УДК 66.067.8; 661.482

Д.В. Саулин, А.В. РожковаПермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ОСАЖДЕННОГО КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ
УТИЛИЗАЦИИ ФТОРИД-ИОНА ИЗ РАСТВОРОВ**

Ежегодно в промышленности образуется значительное количество отходов, содержащих фторид-ион. Фториды являются высокоопасными веществами, поэтому необходимо производить их переработку или утилизацию. Наиболее целесообразным вариантом переработки отходов является производство товарной продукции, реализация которой позволит частично компенсировать затраты на процесс. Известен ряд технологий по переработке стоков, однако только некоторые из них могут применяться для утилизации фторид-ионов из кислых концентрированных растворов, например маточных щелоков. Известно, что для удаления фторид-иона из кислых отходов производства может использоваться карбонат кальция. Однако содержащиеся в нем примеси будут ограничивать дальнейшее использование получившегося в процессе продукта, поэтому для получения чистого продукта нужен чистый карбонат кальция. Высокочистый карбонат кальция для производства высокочистого фторида кальция может быть получен различными методами, например методом осаждения из растворов. В ходе выполнения работы было произведено сравнение эффективности использования карбоната кальция, полученного методом осаждения из растворов и порошкообразного карбоната кальция реактивной квалификации. Было обнаружено, что эффективность использования карбоната кальция, полученного методом осаждения из растворов, немного меньше, чем порошкообразного. Однако с увеличением количества добавленных ионов кальция, данные различия исчезали, что, вероятно, связано с достижением полного извлечения фторид-иона из раствора. Также было обнаружено, что при использовании карбоната кальция, полученного методом осаждения из растворов, образуются агрегаты больших размеров, чем при использовании порошкообразного карбоната кальция реактивной квалификации, что способствовало лучшему разделению суспензии. Полученные результаты могут быть использованы для разработки технологии утилизации фторид-ионов из кислых промышленных отходов производства.

Ключевые слова: фторид-ион, утилизация, осаждение, фторид кальция, карбонат кальция, суспензия, агрегаты, кислые отходы.

D.V. Saulin, A.V. Rozhkova

Perm National Research Polytechnic University,
Perm, Russian Federation

INVESTIGATION OF THE PRECIPITATED CALCIUM CARBONATE EFFICIENCY OF USING FOR THE FLUORIDE-ION RECYCLING TECHNOLOGY FROM SOLUTIONS

Annually, there are many fluoride containing wastes producing by industry. Fluorides can be classified as high-hazardous substances, therefore they must be recycled. Production of a marketable product is a most appropriate way of wastes recycling. There are many of technologies can be used for fluoride-ion containing wastes processing, but not all technologies can be used for acidic solutions processing. Usually, the calcium carbonate can be used for the fluoride-ion removing from acidic wastes. However, calcium carbonate has a number of impurities, usually. Therefore, product of the process will have a limitation of using. The high purity calcium carbonate need for the high purity calcium fluoride producing, and it can be made by various methods. For example, high purity calcium carbonate can be made by precipitation from solutions. During investigations has been made a comparison between efficiency of using of precipitated calcium carbonate and powdered calcium carbonate in the process. It has been discovered, that the precipitated calcium carbonate has smaller efficiency in process than the powdered calcium carbonate. However, this difference has been disappeared with increasing of amount of calcium-ions addition. Probably, it can be depend on the fluoride-ion complete precipitation. It has been discovered, that the larger aggregates has been formed from the precipitated calcium carbonate than from the powdered calcium carbonate, and it assists to better separation of the slurry. The results of investigation can be used for developing of the fluoride-ions recycling technology from acidic industrial wastes.

Keywords: *fluoride-ion, recycling, deposition, precipitation, calcium fluoride, calcium carbonate, suspension, aggregates, acidic wastes.*

Известно, что фториды относятся ко второму классу опасности и являются высокоопасными веществами [1], что накладывает определенные обязанности на их собственников [2], стимулируемые принципами экономического регулирования, основная цель которых заставить собственников отходов заниматься их переработкой или утилизацией. Наиболее целесообразным методом утилизации отходов является производство из них товарной продукции, реализация которой позволит получить доход и либо полностью, либо частично компенсировать затраты, понесенные на их переработку или утилизацию.

