

Научная статья
УДК 628.515:546.185
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.011

ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ ФОСФАТ-ИОНОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ РЕАГЕНТОВ

Николай Андреевич Плешаков¹, Максим Леонидович Беликов², Сергей Александрович Сафарян³

¹Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета,
Апатиты, Россия

^{2,3}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаява
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹laike.l@yandex.ru

²m.belikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-5585-0537>

³s.safarian@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0838-9909>

Аннотация

Изучена возможность использования соединений кальция, железа или алюминия в процессах очистки воды от фосфат-ионов. Показано, что карбонат кальция позволяет извлекать большую их часть (с 14310 до 144 мг/л). Дальнейшую очистку воды проводили соединениями железа и алюминия, которые позволили достичь нормы для вод питьевого назначения (ПДК_п) по фосфат-ионам ($\leq 3,5$ мг/л), при этом вторичное загрязнение компонентами используемых реагентов не превышает норм ПДК_п.

Ключевые слова:

очистка воды, фосфат-ионы, карбонат кальция, соединения железа и алюминия

Для цитирования:

Плешаков Н. А., Беликов М. Л., Сафарян С. А. Очистка воды от фосфат-ионов с применением различных реагентов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 5. С. 60–66. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.011.

Original article

WATER PURIFICATION FROM PHOSPHATE IONS USING DIFFERENT REAGENTS

Nikolay A. Pleshakov¹, Maxim L. Belikov², Sergey A. Safaryan³

¹Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, Russia

^{2,3}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

¹laike.l@yandex.ru

²m.belikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-5585-0537>

³s.safarian@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0838-9909>

Abstract

The possibility of using calcium, iron or aluminum compounds in water purification processes from phosphate ions was studied. It was shown that calcium carbonate allows extracting most of the phosphate ions (from 14310 to 144 mg/l). Further treatment of water from phosphate ions was carried out with compounds of iron and aluminum, which allowed to reach standards for drinking water (MAC_d) for phosphate ions ($\leq 3,5$ mg/l), while secondary pollution by components of used reagents does not exceed standards of MAC_d.

Keywords:

water treatment, phosphate ions, calcium carbonate, iron and aluminum compounds

For citation:

Pleshakov N. A., Belikov M. L., Safaryan S. A. Water purification from phosphate ions using different reagents // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 5. P. 60–66. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.011.

Введение

Предельно допустимая концентрация (ПДК) фосфора (в виде PO_4^{3-}) в водах питьевого назначения (ПДК_п) не должна превышать 3,5 мг/л, а для рыбохозяйственного назначения (ПДК_р) — 0,1 мг/л [1]. Химическая, сельскохозяйственная и пищевая промышленность — основные источники фосфора и его соединений в сточных водах [2]. На ряде предприятий страны, в том числе

в Мурманской обл., образуется большое количество стоков с высоким содержанием фосфора [3]. Часто это связано не только с применением фосфатсодержащих соединений в технологическом процессе, но и с присутствием фосфора в добываемых и перерабатываемых ископаемых. Так, например, при кислотной переработке апатита образуются большие объемы промывных растворов, содержащих фосфор в виде P_2O_5 , часть фосфора с образующимися стоками неизбежно попадает в естественные водоемы [4]. Существенная его часть переходит в образующийся при переработке апатита фосфогипс. Поэтому при дальнейшей переработке фосфогипса с извлечением редкоземельных металлов образуются растворы, содержащие фосфат-ионы, часть которых осаждают соединениями титана [5]. Остаточный фосфор выводится из процесса вместе с частью оборотной воды и попадает в природные воды.

Очистку воды от PO_4^{3-} проводят различными методами: адсорбционным, реагентным, комбинированным (химическая коагуляция плюс биологическая очистка), биологическими, методом удаления фосфатов в магнитном поле и методом электро-коагуляционной очистки. Наиболее простыми и эффективными способами очистки воды от фосфат-ионов являются реагентные методы, которые широко применяются [6].

