ВОДОПОСТАЧАННЯ ТА ВОДОВІДВЕДЕННЯ

УДК 628.543

Филипчук В. Л., д.т.н., професор (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне)

ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ЗМІНИ pH ПРИ ОЧИЩЕННІ МЕТАЛОВМІСНИХ СТІЧНИХ ВОД

Розглянуто процеси, які призводять до зміни pH в електродних камерах діафрагмового електролізеру під час електрохімічного очищення стічних вод від важких металів.
***Ключові слова*: діафрагмовий електролізер, електродні камери, зміна pH, важкі метали.**

Електрохімічна зміна величини активної реакції (pH) при очищенні металовмісних стічних вод має ряд переваг над реагентним методом, таких як зниження або відсутність використання хімічних реагентів, запобігання накопиченню солей, ускладненню іономолекулярного складу водної фази. При електрохімічній зміні pH кислоти, луги одержують безпосередньо з стічної води за рахунок її компонентів, що виключає необхідність введення в стічну воду хімічних речовин і має перспективу на сучасному етапі розвитку промисловості та в умовах значного подорожчання реагентів.

Найбільш ефективним є застосування електролізу води із розподіленням продуктів катодних і анодних реакцій у діафрагмовому електролізері. У катодній камері протікає процес підвищення pH католіту, внаслідок чого осаджуються важкі метали у вигляді гідроксидів, а у анодній камері суміжний процес – зниження pH аноліту. Для електролізу води можуть застосовуватись розчинні (залізо, мідь, алюміній та ін.) або нерозчинні (платина, графіт, ОРТА) аноди [1].

На даний час детально вивчені закономірності електрохімічної зміни pH водного середовища для водних розчинів, що вміщують сильні електроліти та іони важких металів [2]. Однак головним при очищенні металовмісних стічних вод є можливість електрохімічного накопичення необхідних для осадження важких металів концентрацій лугу або кислоти. Крім того, не визначено вплив на зміну pH різних концентрацій аніонів і катіонів в приелектродних зонах електролізеру в непроточних і проточних умовах роботи електродних камер.

Метою даної роботи є подальше вивчення закономірностей накопичення кислоти та лугу в діафрагмовому електролізері під дією постійного електричного струму при обробці стічних вод з важкими металами.

При електролізі води кількісно оцінити накопичення кислоти або лугу можливо за допомогою чисел переносу [3]. При цьому необхідно враховувати розряд на електродах крім молекул води або іонів H^+ і OH^- також інших іонів та використання розчинних анодів, що не розглядається при моделюванні зміни pH у відомих роботах.

В загальному вигляді число переносу іону (n_i) залежить від концентрації (C_i), чисел переносу (l_i) всіх іонів, що знаходяться в розчині, зміни концентрацій аніонів та катіонів при їх міграції до анодної та катодної зон, величини струму (I) та тривалості обробки (t) стічної води

$$n_i = \frac{(C_i \mp 1.036 \cdot 10^{-5} n_i It)\, l_i}{\sum_{i=1}^{m} \left(C_i \pm 1.036 \cdot 10^{-5} n_i It\right) l_i}\,. \qquad (1)$$

При обробці стічної води в діафрагмовому електролізері протікає така зміна концентрацій іонів:

- у катодній камері

$$\nabla C_{\partial}^{\kappa} = C_{H^+}^{н} + \nabla C_{H^+} - \nabla C_{K^+}^{k}\,; \qquad (2)$$

- у анодній камері з нерозчинними анодами

$$\nabla C_{\partial н}^{a} = C_{OH^-}^{a} + \nabla C_{OH^-} - \nabla C_{A^-}^{a}\,; \qquad (3)$$

- у анодній камері з розчинними анодами

$$\nabla C_{\partial p}^{a} = C_{OH^-}^{a} + \nabla C_{OH^-} - \nabla C_{A^-}^{a} - \nabla C_{Me^+}^{a}\,, \qquad (4)$$

де $C_{H^+}^{н}, C_{OH^-}^{a}$ – початкові концентрації H^+ і OH іонів, $\nabla C_{H^+}, \nabla C_{OH^-}, \nabla C_{K^+}^{k}, \nabla C_{A^-}^{a}, \nabla C_{Me^+}^{a}$ – відповідно концентрації іонів H^+ і OH^-, що утворюються в прианодній і прикатодній зонах, концентрації катіонів та аніонів, що виділяються на катоді і аноді, концентрація іонів металу аноду, що переходять в розчин при електролізі.