В большинстве случаев соединения фтора находятся в жидких стоках, и их концентрация относительно невысока. По этой причине для достижения наиболее полного их извлечения соединения фтора обычно переводят в плохо растворимые соединения, имеющие низкую величину произведения растворимости. Примерами таких соединений могут быть фторид кальция (CaF_2), криолит (Na_3AlF_6), фторапатит ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$) и др. Однако не все соединения фтора, которые возможно получить в процессах утилизации фторидов, имеют одинаковый спрос на рынке. Это накладывает серьезные ограничения на выбор технологии утилизации, как и то, что себестоимость такой продукции может быть весьма высока и она может быть неконкурентоспособна на рынке. По этой причине порой выбирается такая технология утилизации, которая позволяет произвести продукцию, которая в первую очередь может быть использована на собственном производстве в качестве сырья [3]. Другим вариантом может быть выбор технологии утилизации, которая позволяет производить из отходов продукцию, спрос на которую достаточно велик.

Если исключить специфические способы извлечения фторид-иона из сбросных потоков, базирующиеся на адсорбции, осаждении, ионном обмене, мембранном разделении, электролизе, электродиализе и т.д. [4], то самым простым методом извлечения фторид-иона (F^-) из растворов является метод его осаждения с помощью соединений кальция с целью образования осадка фторида кальция (CaF_2), спрос на который в России достаточно стабилен и не подвержен серьезным изменениям в течение длительного времени [5]. Наиболее хорошо известным растворимым соединением кальция является хлорид кальция (CaCl_2), однако данное соединение имеет анион хлора, поэтому при переработке кислых стоков образующаяся соляная кислота будет дополнительно снижать pH системы. Значительное снижение pH может привести к снижению эффективности процесса за счет частичного растворения CaF_2 , так как при $\text{pH} < 4$ растворимость CaF_2 резко увеличивается. Использование CaCl_2 в щелочных средах невозможно, так как ионы кальция будут связываться с гидроксид-ионом с образованием суспензии гидроксида кальция ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), имеющего невысокую растворимость, что значительно снижает эффективность процесса. Таким образом, хлорид кальция можно использовать только для нейтральных растворов.

Для удаления фторид-иона из кислых растворов обычно используются суспензии гидроксида кальция ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), карбоната кальция (CaCO_3) или их смеси [6]. В этом процессе гидроксид и карбонат каль-

ция будут взаимодействовать с содержащимися в растворе кислотами, нейтрализуя их, а перешедший в раствор ион кальция будет реагировать с фторид-ионом с образованием осадка CaF_2 . Однако в нейтральной среде, получившейся после нейтрализации кислот, растворимость данных соединений невелика, поэтому эффективность удаления фторид-иона будет невысока. Таким образом, получить чистый продукт с высоким содержанием CaF_2 в данном процессе будет весьма проблематично, что затруднит его дальнейшее применение, так как продукт будет содержать не только образованный CaF_2 , но и значительное количество исходных реагентов. При этом необходимо отметить, что нерастворимые фториды также имеют второй класс опасности, поэтому захоронение шламов, содержащих фторид кальция, будет также весьма проблематичным.

В работе [7] была предложена технология утилизации фторид-иона из кислых промышленных отходов производства с использованием карбоната кальция, хлорида кальция, соды и фтористоводородной кислоты, позволяющая эффективно очистить раствор от фторид-иона с получением продукта с высоким содержанием CaF_2 . Данная технология весьма затратная, поэтому полученный CaF_2 наиболее целесообразно будет реализовывать как продукт реактивной квалификации, стоимость которого много выше, чем плавленый шпат, используемый для производства фтористого водорода. Требования к содержанию примесей в реактивном продукте весьма жестки. Например, CaF_2 квалификации «чистый», производимый в соответствии с ТУ 2621-007-69886968–2015, имеет достаточно жесткие ограничения по содержанию в нем хлоридов, сульфатов, соединений железа, кремния и т.д. Фторсодержащие отходы бывают различного состава, который определяется источником их образования, поэтому их очистка от примесей является отдельной специфической задачей. Однако используемый карбонат кальция не должен дополнительно вносить примеси в процесс, поэтому, например, для производства CaF_2 квалификации «чистый» обычно используется высокочистый мел, так как природный или химически осажженный мел, выпускаемый по ГОСТ 8253–79, имеет значительное количество примесей. При наличии задачи получения высокочистого карбоната кальция он может быть получен из природного мела или отходов содового производства [8]. Кроме того, чистый карбонат кальция может быть получен методом осаждения из растворов непосредственно в технологии утилизации фторид-иона, чистота которого может регулироваться на экономически целесообразном уровне посредством изменения чистоты используемого сырья и условий проведения процессов. Данный вариант получения карбоната

кальция является наиболее приемлемым, так как в этом случае уменьшится ассортимент сырья и зависимость производства от его поставщиков, что позволит проводить процесс с большей эффективностью.

