

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 550.424

А.В. Савенко<sup>1</sup>, В.С. Савенко<sup>2</sup>

## ИММОБИЛИЗАЦИЯ ФТОРА НА ДОЛОМИТОВОМ ГЕОХИМИЧЕСКОМ БАРЬЕРЕ

Экспериментально обоснована возможность использования доломитового геохимического барьера для глубокой очистки от фтора щелочных сточных вод предприятий угольной теплоэнергетики. Установлено, что при pH 10,4–10,6 остаточная концентрация фтора соответствует оптимуму для вод питьевого назначения (0,7–0,9 мг/л), тогда как при pH >12,0 степень удаления фтора из раствора максимальна и составляет 99,2% при остаточной концентрации фтора <0,1 мг/л. Оптимальная остаточная концентрация фтора достигается при стехиометрическом избытке доломита над реакционноспособным СаО в золошлаках, что позволяет по составу и интенсивности образования последних рассчитывать необходимую мощность доломитового барьера.

*Ключевые слова:* фтор, доломит, иммобилизация, искусственные геохимические барьеры.

The possibility of using of dolomitic geochemical barrier to integrated treatment from fluoride of the alkaline waste water of coal heating enterprises was experimentally proved. It was established that residual fluoride concentration at pH 10,4–10,6 conforms to the optimum for drinking water (0,7–0,9 mg/l) whereas degree of fluoride removal from solution at pH >12,0 is maximal and makes 99,2% at the residual fluoride concentration <0,1 mg/l. The optimum residual fluoride concentration is reached at the stoichiometric surplus of dolomite above reactive СаО in ashes and slag waste. It allows to calculate necessary capacity of the dolomitic barrier on chemical composition and intensity of formation of the last.

*Key words:* fluoride, dolomite, immobilization, artificial geochemical barriers.

**Введение.** Фтор относится к биологически активным микроэлементам и способен негативно воздействовать на живые организмы (растения, микробы и животные) как в случае низкой, так и в случае высокой концентрации в окружающей среде [Weinstein, Davison, 2004]. Для человека наибольшее значение имеет содержание фтора в питьевой воде, обеспечивающей около 70% его поступления в организм. Оптимальная концентрация фтора в питьевой воде находится в диапазоне 0,7–1,5 мг/л [СанПиН, 2002]. При низком содержании фтора (<0,1÷0,2 мг/л) у человека развивается кариес зубов, при высоком содержании (>5 мг/л) возникает флюороз зубов и скелета [Ковальский, 1974; Габович, Минх, 1979]. По некоторым данным [Nileman, 1990; Башкин, 2008], потребление большого количества фтора приводит к онкологическим заболеваниям.

Источниками загрязнения вод фторидами могут быть как природные, так и антропогенные процессы. Возникновению природных фторидных геохимических аномалий способствует сочетание двух главных факторов: повышенное содержание фтора в горных породах и щелочная реакция во-

дной среды, облегчающая переход фтора из фторсодержащих минералов в растворенное состояние. Считается, что основная масса антропогенного фтора поступает в окружающую среду при производстве алюминия, а также в результате использования фосфорных удобрений и фторсодержащих веществ при проведении мелиоративных мероприятий [Гладушко, 1991]. Высокая концентрация фтора обнаружена в прудах-отстойниках городских сточных вод с повышенной величиной pH [Савенко и др., 2014]. Мощным источником поступления техногенного фтора могут быть золоотвалы предприятий теплоэнергетики, работающих на угле [Жариков и др., 2001; Усманова, Усманов, 2010; Павлов и др., 2014].