Тоді при електролізі накопичення кислоти або лугу (ΔC, г-екв/л) у розчині об'ємом (W), що вміщує m різних катіонів (k) та аніонів (a) буде залежати від концентрації катіонів та аніонів і з урахуванням чисел переносу (n_i) буде визначатись за формулою

$$\nabla C = 1.036 \cdot 10^{-5} \frac{It}{W} \Big(\sum_{i=1}^{m} n_k \pm \sum_{i=1}^{m} n_a \Big). \qquad (5)$$

Відповідно

- накопичення лугу в катодній камері (католіті)

$$\nabla C_{\partial}^{\kappa} = 1.036 \cdot 10^{-5} \frac{It}{W} (n_{K^+}^{k} + n_{A^-}^{a} - n_{\kappa p}^{\kappa}), \qquad (6)$$

де $n_{\kappa p}$ – кількість катіонів (n_{ap}), що розряджаються на катоді;

– накопичення кислоти в анодній камері (аноліті) з нерозчинним анодом

$$\nabla C_{\partial н}^{a} = 1{,}036 \cdot 10^{-5} \frac{It}{W} (n_{K^+}^{k} + n_{A^-}^{a} - n_{ap}^{a}), \qquad (7)$$

де n_{ap} – кількість аніонів, що розряджаються на аноді;

– накопичення кислоти в анодній камері (аноліті) з розчинним анодом з має більш складний характер і визначається з урахуванням виходу по струму (B) при іонізації розчинного аноду і електрохімічного еквіваленту (q) металу

$$\nabla C_{\partial p}^{a} = 1.036 \cdot 10^{-5} \frac{It}{W} (n_{K^+}^{k} + n_{A^-}^{a} - n_{ap}^{a} - Bq). \qquad (8)$$

Експериментальні дані показують, що в діафрагмовому електролізері величина накопичення кислоти і лугу залежить від концентрації індиферентних електролітів і початкового pH розчину (рис. 1).

Це пов'язано з тим, що при досягненні деякої концентрації іонів H^+ і OH^- в електродних камерах струм в розчині переноситься тільки цими іонами, що приводить до їх взаємної нейтралізації і процес накопичення кислоти і лугу зупиняється.

Для електролізеру з пористою неактивною діафрагмою (брезент, бельтинг, хлорин, різні фільтрувальні тканини) граничне значення накопиченої кислоти або лугу в залежності від мінералізації водної фази ($C_м$, мг/л) можна визначити за формулою

$$\nabla C_{л(\kappa)} = (0.011 - 0.013) C_м, \text{ мг-екв/л.} \qquad (9)$$

Залежність (9) справедлива тільки в тих випадках, якщо в електродних камерах діафрагмового електролізера обробляється стічна вода (або водні розчини) з однаковою мінералізацією.

Якщо в електродних камерах обробляється вода або розчини з різною мінералізацією, то максимальна концентрація лугу (кислоти), яка може бути накопичена у катодній (або анодній) камері, визначається сумою концентрацій аніонів, що знаходяться в рідині в катодній камері $\sum_{i=1}^{m} C_{\kappa\kappa}^{a}$ і сумою концентрацій катіонів, що знаходяться в рідині в анодній камері $\sum_{i=1}^{n} C_{a\kappa}^{\kappa}$:

$$\nabla C'_{л(к)} = (0.011 - 0.013)(\sum_{i=1}^{n} C_{ак}^{к} + \sum_{i=1}^{m} C_{кк}^{а}), \quad \text{мг-екв/л.} \qquad (10)$$

Тобто, максимальна концентрація іонів важких металів, яка може бути осаджена із стічної води при електрохімічній зміні pH середовища в катодній камері, буде залежати від сумарної концентрації аніонів в катодній камері і катіонів в анодній камері (рис. 2).

