

## МЕТОДОЛОГИЯ ОРГАНИЗАЦИИ ЗАМКНУТОГО ВОДООБОРОТА ПРЕДПРИЯТИЙ ПО ПРОИЗВОДСТВУ ЭФК И МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

В.П. Мешалкин<sup>1,2</sup>, И.А. Почиталкина<sup>1</sup>, Ю.А. Бессолова<sup>1</sup>, А.В. Артамонов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, ул. Героев Панфиловцев, 20, Москва, Россия 125480

E-mail: vpmeshalkin@gmail.com, pochitalkina@list.ru, ja-bessolova@yandex.ru

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Московский пр., 24-26/49 литера А, Санкт-Петербург, Россия, 190013

<sup>3</sup> Череповецкий государственный университет, пр-т Луначарского, 5, Череповец, Вологодская обл., Россия, 162600

E-mail: AVArtamonov@chsu.ru

*Сточные воды промышленных предприятий фосфорной подотрасли промышленности создают экологические риски регионального масштаба. На основе результатов промышленного мониторинга производства экстракционной фосфорной кислоты и минеральных удобрений получен рабочий диапазон концентраций ионов фтора ( $0,6 - 4,0$  г/дм<sup>3</sup>) и фосфора в пересчете на P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $10 - 15$  г/дм<sup>3</sup>) в промышленных стоках. Изменение контролируемых компонентов обусловлено сезонными явлениями, применяемой технологией переработки исходного сырья, колебаниями суммарного объема сточных вод. В лабораторных условиях создана установка, имитирующая процесс очистки кислых стоков методом нейтрализации, в результате которого образуются продукты – малорастворимые соединения 3-4 класса опасности. Отличие лабораторной от промышленной схемы заключается в рециркуляции части образующегося шлама. Последний инициирует процесс осаждения и сокращает время седиментации. Коэффициент рециркуляции осаждемого шлама, представляющий собой массовое отношение количества твердой фазы, вводимое в процессе нейтрализации, к массе твердой фазы, образующейся в результате реакции, варьировали от 1 до 8. Установление коэффициента рециркуляции осуществлялось исходя из отношения концентрации твердой фазы, образующейся в результате реакции ( $20$  г/дм<sup>3</sup>), к концентрации твердой фазы после сгущения суспензии ( $100$  г/дм<sup>3</sup>). Экспериментально установлено, что при кратности циркуляции шлама, равной трем, обеспечиваются более высокие показатели процесса нейтрализации сточных вод: снижение расхода щелочного реагента и pH с 10-11 до 7-8, повышение степени извлечения соединений фосфора и фтора, снижение их концентрации в очищенной воде до регламентированных значений (фтор-ионов менее  $0,05$  мг/дм<sup>3</sup> и фосфат-ионов менее  $0,2$  мг/дм<sup>3</sup>) и более совершенная система водооборота на предприятии.*

**Ключевые слова:** сточные воды, нейтрализация, сгущение, седиментация, шлам, извлечение фосфатов, рециркуляционная технология

## METHODOLOGY OF ORGANIZATION OF CLOSED WATER CIRCULATION OF ENTERPRISES FOR THE PRODUCTION OF EFC AND MINERAL FERTILIZERS

V.P. Meshalkin<sup>1,2</sup>, I.A. Pochitalkina<sup>1</sup>, Yu.A. Bessolova<sup>1</sup>, A.V. Artamonov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia Moscow, Geroyev Panfilovtsev str., 20, Russia, 125480

E-mail: vpmeshalkin@gmail.com, pochitalkina@list.ru, ja-bessolova@yandex.ru

<sup>2</sup>Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University), Moskovsky Prospekt, 24-26/49 litera A, St. Petersburg, Russia, 190013

<sup>3</sup>Cherepovets State University, Lunacharsky Ave., 5, Cherepovets, Vologda Region, Russia, 162600