Для дефторирования вод разработаны разные методы: осаждение труднорастворимого СаF<sub>2</sub>, соосаждение с гидроксидами магния, алюминия, железа и фосфатами кальция, сорбция на неорганических и органических материалах [Клячко, Апельцин, 1971; Кульский, 1980; Корабельников и др., 1982; Мусалев и др., 1986; Ковальчук и др., 1988; Nan, Vie, 1992; Nan, 1993; Истомин и др., 1995; Луцкая и др., 1995; Жулин, 1996]. Эти

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, ст. науч. с.; e-mail: alla\_savenko@rambler.ru

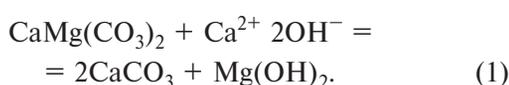
<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, географический факультет, кафедра гидрологии суши, профессор, вед. науч. с.; e-mail: alla\_savenko@rambler.ru

технологии позволяют добиться необходимой степени очистки, однако все они достаточно затратны и нуждаются в специальном оборудовании, что накладывает ограничения на их практическое применение. Особенно сложно проводить дефторирование очень большого объема сточных вод, возникающих, в частности, в производственном цикле работающих на угле теплоэнергетических предприятий, где используется гидросмыв и образуются огромные площади выщелачиваемых поверхностными водами золоотвалов. В таких условиях явное преимущество приобретают искусственные геохимические барьеры на основе немодифицированных природных материалов, обладающих высокой поглотительной способностью по отношению к растворимому фтору.

Цель работы состояла в экспериментальном обосновании возможности использовать доломитовый геохимический барьер для дефторирования щелочных сточных вод предприятий угольной теплоэнергетики.

**Материалы и методы исследований. Методика экспериментов.** Из практики дефторирования вод известно, что фтор эффективно удаляется из раствора в процессе соосаждения с гидроксидом магния. Образование твердой фазы  $Mg(OH)_2$  происходит в щелочной среде при добавлении в воду NaOH или CaO. При низком исходном содержании растворенного магния его концентрацию увеличивают внесением  $MgSO_4$  или  $MgCl_2$  с таким расчетом, чтобы добиться требуемой остаточной концентрации фтора. Для удаления 1 мг фтора необходимо осаждение 2 мг-экв магния, что соответствует массовой доле фтора в гидроксиде магния, равной 1,7% [Кульский, 1980].

К характерным особенностям сточных вод многих предприятий угольной теплоэнергетики относится сильная исходная щелочная реакция (до pH 12), обусловленная присутствием в золе и шлаке значительного количества CaO. В этих условиях магний образует труднорастворимый  $Mg(OH)_2$ , однако относительно низкое содержание в золошлаках подвижного магния не позволяет достичь существенной иммобилизации растворимого фтора. В силу большого объема сточных вод предприятий угольной теплоэнергетики (даже с учетом возможности перехода на замкнутый цикл водопотребления) внесение добавок растворимых солей магния экономически нерентабельно. Решением этой проблемы может стать использование в качестве источника магния доломита  $CaMg(CO_3)_2$ , который при взаимодействии со щелочными растворами гидроксида кальция образует карбонат кальция и гидроксид магния:



Гидроксид магния (брусит) захватывает растворенный фтор, который замещает гидроксил-ионы в кристаллической решетке, что приводит к дефторированию воды.

Для проверки этого предположения были выполнены модельные эксперименты. К 100 мл раствора NaF, содержащего 9,5 мг F/л, добавляли 1 г доломита (химический реактив марки х.ч.) и вносили разное количество (0–0,5 г) оксида кальция (химический реактив марки х.ч.).

Опыты выдерживали в течение 110 дней при периодическом перемешивании несколько раз в неделю. По завершении эксперимента пробы отфильтровывали через запаренный плотный бумажный фильтр «синяя лента». В фильтрате определяли величину pH с точностью  $\pm 0,01$ , концентрацию растворенного фтора с использованием фторидного ионоселективного электрода по методике [Савенко, 1986] с относительной погрешностью  $\pm 4\%$ , а также содержание растворенных кальция и магния объемным трилометрическим методом с относительной погрешностью  $\pm 3\%$ . Повторное измерение величины pH, выполненное через 1 год после начала эксперимента, показало сходимость с данными, полученными через 110 дней, в пределах  $\pm 0,1$  pH, что указывает на достижение состояния равновесия.