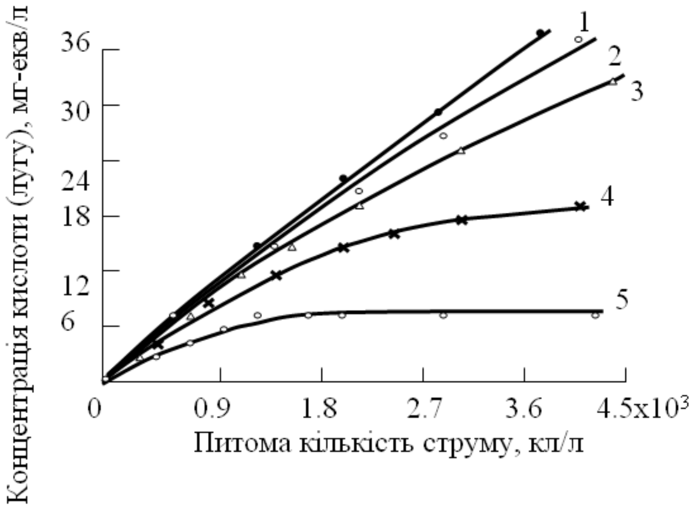


Рис. 1. Експериментальна залежність накопичення кислоти (лугу) від питомої кількості струму при обробці стічної води з концентрацією індиферентного електроліту 15000 мг/л (1), 10000 мг/л (2), 7000 мг/л (3), 2000 (4), 500 мг/л (5) при початковій pH 7.0 в діафрагмовому електролізері з неактивною (хлориновою) діафрагмою

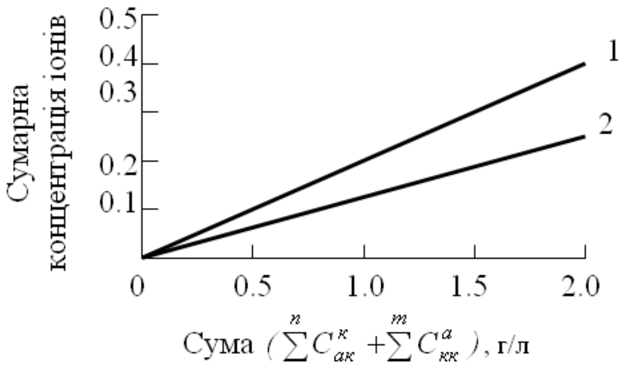


Рис. 2. Середня сумарна концентрація іонів важких металів, яка може бути вилучена з стічної води в залежності від сумарної концентрації аніонів в катодній камері і катіонів в анодній камері діафрагмового електролізеру: 1 – для двохвалентних металів, 2 – для трьохвалентних металів

Якщо в якості допоміжної рідини в анодній камері застосовують кислий розчин (або в катодній камері – лужний розчин), то максимальна концентрація лугу (кислоти), яка може бути накопичена, визначається:

- в робочій катодній камері сумою концентрацій аніонів, що знаходяться в рідині в катодній камері $\sum_{i=1}^{m} C_{кк}^{a}$

$$\nabla C''_{л(к)} = (0.011 - 0.013)\sum_{i=1}^{m} C_{кк}^{a}, \quad \text{мг-екв/л}; \tag{11}$$

- в робочій анодній камері сумою концентрацій катіонів, що знаходяться в рідині в анодній камері $\sum_{i=1}^{n} C_{ак}^{к}$

$$\nabla C'''_{л(к)} = (0.011 - 0.013)\sum_{i=1}^{n} C_{ак}^{к}, \quad \text{мг-екв/л}. \tag{12}$$

У відомих роботах, зокрема [4; 5], де розглядається використання діафрагмового електролізу для обробки води, в основному висвітлена можливість зміни pH води тільки в робочій камері, ігноруючи необхідність використання в суміжній електродній камері додаткової рідини, яку необхідно в подальшому нейтралізовувати реагентами. Це фактично робить використання електрохімічної обробки складним для практичного застосування.

Більш перспективним є використання в допоміжній камері вихідної або обробленої стічної води [6]. Однак помилково вважається, що після змішування потоків стічної води з робочої і допоміжної камер pH і Eh загального потоку стічної води не буде змінюватись.

Розглянемо основні варіанту руху води в електродних камерах діафрагмового електролізеру і відповідну зміну pH (кислотності або лужності) змішаного потоку води.

При обробці в діафрагмовому електролізері стічна вода може протікати послідовним потоком з витратою Q в допоміжній камері після виводу її з робочої камери або частина її може подаватись в допоміжну камеру одночасно з подачею у робочу камеру (паралельними потоками з витратами Q_p і $Q_д$) з наступним змішуванням оброблених потоків.