В качестве реагентов-осадителей для очистки воды от фосфат-ионов в основном используются соединения кальция, алюминия и железа. Так, например, в работе [4] при использовании сульфата железа ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) при pH 8,0 скорость удаления фосфатов достигла оптимального значения [7].

Достоинство процесса осаждения фосфатов соединениями кальция заключается в его надежности при сложном составе сточных вод, незначительной чувствительности к органическим примесям, относительной простоте в эксплуатации. При использовании солей кальция объем образующегося осадка в несколько раз меньше, чем при осаждении солями алюминия и железа [8]. В работе [9] установлено, что эффект очистки оксидом кальция (из расчета 1 г/л) может достигать 85–87 %, однако данный метод при больших объемах сильно защелачивает водные объекты. Поэтому, чтобы избежать защелачивания воды и дальнейшей регулировки pH, целесообразно использовать карбонат кальция.

Использование соединений алюминия также эффективно при удалении фосфатов. В монографии [10] предлагают обработку сточных вод сульфатом алюминия в щелочной среде. В результате создается сложное нерастворимое в воде соединение алюминия с гидроксильными и фосфатными группами. Эффективность очистки составляет 90–95 %. В исследовании [11] показано, что оптимальный pH осаждения фосфат-ионов хлоридом алюминия варьируется в интервале 6,5–7,4.

В большинстве приводимых работ не указывается вторичное загрязнение компонентами используемых реагентов, что является очень важным фактором при очистке воды.

Цель работы — очистка воды от фосфат-ионов соединениями кальция, железа или алюминия, исключающая недопустимое вторичное загрязнение компонентами реагентов-осадителей.

Основным критерием достижения поставленной цели является подбор оптимальных условий, при которых будет достигнут высокий уровень извлечения фосфат-ионов из очищаемой воды за минимальное время и при минимальном расходе реагентов, позволяющем минимизировать вторичное загрязнение и экономические расходы.

Экспериментальная часть

Исследования проводили на модельных растворах, содержащих 14310, 120, 60 мг/л PO_4^{3-} . Такие концентрации фосфора часто наблюдаются в стоках различных предприятий [12].

В качестве реагентов-осадителей применяли соединения кальция, алюминия, железа: $CaCO_3$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

При выборе условий проведения процесса учитывали оптимальный показатель pH для каждого из соединений. Применяя карбонат кальция, pH раствора не корректировали, применяя соединения алюминия и железа pH раствора, его корректировали раствором NaOH.

Таблица 1
ПДК некоторых ионов, мг/л [1, 13]

Ион	ПДК _п	ПДК _р
PO ₄ ³⁻	3,5	0,1
Ca ²⁺	180–200	180
Fe ³⁺	0,3	0,1
Al ³⁺	0,2	0,04
SO ₄ ²⁻	500	100
Cl ⁻	350	300
Na ⁺	200	120

Количество реагентов рассчитывали таким образом, чтобы избежать недопустимого вторичного загрязнения компонентами используемых реагентов. Значения ПДК_п для фосфат-ионов и компонентов используемых реагентов приведены в табл. 1.

Содержание фосфатов, кальция, железа, алюминия, сульфатов в растворе определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ОРТИМА 8300, США). Содержание хлора в растворе определяли методом обратного титрования, pH очищаемой воды измеряли с помощью анализатора жидкости «Анион 7000». Состав осадков определялся методом рентгенофазового анализа (РФА, дифрактометр XRD-6000 (Shimadzu, Япония)). Все анализы данных элементов проводились в аналитических

лабораториях Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН (ИХТРЭМС КНЦ РАН).