**Результаты исследований и их обсуждение.** Результаты экспериментов, представленные в табл. 1, показали, что при увеличении количества добавленного CaO наблюдается закономерное изменение содержания растворенных кальция и магния и ступенчатое повышение pH (рис. 1). При увеличении pH с 9,2 до 10,6 удаление фтора резко возрастает: с 13,8 до 91,7% (рис. 2). В этом диапазоне pH концентрация кальция в растворе остается на постоянно низком уровне (0,1–0,5 мг-экв/л), что свидетельствует о протекании реакции (1), при которой происходит расходование до-

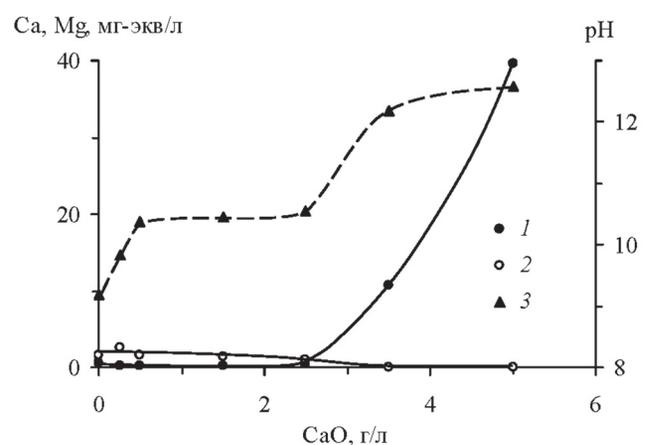


Рис. 1. Изменение концентрации растворенных кальция (1), магния (2) и величины pH (3) в зависимости от количества добавленного CaO

Таблица 1

Иммобилизация растворенного фтора при взаимодействии доломита с CaO в водной среде

Исходное содержание твердых фаз, г/л		Концентрация растворенного фтора, мг/л		Удаление фтора, %	Равновесный pH	Равновесные концентрации в растворе, мг-экв/л	
доломит	CaO	исходная	равновесная			Ca	Mg
10	0	9,50	8,19	13,8	9,18	0,53	1,61
10	0,25	9,50	6,38	32,8	9,83	0,12	2,48
10	0,5	9,50	2,64	72,2	10,38	0,12	1,56
10	1,5	9,50	0,88	90,7	10,45	0,12	1,47
10	2,5	9,50	0,79	91,7	10,56	0,41	0,89
10	3,5	9,50	0,08	99,2	12,19	10,7	0,05
10	5,0	9,50	0,07	99,2	12,58	39,6	0,00

статочно хорошо растворимого оксида кальция (Ca(OH)<sub>2</sub>). По стехиометрии реакции (1) для полного замещения 10 г доломита необходимо 3,04 г CaO. Начало увеличения pH и концентрации растворенного кальция отмечается при внесении от 2,5 до 3,5 г/л CaO, что подтверждает вывод о замещении доломита на кальцит и брусит. При превышении стехиометрической массы навесок CaO величина pH и концентрация растворенного кальция резко увеличиваются, стремясь к значениям, равновесным с Ca(OH)<sub>2</sub>. При этом также возрастает степень удаления фтора из раствора, которая при pH >12,0 достигает максимальной величины 99,2% (рис. 2). Снижение концентрации растворенного фтора при pH >10,6 связано, по-видимому, с осаждением дополнительного количества Mg(OH)<sub>2</sub>, что обусловлено повышением концентрации гидроксил-ионов.

Сделанные заключения согласуются с результатами термодинамических расчетов. Вычисленная по данным табл. 2 константа равновесия реакции (1) при 25 °C равна

$$K_r^0 = \frac{1}{a_{Ca^{2+}} a_{OH^-}^2} = 10^{12,45},$$

где  $a_{Ca^{2+}}$  и  $a_{OH^-}^2$  — активности соответствующих растворенных компонентов. Замещение доломита кальцитом и бруситом будет осуществляться при выполнении условия

$$a_{Ca^{2+}} a_{OH^-}^2 > 10^{-12,45}. \tag{2}$$

Таблица 2

Свободные энергии образования компонентов системы, по [Наумов и др., 1971]

Вещество	Фазовое состояние	$\Delta G_f^0$ , ккал/моль
CaCO <sub>3</sub>	кристаллическое	-269,68
Ca(OH) <sub>2</sub>		-214,39
CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		-514,32
Mg(OH) <sub>2</sub>		-199,23
Ca <sup>2+</sup>	растворенное	-132,10
OH <sup>-</sup>		-37,594

