусельных вакуум-фильтров с использованием промывных вод для отмывки фосфогипса на фильтрах. Промывку полотен фильтра предлагается осуществлять кислыми стоками после барометрических конденсаторов смешения, конденсатом после поверхностных конденсаторов узла вакуум-испарителя пульпы и отделения упарки, сальников циркуляционных насосов, водой после вакуум-насосов и конденсаторов карусельного вакуум-фильтра.

Внедрение в производство вышеуказанных мероприятий позволяет сократить объем загрязненных стоков в 10-12 раз.

Предлагается [6] использовать скрубберные жидкости системы абсорбции отходящих газов от экстракторов и вакуум-испарителя для подпитки систем абсорбции отделения упарки с получением продукции  $H_2SiF_6$ . Запатентована схема повторного использования сточных вод производства ЭФК для разбавления концентрированной серной кислоты. Разбавление идет с выделением тепла, в результате чего соединения фтора удаляются в газовую фазу [7]. Подпитку циркуляционных систем отделения экстракции и выпарки можно производить скрубберной жидкостью производства гранулированного суперфосфата. Кислые сточные воды производств гранулированного суперфосфата предлагается использовать на стадии гранулирования путем их смешения с ретуром до образования насыщенного раствора монокальцийфосфата [8], что позволяет увеличить содержание  $P_2O_5$  водорастворимой. В СССР разработан бессточный способ производства гранулированного борсуперфосфата, основанный на рециркуляции скрубберной жидкости в системах пылегазоочистки с частичным выводом ее для увлажнения шихты, поступающей на грануляцию. При этом увеличиваются прочность гранул и выход товарной фракции.

Однако в производстве ЭФК, сложных и других фосфорсодержащих удобрений осуществить замкнутые внутрицеховые схемы водооборота и полностью исключить сброс кислых сточных вод не представляется возможным. Дебаланс создается из-за промывок оборудования, га-

зоходов и площадок, образования скрубберных жидкостей, наличия продувочных вод водооборотных систем, аварийных переливов и сбросов. Так, в процессе выпаривания кислоты на греющих поверхностях осаждаются примеси и после 60-70 ч работы аппаратуру промывают в течение 8-12 ч горячей водой, которая затем сбрасывается на станцию нейтрализации. Организация периодической или непрерывной промывки поверхностных конденсаторов и теплообменников необходима вследствие осаждения на теплообменной поверхности  $SiO_2$ , образующегося при гидролизе тетрафторида кремния.

Следовательно, в производстве ЭФК и фосфорных удобрений часть образующихся загрязненных стоков, поступающих на станцию нейтрализации, является дебалансовой, поэтому разработка способов эффективной очистки подобных сточных вод с последующим использованием осветленной воды в технологическом процессе является одним из основных этапов создания бессточного производства.

Очищенную воду после станции нейтрализации, как показывает опыт работы Алмалыкского химического завода, можно использовать вместо свежей воды для подпитки орошения барометрических конденсаторов, а также абсорбционных систем и вакуум-насосов, промывки фильтровальной ткани, оборудования и смыва полов.

Таким образом, осуществление эффективной очистки дебалансовых стоков с последующим использованием осветленной воды в технологическом процессе позволит полностью перейти на систему замкнутого водоиспользования.

## ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВ ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ

В связи с большим разнообразием методов очистки и состава сточных вод и с целью выбора оптимальной схемы очистки для каждой конкретной водной системы существующие методы очистки принято классифицировать по различным признакам.

В основу ранней классификации заложен принцип группировки методов очистки по характеру сил, воздействующих на примеси, и происходящих при этом процессов. Выделяются механические, физические, физико-химические, химические и биохимические (биологические) методы очистки. Однако при такой классификации одни и те же методы различные авторы относят к разным классам.

Водную систему можно разделить на пять подсистем: четыре группы примесей и сама вода. В зависимости от того какая из подсистем подвергается воздействию предложена следующая классификация методов очистки [9]:



воздействие на взвеси (седиментация, осадительное центрифугирование, центробежная сепарация в гидроциклонах, осветление во взвешенном слое и др.);

воздействие на коллоидные примеси, в том числе высокомолекулярные соединения и вирусы (коагуляция, флокуляция, электрокоагуляция, адсорбция на высокодисперсных материалах, окисление и др.);

воздействие на растворенные органические вещества и газы (пенная флотация, экстракция, ректификация, десорбция газов и легколетучих органических соединений путем аэрирования, термической и вакуумной отгонки, окисление и т.д.);

воздействие на примеси ионогенных неорганических веществ (ионный обмен, реагентная обработка, электролиз, адсорбция);

уничтожение вредных веществ путем воздействия на водную систему в целом (термическое разложение);

воздействие на воду (дистилляция, вымораживание, экстракция кристаллогидратами или смешиваемыми с водой органическими растворителями).

Такая классификация позволяет на основании данных химического и фазового анализа состава сточной воды выбрать наиболее рациональную схему очистки путем подбора и оптимального сочетания методов, входящих в различные группы.

Сточные воды производства фосфорных удобрений и ЭФВ содержат примеси, относящиеся к первой и четвертой группам. Кроме того, в процессе очистки возможно появление коллоидных примесей, то есть примесей третьей группы. Поэтому схема очистки сточных вод должна включать методы, относящиеся к первой, третьей и четвертой группам, либо их сочетания.

Как показывают исследования работ по очистке сточных вод производств фосфорных удобрений, наибольшее распространение в промышленности получали сорбционные, мембранные, реагентные и комбинированные методы очистки.

#### СОРБИЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ

К сорбционным методам относятся методы очистки сточных вод, основанные на поглощении примесей ионогенных неорганических веществ различными сорбентами. Причем в основе механизма поглощения примесей лежат процессы физической сорбции и ионного обмена, так как на практике обычно сложно их разграничить. Для природных и искусственных сорбционных материалов наблюдается совмещение указанных процессов и

долю того или иного процесса трудно оценить. Кроме того, в некоторых случаях ионы проявляют и адсорбционные свойства [9].

Сорбционные материалы в зависимости от природы матриц делят на неорганические (минеральные) и органические, природные и искусственные (синтетические).

Природные неорганические сорбенты включают силикаты различных групп (битит, мусковит, бейделлит), окислы и фосфаты (апатит, фосфорит). Однако сорбционная емкость этих минералов низка. Кроме того, опыт эксплуатации опытно-промышленных установок, использующих в качестве сорбентов гидроксид-апатит, апатит и другие фосфаты кальция, показал их экономическую нецелесообразность для очистки сточных вод производств фосфорных удобрений и неудовлетворительные механические свойства. Так, потери от истирания сорбента достигают 42% в год, а в случае присутствия хлоридов и некоторых других ионов значительно уменьшается сорбционная емкость и увеличиваются затраты на регенерацию.

В последние годы проводились широкие исследования по изучению и синтезу новых синтетических неорганических сорбентов, обладающих высокой сорбционной емкостью и хорошими физико-механическими свойствами. Перспективными неорганическими сорбентами для очистки сточных вод от  $P_2O_5$  и  $F^-$  являются аниониты типа оксида и гидроксида алюминия, гидратированного диоксида титана, алумосиликатов, гидрата окиси железа, а также труднорастворимые соли циркония, титана и других элементов [10-12], причем многие из них в кислых растворах ведут себя как аниониты, а в щелочных — как катиониты. Широко известным сорбентом является силикагель, но его сорбционная емкость также невелика.

Наибольшее значение для очистки сточных вод в настоящее время приобрели органические искусственные ионы — ионообменные смолы, представляющие собой высокомолекулярные соединения, углеводородные радикалы которых образуют пространственную сетку с фиксированными на ней ионообменными функциональными группами, способными к электролитической диссоциации. Синтетические органические ионы по сравнению с другими видами ионитов имеют следующие преимущества, предопределившие их широкое распространение: высокую сорбционную емкость, химическую стойкость, механическую прочность, высокую набухаемость, хорошие регенерируемость и селективность. В процессе очистки сточных вод ионообменным способом решаются следующие задачи.

I. Удаление из растворов только анионов (в основном фтор- и

фосфат-ионов). При этом целесообразно использовать анионный обмен, осуществляемый на анионите в гидроксидной или солевой форме. Хорошо изучены и рекомендованы к использованию для очистки фтор- и фосфорсодержащих стоков аниониты АВ-17, ЭДЭ-ЮП, АН-31, АН-3, АВ-17-ОН, АВ-16, *Wofatit SBK* [9, 13-15]. Выбор марок анионитов зависит от качественных и количественных характеристик сточных вод и требований, предъявляемых к их очистке. Так, низкоосновные аниониты обладают большей обменной емкостью, чем высокоосновные и легче регенерируются, однако они менее стойки к химическим и механическим воздействиям.

2. Удаление из растворов анионных и катионных примесей. В этом случае используют катионный и анионный обмены, осуществляемые последовательным пропусканием раствора через катионит и анионит [15-17].

Количество сточных вод, поступающих на станцию нейтрализации, достигает 2500-3000 м<sup>3</sup>/сут, причем суммарное содержание фосфат- и фтор-ионов достигает 20-40 г/л. Кроме того, кислые стоки содержат большое количество примесей, которые в случае использования сорбционных методов очистки необходимо предварительно удалить. Поэтому большинство исследователей [15, 18] считают целесообразным использовать сорбционные методы на стадии доочистки сточных вод после того, как содержание  $P_2O_5$  и  $F$  в них будет снижено до 10-20 мг/л. В противном случае необходимость частой регенерации сорбционного слоя и низкая производительность делают эти способы экономически неприемлемыми [18].