E-mail: AVArtamonov@chsu.ru

*Wastewater from industrial enterprises of the phosphorus sub-industry creates environmental risks on a regional scale. Based on the results of industrial monitoring of the production of extraction phosphoric acid and mineral fertilizers, the operating range of concentrations of fluoride ions ( $0.6 - 4.0 \text{ g/dm}^3$ ) and phosphorus in terms of  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $10 - 15 \text{ g/dm}^3$ ) in industrial effluents was obtained. The change in the controlled components is due to seasonal phenomena, the technology used for processing raw materials, fluctuations in the total volume of wastewater. In laboratory conditions, an installation has been created that simulates the process of cleaning acidic wastewater by neutralization, as a result of which products are formed – poorly soluble compounds of hazard class 3-4. The difference between the laboratory and the industrial scheme is the recycling of part of the resulting sludge. The latter initiates the deposition process and reduces the sedimentation time. The recirculation coefficient of the precipitated sludge, which is the mass ratio of the amount of solid phase introduced during the neutralization process to the mass of the solid phase formed as a result of the reaction, varied from 1 to 8. The recirculation coefficient was determined based on the ratio of the concentration of the solid phase formed as a result of the reaction ( $20 \text{ g/dm}^3$ ) to the concentration of the solid phase after thickening of the suspension ( $100 \text{ g/dm}^3$ ). It has been experimentally established that with a multiplicity of sludge circulation equal to three, higher indicators of the wastewater neutralization process are provided: a decrease in the consumption of alkaline reagent and pH from 10-11 to 7-8, an increase in the degree of extraction of phosphorus and fluoride compounds, a decrease in their concentration in purified water to regulated values (fluorine ions less than  $0.05 \text{ mg/dm}^3$  and phosphate-ions less than  $0.2 \text{ mg/dm}^3$ ) and a more advanced water circulation system at the enterprise.*

**Key words:** wastewater, neutralization, thickening, sedimentation, sludge, phosphate extraction, recycling technology

**Для цитирования:**

Мешалкин В.П., Почиталкина И.А., Бессолова Ю.А., Артамонов А.В. Методология организации замкнутого водооборота предприятий по производству ЭФК и минеральных удобрений. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2022. Т. LXVI. № 3. С. 23–28. DOI: 10.6060/rcj.2022663.4.

**For citation:**

Meshalkin V.P., Pochitalkina I.A., Bessolova Yu.A., Artamonov A.V. Methodology of organization of closed water circulation of enterprises for the production of EFC and mineral fertilizers. *Ros. Khim. Zh.* 2022. V. 66. N 3. P. 23–28. DOI: 10.6060/rcj.2022663.4.

## ВВЕДЕНИЕ

Проблемы модернизации действующих производств, повышение интенсивности химико-технологических процессов, включая подготовку сырья, оптимизацию технологических параметров, снижение токсического влияния на окружающую среду и человека, актуальны для различных отраслей химической промышленности [1].

Внести существенный вклад в обеспечение устойчивого развития химической промышленности могут методы организации и выбор направлений интенсификации отдельных процессов [2, 3].

Российская Федерация является крупнейшим в мире производителем экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) и минеральных удобрений на ее основе. Мощность этих производств составляет 3008,8 тыс. т/год [4]. Основным недостатком эксплуатируемых технологий является наличие сточных вод, содержащих соединения фосфора,

фтора, кремния и других контролируемых компонентов, относящихся к 3-4 классу опасности [5]. Суммарный объем кислых стоков, поступающих из производства ЭФК и минеральных удобрений, составляет 350-400 м<sup>3</sup>/час. Концентрации компонентов, входящих в состав сточных вод и их соотношение изменяются в зависимости от исходного сырья, применяемой технологии переработки, и времени года. По этим причинам содержание фтора ( $\text{F}^-$ ) колеблется в пределах  $0,6 - 4,0 \text{ г/дм}^3$ , фосфора (в пересчете на  $\text{P}_2\text{O}_5$ )  $10 - 15 \text{ г/дм}^3$ , а взвешенных веществ  $0,1 - 1,5 \text{ г/дм}^3$  [6].

Поскольку промышленные схемы производства ЭФК и минеральных удобрений базируются на использовании традиционных технологий, проблема утилизации сточных вод является актуальной для ряда аналогичных производств. Основными способами утилизации образующихся стоков являются их сброс после стадии очистки в природ-

ный водоем или возврат в технологический процесс производства фосфорной кислоты. Степень очистки образующихся сточных вод зависит от выбора направления их дальнейшего использования.