При послідовному руху через катодну та анодну камери води кінцева зміна лужності (кислотності) змішаних потоків води ($C_к$) буде визначатись вихідною ($C_в$) і утвореною в катодній (робочій) камері (C_p) лужністю, витратою її на утворення нерозчинних сполук ($C_{нер}$) та утвореною в анодній (допоміжній) камері кислотністю ($C_д$) і витратою її на розчинення нерозчинних сполук ($C_{роз}$). Оскільки виходи по струму катодного та анодного процесу практично однакові і у воді протікають зворотні хімічні процеси, то $C_р = C_д$ і $C_{нер} = C_{роз}$. Тоді кінцеву зміну лужності можна визначити:

$$C_к^{пос} = C_в + (C_р - C_{нер}) - (C_д - C_{роз}) = \\ C_в + (\frac{I}{QF}\sum_{i=1}^{m} n_i - C_{нер}) - (\frac{I}{QF}\sum_{i=1}^{m} n_i - C_{нер}) = C_в \quad (13)$$

В результаті при послідовному русі води без вилучення нерозчинних сполук показники лужності (кислотності) води не будуть мінятись. Якщо після виводу води з робочої камери нерозчинні продукти вилучаються з води, то кінцеве значення лужності буде меншим на її кількість, що витратилась на утворення вилучених нерозчинних сполук

$$C_к^{пос} = C_в + (C_р - C_{нер}) - C_д = \\ C_в + (\frac{I}{QF}\sum_{i=1}^{m} n_i - C_{нер}) - \frac{I}{QF}\sum_{i=1}^{m} n_i = C_в - C_{нер} \quad (14)$$

При паралельному русі потоків через камери кінцеве значення лужності (кислотності) води після змішування католіту і аноліту буде визначатись формулою

$$C_к^{пар} = C_в + (\frac{I}{(Q_р + Q_д)F}\sum_{i=1}^{m} n_i - C_{нер}) - (\frac{I}{(Q_р + Q_д)F}\sum_{i=1}^{m} n_i - C_{нер}) = C_в \ , \quad (15)$$

а при вилученні нерозчинних продуктів перед змішуванням католіту і аноліту залежністю (14).

Таким чином, незалежно від того, яким шляхом обробляється стічна вода в діафрагмовому електролізері, вилучення нерозчинних продуктів проводиться як би за рахунок «внутрішньої» лужності (кислотності) води, кінцеве значення якої буде менше вихідного на величину еквівалентної кількості, що витратилась на утворення цих продуктів. Аналогічно можна довести, що те ж саме буде спостерігатись при обробці стічної води в декількох діафрагмових електролізерах, будь-яких комбінаціях руху води і змішуванні обробленої і вихідної стічної води в різних процесах технологічних схем очищення і т.д. Це буде справедливим також у випадку, коли в якості допоміжної рідини в допоміжній камері застосовуються спеціальні концентрати або розчини, природна, стічна вода та ін., які змішуються з обробленою в робочій камері стічною водою.

Якщо потрібно змінювати кінцеве значення лужності (кислотності) води до потрібних значень, то необхідно застосовувати окремий вивід частини обробленої води з електродних камер з використанням її в інших, не пов'язаних з даною технологією очищення автономних операціях. Тоді кінцеве значення лужності (кислотності) буде визначатись залежно від її кількості, що виводиться частиною (*а*) стічної води з процесу електрохімічного очищення

$$C_к = C_в + \frac{I}{(1-a)Q\,F}\sum_{i=1}^{m} n_i - C_{нер}\,. \tag{16}$$

Концентрація лужності (кислотності) води, що виводиться з автономним потоком стічної води буде визначатись

$$C_к^{авт} = C_в - \frac{I}{aQF}\sum_{i=1}^{m} n_i\,. \tag{17}$$

Під час осадження важких металів (ВМ) у вигляді гідроксидів за рахунок електрохімічного підлужування до pH 9.8-10.5 стічна вода протікає у катодній (робочій) камері і далі очищається від малорозчинних сполук у розділювачі фаз (відстійнику, фільтрі) (табл. 1, рис. 3-4). При сумарній вихідній концентрації важких металів до 50-80 мг/л електрохімічне підлужування дає можливість отримати кінцеву концентрацію по кожному іону в межах 0,3-0,6 мг/л (табл. 2), що в основному аналогічно реагентному осадженню ВМ з стічних вод. Більш високі концентрації іонів металів потребують значної лужності і витрати струму, що призводить до зниження ефективності вилучення металів.