Эффективность и экономичность процесса очистки сточных вод сорбционными методами во многом определяются стадией регенерации, так как согласно проведенному анализу, затраты только на регенерационные растворы составляют 64% от общих эксплуатационных затрат на очистку воды ионообменным способом [9]. Изучение различных регенерирующих растворов показало наибольшую эффективность использования растворов щелочей  $NaOH$ ,  $KOH$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $NH_4OH$  и  $Na_2CO_3$  [15-18]. Выбор регенерирующего раствора зависит от конкретных условий и определяется маркой ионита. Например, применение раствора  $NH_4OH$  для регенерации анионита АВ-17-ОН, насыщенного фосфат- и кремнефторид-ионами, позволяет достигать 95%-ной степени регенерации, в то время как для анионита ЭДЭ-ЮП эта величина составляет 15,1% [15]. Наиболее узким местом на стадии регенерации сорбентов является вопрос образования и утилизации регенерационных растворов, объем которых весьма зна-

чительны. Для 95%-ной регенерации I м<sup>3</sup> аннионита АВ-17-ОН требуется 7 м<sup>3</sup> 8%-го раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  или соды [19], а для 90%-ной регенерации I м<sup>3</sup> аннионита ЭДЭ-ЮП необходимо 3 м<sup>3</sup> данного регенерационного раствора. Возврат образующихся после регенерации растворов в производство фосфорных удобрений и ЭФК [15] позволил бы решить проблему их утилизации и исключить материальные затраты на регенерацию из производственных затрат на очистку воды. Предлагается направлять отработанные растворы, образующиеся при регенерации анионитов, насыщенных ионами фтора, и представляющие 2-3%-ные растворы  $\text{NaF}$ , в производство фторосолей, а растворы, образующиеся при регенерации насыщенных фосфат-ионами анионитов - в производство аммофоса или для получения фосфатов калия и натрия. Однако сточные воды производства фосфорных удобрений содержат одновременно различные анионы ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SiF}_6^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ), поэтому и отработанные регенерационные растворы включают одновременно несколько компонентов например,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  [16],  $\text{NaF}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [17] в зависимости от применяемых регенерационных растворов. Использование этих растворов в существующих производствах не представляется возможным в связи со значительными дополнительными затратами и технологическими трудностями.

Сорбционным методам очистки присущи следующие недостатки: необходимость предварительной тщательной очистки сточных вод от органических и взвешанных веществ, снижающих обменную емкость; низкая производительность сорбционной очистки по основным ионогенным примесям; образование значительных количеств трудноутилизуемых регенерационных растворов; высокая стоимость очистки; избыток солей от регенерации (к извлекаемому из очищенной воды солям прибавляются соли регенерации).

Таким образом, сорбционные методы позволяют достигать высокую степень очистки воды от основных ионогенных примесей, однако указанные недостатки тормозят использование названных выше методов для очистки сточных вод в производстве фосфорных удобрений и экстракционной фосфорной кислоты.

#### МЕМБРАННЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ

В последние годы в процессах очистки промышленных сточных вод применяются мембранные методы (обратный осмос, ультрафильтрация, диализ и электродиализ). Мембранные методы имеют следующие преимущества: небольшой расход энергии, поскольку процесс

осуществляется без фазовых переходов, а энергия расходуется в основном на продавливание жидкости через мембрану; возможность ведения процесса при обычной температуре; простота аппаратного оформления.

К недостаткам мембранных методов относятся: наличие концентрированной поляризации, заключающейся в возрастании концентрации растворенного вещества у поверхности мембраны, что ведет к снижению производительности, степени очистки и срока службы мембран; необходимость проведения процесса при повышенном давлении. Экономические показатели процесса очистки воды мембранными методами определяются в первую очередь производительностью установки и степенью извлечения примесей. Следует отметить, что сами мембраны являются наиболее дорогим элементом (при ультрафильтрации и обратном осмосе их стоимость достигает 30% стоимости оборудования) [20].

Мембранные методы используются для обессоливания воды в системе водоподготовки, очистки стоков от радиоактивных веществ, извлечения солей из стоков гальванического производства, однако до настоящего времени очистка стоков производства фосфорных удобрений этими методами не производится. Считается, что наиболее эффективным будет использование мембранных методов в сочетании с другими методами очистки, или на стадии доочистки сточных вод.

Наибольшее распространение для очистки сточных вод производств фосфорных удобрений получали реагентные и комбинированные методы очистки.

### РЕАГЕНТНЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ

Процесс очистки сточных вод реагентными методами в общем виде состоит из стадии взаимодействия сточных вод с нейтрализующими реагентами и стадии отделения образовавшихся малорастворимых соединений от нейтрализованной сточной воды. Причем первую стадию можно осуществлять путем фильтрования кислых стоков через слой реагентных материалов, смешения кислых и щелочных вод, а также непосредственного добавления реагентов в сточную воду [21]. Первые два способа не получили распространения в промышленности.

Для очистки сточных вод предлагается использовать нейтрализующие реагенты, в частности, щелочи ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ), карбонаты калия и натрия, соли железа, алюминия и магния, аммиачную воду. Стои-

мость вышеуказанных реагентов велика, кроме того, такие реагенты, как карбонат натрия и щелочи дефицитны и их использование целесообразно, если они являются отходами данных производств, или в случае одновременного получения ценных продуктов [22].

Остаточное содержание фтора и фосфора в очищенной воде, а следовательно и степень очистки, определяется растворимостью образующихся фтористых и фосфатных соединений. Фториды большинства указанных выше реагентов обладают хорошей растворимостью в водных растворах, поэтому высокой степени очистки сточных вод не достигается.

В настоящее время наиболее распространенными и перспективными нейтрализующими реагентами являются различные соли и оксид кальция, так как присутствующие в воде ионогенные примеси образуют наиболее труднорастворимые соединения именно с кальцием. Например, растворимость фтористого кальция в воде 0,004% при 25°, тогда как растворимость фторида натрия при этих условиях составляет 4%. Следовательно, использование солей кальция для очистки сточных вод позволяет достичь наибольшей степени очистки. На основании исследования влияния природы различных осадителей на процесс образования и скорость фильтрации образующегося осадка рекомендуется использовать в качестве осадителя карбонат кальция и его природные соединения (мел, известняк, доломит) [23]. Большинство исследователей в качестве основной причины называют низкую стоимость карбоната кальция [23-29]. Однако при его использовании в качестве осадителя с повышением концентрации исходной кислоты степень нейтрализации значительно снижается, что объясняется уменьшением степени гидролиза гексафторо-силикат-иона, следовательно, уменьшением количества фтор-ионов, которые могут быть связаны с кальцием.

Для более полного взаимодействия  $SiF_6^{2-}$  и  $PO_4^{3-}$  ионов с ионами целесообразно вводить в процесс более растворимые, чем карбонат, соединения кальция, например, гидрат оксида кальция, растворимость которого составляет 0,185% (при 0°) вместо 0,0012% (при 25°) для карбоната кальция. Проведение очистки сточных вод известковым молоком позволяет снизить содержание фтора до 12-15 мг/л независимо от концентрации  $SiF_6^{2-}$  в стоках. Результаты исследований взаимодействия растворов  $H_2SiF_6$  с различными щелочными реагентами подтверждают, что при использовании  $Ca(OH)_2$  происходит наиболее полное удаление ионов фтора из растворов [30]. Поэтому оксид и гидроксид кальция получа-

ли наибольшее распространение в качестве нейтрализующего реагента для очистки сточных вод производств фосфорных удобрений.

При очистке кислых сточных вод известковым методом в твердую фазу переходят фториды и фосфаты кальция в виде их труднорастворимых соединений. Как показал рентгенофазовый анализ образующихся в процессе нейтрализации осадков, пики на рентгенограммах осадков, полученных в интервале pH 3-5, соответствуют фториду кальция и двухзамещенному фосфату кальция. В интервале pH выше с рентгенограммы осадков различаются в зависимости от качества применяемого оксида кальция. При использовании оксида кальция марки "хч" межплоскостные расстояния соответствуют гидроксилпатиту и фториду кальция. В случае применения технического оксида кальция на рентгенограммах осадков наблюдается появление пиков, соответствующих карбонату кальция. Промышленным сырьем для получения оксида кальция является известняк, который из-за неполной конверсии в процессе обжига переходит в конечный продукт, поэтому технический оксид кальция содержит до 16% и более  $\text{CO}_2$  (в пересчете на  $\text{CaCO}_3$ ). Скорость процесса растворения  $\text{CaCO}_3$  лимитируется концентрацией водородных ионов и в щелочной среде незначительна, поэтому основана часть  $\text{CaCO}_3$  в известковом молоке присутствует в недиссоциированном виде, то есть переходит в твердую фазу, что и наблюдается на рентгенограммах осадков.

Разделение твердой и жидкой фаз суспензии осуществляется путем флокуляции либо коагуляции суспензии с последующей фильтрацией стуженной пульпы. Лимитирующей стадией процесса очистки сточных вод в этом случае является стадия осветления суспензии, зависящая от агрегативной устойчивости образующейся дисперсной фазы. По длительности процесс осветления составляет 60-80% от общего времени обработки сточных вод. Попытки коагуляции этих суспензий в производственных условиях такими классическими коагулянтами, как  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{FeCl}_3$  привели к отрицательному результату. Проведенные в Воскресенском филиале НИИУФХ исследования эффективности различных анионоактивных флокулянтов показали, что лучшим флокулирующим действием обладает полиакриламид. При его дозе 0,1% по отношению к твердой фазе суспензии скорость осветления суспензии возрастает до 2-4 м/ч. Варьирование количеством вводимого полиакриламида позволяет также регулировать степень осаднения компонентов [31].

В качестве нейтрализующего реагента вместо чистой извести можно использовать ее смесь с различными солями кальция (например, с хлоридом) [32,33]. При оптимальном весовом соотношении  $\text{CaO}:\text{CaOCl}_2$ , равном 1:1 - 2:1, остаточное содержание фтора оставляет 14,5 мг/л. Хлорид калия можно применять и как самостоятельный нейтрализующий реагент, но наличие ионов хлора приводит к образованию высокодисперсных суспензий, что резко снижает скорость осветления.