Таблица 2
Степень очистки воды от PO₄³⁻ в зависимости от применяемого реагента и его расхода

Реагент	Расход реагента, мг/л	Мольное отношение, Me: PO ₄ ³⁻	pH воды	Исходное содержание PO ₄ ³⁻ , мг/л	Конечное содержание в воде, мг/л						
					PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca	Al	Fe	Na
CaCO ₃	23016	1,53	7,07	14310	168	–	–	42	–	–	–
			7,79	14310	144	–	–	32	–	–	
FeSO ₄ ·7H ₂ O	640	1,83	2,95	120	120	221	–	–	–	98	–
			8	120	40	221	–	–	–	≤0,3	
	1488	4,13	8	120	30	500	–	–	–	≤0,3	360
	510	2,91	8	60	18	176	–	–	–	≤0,3	130
	260	1,48	8,01	60	52	90	–	–	–	≤0,3	120
FeCl ₃ ·6H ₂ O	330	0,96	3,57	120	52	–	130	–	–	≤0,3	91
			5,72	120	67	–	130	–	–		95
			4,41	120	52	–	130	–	–		83
			8,27	120	55	–	130	–	–		130
	330	1,94	3,79	60	3,5	–	130	–	–	≤0,3	130
	160	0,94	3,96	60	26	–	63	–	–	≤0,3	44
	889	2,61	4,47	120	3,5	–	350	–	–	≤0,3	200
Fe ₂ (SO ₄) ₃	244,8	0,48	6,79	120	46	176	–	–	–	≤0,3	200
			3,90	120	34	176	–	–	–		120
	694	1,38	4,11	120	9	500	–	–	–	≤0,3	610
	244,8	0,97	4,10	60	3,5	176	–	–	–	≤0,3	190
Al ₂ (SO ₄) ₃ ××18H ₂ O	410	0,48	7,15	120	64	177	–	–	≤0,2	–	100
			8,03	120	67	177	–	–	≤0,2	–	110
	1156	1,38	7,44	120	3,5	500	–	–	≤0,2	–	200
	410	0,98	7,12	120	15	177	–	–	≤0,2	–	130
	200	0,48	7,22	60	40	86	–	–	≤0,2	–	180

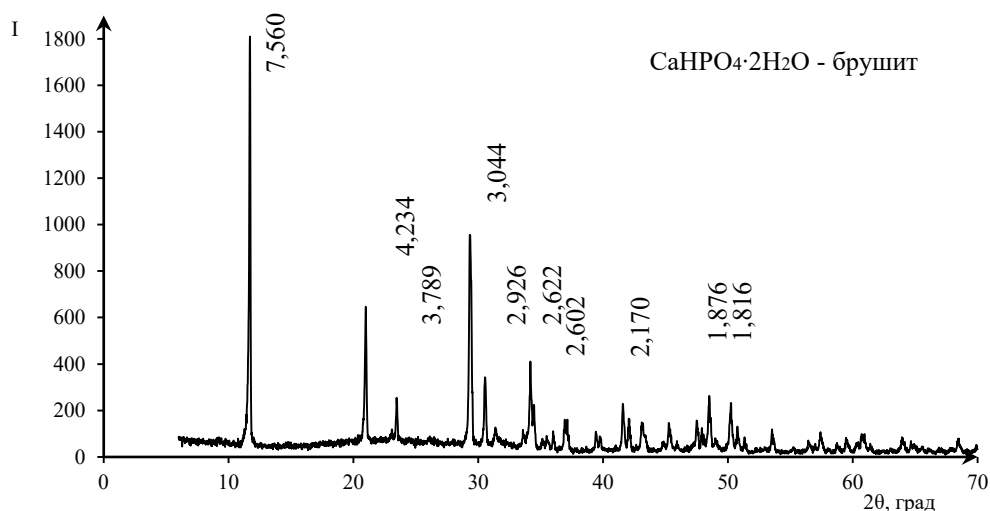
Окончание таблицы 2

Реагент	Расход реагента, мг/л	Мольное отношение, $Me: PO_4^{3-}$	pH воды	Исходное содержание PO_4^{3-} , мг/л	Конечное содержание в воде, мг/л						
					PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca	Al	Fe	Na
$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	305	1,00	6,62	120	52	–	134	–	$\leq 0,2$	–	85
	794	2,61	6,54	120	9	–	350	–	$\leq 0,2$	–	200
	305	2,00	6,53	60	9	–	134	–	$\leq 0,2$	–	110
	150	0,99	6,63	60	37	–	66	–	$\leq 0,2$	–	180