Согласно нормативным документам [7, 8], контролируемые значения фторид- и фосфат-ионов в очищенных стоках, подлежащих сбросу в природные водоемы, не должны превышать  $0,05 \text{ мг/дм}^3$   $0,2 \text{ мг/дм}^3$ , соответственно. При реализации ресурсосберегающих технологий и ужесточения требований к экологической безопасности производств особое внимание в стратегии снижения их токсического воздействия уделяется разработке методологических подходов к организации замкнутых циклов внутри основного технологического процесса [9]. В частности, в результате химического осаждения при нейтрализации кислых стоков производства ЭФК и минеральных удобрений, образуются малорастворимые соединения фторидов и фосфатов кальция [4], которые направляются в шламонакопители. Применение рециркуляции потоков является одним из мощных факторов повышения эффективности химико-технологического процесса. Введение рецикла в технологическую схему обеспечивает интенсификацию гидродинамического режима в аппарате, повышение степени конверсии исходного сырья, направленное действие химической реакции, рациональное использование энергетических ресурсов [9].

Применение предлагаемой рециркуляционной технологии заключается в возврате части шлама в голову процесса и направлено на повышение скорости кристаллизации соединений фосфора и фтора, степени их извлечения из нейтрализованных стоков и снижение концентрации фтора и фосфора в очищенной воде до уровня ПДК.

#### МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись четыре группы модельных растворов, имитирующих кислые сточные воды и шлам, полученный в процессе их нейтрализации с применением технологии рециркуляции осадка.

Для приготовления модельных растворов использовалась дистиллированная вода, состав которой корректировался путем добавления фосфорной и кремнефтористоводородной кислот для достижения в них концентраций фтора и фосфатов, характерных для усредненных сточных вод, поступающих на станцию нейтрализации. Модельный раствор 1, соответствовал составу фторсодержащих стоков, образующихся в результате абсорбции

отходящих газов производства ЭФК; раствор 2 соответствовал составу стоков, обогащенных фосфатами, поступающими на участок нейтрализации от аккумулирующих емкостей отвала фосфогипса и от производства минеральных солей; раствор 3 раствору после упаривания кислых стоков, поступающих на станцию нейтрализации; а раствор 4 соответствовал слабому раствору фосфорной кислоты (1% масс.  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) и выступал в качестве раствора сравнения. Контролируемые показатели модельных растворов, а также осветленной воды после сгустителя приведены в табл. 1.

Таблица 1

Наименование показателя	Характеристики объекта исследования			Осветленная вода после лабораторного сгустителя
	1	2	3	
pH	0,97	-	-	7,0-8,0
C(F <sup>-</sup> ), г/дм <sup>3</sup>	12,40	1,95	47,35	0,006-0,02
C(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ), г/дм <sup>3</sup>	2,64	9,77	23,08	0,005-0,08
C(взв. в-ва), г/дм <sup>3</sup>	< 0,100	< 0,100	< 0,100	< 0,100

Известковое молоко (6-7 % масс. в пересчете на  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), предназначенное для нейтрализации модельных растворов готовили из негашеной извести производства АО «Солигаличский известковый комбинат» (Костромская обл.) «Известь строительная» 1-й сорт) [10] и артезианской воды.

Исследования проводили с помощью термостата «LT-208a» («LOIP», РФ), иономера «Эксперт-001» («Эконикс», РФ), спектрофотометра («Shimadzu UV-1800», Япония), лазерного анализатора размеров частиц «Analysette-22» («Fritsch GmbH», Германия), сканирующего электронного микроскопа TM 3030 («Hitachi», Япония), EDX-приставки для проведения рентгенофлуоресцентного микроанализа Quantax-70 («Bruker», Германия), рентгеновского дифрактометра «Shimadzu XRD-7000», Япония).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная лабораторная установка (рис. 1) представляла собой каскад реакторов из трех аппаратов с рабочим объемом 1,3, 1,0, 1,3, соответственно, оборудованных верхнеприводными перемешивающими устройствами; трех перистальтических насосов, емкости известкового молока с мешалкой, емкости исходного стока и сборника нейтрализованной суспензии.



Рис. 1. Общий вид лабораторной установки

Подача исходного раствора кислых стоков, известкового молока и сгущенной суспензии осуществлялась с помощью перистальтических насосов в первый реактор. Параметры процесса нейтрализации: температура 60 °С, рН = 7,5-8,5, коэффи-

циент рециркуляции осажденного шлама (массовое отношение количества твердой фазы, вводимое в процессе нейтрализации к массе твердой фазы, образующейся в результате реакции) варьировали от 1 до 8. Установление коэффициента рециркуляции осуществлялось исходя из отношения концентрации твердой фазы, образующейся в результате реакции (20 г/дм<sup>3</sup>), к концентрации твердой фазы после сгущения суспензии (100 г/дм<sup>3</sup>).