Скорость осветления может быть увеличена в 3-7 раз при нейтрализации сточных вод известью в присутствии сульфида кальция при соотношении  $\text{CaO}:\text{CaS}$ , равном 32-33:1 [33]. Положительное влияние сульфидов и сульфатов объясняется наличием эффекта соосаждения [34,35]. Использование в качестве нейтрализующего реагента сульфата кальция в виде фосфогипса позволяет получать легко фильтрующиеся осадки, но по эффективности очистки он уступает извести.

Одним из перспективных нейтрализующих агентов является фосфоизвесть - продукт высокотемпературной переработки фосфогипса [36]. Помимо оксида кальция, фосфоизвесть содержит от 3,4 до 15%  $\text{SiO}_2$ , что благоприятно сказывается на увеличении скорости осветления суспензии. На ПО "Фосфорит" внедрена технология очистки сточных вод производства ЭФК с использованием высококремнистой извести, содержащей силикаты кальция  $n \cdot \text{CaO} \cdot m \cdot \text{SiO}_2$  (где  $n = 1-3$ ,  $m = 1-2$ ) [37]. Изучена возможность применения для очистки сточных вод производства фосфорных удобрений комплексной соли - гидрограната кальция  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot (6-2x)\text{H}_2\text{O}$  [38]. Наличие в структуре  $\text{Al}_2\text{O}_3$  позволяет сделать предположение о возможности более эффективного вывода фтора, поскольку  $\text{AlF}_3$  имеет меньшую растворимость, чем  $\text{CaF}_2$ . Однако, как показали эксперименты, полный вывод фтора и фосфора из сточной воды обеспечивается только при трехкратном сверхстехиометрическом избытке реагента.

Основным недостатком реагентных методов является то, что сточная вода очищается не полностью, а только до предела концентрации примесей, обусловленных растворимостью образующихся при нейтрализации соединений. Даже в случае использования для нейтрализации извести и солей кальция, образующих в процессе очистки наименее растворимые соединения, теоретическое содержание фтора в очищенной воде должно составлять 7,8 мг/л, что соответствует растворимости фторида кальция. Практически содержание фтора в очищенной воде отличается от теоретических значе-



ний, полученных на образцах реактивной квалификации в дистиллированной воде, и составляет 20 – 30 мг/л остаточного фтора. Однако при определенных условиях ведения процесса возможно достижение более глубокой степени очистки сточных вод. Поскольку значение растворимости соединений (в частности, фторида кальция) есть величина постоянная и равная произведению молярной концентрации ионов кальция на квадрат молярной концентрации ионов фтора, то увеличение избытка ионов кальция должно вызывать уменьшение содержания ионов фтора. Содержание ионов кальция в растворе предлагается увеличить путем добавления избытка извести при одновременном добавлении кислоты (соляной, серной, фосфорной) для поддержания оптимальных значений pH. Так, при добавлении к сточной воде 100%-ного избытка извести при поддержании pH среды близкой к 7 путем подачи соляной кислоты содержание фтора в воде снижается с 1000 до 6 мг/л [39]. Недостаток этого метода – значительный перерасход нейтрализующих реагентов и необходимость дополнительного введения кислоты.

Снижение содержания ионов фтора в сточной воде ниже теоретического можно достичь за счет эффекта обсаждения (например, путем введения затравки) [40, 41], или рециркуляции части образующихся осадков [42]. Но наиболее эффективным способом снижения содержания примесей в осветленной воде является промежуточное удаление образующейся твердой фазы из зоны реакции. В настоящее время этот способ получает все большее распространение, о чем свидетельствуют публикуемые работы. Согласно одной из них [43], сточную воду обрабатывают на первой стадии 5%-ным раствором  $\text{Ca(OH)}_2$  при pH 3,5–4,5. Образующийся осадок удаляется фильтрованием, а фильтрат вновь обрабатывается раствором  $\text{Ca(OH)}_2$  до значительного pH в интервале 6,5–8,5. Осветленная вода после повторного отделения твердой фазы содержит до 10 мг/л фтора и 30–80 мг/л фосфора в пересчете на  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Вместо известкового молока возможно использование  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$  на первой стадии и  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на второй.

Более высокой степени очистки можно достичь путем сочетания различных реагентных методов. Так, при двухстадийной очистке сточных вод, содержащих 1000 мг/л фтора, известковым молоком и одновременном добавлении к надосадочной жидкости после первой стадии очистки (pH 4) серной или фосфорной кислот и солей аммония, а к нейтрализованной на второй стадии суспензии – органического высокомолекулярного флокулянта, содержание фтора в очищенной воде снижается до 0,01 мг/л [44].

Целью вышеуказанных способов является достижение максимальной степени очистки сточных вод от примесей, при этом вопрос образования и утилизации твердых отходов не рассматривается. Твердые отходы, образующиеся в процессе очистки сточных вод производств фосфорных удобрений (так называемые фторфосфатные шламы), до настоящего времени не используются, что приводит к потере ценных компонентов (фтора и фосфора) и отрицательно сказывается на состоянии окружающей среды.

В настоящее время ведутся исследования по разработке новых способов очистки сточных вод, позволяющих одновременно с очисткой решать проблему утилизации образующихся шламов. Большой интерес представляют способы ступенчатой очистки сточных вод с раздельным осаждением компонентов сточных вод в виде целевых продуктов (фторида и фосфатов кальция) [31,43,45-50]. Суть их заключается в том, что при нейтрализации кислых сточных вод производств фосфорных удобрений соединениями кальция при pH 3-4 в осадок выпадает в основном фторид кальция, а при значениях pH выше 4,5-5,0 происходит интенсивное осаждение фосфатов кальция и соединений кремния. Считается, что оптимальное значение pH на первой стадии должно составлять 3,0-3,5. При этом до 99% фтора переходит в осадок, который можно использовать в цементной промышленности в качестве минерализатора процесса обжига клинкера [48] или для получения фтористых соединений путем его орнокислотного разложения [43]. Образующийся на второй стадии осадок рекомендуется возвращать в основное производство для получения удобрений или удалять в виде конечного продукта - дикальцийфосфата. Причем за счет регулирования параметров вадения процесса возможно получение на второй стадии обесфторенного фосфата кальция [31]. Однако фосфаты кальция начинают осаждаться уже при pH 2,1, а при pH 3,2 в твердую фазу переходит до 50%  $P_2O_5$  [45]. Как показали опытно-промышленные испытания, осадок, образующийся на первой стадии, содержит до 4,2%  $P_2O_5$ , 6,3%  $SiO_2$ , а осадок, удаляемый на второй стадии - 14,0%  $P_2O_5$ , 3,7% фтора и 12,4%  $SiO_2$  [47]. Для очистки осадка фторида кальция от фосфора рекомендуется дополнительная отмывка его слабыми растворами минеральных кислот ( $H_2SO_4$ ,  $H_2SiF_6$ ), горячей водой, а также растворами фторид-бифторид аммония [45,49]. Остаточное содержание  $P_2O_5$  в осадке после отмывки составляет 3-6%. При осаждении фтора и фосфора для повышения селективности процесс очистки можно проводить в три и даже в четыре стадии: до pH 3,

затем до pH 3,6-3,8 и 5-7, донейтрализация до pH 8-II с отделением осадков на каждой из стадий [27]. На первой и второй стадиях предусмотрена отмывка образующихся осадков последовательно минеральной кислотой и водой, но даже после этого содержание  $P_2O_5$  в осадке составляет не ниже 4%. Кроме того, поддержание на первой ступени pH 3-4 приводит к коррозии оборудования (до 2 мм/год [45]) и требует антикоррозионной защиты основного оборудования. Таким образом, необходимость дополнительной стадии отмывки фторсодержащих осадков и образование дополнительного количества загрязненных вод затрудняет промышленную реализацию указанных выше способов.

Переработка образующихся в процессе очистки сточных вод фторфосфатных шламов затруднена из-за низкой концентрации в них фтора и фосфора (не превышающей 5-10%) [5]. В Белорусском технологическом институте совместно с НИИФ разработана и внедрена на Гомельском химическом заводе технология двухстадийной очистки сточных вод производств фосфорных удобрений с получением обогащенных фторфосфатных шламов [51]. Согласно разработанной технологии (рис.1), фтор- и фосфорсодержащие сточные воды поступают на первую стадию нейтрализации в первый по ходу реактор-нейтрализатор. Известковое молоко подается во второй и третий по ходу каскада реактор. По достижении в третьем реакторе pH 5,2-5,7 нейтрализованные стоки откачивают в сгуститель первой стадии нейтрализации. Шламовая пульпа из сгустителя первой стадии направляется на фильтрацию, а осветленная вода из сгустителя подается на вторую стадию для донейтрализации. На выходе из третьего реактора-нейтрализатора второй стадии очистки поддерживается pH 8-9. Донейтрализованные стоки откачиваются в сгуститель второй стадии, откуда осветленная вода возвращается на повторное использование, а шламовая пульпа - в первый по ходу бак-нейтрализатор первой стадии очистки. Таким образом, в процессе двухстадийной нейтрализации фторфосфатный шлам отделяется только на первой стадии при pH 5,2-5,7. Удаление основного количества фосфат-ионов на первой стадии в интервале pH 5,2-5,7 обеспечивает снижение расхода извести за счет образования в указанном интервале pH менее основных фосфатов кальция.