Указанная выше технология утилизации фторид-ионов из кислых фторидсодержащих растворов [7] исходно разрабатывалась с использованием порошкообразного карбоната кальция реактивной квалификации и не была проверена для карбоната кальция, полученного другими способами. В связи с этим цель настоящей работы заключалась в проверке эффективности утилизации фторид-ионов из кислых промышленных отходов производства с использованием в качестве сырья карбоната кальция, полученного методом осаждения из растворов непосредственно в технологии утилизации фторид-иона. Как и в работе [7], особое внимание обращалось на эффективность утилизации фторид-иона из раствора и на дисперсные свойства получаемой системы.

Результаты экспериментов и их обсуждение

В качестве модельного раствора для разработки технологии переработки отходов с целью утилизации фтора был выбран наиболее сложный вариант кислого раствора с высокой концентрацией фторидов, обезвреживание которых будет затруднено из-за высокой концентрации фторид-иона и высокой кислотности раствора. Для изготовления модельного раствора использовалась фтористоводородная кислота (HF) с концентрацией 42,3 мас. %. В качестве источника кальция использовался 25%-й раствор CaCl_2 , а в качестве источника карбонат-ионов – 20%-й раствор карбоната натрия (Na_2CO_3). Все процессы проводилась при комнатной температуре в реакторе с мешалкой объемом 500 мл, заполненным 200 мл дистиллированной водой. Подача модельного раствора и раствора CaCl_2 производилась с помощью перистальтического насоса. Количество подаваемых растворов было невелико, не превышало 10 мл, что не требовало непрерывного выведения образовавшегося осадка из реактора. После проведения процесса суспензия разделялась осаждением с тройной промывкой осадка, а в некоторых случаях образцы отбирались на центрифугирование, где также производилась тройная промывка осадка. Центрифугирование производилось на ультрацентрифуге MPW-251 фирмы «MPW Med. Instruments» (Польша) при 9000 об/мин в течение 3 мин. Анализ структуры и состава образцов осадков проводился с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения S-3400N

японской фирмы Hitachi с рентгенофлуоресцентной приставкой фирмы «Брукер» (Германия). Химический анализ образцов осадков на содержание карбоната кальция производился титрованием по ГОСТ 8677–76.

На первом этапе была разработана методика получения химически осажженного карбоната кальция из раствора хлорида кальция, который в дальнейшем должен был участвовать в процессах, одновременно выполняя функции реагента и коллектора. Микрофотография полученного осадка и результаты его рентгенофлуоресцентного анализа представлены на рис. 1.

Рис. 1. Микрофотография и результаты анализа частиц химически осажженного карбоната кальция

Как видно на микрофотографии, осажженный карбонат кальция представляет собой полидисперсную смесь различных форм карбоната кальция, включающую в себя кристаллы и шарообразные структуры с размерами меньше 10 мкм. Полученный материал имел приемлемую скорость осаждения и не имел склонности к образованию стабильных дисперсий.

На рис. 2 представлена микрофотография порошкообразного карбоната кальция реактивной квалификации, использовавшегося при разработке технологии утилизации фторид-ионов из кислых фторидсодержащих растворов [7].

Как видно на микрофотографии, размер частиц порошкообразного карбоната кальция реактивной квалификации также не превышает 10 мкм, но в отличие от осажженного карбоната кальция (см. рис. 1) содержание в нем мелких частиц значительно больше, вероятно, по этой причине время осаждения суспензий данного материала было больше, чем суспензии осажженного карбоната кальция.

Рис. 2. Микрофотография частиц карбоната кальция реактивной квалификации

При проведении процесса в реактор с суспензией осажденного карбоната кальция подавался модельный раствор, содержащий фторид-ион. В соответствии с работой [7], количество карбоната кальция во всех опытах соответствовало стехиометрическому, относительно количества фторид-иона. Процесс проводился таким образом, чтобы карбонат кальция выступал не только как реагент, но и как коллектор, на поверхности которого осаждался образовавшийся в процессе CaF_2 без ухудшения характеристик дисперсной системы, связанных с образованием стабильных дисперсий.