Влияние коэффициента циркуляции шлама на определяемые показатели приведены в табл. 2. Одним из основных показателей технологического процесса, влияющих на дальнейший подбор промышленного оборудования, является скорость оседания шлама. Эффективность осветления нейтрализованных стоков оценивалась по скорости оседания контрольных проб исследуемых растворов в градуированных цилиндрах объемом 1 дм<sup>3</sup>.

Таблица 2

Параметры очищенного стока в зависимости от коэффициента рециркуляции

Номер п/п	Коэфф. циркуляции	Химический состав осветленной части			Скорость осаждения при различных дозах флокулянта, м/ч				Средний размер частиц, мкм	
		рН	F мг/дм <sup>3</sup>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> мг/ дм <sup>3</sup>	Доза ПАА, мл/ дм <sup>3</sup>					
					0	2	4	6		
<b>Раствор 1</b>										
1	0	7,89	17	14	7,07	-			19,5	
2	3	6,89	11	13	0,30	3,23	6,68		15,6	
3	6	7,96	-	14	0,19	0,51	0,64	0,45	15,9	
4	8	7,19	10	18	0,13	0,21	0,29	0,27	15,2	
<b>Раствор 2</b>										
5	0	8,67	20	13	1,54	4,41	5,23	6,30	20,1	
6	4	7,48	14	5	0,18	0,60	0,62	0,64	15,7	
7	7	7,34	13	24	0,13	0,31	0,28	0,31	15,2	
<b>Раствор 3</b>										
8	0	7,79	17	19	0,06	0,07	0,06	0,07	15,6	
9	3	7,58	13	15	0,05	0,08	0,07	0,07	15,1	
10	7	7,62	13	17	0,04	0,07	0,03	0,03	15,2	

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ данных таблицы 2 показал, что организация замкнутой схемы с коэффициентом кратности циркуляция шлама  $K_c=3$ , способствует снижению содержания основных контролируемых показателей (фторидов и фосфатов) в осветленной воде и обеспечивает возможность проведения процесса нейтрализации при более низких значениях рН (при 7-8 в сравнении с рН=10-11 до применения рецикла), что приводит к сокращению расхода нейтрализующего агента. При кратности циркуля-

ции шлама  $K_c > 3$  отмечается увеличение содержания фосфат-ионов в жидкой фазе. Влияния коэффициента рециркуляции на концентрацию F<sup>-</sup> в осветленной воде не выявлено. Содержание фторидов в жидкой фазе нейтрализованного стока при рН=7,0-8,0, оставалось стабильным в исследуемом интервале концентраций 5-15 мг/дм<sup>3</sup>.

При реализации рециркуляционной технологии процесса нейтрализации сточных вод, частицы образовавшегося осадка выполняют функцию затравки, термодинамически выгодной для интенсификации осаждения малорастворимых фосфа-

тов и фторидов кальция и, следовательно, сокращения лабильного периода кристаллизации.

При увеличении дозы флокулянта в нейтрализованной суспензии от 2 до 6 мл/дм<sup>3</sup> выявлен экстремальный характер зависимости скорости осаждения частиц. Установлено, что максимальная скорость осаждения 6,68 м/ч достигается при дозе 4 г/м<sup>3</sup>, при которой концентрация флокулянта составляет 0,05% масс.

Результаты исследования осадка методом рентгеновской дифракции показали, что он представлен фазами флюорита, брушита и гидроксилпатита, распределение которых не зависит от коэффициента циркуляции. С помощью метода сканирующей электронной микроскопии установлено, что размер кристаллитов составляет 5-20 мкм.

#### ВЫВОДЫ

Исследован процесс осаждения фосфатов и фторидов кальция из сточных вод; показана возможность вовлечения фосфора в полезный оборот, что обеспечивает снижение его потерь со шламом нейтрализации, а также сокращение объемов шлама 4 класса опасности на 20%.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Meshalkin V.P., Dovi V.G., Bobkov V.I. et al. State of the art and research development prospects of energy and resource-efficient environmentally safe chemical process systems engineering. Mendeleev Commun. 2021. 31. P. 593–604. DOI: 10.1016/j.mencom.2021.09.003.
2. European Roadmap for process Intensification URL: [https://efce.info/efce\\_media/-p-531.pdf](https://efce.info/efce_media/-p-531.pdf) [Retrieved 21.01.2021].
3. Harmsen J. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2010. 49. 70. DOI: 10.1016/j.cep.2009.11.009.
4. АО «НИУИФ»: 100 лет развития науки и производства. Материалы Международной научно-практической конференции, 11-12 сентября 2020 г./Сост. Е.Л. Торочков, Н.М. Доронина. – Череповец: Череповец, 2020. – 321 с.:ил.
5. Экологические аспекты производств фосфорсодержащих удобрений А.С. Ахметов, Г.П. Беспамятов, Б.А. Дмитриевский, Обзор.инф. Сер. Минеральные удобрения и серная кислота. М.: НИИТЭХИМ. 1990.
6. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 10-2015 Очистка сточных вод с использованием централизованных систем водоотведения поселений городских округов. – Бюро НДТ: Москва. 2015.
7. Укрупненные нормы водопотребления и водоотведения для различных отраслей промышленности» - ВНИИ ВОДГЕО. Москва. 1978 год.