Результаты обследования работы станции по двухстадийной схеме показали, что основное количество  $P_2O_5$  (до 98%) и фтора (до 99%) переходит в осадок на первой стадии, а на второй происходит доочистка сточных вод (табл. I). Промежуточное удаление

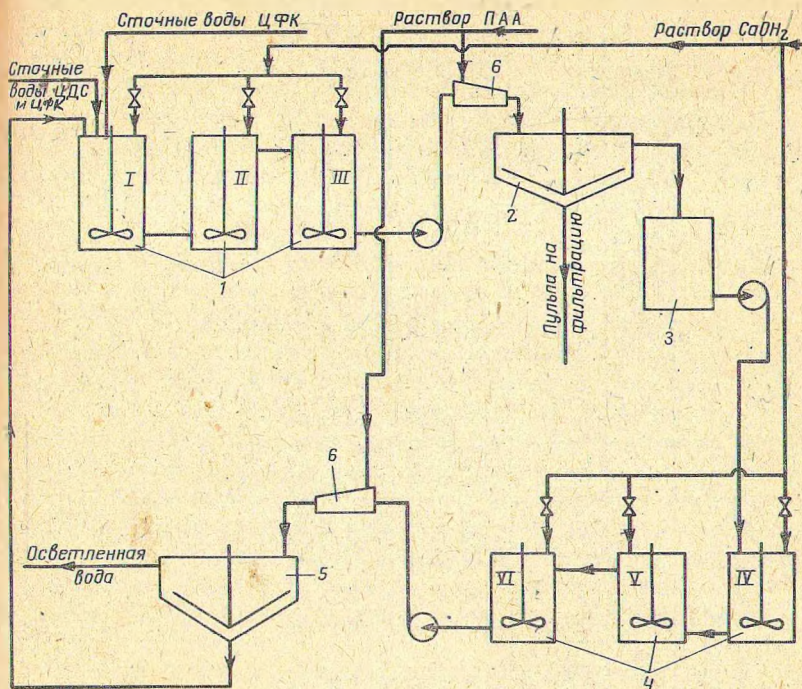


Рис. I. Принципиальная схема двухстадийной очистки сточных вод с получением обогащенных шламов:  
 I - реакторы-нейтрализаторы первой ступени; 2 - сгуститель первой ступени очистки; 3 - промежуточный сборник; 4 - реакторы-нейтрализаторы второй ступени; 5 - сгуститель второй ступени очистки; 6 - ерш-смеситель



основного количества  $P_2O_5$  и фтора с осадком на первой стадии обеспечивает достижение более глубокой степени очистки сточных вод. Так, содержание фтора в осветленной воде после доочистки составляло 9–12 мг/л, а фосфора 13,0–16,5 мг/л, что в 2–2,5 раза ниже соответствующих показателей для одностадийной схемы.

Содержание  $P_2O_5$  в шламе возросло с 9,88% по существующей ранее схеме до 25–27%, что близко к содержанию  $P_2O_5$  в фосфатном сырье, причем более 80%  $P_2O_5$  находится в усвояемой форме. Несмотря на значительные колебания в составе поступающих сточных вод (от 1 до 44 г/л по  $P_2O_5$  и от 0,67 до 11,7 г/л по  $F$ ), состав шлама после выхода на технологический режим меняется незначительно (от 26,4 до 27,4% по  $P_2O_5$  и от 6,9 до 7,8% по  $F$ ), что объясняется его усреднением в процессе осветления и сгущения.

Образование фторфосфатного шлама постоянного химического состава имеет большое значение для его дальнейшей переработки. В ходе обследования происходит улучшение процессов осветления и фильтрации нейтрализованной суспензии. Существенное влияние на процесс нейтрализации оказывает рециркуляция щелочной пульпы со второй стадии на смешение с поступающими кислотными сточными водами. Рециркуляция щелочной пульпы позволяет дополнительно сократить расход извести на нейтрализацию за счет того, что ее непрореагировавшая часть возвращается в цикл на нейтрализацию. В процессе работы станции нейтрализации возрастания коррозии оборудования не отмечено.

Таким образом, при переводе станции нейтрализации на работу по приведенной выше двухстадийной схеме достигнута более высокая степень очистки сточных вод, получен обогащенный фторфосфатный шлам, содержащий до 25–27%  $P_2O_5$ , переработка которого в существующих производствах значительно облегчается, а также существенно уменьшен расход извести на нейтрализацию. Перевод существующих станций нейтрализации на работу по двухстадийной схеме не связан с большими затратами, так как производится на базе имеющегося оборудования путем его переобвязки.

### КОМБИНИРОВАННЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ

Комбинированные методы включают стадию основной очистки, в процессе которой содержание примесей уменьшается до нескольких десятков миллиграммов в 1 л, и стадию доочистки, в результате которой содержание примесей снижается до требуемых значений. Предлагается на первой стадии использовать известковый метод,

позволяющий удалить основное количество примесей, а доочистку осуществлять сорбционными, электрохимическими, флотационными и другими методами, обеспечивающими высокую степень очистки. Известен также способ удаления основного количества фтора из растворов путем добавления на первой стадии сорбента (фосфатной руды) с последующим удалением остаточного количества фтора путем осаждения известковым методом при pH 3,5-4,0 [52].

Предварительное введение в сточную воду, содержащую в качестве основных примесей фтор- и фосфат-ионы, соединений алюминия ( $AlF_3$ ,  $AlF_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Al_2(304)_3 \cdot 13 H_2O$ ) способствует удержанию ионов фтора в жидкой фазе. Последующая обработка растворов реагентными методами до pH больше 3 приводит к осаждению фосфора в виде фосфатов кальция (при использовании карбоната или хлорида кальция) [53] либо в виде  $AlPO_4$  (в случае применения аммиака) [54]. При pH раствора выше 9 в осадок выпадает также и фтор в виде фторида кальция.

Одним из интересных методов удаления фтора и фосфора из стоков является комбинированный, включающий первоначальную очистку воды известковым способом с последующей электролитической обработкой в электролизере с растворимым металлическим анодом [55, 56]. Под действием тока анод растворяется, а катионы переходят в воду и, встречаясь с гидроксильными группами, образуют гидраты оксидов металлов в виде хлопьев, адсорбирующих коллоидный фторид и фосфаты кальция. Происходит интенсивная коагуляция с последующим удалением всплывающего шлама, содержащего фтор и фосфор.

Высокая степень очистки достигается при использовании известки с последующей карбонатной доочисткой [57]. Суть метода заключается в адсорбции ионогенных примесей на поверхности кристаллизующегося карбоната кальция, образующегося при карбонизации известкового молока углекислым газом. Замена углекислого газа сернистым ангидридом и предварительное добавление к нейтрализованной суспензии раствора перманганата калия также позволяет увеличить степень очистки за счет соосаждения примесей с кристаллизующимся сульфатом кальция. При этом скорость осаждения возрастает в 4-5 раз [37, 38]. Эти методы могут применяться на предприятиях, где  $CO_2$ ,  $SO_2$ , *KMnO\_4* имеются в качестве отходов, в противном случае себестоимость очистки сточных вод будет очень высокой.

Эффективная очистка сточных вод достигается при обработке их известью в присутствии гидроксид- или фторангидрата [58-60], ко-

торые адсорбируют образующиеся в процессе нейтрализации соединения, способствуя более полному их отделению от водной фазы и ускорению осаждения осадка. При дополнительной непрерывной обработке реакционной смеси ультразвуком частотой 20–50 кГц облегчается кристаллизация образующихся соединений и процесс проходит в менее щелочной среде [60].

На стадии доочистки используются также флюорит, пемза, сланцы, асбестоцементные отходы, портландцемент и керамзитовая пыль. Содержание фтора в очищенной воде 1,5–6 мг/л. Высокая степень доочистки обеспечивается в случае применения аллюмогеля или феррогеля, однако комплексные соединения фтора аллюмогель не адсорбирует. Для удешевления очистки предлагается вводить аллюмогель вместе с жидким стеклом [61]. При дополнительной электрообработке суспензии процесс очистки ускоряется, так как одновременно с сорбцией происходит электрокоагуляция [62].

Кроме использования на стадии доочистки вышеуказанных методов, возможно применение и других способов (в частности, флотации).

Организация бессточного, замкнутого цикла водоиспользования является составной частью создания безотходного производства. При этом большое значение приобретает задача утилизации образующихся в процессе очистки сточных вод твердых отходов – фторфосфатных шламов.

#### МЕТОДЫ УТИЛИЗАЦИИ ШЛАМОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВ ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ

В процессе нейтрализации сточных вод известковым методом, содержащиеся в них соединения фтора и фосфора реагируют с ионами кальция с образованием труднорастворимых соединений, удаляемых в виде шламов. Содержание фтора и фосфора в шламах, образующихся на различных предприятиях, изменяется в широких пределах и зависит в основном от состава поступающих на станцию нейтрализации сточных вод и качества нейтрализующего реагента. Так, шлам образующийся на Сумском ПО "Химпром", содержит (в мас.% в пересчете на сухое вещество)  $CaO$  31,01,  $P_2O_5$  общ 9,19,  $F$  12,22,  $ZnO$  17,0,  $MgO$  5,32,  $R_2O_3$  3,45,  $SO_4^{2-}$  4,52, влажность 55,21 [63]. Образующийся на Гомельском химическом заводе по описанной выше двухстадийной схеме очистки шлам содержит



(в мас. % в пересчете на сухое вещество)  $P_2O_5$  25, F 5-10. Приводятся данные о реологических и физико-механических свойствах фторфосфатных шламов [64,65].

До настоящего времени шламы не утилизируются, а складываются в специально организованных отвалах или совместно с фосфогипсом. На многих заводах его объемы составляют тысячи тонн. Например, на Алмалыкском химическом заводе ежегодно образуется ~170 тыс. т шламов, на Гомельском ~75 тыс. т [2], что приводит к потере ценных компонентов и загрязнению окружающей среды токсичными отходами. Только для одного завода количество теряемого со шламом фосфора составляет от 4 до 6 тыс. т в пересчете на  $P_2O_5$ , фтора — от 13 до 14 тыс. т [66].

Таким образом, утилизация шламов очистки сточных вод целесообразна как с точки зрения использования содержащихся в них ценных компонентов, так и предотвращения загрязнения окружающей среды токсичными отходами.

Известные способы переработки фторфосфатных шламов можно условно разделить на четыре класса: механические, термические, термохимические, химические кислотные.

Внутри каждого класса способы переработки объединены по признаку целевой направленности рис. 2.