Микрофотография частиц карбоната кальция с осажденным на них фторидом кальция, образовавшимся в ходе нейтрализации модельного раствора, и результаты их рентгенофлуоресцентного анализа представлены на рис. 3.

Как видно на микрофотографии, структура частиц осадка мало отличается от структуры исходного карбоната кальция (см. рис.1), так как на данном этапе процесса в реакцию вступила только часть фторид-ионов, соответствующая количеству кальция, растворенному при нейтрализации кислоты, содержащейся в модельном растворе. При увеличении количества кислоты в растворе, т.е. для другого модельного раствора, результат может быть другой.

Рис. 3. Микрофотография и результаты анализа частиц карбоната кальция с осажденным на них фторидом кальция, образовавшимся в ходе нейтрализации модельного раствора

Изучение кинетики взаимодействия показало, что процесс протекает менее чем за 10 мин и в течение этого времени расходуется вся кислота, а среда становится близкой к нейтральной. Следовательно, для дальнейшего осаждения фторид-иона, оставшегося в растворе, появляется возможность применения CaCl_2 . При этом необходимо учесть тот факт, что CaCO_3 с течением времени будет взаимодействовать с содержащимся в растворе фторид-ионом [9, 10], что может привести к ухудшению характеристик дисперсной системы вследствие потери частицами карбоната кальция свойств быть коллектором. Следовательно, подачу раствора CaCl_2 необходимо производить сразу после нейтрализации кислоты, содержащейся в растворе. Кроме того, подачу раствора необходимо производить таким образом, чтобы образовавшийся CaF_2 успевал оседать на имеющихся в системе частицах, а не образовывал стабильную дисперсию.

Зависимость степени осаждения фторид-иона и содержания CaCO_3 в осадке от количества поданного в реактор раствора CaCl_2 представлена на рис. 4.

Как видно из представленных зависимостей, степень извлечения фторид-иона возрастает с увеличением количества CaCl_2 , добавленного после нейтрализации модельного раствора, и достигает 100 % при добавке раствора CaCl_2 , соответствующей достижению массового соотношения $\text{CaCl}_2/\text{CaCO}_3$, равного 0,6. Микрофотография частиц осадка, полученного при данном соотношении, представлена на рис. 5.

Рис. 4. Зависимость количества остаточного CaCO_3 и степени извлечения фторид-иона из модельного раствора от количества добавки хлорида кальция (относительно количества CaCO_3)

Рис. 5. Микрофотография частиц осадка, полученного в процессе с осажденным CaCO_3 при соотношении $\text{CaCl}_2/\text{CaCO}_3 = 0,6$

Как видно на микрофотографии, частицы осадка представляют собой агрегаты кристаллов и шарообразных структур. Размер агрегатов в основном превышает 10 мкм. Таким образом, при добавке раствора CaCl_2 в нейтрализованный модельный раствор, содержащий фторид-ион, произошло образование CaF_2 , который осаждался на поверхности

частиц суспензии с последующей их коагуляцией в агрегаты большего размера. Вероятно, по этой причине суспензии, полученные с использованием осажденного CaCO_3 , разделялись много лучше, чем с использованием порошкообразного CaCO_3 реактивной квалификации.

Аналогичный результат был получен в процессе с использованием порошкообразного CaCO_3 реактивной квалификации. Микрофотография частиц осадка, полученного в процессе с порошкообразным CaCO_3 реактивной квалификации при соотношении $\text{CaCl}_2/\text{CaCO}_3 = 0,6$, представлена на рис. 6.

Рис. 6. Микрофотография частиц осадка, полученного в процессе с порошкообразным CaCO_3 реактивной квалификации при соотношении $\text{CaCl}_2/\text{CaCO}_3 = 0,6$

Как видно на микрофотографии, частицы осадка представляют собой агрегаты частиц неправильной формы, которые присутствуют в исходном материале. Размер крупных агрегатов осадка превышает 10 мкм, однако на микрофотографии также видно значительное количество агрегатов небольшого размера. Вероятно, это связано с тем, что порошкообразный CaCO_3 реактивной квалификации (см. рис. 2) содержит большее количество мелких частиц, чем осажденный CaCO_3 (см. рис. 1), которые по каким-то причинам не успели образовать агрегаты больших размеров. Наличие агрегатов небольших размеров будет затруднять осаждение частиц суспензии, что подтверждается тем фактом, что при проведении процесса суспензии, полученные с использованием осажденного CaCO_3 , разделялись много лучше, чем с использованием порошкообразного CaCO_3 реактивной квалификации.