Поскольку рассчитанное по данным табл. 2 произведение растворимости гидроксида кальция составляет

$$L_{Ca(OH)_2}^0 = a_{Ca^{2+}} a_{OH^-}^2 = 10^{-5,21},$$

в насыщенном растворе Ca(OH)<sub>2</sub> произведение  $a_{Ca^{2+}} a_{OH^-}^2$  в 10<sup>7,24</sup> раз превышает величину, при которой происходит образование Mg(OH)<sub>2</sub> по реакции (1). С помощью неравенства (2) и допустив слабую закомплексованность ионов кальция в пресных водах [Савенко и др., 1975]

$$a_{Ca^{2+}} \approx [Ca^{2+}] \gamma_{(2)},$$

где  $\gamma_{(2)}$  — коэффициент активности свободных двухзарядных ионов, вычисленный по полуэмпирическому уравнению Девиса для стандартных

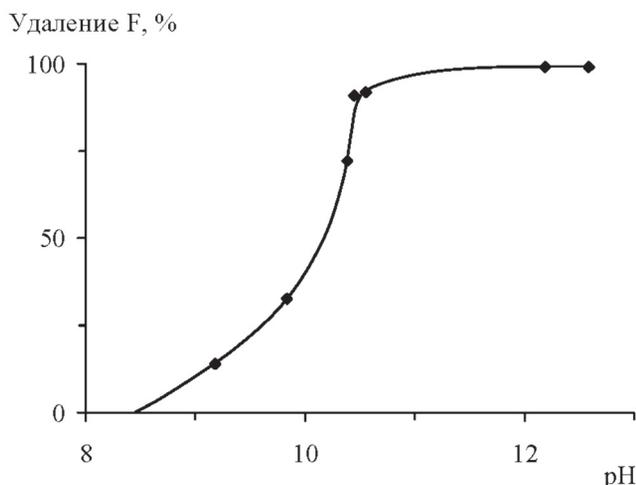


Рис. 2. Зависимость эффективности удаления фтора из раствора от величины pH

условий [Робинсон, Стокс, 1963], мы определили значения рН, выше которых реакция (1) смещена вправо при различном содержании кальция и переменной ионной силе раствора (табл. 3).

Таблица 3

Зависимость величины рН начала реакции замещения доломита кальцитом и бруситом от концентрации кальция в растворе

[Ca <sup>2+</sup> ], мМ (мг/л)	Ионная сила раствора	рН начала реакции (1)
10 (400)	0,02	8,90
10 (400)	0,03	8,92
10 (400)	0,05	8,95
5 (200)	0,01	9,02
5 (200)	0,02	9,05
5 (200)	0,03	9,07
2 (80)	0,005	9,19
2 (80)	0,01	9,22
2 (80)	0,02	9,25
0,5 (20)	0,005	9,49
0,5 (20)	0,01	9,52
0,5 (20)	0,02	9,55