Результаты проведенных на модельных растворах экспериментов приведены в табл. 2, из которой видно, что с помощью карбоната кальция удастся осадить существенное количество фосфат-ионов (конечное содержание — 144–168 мг/л).

Дальнейшее снижение содержания фосфат-ионов карбонатом кальция ограничено растворимостью [14] образующегося в процессе осаждения гидрофосфата кальция, представляющего собой, по данным РФА (рис.), брушит ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$). Поэтому для дальнейшего снижения содержания фосфат-ионов в воде до ПДК_п исследовали возможность применения сульфатных и хлоридных соединений железа и алюминия, фосфаты которых нерастворимы в воде [14].

Применение в качестве реагентов-осадителей соединений железа и алюминия, как сульфатов, так и хлоридов, позволяет снизить содержание фосфат-ионов в воде до ПДК_п (см. табл. 1 и 2), однако стоит отметить, что сульфаты железа и алюминия предпочтительнее, так как желаемый результат достигается при меньшем мольном отношении $Me : PO_4^{3-}$. По совокупности данных наиболее предпочтительным реагентом-осадителем для достижения ПДК_п по фосфат-иону, после предварительной очистки карбонатом кальция, является $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Вторичное загрязнение компонентами используемых реагентов не превышает ПДК_п, исключением является превышение ПДК_п по натрию в случаях применения максимально возможных количеств сульфатов железа, что связано с повышенным расходом натриевой щелочи для поддержания оптимальных значений pH.



Дифрактограмма осадка, образующегося в процессе осаждения фосфат-ионов карбонатом кальция

Заключение

Изучена возможность использования соединений кальция, железа или алюминия: $CaCO_3$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ для очистки воды от PO_4^{3-} .

Показано, что существенную часть фосфат-ионов можно осадить в виде гидрофосфата кальция с помощью CaCO_3 (с 14310 до 144 мг/л). Дальнейшее осаждение PO_4^{3-} целесообразно проводить при помощи соединений железа и алюминия, так как при их использовании осаждение фосфат-иона максимально — до ПДК_п ($\leq 3,5$ мг/л). Наибольшая степень очистки достигается при использовании сульфатов алюминия и железа.

Предлагаемые реагенты для очистки воды от фосфат-ионов до норм ПДК_п пригодны как для больших (CaCO_3), так и малых (соединения алюминия и железа) концентраций PO_4^{3-} , при этом вторичное загрязнение воды компонентами используемых реагентов не превышает ПДК_п.