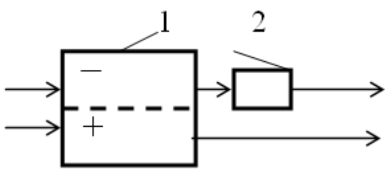
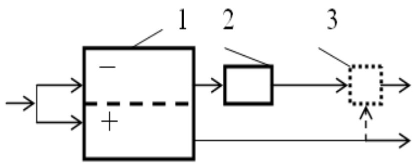
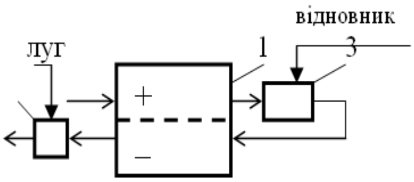
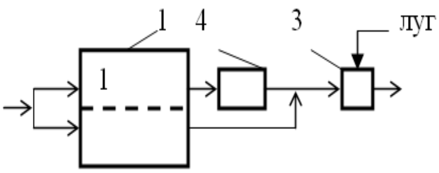
В допоміжну (анодну) камеру направляють вихідну стічну воду або спеціальну допоміжну рідину в кількості 10-15% від загального потоку води. При цьому аноліт додатково забруднюється іонами важких металів внаслідок переходу пластівців важких металів з робочої (катодної) камери з наступним розчиненням їх в кислому середовищі при зниженні pH до 2.6-3.4. Так, при подачі допоміжної (чистої) рідини в анодну камеру сумарний вміст важких металів в ній підвищується до 0,3-1,8 мг/л.

При одночасній подачі вихідної води паралельними потоками в катодну і анодну камери та змішуванні аноліту і очищеного католіту концентрація іонів нікелю в суміші також збільшується і складає для нікелю 0,9-2,1 мг/л, цинку – 1,5-4,0 мг/л, міді – 1,4-3,0 мг/л, хрому (III) – 0,8-4,5 мг/л. Такий варіант технологічної схеми найбільш доцільно застосовувати для локального очищення стічних вод, що вміщує один вид металу, оскільки концентрація відмиваємого компоненту в очищеній воді, яка повертається повторно в промивну ванну, в залежності від процесу гальванопокриття може не перевищувати 0,5-2,0 мг/л. При автономному виводі кислий аноліт можна використовувати в інших виробничих процесах (наприклад, для приготування кислих травильних розчинів та ін.).

Для хромвмісних стічних вод діафрагмовий електроліз рекомендується застосовувати в основному для попереднього підкислення води до pH < 3.0 з метою проведення реакції відновлення хрому (VI) реагентами в кислому середовищі (див. табл. 1, рис. 5-6). При протіканні хромвмісної стічної води в анодній камері pH аноліту знижується до 2-2.5, а pH католіту підвищується до 9.5-10, що забезпечує утворення гідроксидів хрому(III) (рис. 6). При цьому іони хрому(VI) мігрують з катодної камери в анодну, в результаті чого їх концентрація в католіті зменшується до 1.5-3.3 мг/л з питомим зниженням в середньому 2.2-3.0 мг/л на 100 Кл/л витрати струму.

Таблиця 1

Технологічні схеми та область застосування діафрагмових електролізерів для очищення металовмісних стічних вод

№ рис.	**Технологічна схема очищення**	Область застосування
Осадження іонів важких металів		
3		Для отримання стічної води відносно високої якості без використання лугів із скидом 15-20% кислої і відносно чистої допоміжної рідини
4		Для отримання стічної води невисокої якості без використання лугів із скидом 10-15% кислої і забрудненої стічної води
Відновлення хрому(VI)		
5		Для попереднього підкислення стічної води перед введенням реагентів-відновників
6		Для попередження пасивації залізних анодів при електрокоагуляційному відновленні хрому(VI)

Примітки: 1 – діафрагмовий електролізер, 2 – розподілювач фаз, 3 – реактор, 4 – електрокоагулятор.

Таблиця 2

Залежність концентрації ВМ від питомої кількості струму при обробці металовмісних стічних вод в катодній камері діафрагмового електролізеру

Показник	Од. виміру	Питома кількість струму, Кл/л						
		0	200	400	600	800	1000	1200
pH	Од.	7.2	8.45	9.16	9.34	9.59	9.96	10.52
Мідь	Мг/л	10	0.72	0.56	0.55	0.51	0.44	0.38
Цинк	Мг/л	25	9.85	1.70	0.36	0.18	0.24	0.62
Нікель	Мг/л	15	11.69	9.60	2.68	1.19	0.89	0.37
Хром(III)	Мг/л	15	10.24	3.42	1.16	0.39	0.31	0.36

В аноліті концентрується до 85-95% всіх іонів хрому (VI), що сприяє більш повному відновленню іонів хрому (VI) при введенні реагентів-відновників. Подача кислого аноліту в електрокоагулятор попереджує пасивацію залізних анодів при концентрації хрому (VI) 20-30 мг/л і вище та забезпечує повне відновлення хрому (VI) іонами заліза (II).