Наиболее простыми с технологической точки зрения являются механические способы гранулирование, смешение с различными компонентами или использование в виде добавок. Так, разработанные японскими исследователями способы утилизации шламов в производстве строительных материалов, позволяют перерабатывать шламы влажностью до 75% [67,68]. Однако наличие в них значительных количеств фтористых соединений накладывает жесткие санитарные ограничения на использование таких строительных материалов. В частности, полученная путем смешения шлама с синтетическими или древесными волокнами штукатурка содержит до 4-5% фтора [68,69]. Предложено использовать шламы в цементной промышленности как минерализаторы обжига цементного клинкера. По из-за низкого содержания в них фтора минерализующий эффект шламов невелик [48]. Кроме того, наличие в шламе до 10-15%  $P_2O_5$  способствует разложению трехкальциевого силиката и ухудшению физико-механических свойств получаемого цементного клинкера. Следовательно, использование фторфосфатных шламов в качестве сырья для других отраслей, являясь наиболее простым способом, обладает недостатками, связанными с безвозвратными потерями ценных компонентов (в частности,

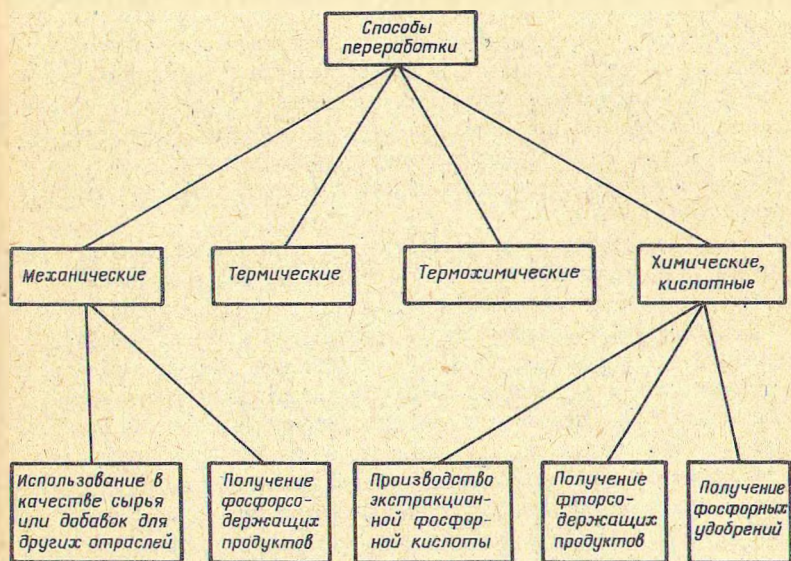


Рис. 2. Схема способов переработки фторфосфатных шламов

фосфора) и необходимостью предварительной подготовки шлама (сушки), что увеличит стоимость этого сырья.

Ряд исследований посвящены изучению возможности утилизации фторфосфатных шламов с получением фосфорсодержащих продуктов путем смешения их с наполнителями и последующими сушкой и гранулированием смеси [70-77]. Полученная смесь содержит от 4,1 [75] до 9% [78]  $P_2O_5$  и является фосфорсодержащим известковым удобрением. В качестве наполнителей используются металлургический шлак, тонкоизмельченные фосфаты (томосфосфат, фосфоритная мука), шлак или зола, образующиеся при термическом разложении мусора, негашеная известь, измельченные шлаки доменного производства. Для сокращения расходов на сушку смеси предлагается [70] использовать в качестве наполнителей термофосфаты, содержащие калийнатрийфосфат на стадии их производства в горячем виде ( $800^{\circ}$ ). Эти

способы просты, но обладают недостатками, из-за которых утилизацию шламов этими методами нельзя считать целесообразной и перспективной. К недостаткам относятся низкая концентрация питательных веществ в получаемом продукте, фтор полностью переходит из шлама в готовый продукт и его содержание по балансовым расчетам оудет достигать 4% и более. Последнее обстоятельство создает большую вероятность усвоения фтора растениями, а через них попадание его в организм животных и человека. Этим недостатком обладает и способ использования фторфосфатных шламов в качестве составной части нейтрализующей добавки в производстве суперфосфата [79].

Для удаления фтора из фторфосфатных шламов проводили их термическое обезфторивание [80]. В оптимальных условиях степень обезфторивания достигала 91%. Однако этот способ изучали применительно к фторфосфатным шламам производств кормовых фосфатов аммония, содержащих до 43,3%  $P_2O_5$  в усвояемой форме. Шламы очистки сточных вод производств фосфорных удобрений содержат в 3-4 раза меньше  $P_2O_5$ , причем в неусвояемой форме. Термическая обработка подобных осадков даже до температуры на  $20^\circ$  ниже температуры их плавления [81] не приводит к увеличению содержания растворимой формы  $P_2O_5$ . Следовательно, особенности химического и минералогического состава шламов очистки сточных вод производств фосфорных удобрений затрудняют их эффективную переработку термическими методами.

Термохимические способы позволяют получать кормовые фосфаты с содержанием усвояемых форм фосфора до 43% из шламов очистки сточных вод [82] за счет предварительной обработки шламов ортофосфорной кислотой с последующим нагреванием смеси до  $1150-1600^\circ$  в присутствии водяного пара. Степень обезфторивания достигает 99,9%. Использование высоких температур, необходимость подачи водяного пара и строительство сложной системы абсорбции делают этот способ технологически сложным для практического осуществления.

Наиболее перспективными методами переработки шламов являются кислотные. Невысокая эффективность использования фторфосфатного шлама в качестве сырья для других отраслей промышленности и необходимость предварительной их подготовки и большие транспортные расходы в расчете на единицу  $P_2O_5$  или  $F$  ставят задачу утилизации шламов по месту образования (в производстве фосфорных удобрений). Задача утилизации шламов, образующихся при нейтрали-

зации сточных вод по традиционной одностадийной схеме до pH 8-10 на существующих производствах, сложна из-за низкого содержания в них  $P_2O_5$  (по сравнению с традиционным фосфатным сырьем). Применение этих шламов в качестве самостоятельного фосфатного сырья в действующих производствах не позволяет получать кондиционные продукты, а использование технологически сложных способов их переработки существенно отразится на себестоимости продуктов и в основном сделает эти способы нерентабельными. Так, при сернокислотном разложении шлама при повышенных температурах (170-180°) достигается высокая степень его обесфторивания (содержание фтора в продукте 0,45%), однако содержание  $P_2O_5$  в готовом продукте составляет ~8% [46].

При использовании наряду с сернокислотным разложением экстракции органическими растворителями (ацетоном, метанолом) получают фосфорную кислоту, содержащую до 69%  $P_2O_5$  [83]. Указанный способ, хотя и позволяет производить высококачественный продукт, но технологически сложен и требует тщательной очистки фосфорной кислоты от экстрагентов. В случае применения для разложения фторфосфатных шламов фосфорной кислоты получают продукт высокого качества, но требуется значительный избыток кислоты. Так, при соотношении шлам : фосфорная кислота 1:60 [84] фтор полностью переходит из шлама в кислоту, ухудшая ее качество. Увеличение степени обесфторивания при фосфорнокислотном разложении шламов происходит при повышении температуры. В случае увеличения температуры до 200-220° остаточное содержание фтора в продукте составляет 2,5% [85]. Дальнейшее повышение температуры процесса фосфорнокислотного разложения шламов позволяет существенно увеличить степень обесфторивания. При температуре 310° степень обесфторивания составляет 95-97%, остаточное содержание фтора в твердой фазе 0,2-0,7%, причем увеличение нормы кислоты в этом случае более 120% от стехиометрического не приводит к возрастанию степени обесфторивания [48]. Образующийся продукт содержит 60-65%  $P_2O_5$  общ., 45-60%  $P_2O_5$  усв. Снижения температуры разложения при сохранении высокой степени обесфторивания можно достичь в присутствии добавки активного диоксида кремния ("белой сажи") [63]. Так, при концентрации фосфорной кислоты 40% по  $P_2O_5$ , норме кислоты 120%, норме  $SiO_2$  180% остаточное содержание фтора в продукте составляет 0,32%. Эти данные получены при использовании термической кислоты, не содержащей фтора. В случае применения экстракционной кислоты остаточное

содержание фтора в продукте выше [63]. Необходимость проведения процесса фосфорнокислотного разложения при повышенных температурах требует использования для изготовления газоходов и некоторого другого оборудования таких дорогостоящих материалов, как высоконикелевые сплавы и алюминийевые бронзы [48], что усложняет осуществление процесса.

Применение для разложения шламов азотной кислоты позволяет достичь высокой степени извлечения фтора из шламов (до 96%), но в этом случае фтор полностью переходит в жидкую фазу и дальнейшее использование фтор- и фосфорсодержащей жидкой фазы не совсем ясно, так как данные по распределению этих компонентов отсутствуют [86].

Добавление шламов влажностью 55-65% к фтор- и фосфорсодержащему сырью благоприятно влияет на снижение степени загрязнения газовой фазы и кремнефтористоводородной кислоты соединениями фосфора [87,88]. Но этот эффект объясняется в основном влиянием предварительного увлажнения смеси за счет вводимой со шламом воды. Использование шламов в качестве добавки при получении фтористых газов и кремнефтористоводородной кислоты не позволяет эффективно утилизировать содержащийся в шламе фосфор.

Преимущественным направлением переработки фторфосфатных шламов кислотным методом является введение шлама на отдельных стадиях процесса кислотной переработки сырья в производстве суперфосфата, экстракционной фосфорной кислоты и сложно-смешанных удобрений.

Добавление до 5% шлама станции нейтрализации к апатитовому концентрату в производстве двойного суперфосфата в условиях, аналогичных производственным [48], не влияет на коэффициент разложения сырья, а скорость процесса возрастает, что объясняется более высокой поверхностью шлама и возрастанием скорости диффузионных процессов. При добавлении шлама к исходному фосфатному сырью в производстве двойного суперфосфата основное количество фтора, содержащегося в шламе, переходит в продукт, так как при фосфорнокислотном разложении шлама в производственных условиях не удается достичь высокой степени удаления фтора. Даже при 200%-ном избытке кислоты степень удаления фтора в газовую фазу составляет ~ 15% [63], что объясняется низким парциальным давлением фтористых газов над фосфорнокислыми растворами. Поэтому исследованы и разработаны способы утилизации шламов, основанные на их предварительном сернокислотном разложении с целью максимального

удаления фтора и последующим введением образующейся суспензии на стадию разложения фосфатного сырья в производстве суперфосфата [89].