Для сравнения эффективности процессов осаждения фторид-иона из растворов с использованием осажденного карбоната кальция и с использованием порошкообразного карбоната кальция реактивной квалификации на полученные зависимости были наложены данные, полученные при осаждении фторид-иона с использованием порошкообразного карбоната кальция реактивной квалификации (рис. 7).

Рис. 7. Зависимость количества остаточного CaCO_3 и степени извлечения фторид-иона из модельного раствора от количества добавки хлорида кальция (относительно количества CaCO_3) в процессе с осажденным CaCO_3 и с порошкообразным CaCO_3 реактивной квалификации

Как видно из зависимостей, эффективность применения осажденного CaCO_3 в процессе близка к эффективности применения порошкообразного CaCO_3 реактивной квалификации, однако при отсутствии добавки CaCl_2 эффективность работы осажденного CaCO_3 несколько хуже, чем порошкообразного CaCO_3 реактивной квалификации. Вероятно, это связано с размерами частиц используемого карбоната кальция, а также с процессами, происходящими на их поверхности. При увеличении количества добавки CaCl_2 различия между эффективностью работы осажденного CaCO_3 и порошкообразного CaCO_3 реактивной квалификации уменьшаются, а при добавке количества CaCl_2 , соответствующего массовому соотношению $\text{CaCl}_2/\text{CaCO}_3 = 0,6$, практически исчезают, что, вероятно, связано с полным осаждением фторид-иона из раствора.

Во всех случаях по окончании процесса рН в реакторе находился в пределах 7–8 и наблюдалась приемлемая скорость осаждения суспензии. Однако в циклах промывки осадка характеристики дисперсной системы несколько ухудшалось, что может быть связано как с механическим воздействием на частицы в процессе промывки, так и со снижением ионной силы раствора. Данная проблема была решена небольшой добавкой аниона CO_3^{2-} в виде раствора соды, с изменением рН системы до 9–10, который реагировал с избытком ионов кальция в растворе с образованием CaCO_3 , способствующего флокуляции дисперсных частиц.

После тщательной промывки осадка от растворимых катионов и анионов он будет состоять только из CaF_2 , осажженного на частицы CaCO_3 , выполняющие роль коллектора, которые далее можно будет, например, перевести в CaF_2 с помощью фтористоводородной кислоты. Полученную суспензию далее можно будет разделить и высушить с получением товарного продукта.

Выводы

В ходе выполнения работы была показана возможность использования карбоната кальция, полученного методом осаждения из растворов, в процессах утилизации фторид-ионов из кислых отходов производства, в которых он одновременно выполняет функции реагента и коллектора. Было обнаружено, что эффективность использования карбоната кальция, полученного методом осаждения из растворов, несколько ниже, чем порошкообразного карбоната кальция реактивной квалификации, однако при добавке в систему ионов кальция до достижения соотношения $\text{CaCl}_2/\text{CaCO}_3 = 0,6$ данные различия исчезали, что связано с достижением полного извлечения фторид-иона из раствора. При использовании карбоната кальция, полученного методом осаждения из растворов, образуются агрегаты больших размеров, чем при использовании порошкообразного карбоната кальция реактивной квалификации, что по окончании процесса способствует лучшему разделению суспензии.

Полученные результаты могут быть использованы для разработки технологии утилизации фторид-ионов из кислых промышленных отходов производства. В зависимости от типа используемого сырья, требований к готовой продукции и состава отходов некоторые технологические операции могут быть скорректированы.