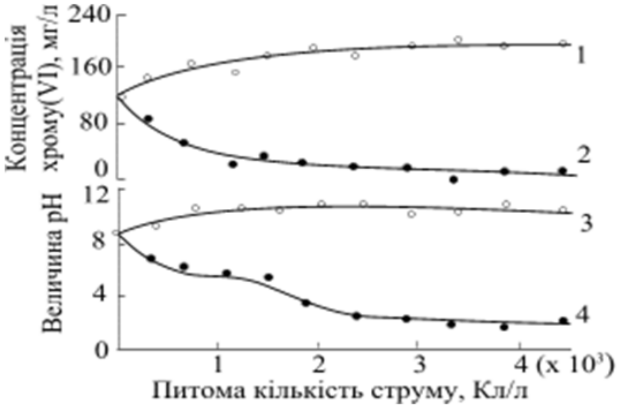


Рис. 6. Залежність концентрації хрому (VI) (1, 2) і pH (4-7) аноліту (1, 6-8) і католіту (2, 3-5) від питомої кількості струму при обробці в діафрагмовому електролізері хромвмісної стічної води (1, 2, 5, 7) і розчину $K_2Cr_2O_7$ в дистильованій (1, 2, 3, 8) і водопровідній (1, 2, 4, 6) воді

Таким чином, кількість осаджених важких металів при електрохімічному регулюванні pH визначається загальною концентрацією катіонів та аніонів у стічній воді. Застосування електрохімічної зміни величини pH для очищення металовмісних стічних вод має складнощі, що пов'язані із протилежною зміною pH у суміжних електродних камерах діафрагмового електролізеру. Для осадження важких металів найбільш ефективним є паралельний рух води в електродних камерах електролізера. Подальшим напрямком досліджень є застосування електрохімічної обробки для вивчення особливостей зміни окисно-відновного потенціалу (Eh) стічної води під час очищення металовмісних стічних вод.

1. Рогов В. М. Электрохимическая технология изменения свойств воды / Рогов В. М., Филипчук В. Л. – Львов : Вища школа, 1989. – 121 с. **2.** Филипчук В. Л. Застосування електрохімічної зміни величини pH для очистки стічних вод від іонів важких металів / В. Л. Филипчук // Вісник Кременчукського ДПУ. – Вип. 5/2002 (16). – Кременчук, 2002. – С. 117–125. **3.** Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия / Антропов Л. И. – М. : Высшая школа, 1975. – 560 с. **4.** Рогов В. М. Применение электрохимического изменения величины pH и Eh в технологии очистки воды / Рогов В. М., Филипчук В. Л. // Химия и технология воды. – 1983. – № 1. – С. 45–49. **5.** Филипчук В. Л. Апарати для електрохімічного регулювання величинами pH і Eh при очистці металомістких багатокомпонентних стічних вод / В. Л. Филипчук // Наукові нотатки. – Вип. 10. – Луцьк : ЛДТУ, 2002. – С. 57–74. **6.** Макаренко В. И. Безреагентный способ извлечения тяжелых металлов из растворов / Макаренко В. И., Гольман В. К., Меклер Л. И. // Цветные металлы. – 1975. – Вып. 2. – С. 67–69.

Рецензент: к.т.н., доцент Туровська Г. І. (НУВГП)

Fylypchuk V. L., Doctor of Engineering, Professor (National University of Water and Environmental Engineering, Rivne)

FEATURES OF ELECTROCHEMICAL CHANGE OF pH AT CLEANING OF METAL-CONTAINING SEWAGES

Processes that cause the change of pH in the electrode chambers of diaphragm electrolyzer at the electrocleaning of effluents from heavy metals are considered.
***Keywords*: diaphragm electrolyzer, electrode chambers, change of pH, heavy metals.**

Филипчук В. Л., д.т.н., профессор (Национальний университет водного хозяйства и природопользования, г. Ровно)

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИЗМЕНЕНИЯ pH ПРИ ОЧИСТКЕ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД

Рассмотрены процессы, которые приводят к изменению pH в электродных камерах диафрагменного электролизера при электрохимической очистке сточных вод от тяжелых металлов.
***Ключевые слова*: диафрагменный электролизер, электродные камеры, изменение pH, тяжелые металлы.**