Процесс сернокислотного разложения шламов выражается следующими уравнениями регрессии:

$$Y_1 = 85,43 + 0,0005X_1^2 + 0,0014X_1 X_3 - 0,00126X_2 X_3 + \\ + 0,0025X_2 X_4 - 0,00046X_2 X_4 + 0,00041X_4^2; \quad (1)$$

$$Y_2 = 54,06 - 0,195X_1 + 0,0324X_2 + 0,2068X_3 + 0,0874X_4, \quad (2)$$

где  $Y_1$  - степень разложения шлама, %;

$Y_2$  - степень удаления фтора в газовую фазу, %;

$X_1$  - влажность шлама (60-80%);

$X_2$  - продолжительность разложения (10-30 мин.);

$X_3$  - избыток серной кислоты от стехиометрического (5-100%);

$X_4$  - температура разложения (50-80°).

При любых значениях варьируемых параметров степень разложения шлама ( $Y_1$ ) достаточно высока, в то же время степень удаления фтора ( $Y_2$ ) изменяется в широких пределах. Из уравнения (2) видно, что существенное влияние на степень удаления фтора оказывают влажность шлама и количество вводимой серной кислоты. Изменение температуры и продолжительность разложения в указанных пределах незначительно влияет на процесс разложения, особенно при использовании избытка серной кислоты, так как при ее введении происходит резкий разогрев массы за счет экзотермического эффекта до 130° и удаление основного количества фтора в газовую фазу. Поэтому изменение параметров  $X_2$  и  $X_4$  существенно не влияет на  $Y_2$ . В оптимальных условиях, найденных из уравнений (1) и (2) по методу Гаусса-Зейделя, степень разложения шлама 99,3%, степень удаления фтора - 67,8%.

Введение образующейся после разложения шлама пульпы на стадии получения суперфосфатной пульпы или в подкамерный продукт в производстве двойного суперфосфата позволяет получать продукт, отвечающий требованиям ГОСТ 16806-80 на двойной суперфосфат марки Б, причем общая степень удаления фтора в газовую фазу достигает 59%, а остаточное содержание его в продукте не превышает 1%. Более целесообразным является введение шламовой пульпы на стадии получения суперфосфатной пульпы, так как в этом случае свободная серная и образующаяся в процессе разложения шлама фосфорная кислота способствуют более полному разложению фосфатного сырья и позволяют сократить расход продукционной фосфорной кис-

лоты. Оптимальное соотношение шламовой пульпы к суперфосфатной пульпе 0,06-0,4:1. Дальнейшее увеличение количества вводимой пульпы вызывает значительное увеличение влажности и содержания  $P_2O_5$  своб, что приводит к образованию мажущейся, загустевшей пульпы суперфосфата. Точное соотношение количества вводимой шламовой пульпы устанавливается для каждого конкретного предприятия с учетом существующих мощностей по производству суперфосфата и объемов образующихся шламов.

Фторфосфатный шлак очистки сточных вод можно перерабатывать и в производстве экстракционной фосфорной кислоты. Способы введения фторфосфатного шлама в процесс следующие: добавление шлама к исходному фосфатному сырью с последующим разложением смеси [90, 91], введение шлама в пульпу, образующуюся после разложения фосфатного сырья [92], предварительное сернокислотное разложение шлама для максимального удаления фтора с последующим введением образовавшейся суспензии в экстрактор.

Добавление шламов станции нейтрализации к фосфатному сырью положительно влияет на процесс кислотного разложения при получении ЭФК. Так, последовательная обработка смеси шлама с фосфатным сырьем (соотношение 1:0,8 - 2) концентрированной серной кислотой при 110-130°, а затем оборотной фосфорной кислотой при 70-80° с последующей перекристаллизацией  $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$  и  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  позволяет достичь 94-99%-ного выхода ЭФК по  $P_2O_5$ , степень обесфторивания составляет от 45 до 85% при одновременном увеличении производительности фильтрации с 1,5 до 5,5 т/м<sup>3</sup>ч за счет образования более крупных кристаллов [91]. При возрастании степени обесфторивания снижается вязкость раствора фосфорной кислоты, что также благоприятно влияет на процесс.]

Образующаяся в производстве ЭФК после разложения фосфатного сырья пульпа содержит от 0,1 до 1,1%  $H_2SO_4$  своб, поэтому добавление шламов станции нейтрализации к пульпе, образующейся после стадии кислотного разложения при соотношении  $CaO:H_2SO_4$ , равном 1:1,14:4,78, и температуре 75-80° позволяет повысить степень использования серной кислоты с 86 до 98% при степени разложения шлама 98,2-99,2% [92].

Ниже приводятся нормы расхода сырья на 1 т 100%-ного  $P_2O_5$  (рассчитаны для цеха производительностью 140 тыс. т  $P_2O_5$  в год).

|                                       | Базовый вариант<br>(без использован-<br>ия шлама) | С использова-<br>нием шлама |
|---------------------------------------|---|-----------------------------|
| Апатит (39,4% $P_2O_5$ ) . . . . .    | 2,690   | 2,632                       |
| Серная кислота<br>(93%-ная) . . . . . | 2,600   | 2,546                       |
| Шлам (влажность 60%) . . . . .        | -   | 0,277                       |

Как видно из приведенных данных, при введении фторфосфатного шлама в производство ЭФК снижается норма расхода по основным видам сырья, что позволяет ежегодно экономить более 8 тыс. т апатита и более 7 тыс. т  $H_2SO_4$ . Однако внедрение в процесс влажного и менее концентрированного по  $P_2O_5$  (по сравнению с апатитом) шлама приводит к увеличению количества фосфогипса на 0,8 т/ч, поступающей воды на 4,7 т/ч. Поэтому внедрение этого способа возможно на установках по производству ЭФК, имеющих запас мощности по фильтрации и упарке.]

Разработан способ получения сложно-смешанных удобрений с соотношением питательных веществ 1:1:1:1 на основе шламов станции нейтрализации [93]. При этом шламы станции нейтрализации влажностью 55-65% обрабатывают 2,1-1,4 - кратным количеством серной кислоты концентрацией 75-93%. В образовавшуюся суспензию, содержащую 50-62% свободной серной кислоты, добавляют 1-1,25-кратное по отношению к шламу количество апатитового концентрата. Процесс разложения апатита указанной суспензией ведут в полугидратном режиме до перевода  $P_2O_5$  в фосфорную кислоту. Образующуюся суспензию, содержащую 10-12%  $P_2O_5$  своб и избыточное количество  $H_2SO_4$  своб, аммонизируют газообразным аммиаком до pH 4-4,5. Аммонизированный продукт смешивают с хлористым калием и карбамидом, гранулируют и сушат. Внедрение этой технологии в промышленность позволит производить сложно-смешанное  $NPKS$  удобрение с общим содержанием питательных элементов 40-44%, утилизировать фторфосфатный шлак, используя  $P_2O_5$  в качестве питательного элемента, а соединения фтора - для производства фторидов.] Приводятся принципиальная технологическая схема получения  $NPKS$  удобрения и расходные коэффициенты [2].

Фторфосфатный шлак можно перерабатывать и в производстве сложно-смешанных удобрений марки 10:20:20. Как видно из рис. 3,



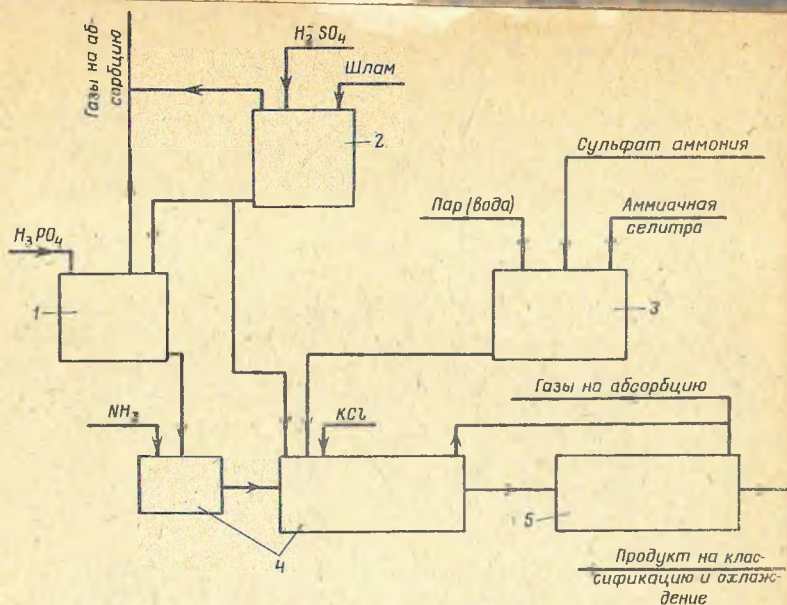


Рис. 3. Принципиальная схема получения сложно-смешанного удобрения марки 10:20:20 с использованием фторфосфатного шлама:

1 - сборник фосфорной кислоты; 2 - реактор; 3 - плавилка; 4 - аммонизатор-гранулятор; 5 - барабан-сушилка

фторфосфатный шлам вводится на стадии грануляции или при смешении с фосфорной кислотой. Для снижения остаточного содержания фтора в продукте шлам предварительно обрабатывают серной кислотой концентрацией 75-93% в течение 10-15 мин. Как показал расчет материального баланса, лимитирующей технологической стадией является стадия сушки, так как при введении влажного шлама возрастает количество поступающей воды и должен быть увеличен влагоросъем сушильной аппаратуры. На стадии аммонизации фосфорной кислоты по заводским данным за счет высокого экзотермического эффекта удаляется более 50% поступающей влаги, поэтому предпочтительнее введение фторфосфатного шлама по второму варианту перед стадией аммонизации. Ниже приводятся нормы расхода сырья (в кг) на получение 1 т удобрения марки 10:20:20 (натура).

|   | Нормы расхода<br>без использо-<br>вания шлама | Нормы расхода<br>с использо-<br>ванием шлама |
|---|---|--|
| Аммиачная селитра . . . . .                               | 189,60  | 175,41                                       |
| Сульфат аммония . . . . .                                 | 14,40   | 13,32  |
| Ортофосфорная кислота (50%-ная<br>по $P_2O_5$ ) . . . . . | 437,40  | 404,36                                       |
| Аммиак (99,6-99,9% $NH_3$ ) . . . . .                     | 63,60   | 59,10  |
| Хлористый калий 95% $KCl$ . . . . .                       | 364,00  | 336,76                                       |
| Фторостатный шлам (60% $H_2O$ ) . . . . .                 | -   | 137,05                                       |

Как видно из приведенных данных, использование фторостатного шлама для получения сложно-смешанного удобрения марки 10:20:20 позволяет существенно снизить нормы расхода основных видов сырья.