Список источников

1. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. ГН 2.1.5.1315-03 от 15 июня 2003 г. / Мин-во здравоохранения Российской Федерации. М., 2003. 152 с.
2. Общий фосфор и фосфатные соединения в стоках: ПДК, причины появления, методы определения // ВИСТАРОС: сайт. URL: <https://vistaros.ru/stati/analizatory/fosfaty-v-stokah.html> (дата обращения: 23.01.2023).
3. Чукаева М. А., Пашкевич М. А. Проблема загрязнения природных вод ионами фосфора в зоне влияния ОАО «Апатит» // Проблемы геологии и освоения недр: труды XVII Междунар. симп. имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых / Томский политехн. ун-т. Томск: Изд-во ТПУ, 2013. Т. II. С. 638–639.
4. Комплексная азотнокислотная переработка фосфатного сырья / А. Л. Гольдинов [и др.]. Л.: Химия, 1982. 208 с.
5. Локшин Э. П., Тареева О. А. Разработка технологий извлечения редкоземельных элементов при сернокислотной переработке хибинского апатитового концентрата на минеральные удобрения / под ред. П. Б. Громова. Апатиты: КНИЦ РАН, 2015. 268 с.
6. Ружицкая О. А., Мендеса С. Современные химические методы удаления фосфатов из сточных вод // Системные технологии. 2019. Т. 3, № 32. С. 22–27.
7. Effect of Operating Conditions on the Chemical Phosphate Removal Using during Ferrous Iron Oxidation / T. Li [et al.] // Advanced Materials Research. 2013. Vol. 807–809. P. 478–485.
8. Теплых С. Ю., Бочков Д. С., Базарова А. О. Исследование способов удаления фосфатов из бытовых сточных вод // Градостроительство и архитектура. 2020. Т. 10, № 4 (41). С. 69–77.
9. Галанцева Л. Ф. Снижение содержания фосфатов в сточных водах городских очистных сооружений на примере работы очистных сооружений г. Чистополя: дис. ... канд хим наук. Казань, 2012. 155 с.
10. Проскураков В. А., Шмидт Л. И. Очистка сточных вод в химической промышленности. Л.: Химия, Ленингр. отд-ние, 1977. С. 138.
11. Патент № 2237619. Способы очистки сточных вод от фосфатов / Воронина В. М. [и др.]; патентообладатели ОАО «Ангарская нефтехимическая компания». № 2003105874/15; заявл. 2003.03.03; опубл. 2004.10.10.
12. Доклад по охране окружающей среды и рациональному использованию природных ресурсов Мурманской области в 2006 году / Комитет по природным ресурсам и охране окружающей среды Мурманской области. Мурманск, 2007. 160 с.
13. Перечень предельно допустимых концентраций и ориентировочных безопасных уровней воздействия вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов. М., 1995. 220 с.
14. Справочник химика: в 2 т. Т. 2 / под ред. Б. П. Никольского. Изд. 3-е, испр. Л.: Химия, 1971. 1168 с.

References

1. *Predel'no dopustimye koncentracii (PDK) himicheskikh veshchestv v vode vodnykh ob'ektov hozyajstvenno-lit'evogo i kul'turno-bytovogo vodopol'zovaniya. Gigienicheskie normativy 2.1.5.1315-03*