Список литературы

1. ГН 2.1.6.1983–05. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест [доп. № 2 к ГН 2.1.6.1338–03]: утв. Глав. гос. сан. врачом РФ 3.11.2005. – М., 2005.
2. Об отходах производства и потребления: Федер. закон от 24 июня 1998 г. № 89-ФЗ // Собр. законодательства Рос. Федерации. – 1998. – № 26.
3. Производство фторида кальция из твердых и жидких отходов получения алюминия / А.Н. Баранов, Л.В. Гавриленко, А.В. Моренко [и др.] // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технология. – 2015. – Т. 8, № 4. – С. 468–474.
4. Nath S.K., Dutta R.K. Fluoride removal from water using crushed limestone // Indian Journal of Chemical Technology. – 2010. – Vol. 17. – P. 120–125.
5. Петров И.М., Троицкий В.В., Быстрова А.Ю. Тенденции потребления флюорита промышленностью РФ // ГИАБ. – 2008. – № 11. – С. 322–325.
6. McDonough J.L., O'Shaughnessy J.C. Investigation of fluoride removal from semiconductor wastewater using water softening sludge // Proceedings of the 39th Industrial Waste Conference. – Purdue University, 1984. – P. 843–852.
7. Саулин Д.В. Разработка технологии утилизации фторид-иона из растворов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2015. – № 4. – С. 111–123.
8. Кобелева А.Р. Технология получения карбоната кальция с заданными свойствами: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01 / Перм. гос. техн. ун-т. – Пермь, 2006. – 20 с.
9. Reardon E.J., Wang Y. A Limestone Reactor for Fluoride Removal from Wastewaters // Environ. Sci. Technol. – 2000. – Vol. 34 (15). – P. 3247–3253.
10. Turner B.D., Binning P., Stipp S.L.S. Fluoride Removal by Calcite: Evidence for Fluorite Precipitation and Surface Adsorption // Environ. Sci. Technol. – 2005. – Vol. 39 (24). – P. 9561–9568.

References

1. GN 2.1.6.1983–05. Predelno dopustimye koncentracii (PDK) zagryaznyayushchikh veshchestv v atmosfernom vozduhe naselennykh mest [Maximum permissible concentrations (MPC) of pollutants in the ambient air of populated areas]. Dopolnenie № 2 k GN 2.1.6.1338–03. Moscow, 2005.
2. Federalnyj zakon ot 24 iyunya 1998 № 89-FZ «Ob otkhodakh proizvodstva i potrebleniya» [About productions and consumer wastes]. *Sobranie zakonodatelstva Rossijskoj Federatsii*, 1998, no. 26.
3. Baranov A.N., Gavrilenko L.V., Morenko A.V. [et al.]. Proizvodstvo florida kaltsiya iz tverdykh i zhidkikh otkhodov polucheniya alyuminiya [Production of the calcium fluoride from solid and liquid wastes of aluminum production process]. *Zhurnal Sibirskogo federalnogo universiteta. Tekhnika i tehnologiya*, 2015, vol. 8, no. 4, pp. 468–474.
4. Suresh K Nath, Robin K Dutta. Fluoride removal from water using crushed limestone. *Indian Journal of Chemical Technology*, 2010, vol. 17, P. 120–125.
5. Petrov I.M., Troitskij V.V., Bystrova A.Yu. Tendencii potrebleniya flyurita promyshlennostyu RF [Trends of the fluorite consumption of Russian Federation industry]. *GIAB*, 2008, no. 11, pp. 322–325.
6. McDonough J.L., O'Shaughnessy J.C. Investigation of fluoride removal from semiconductor wastewater using water softening sludge. *Proceedings of the 39th Industrial Waste Conference*. Purdue University, 1984, pp. 843–852.
7. Saulin D.V. Razrabotka tekhnologii utilizatsii florid-iona iz rastvorov [Development of fluoride-ion recycling technology from solutions]. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Khimicheskaya tekhnologiya i biotekhnologiya*, 2015, no. 4, pp. 111–123.
8. Kobeleva A.R. Tekhnologiya polucheniya karbonata kaltsiya s zadannymi svoystvami [Technology of making of the calcium carbonate with given properties]. Abstract of the thesis of the candidate of technical sciences. Perm, 2006. 20 p.
9. Reardon E.J., Wang Y. A Limestone Reactor for Fluoride Removal from Wastewaters. *Environ. Sci. Technol*, 2000, vol. 34 (15), pp. 3247–3253.
10. Turner B.D., Binning P., Stipp S.L.S. Fluoride Removal by Calcite: Evidence for Fluorite Precipitation and Surface Adsorption. *Environ. Sci. Technol*, 2005, vol. 39 (24), pp. 9561–9568.

Получено 25.02.2015

Об авторах

Саулин Дмитрий Владимирович (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: sdv_perm@mail.ru).

Рожкова Анастасия Вячеславовна (Пермь, Россия) – магистрант кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: sdv_perm@mail.ru).

About the authors

Dmitrij V. Saulin (Perm, Russian Federation) – Ph. D. in Technical Sciences, Associate Professor, Department of Chemical Technologies, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: sdv_perm@mail.ru).

Anastasiya V. Rozhkova (Perm, Russian Federation) – Undergraduate student, Department of Chemical Technologies, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: sdv_perm@mail.ru).