Основным недостатком, затрудняющим переработку шламов, образующихся по одностадийной схеме очистки, является низкая концентрация в них  $P_2O_5$  (не превышающая 5-10%). Поэтому особый интерес представляют обогащенные фторостатные шламы, образующиеся по двухстадийной схеме очистки сточных вод. Содержание  $P_2O_5$  в них в 2-2,5 раза выше, чем в шламах, получаемых по одностадийной схеме, поэтому задача их переработки в производстве фосфорных удобрений и ЭЖК значительно упрощается. Основная часть фосфора в таких шламах присутствует в усвояемой форме, поэтому использование для их переработки концентрированных сильных минеральных кислот нерационально. Проведенные в Белорусском технологическом институте исследования позволили установить, что при обработке обогащенных шламов растворами аммонийных солей, образующихся при санитарной очистке отходящих газов серноокислотного производства аммиачным методом, в оптимальных условиях обеспечивается достижение 90-98%-ной степени извлечения  $P_2O_5$  в жидкую фазу, в то время как основная часть фтора остается в жидкой фазе [94]. Последующие аммонизация, упарка и сушка жидкой фазы по существующей в отделении улавливания хвостовых газов технологии позволяют получить удобрение, представляющее, по данным рентгенофазового анализа, смесь моноаммонийфосфата и серноокислого аммония. С целью получения комплексного *NPKS* удобрения аммонизированную пульпу после стадии упарки смешивают с хлористым калием и высушивают [95]. В табл. 2 приводится состав полученного удобрения.

Т а б л и ц а 2

## Состав полученного удобрения

| Массовое соотношение $P_2O_5/KCl$ | Состав аммонизированной пульпы, % по массе |          |       | Состав готового продукта, % по массе (в пересчете на сухое вещество) |          |        |       |      |
|-----------------------------------|--|----------|-------|--|----------|--------|-------|------|
|                                   | N  | $P_2O_5$ | S     | N  | $P_2O_5$ | $K_2O$ | S     | F    |
| 1:1,50                            | 13,41                                      | 12,89    | 12,21 | 14,06  | 13,51    | 13,50  | 12,80 | 0,71 |
| 1:1,25                            | 13,96                                      | 13,21    | 11,11 | 14,82  | 14,02    | 12,86  | 11,81 | 0,60 |
| 1:4,00                            | 13,05                                      | 13,35    | 11,62 | 13,70  | 14,02    | 13,41  | 12,20 | 0,65 |
| 1:1,00                            | 12,54                                      | 13,65    | 12,46 | 14,10  | 15,00    | 10,30  | 13,90 | 0,90 |
| —                                 | 12,16                                      | 12,76    | 11,15 | 12,10  | 12,70    | 16,00  | 11,10 | 0,81 |

Как видно из приведенных данных, при соотношении  $P_2O_5:KCl$ , равном 1:1,25–1,5, состав продукта соответствует составу сложносмешанного удобрения марки 13:13:13 и содержит дополнительно до 13% серы. Полученное удобрение практически негигроскопично.

Фтористый осадок, образующийся после извлечения  $P_2O_5$  из шламов, можно использовать в качестве эффективного минерализатора обжига цементного клинкера [96]. При введении его в количестве 2–5% в сырьевую смесь температура обжига снижается на 100–150°, повышается способность клинкера к размолу и увеличивается прочность цемента на 10–15%. Таким образом достигается комплексная переработка обогащенного фторфосфатного шлама. Ожидаемый экономический эффект от переработки шлама по данному способу составляет более 400 тыс. руб.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проблема образования значительных объемов загрязненных сточных вод при производстве фосфорных удобрений в настоящее время очень остра. Радикальным решением ее является создание бессточных производств. Для этого необходимо выполнение следующих взаимосвязанных мероприятий: разработка и внедрение в производство новых прогрессивных технологических процессов и оборудования, обеспечивающих как уменьшение потребления воды, так и сокращение количества образующихся стоков; максимально полное повторное использование загрязненных сточных вод без очистки в данном производстве или передача для использования в другие цеха; создание нескольких автономных водооборотных циклов в зависимости от степени загрязненности производственных вод. Внедрение этих мероприятий на предприятиях отрасли позволит снизить водопотреб-

ление и объемы образующихся стоков. Одним из основных этапов создания бессточных производств является разработка новых эффективных способов их очистки с последующим использованием очищенной воды в технологическом процессе.

Наибольшее распространение для очистки фтор- и фосфорсодержащих сточных вод в настоящее время получили реагентные методы, использующие в качестве осадителя различные соли или оксид кальция, так как присутствующие в воде ионогенные примеси образуют наиболее труднорастворимые соединения именно с кальцием. Однако сточная вода очищается не полностью, а только до предела концентраций примесей, обусловленных растворимостью образующихся соединений. При определенных условиях ведения процесса возможно достижение более глубокой степени очистки в частности, за счет эффекта соосаждения, путем промежуточного удаления твердой фазы из зоны реакции, увеличения избытка ионов кальция. Высокая степень очистки достигается при комбинировании различных методов очистки, например, использование реагентных методов на стадии основной очистки и сорбционных — на стадии доочистки.

Основной целью существующих методов очистки является достижение максимальной степени удаления вредных примесей. Но организация замкнутого цикла водопользования является составной частью более крупной задачи — создания безотходного производства. Поэтому большое значение приобретает задача утилизации образующихся в процессе очистки твердых отходов. Недостатком, затрудняющим переработку шламов, является низкая концентрация в них основных ценных компонентов — фтора и фосфора, поэтому наибольший интерес представляют двухстадийные методы очистки сточных вод, обеспечивающие одновременно с достижением высокой степени очистки воды получение обогащенных по фтору и фосфору шламов или получение в процессе очистки целевых продуктов.

Преимущественным направлением переработки фторфосфатных шламов является их переработка по месту образования путем использования шлама в качестве добавки к исходному фосфатному сырью либо введения шлама на отдельных стадиях процесса кислотной переработки сырья в производстве экстракционной фосфорной кислоты, суперфосфата, сложно-смешанных удобрений. Для снижения содержания в продукте фтора рекомендуется предварительное сернокислотное разложение фторфосфатного шлама.

Переработка шламов очистки сточных вод в указанных производствах позволяет исключить сброс токсичных отходов, повысить сте-

пень использования фосфатного сырья, улучшить технологические показатели процесса без ухудшения качества продукта. Тем самым создаются предпосылки для организации безотходных технологических процессов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Freeman M.R. Mining Ann. Rev. 1983, P 97-98.*
2. Наркевич И.П., Печковский В.В. Утилизация и ликвидация отходов в технологии неорганических веществ. - М.: Химия, 1984.
3. Павлова Е.М. и др. // Тр. Московск. химико-технол. ин-та им. Д.И. Менделеева. 1979. № 109. С. 57-60.
4. Воробьев О.Г., Кириллов В.М., Уфимцев Б.Ф. Экологические требования к предприятиям фосфорных удобрений. - М.: НИИТЭХИМ, 1982. С. 18.
5. Гузаиров Р.С. // Цветные металлы. 1981. № 1. С. 6-8.
6. Иванов В.В. и др. // Очистка газов и сточных вод при производстве фосфорсодержащих удобрений. Тр. НИУИФ. - М.: НИУИФ, 1979. Вып. 228. С. 61-64.
7. Пат. 3498746 США, МКИ С01В33/10.
8. А.с. 1006419 СССР, МКИ С05В1/02.
9. Аширов А. Ионнообменная очистка сточных вод, растворов и газов. - Л.: Химия, 1983. С. 295.
10. Заявка 55 - 35994 Япония, МКИ С02 F 1/58, I/28.
11. Заявка 59 - 11357 Япония, МКИ С02 F 1/28.
12. А.с. 412150 СССР, МКИ С02В1/02.
13. Заявка 58-3639 Япония, МКИ В01j 20/22, В01j 4I/08.
14. Аширов А., Штеле Л.М., Васильева Н.В. // Технология производства фосфорсодержащих продуктов и охрана окружающей среды. - Л., 1980. С. 93-102. - (Тр. НИУИФ).
15. Аширов А. Ионнообменная очистка сточных вод в производстве фосфорных удобрений и солей. - М.: Химия, 1981. С. 37-38.
16. Пат. 3579322 США, МКИ С01В33/10.
17. *Bodovezek R., Kocovsek E., Pz. Nauk Ochr. Ecosn. 1978. № 132. P. 65.*
18. Заявка 55-35994 Япония, С02 I/58, I/28.
19. Аширов А. // Проблемы охраны природы в производстве фосфора и удобрений. - Л., 1978. С. 59-67. - (Об. науч. тр. Лен.-НИИГипрохима).
20. *Himmelstein W.D., Amjad Z. Water and Waste Treat. 1985. V. 28. № 3. P. 30-34, 38, 40.*
21. Торочешников Н.С. и др. Техника защиты окружающей среды. Учебное пособие для вузов - М.: Химия, 1981, С. 193-195.