Предложена методология организации замкнутого цикла, обеспечивающая повышение эффективности процесса очистки промышленных кислых стоков методом химического осаждения примесей, включающая частичную рециркуляцию осажденного шлама, результатом которой является увеличение скорости химического осаждения малорастворимых фосфатов кальция, экономия нейтрализующего агента и снижение водородного показателя в процессе нейтрализации с 10-11 до 7-8; и, следовательно, обеспечение показателей качества осветленной воды, удовлетворяющих требованиям технологического регламента по содержанию фторид- (менее 0,05 мг/дм<sup>3</sup>) и фосфат-ионов (менее 0,2 мг/дм<sup>3</sup>).

*Исследования выполнены с привлечением оборудования Центра коллективного пользования РХТУ имени Д.И. Менделеева.*

*Работа выполнена при поддержке проекта № 21-79-30029 «Разработка комплекса технологий переработки отходов 3-5 классов опасности с получением полезных продуктов».*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

#### REFERENCES

1. Meshalkin V.P., Dovi V.G., Bobkov V.I. et al. State of the art and research development prospects of energy and resource-efficient environmentally safe chemical process systems engineering. Mendeleev Commun. 2021. 31. P. 593–604. DOI: 10.1016/j.mencom.2021.09.003.
2. European Roadmap for process Intensification URL: [https://efce.info/efce\\_media/-p-531.pdf](https://efce.info/efce_media/-p-531.pdf) [Retrieved 21.01.2021].
3. Harmsen J. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2010. 49. 70. DOI: 10.1016/j.cep.2009.11.009.
4. JSC "NIUIF": 100 years of development of science and production. Materials of the International Scientific and Practical Conference, September 11-12, 2020/Comp. E.L. Torochkov, N.M. Doronina. – Cherepovets: Cherepovets. 2020. – 321 p.:ill.
5. Ecological aspects of production of phosphorus-containing fertilizers A.S. Akhmetov, G.P. Bespamyatov, B.A. Dmitrievsky, Review.inf. Ser. Mineral fertilizers and sulfuric acid. Moscow: NIITEHIM. 1990.
6. Information and technical handbook on the best available technologies of ITS 10-2015 Wastewater treatment using centralized wastewater disposal systems of settlements of urban districts. – NDT Bureau: Moscow. 2015.
7. Enlarged norms of water consumption and sanitation for various industries" - VNII VODGEO, Moscow. 1978.

8. Ведомственные указания по технологическому проектированию производственного водоснабжения, канализации и очистки сточных вод предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности» – Москва. 1997.
9. Отчет по договору №991414004 «Сопровождение проекта по реконструкции узла нейтрализации ЦНОСВиВ», этап 2 «Разработка технических предложений по расширению узла нейтрализации ЦНОСВиВ с применением лицензированной технологии MaxR™ на основе результатов пилотных испытаний». – Москва: 2014 г., фонд трудов АО «НИУИФ».
10. ГОСТ 9179-77. Известь строительная. Технические условия.
8. Departmental guidelines on technological design of industrial water supply, sewerage and wastewater treatment of oil refining and petrochemical industry enterprises" – Moscow. 1997.
9. Report on Contract No. 991414004 "Project support for the reconstruction of the TSNOSVIV neutralization node", stage 2 "Development of technical proposals for the expansion of the TSNOSVIV neutralization node using licensed MaxR technology based on the results of pilot tests". – Moscow: 2014. the Fund of works of JSC "NYIF".
10. GOST 9179-77. Lime construction. Technical conditions.

*Поступила в редакцию 27.07.2022  
Принята к опубликованию 05.09.2022*

*Received 27.07.2022  
Accepted 05.09.2022*