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Башкин В.Н.* Биогеохимия. М.: Высшая школа, 2008.
- Габович Р.Д., Минх А.А.* Гигиенические проблемы фторирования питьевой воды. М.: Медицина, 1979.
- Гладушко В.И.* Техногенное рассеивание фтора в окружающей среде и его последствия // *Агрохимия*. 1991. № 11. С. 84–88.
- Жариков В.А., Сергеев В.И., Шимко Т.Г.* и др. Использование природных и искусственных геохимических барьеров для предотвращения антропогенного загрязнения окружающей среды: эксперимент и практика // *Глобальные изменения природной среды-2001*. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. С. 333–340.
- Жулин Н.В.* Способ очистки сточных вод от фтора // Патент РФ № 2068395 С1; опубл. 27.10.1996. Бюлл. № 30.
- Истомин С.П., Плеханов И.Г., Заруба А.А.* Способ удаления фтора из фторсодержащих растворов // Патент РФ № 2042626 С1; опубл. 27.08.1995. Бюлл. № 24.
- Клячко В.А., Апельцин И.Э.* Очистка природных вод. М.: Стройиздат, 1971.
- Ковальский В.В.* Геохимическая экология. М.: Наука, 1974.
- Ковальчук Л.И., Андрианов А.М., Поладян В.Э.* и др. Способ очистки сточных вод от ионов фтора // Авторское свидетельство СССР № 1393802 А1; опубл. 07.05.1988. Бюлл. № 17.
- Корабельников В.М., Рапопорт Я.Д., Николадзе Г.И., Ломако С.В.* Способ обесфторивания природных вод // Авторское свидетельство СССР № 947066 А1; опубл. 30.07.1982. Бюлл. № 28.
- Кульский Л.А.* Теоретические основы и технология кондиционирования воды. Киев: Наукова думка, 1980.
- Луцкая Л.П., Бураев М.Э., Гроо Э.Н.* и др. Способ очистки сточных вод от фтора // Патент РФ № 2036844 С1; опубл. 09.06.1995. Бюлл. № 16.
- Таким образом, доломитовый искусственный геохимический барьер позволяет снизить содержание фтора в большом объеме сточных вод до уровня гигиенического оптимума и ниже (<0,1 мг/л) с помощью фильтрации щелочных известковых вод через слой доломита — широко распространенную осадочную горную породу — без применения специального оборудования и дорогостоящих реагентов.
- Заключение.** Результаты экспериментального моделирования подтверждают возможность использования доломитового геохимического барьера для глубокой очистки от фтора щелочных сточных вод предприятий угольной теплоэнергетики.
- При рН 10,4–10,6 остаточная концентрация фтора соответствует оптимуму для вод питьевого назначения (0,7–0,9 мг/л). При рН >12,0 степень удаления фтора из раствора максимальна и составляет 99,2% при остаточной концентрации фтора <0,1 мг/л. Оптимальная остаточная концентрация фтора достигается при стехиометрическом избытке доломита над реакционноспособным СаО в золошлаках, что позволяет по составу и интенсивности образования последних рассчитывать необходимую мощность доломитового барьера.
- Мусалев Н.С., Попов В.В., Степанов В.К.* Способ очистки сточных вод от фтора // Авторское свидетельство СССР № 1244103 А1; опубл. 15.07.1986. Бюлл. № 26.
- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.* Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971.
- Павлов С.Х., Оргильянов А.И., Бадминов П.С., Крюков И.Г.* Фильтрационные утечки из золошлакоотвала и их взаимодействие с геологической средой // *Изв. Иркутского гос. ун-та. Сер. Науки о Земле*. 2014. Т. 7. С. 100–115.
- Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. М.: ИЛ, 1963.
- Савенко В.С.* Введение в ионометрию природных вод. Л.: Гидрометеиздат, 1986.
- Савенко В.С., Зезин Д.Ю., Савенко А.В.* Фтор в поверхностных и грунтовых водах бассейна среднего течения р. Клязьмы // *Водные ресурсы*. 2014. Т. 41, № 5. С. 544–552.
- Савенко В.С., Петрухин В.А., Андриевский Е.И.* и др. О термодинамических методах в изучении форм нахождения химических элементов в пресных водах // *Мат-лы V Всесоюз. науч. симпоз. по современным проблемам самоочищения и регулирования качества воды. Секция III. Гидрохимические аспекты самоочищения*. Таллин: Минвуз СССР, 1975. С. 75–78.
- СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. М.: Минздрав РФ, 2002.
- Усманов Л.И., Усманов М.Т.* Влияние золоотвалов Читинских ТЭЦ-1 и ТЭЦ-2 на природные воды прилегающих территорий // *Вестн. КРАУНЦ. Сер. Науки о Земле*. 2010. № 16. С. 167–178.

*Han C.* A study of the exchanging fluorine anions on the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produced by thermal phase transformation of natural boehmite // *Sci. Geol. Sin.* 1993. N 2. P. 177–182.

*Han C., Bie W.* A study of the thermal phase transformation of boehmite and its fluorine-reducing capacity // *Sci. Geol. Sin.* 1992. N 3. C. 291–297.

*Hileman B.* Fluoride/cancer: Equivocal link in rats endorsed // *Chem. Eng. News.* 1990. Vol. 68, N 19. P. 4.

*Weinstein L.H., Davison A.W.* Fluorides in the environment: Effects on plants and animals. Wallingford–Cambridge: CABI Publ., 2004.

Поступила в редакцию  
25.08.2017