22. Mayer R.S., Stone P.C. *Pat. Abstr. Chem. Eng. Expand Horiz. Chem. Eng., Newcastle. 1981. P. 175-178.*
23. Кузнецов В. А. и др. // Хим.пром-сть. - 1983. № 2. С.26-29.
24. Gennaro V., Luciano S., Vincenzo C. *Inquinamento. - 1982. V. 24. № 10. P. 83-91.*
25. Пат. 2780521 США, МКИ С02 F 1/28.
26. Пат. 2780523 США, МКИ С02 F 1/28.
27. Пат. 4171342 США, МКИ С01 F 11/22.
28. Пат. 4028237 США, МКИ С02В 1/20.
29. O'Neily P.S. *Ind. and Eng. Chem. Prod. Res. and Develop. - 1980. V. 19. № 1. P. 250.*
30. Архипова Л. И., Цыбина М. Н., Субботина О.П. Очистка газов и сточных вод при производстве фосфорсодержащих удобрений. - М.: НИУИФ, 1976. Вып. 228. С.52-55. (Тр. НИУИФ).
31. А.с. 1194860 СССР, МКИ С05В 3/00.
32. Заявка 58-6287 Японии, МКИ С02 F 1/58, ЮИФ 53/54
33. А.с. 861335 СССР, МКИ С02 F 1/58.
34. А.с. 757476 СССР, МКИ С02 F 1/66.
35. Шрабман Б. И., Чадина Н. С. //Хим.пром-сть. 1983. № 4. С.25-27.
36. Филин В.Н., Чадина Н.С., Юркова В.М. Исследования в области охраны окружающей среды. - М.: НИУИФ, 1981. Вып.239. С.80-82. - (Тр.НИУИФ).
37. А.с. 950685 СССР, МКИ С01 F 11/22
38. Алексеев А. И. и др.//Теоретические и прикладные исследования в области технологии минеральных удобрений. - Л.: 1984. С.98. - (Межвуз.сб.науч.тр.).
39. Заявка 57-34036 Японии, МКИ С02 F 1/58.
40. А.с. 539844 СССР, МКИ С02С5/02.
41. Заявка 58-43280 Японии, МКИ С02 F 1/58.
42. Пат. 4320012 США, МКИ С02 F 1/52.
43. Пат. 3725265 США, МКИ С02В1/20, С02С5/02.
44. Заявка 57-34034 Японии, МКИ С02 F 1/58.
45. Гаевой С. Н. и др.//Исследование по очистке сточных вод и переработке отходов при производстве фосфорсодержащих продуктов и удобрений. - Л., 1983. С.9-19. - (Сб.науч.тр. ЛенНИИГипрохима).

46. Грачева Т. А., Денисов М. И., Ниязбеков Б. С. //Промышленность минеральных удобрений и серной кислоты. - М.: НИИТЭХИМ, 1980. Вып.6. С.11-12. - (Научн.-техн.реф.сб.НИИУфа).
47. Гаевой С. Н., Мишин Н.И., Паршин В. П.// Промышленность минеральных удобрений и серной кислоты. - М.: НИИТЭХИМ, 1983. Вып.2. С.20-22. - (Научн.-техн.реф.сб. НИИУфа) .
48. Гаевой С. Н., Мишин Н. И., Зайцев В. А. // Хим.пром-сть. - 1984. № 3. С.35-39.
49. Гаевой С. Н., Мишин Н. И., Дергунова Л.Г. //Химия и технол.воды. - 1984. № 1. С.58-61.
50. Пат. 3551322 США, МКИ С02С5/02
51. Печковский В. В. и др. Хим.пром-сть. - 1987. № 3. С.41-42.
52. Пат. 2115150 США, МКИ С02 1/46
53. Заявка 57-38315 Япония, МКИ С01 711/22 .
54. Пат. 3870786 США, МКИ С02 9 28/22 .
55. Заявка 56-41315 Япония, МКИ С02 9 1/46.
56. Заявка 57-61480 Япония, МКИ С02 9 1/46.
57. А.с. 518466 СССР, МКИ С02С5/02.
58. Заявка 1586545 Англия, МКИ С02 9 1/58.
59. Заявка 57-167787 Япония, МКИ С02 9 1/58 .
60. Заявка 58-61884 Япония, МКИ С02 9 1/56.
61. Ламп В. И. и др. // Тр. НИИ по удобр. и инсектофунгицидам. - 1979. № 234. С.37-42.
62. А.с. 742390 СССР, МКИ С02С5/00
63. Толстопалова Н. М., Астрелин И. М., Гладушко В.И. / -Черкассы, 1983. С.25. - Деп. в ОНИИТЭХИМ, № 657хп-ДВЗ.
64. Наркевич И. П., Дормешкин О. Б., Меженцев А. А. //ЖТХ. - 1986. № 1. С.67-70.
65. Блохин Ю. Н., Катунина А. Б., Мишин И.Н. //Промышленность минеральных удобрений и серной кислоты. - М.: НИИТЭХИМ, 1983. Вып.5. С.6-7. - ( Научн.-техн.реф.сб. НИИУфа) .
66. Пат. 3625648 США, МКИ С01В25/32.
67. Заявка 53-94263 Япония, МКИ В01 1/00.
68. Заявка 54-20960 Япония, МКИ В01 1/00.

69. А.с. 697426 СССР, МКИ С04В 7/02.
70. Пат. 202862 ГДР, МКИ С05 F 7/00.
71. Пат. 203043 ГДР, МКИ С05 F 7/00.
72. Заявка ЗI28673 ФРГ, МКИ С05 F 7/00.
73. Пат. 1467396 ФРГ, МКИ I6d 7/00, С05 F 7/00, С05d I/00.
74. О р а с и М а с а с и // *Seiko to seikai, Petrochem. and Petrochem.* 1973. V.27. N:8. P.40-45.
75. Заявка 2926588 ФРГ, МКИ С05ВII/00.
76. Пат. 4300939 США, МКИ С05В2I/00.
77. Пат. 314567 Австрия, МКИ С05 F II/00.
78. Заявка 2854433 ФРГ, МКИ С05В II/00.
79. З о л о т а р е в А. Е., В о р о б ъ е в а И. П., Л е - т и ч е в с к а я Н. И. //Промышленность минеральных удоб- рений и серной кислоты. - М.: НИИТЭХИМ, 1981. Вып.4. С.6-7. - (Научн.-техн.реф.об.НИИУИа).
80. М а н ч у к Н. М., Г л а д у ш к о В. И. //Изв.высш.уч. завед. - 1979. Т.22. Вып.5. С.58I.
81. Заявка 54-13494 Япония, МКИ С02С3/00.
82. А.с. 768754 СССР, МКИ С01В25/32.
83. Заявка 54-18695 Япония, МКИ С01В25/18, С23 7/08
84. Пат. 3561332 США, МКИ С02С5/02.
85. А к а е в О. П., Г а е в о й С. Н., М я ш и н С. С. // Тезисы докладов XIII конференции по ТНВ и мин.удобр. - Горь- кий, 1985. Т.1. С.79-80.
86. М а н ч у к Н. М., П р и л и п к о З. П. //Тезисы докла- дов XII конференции по ТНВ и мин.удобр. - чимкент, 1981. Т.2. С.455-456.
87. А.с. 870354 СССР, МКИ С01В7/20
88. А.с. 816959 СССР, МКИ С01В33/10
89. А.с. 1247374 СССР, МКИ С05ВI/04
90. Г л а д у ш к о В. И., М а н ч у к Н. М., П р а м е н к о З. П. //Изв.вузов. Химия и хим.технология. - 1982, # 6. С.779-780.
91. В о р о б ъ е в Н. И., М е ж е н ц е в А. А., Д о р м е ш - к и н О.Б. Химия и хим.технология. - Мянск.: 1987. Вып.1. С.3-7.
92. А.с. 1038329 СССР, МКИ С05ВII/04.
93. А.с. 639843 СССР, МКИ С05 У I/02.
94. А.с. 1141093 СССР, МКИ С05ВII/04, С01В25/32.



95. А.с. 1234391 СССР, МКИ С05-у I/02

96. Д о р м е ш к и н О. Б., В о р о б ь е в Н. И., К о р -  
ш а к е в и ч А. А. //Пути использования вторичных ресур-  
сов для производства строительных материалов и изделий. Те-  
зисы докладов. - Чимкент, 1986. Т.2. С.523.

### СОДЕРЖАНИЕ

|   |    |
|---|----|
| ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД И УТИЛИЗАЦИЯ ФТОРФОСФАТНЫХ ШЛАМОВ<br>ПРОИЗВОДСТВ ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ. . . . .   | I  |
| Источники образования, характеристика и пути<br>сокращения объемов стоков на предприятиях по<br>производству фосфорных удобрений. . . . . | 2  |
| Основные методы очистки сточных вод производств<br>фосфорных удобрений. . . . .   | 7  |
| Сорбционные методы очистки. . . . .   | 8  |
| Мембранные методы очистки. . . . .  | II |
| Реагентные методы очистки. . . . .  | 12 |
| Комбинированные методы очистки. . . . .   | 21 |
| Методы утилизации шламов, образующихся при очистке<br>сточных вод производств фосфорных удобрений. . . . .                                | 23 |
| Заключение. . . . .   | 34 |
| Литература. . . . .   | 36 |

УДК 631.85 : 628.543  
628.543.15  
631.85.004.8

РГ 61.33.31  
70.25.17

Очистка сточных вод и утилизация фторфосфатных шламов  
производства фосфорных удобрений

Воробьев Н.И., Дормешкин О.В., Наркевич И.П., Печков-  
ский В.В.

Обзор. инж. Сер. "Охрана окружающей среды и рациональное  
использование природных ресурсов". М., НИИТЭХИМ, 1987,  
вып. 6(73).

Рассмотрены источники образования сточных вод  
на предприятиях по производству фосфорных удоб-  
рений, их количественный, качественный состав, а  
также основные пути сокращения объемов стоков. При-  
водятся методы очистки фтор- и фосфорсодержащих сточ-  
ных вод и способы утилизации образующихся в процессе  
очистки фторфосфатных шламов.