- от 15 июня 2003 г. [Maximum permissible concentrations (MPC) of chemicals in the water of water bodies of economic and drinking and cultural and domestic water use. Hygienic standards 2.1.5.1315-03 of June 15, 2003], Moscow, 2003, 152 p.
2. *Obshchij fosfor i fosfatnye soedineniya v stokah: PDK, prichiny poyavleniya, metody opredeleniya* [Total phosphorus and phosphate compounds in sewage: MPC, causes of occurrence, methods of determination] (In Russ.). Available at: <https://vistaros.ru/stati/analizatory/fosfaty-v-stokah.html> (accessed 23.01.2023).
 3. Chukaeva M. A., Pashkevich M. A. *Problema zagryazneniya prirodnih vod ionami fosfora v zone vliyaniya OAO "Apatit"* [The problem of pollution of natural waters by phosphorus ions in the zone of influence of "Apatite"]. *Problemy geologii i osvoeniya nedr: Trudy XVII Mezhdunar. Simpoziuma imeni akademika M.A. Usova studentov i molodyh uchenyh* [Problems of geology and development of mineral resources: Proceedings of the XVII International Symposium named after Academician M.A. Usov students and young scientists]. Tomsk, Publishing house of Tomsk Polytechnic University, 2013, Vol. II. pp. 638–639. (In Russ.).
 4. Gol'dinov A. L., Kopy'lev B. A., Abramov O. B., Dmitrievskij B. A. *Kompleksnaya azotnokislotnaya pererabotka fosfatnogo syr'ya* [Integrated nitric acid processing of phosphate raw materials]. Leningrad, Khimiya, 1982, 208 p.
 5. Lokshin E. P., Tareeva O. A. *Razrabotka texnologij izvlecheniya redkozemel'nyh elementov pri sernokislotnoj pererabotke khibinskogo apatitovogo koncentrata na mineral'nye udobreniya* [Development of rare-earth element extraction technologies for sulfuric acid processing of Khibiny apatite concentrate for mineral fertilizers]. Apatity, KNC RAN, 2015, 268 p.
 6. Ruzhiczakaya O. A., Mendesa S. *Sovremennye khimicheskie metody udaleniya fosfatov iz stochnyh vod* [Modern chemical methods of phosphate removal from wastewater]. *Sistemnye tehnologii* [System Technologies], 2019, Vol. 3, No. 32, pp. 22–27. (In Russ.).
 7. Li T., Dong W. Y., Wang H. J., Lin J. N., Ouyang F., Zhang Q. Effect of Operating Conditions on the Chemical Phosphate Removal Using during Ferrous Iron Oxidation. *Advanced Materials Research*, 2013, Vol. 807–809, pp. 478–485.
 8. Teplyh S. Yu., Bochkov D. S., Bazarova A. O. *Issledovanie sposobov udaleniya fosfatov iz bytovyh stochnyh vod* [Study of methods to remove phosphates from domestic wastewater]. *Gradostroitel'stvo i arkhitektura* [Urban planning and architecture], 2020, Vol. 10, No. 4 (41), pp. 69–77. (In Russ.).
 9. Galanceva L. F. *Snizhenie soderzhaniya fosfatov v stochnyh vodax gorodskih ochestnyh sooruzhenij na primere raboty ochestnyh sooruzhenij g. Chistopolya. Diss. kand. xim. nauk.* [Reducing the content of phosphates in the wastewater of municipal sewage treatment plants on the example of the Chistopol wastewater treatment plant. PhD (Chemistry) diss.]. Kazan', 2012, 155 p. (In Russ.).
 10. Proskuryakov V. A., Shmidt L. I. *Ochistka stochnyh vod v khimicheskoy promyshlennosti* [Wastewater treatment in the chemical industry]. Leningrad, Khimiya, 1977, 138 p.
 11. Voronina V. M., Goryavin S. S., Yolin I. E., Kuzora I. E., Mel'nikov V. S., Tomin V. P. *Patent No. 2237619. Sposoby ochistki stochnyh vod ot fosfatov* [Wastewater treatment methods for phosphate]. 2004. (In Russ.).
 12. *Doklad po ohrane okruzhayushchej sredy i racional'nomu ispol'zovaniyu prirodnih resursov Murmanskoy oblasti v 2006 godu.* [Report on environmental protection and rational use of natural resources of the Murmansk region in 2006]. Murmansk, 2007, 160 p.
 13. *Perechen' predel'no dopustimyh koncentracij i orientirovochnyh bezopasnyh urovnej vozdejstviya vrednyh veshchestv dlya vody rybohozyajstvennyh vodoemov* [List of maximum permissible concentrations and approximate safe levels of exposure to harmful substances for water of fishery ponds]. Moskva, 1995, 220 p.
 14. *Spravochnik khimika, izd. 3-e ispr.* [Chemist's Handbook: ed. 3rd revised]. Leningrad, Khimiya, 1971, Vol. 2, 1168 p.

Информация об авторах

Н. А. Плешаков — студент;

М. Л. Беликов — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

С. А. Сафарян — аспирант, инженер-исследователь.

Information about the authors

N. A. Pleshakov — Student;

M. L. Belikov — PhD (Engineering), Senior Researcher;

S. A. Safaryan — Graduate Student, Research Engineer.

Статья поступила в редакцию 14.02.2023; одобрена после рецензирования 03.04.2023; принята к публикации 10.04.2023.
The article was submitted 14.02.2023; approved after reviewing 03.04.2023; accepted for publication 10.04.2023.