

Л.А. Деремешко, М.Н. Балакина, Д.Д. Кучерук, В.В. Гончарук

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ОБЕСФТОРИВАНИЯ ВОДЫ ГАЛЬВАНО- И ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИЕЙ

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев
bantam@ukr.net

Исследованы основные закономерности обезфторивания воды методами гальвано- и электрокоагуляции. Показано, что электрокоагуляция обеспечивает более эффективное обезфторивание воды, чем гальванокоагуляция. Предложено использовать указанные методы для удаления фторидов из концентратов, образующихся при обезфторивании воды обратным осмосом.

Ключевые слова: гальванокоагуляция, концентрат, обезфторивание, фториды, хлориды, электрокоагуляция.

Введение. В настоящее время для обезфторивания воды широко применяют метод обратного осмоса (ОО) [1 – 3], что связано с его высокой эффективностью и экономичностью. Кроме того, он отличается определенной универсальностью, так как позволяет очищать воду, содержащую органические, неорганические и биологические загрязняющие вещества. К недостаткам ОО следует отнести образование концентратов солей, подлежащих утилизации.

В [3 – 6] показано, что для очистки растворов с повышенным содержанием фторидов, каковыми являются концентраты, полученные после ОО, целесообразно использовать методы гальванокоагуляции (ГК) и электрокоагуляции (ЭК).

Метод ГК основан на растворении алюминия или железа в поле короткозамкнутого гальванического элемента алюминий – кокс или железо – кокс при переменном контакте компонентов гальванопары. За счет разности электрических потенциалов алюминий (железо) поляризуется анодно и переходит в раствор в виде ионов без наложения тока от внешнего источника. При этом кокс в гальванопаре поляризуется катодно [4]. Однако, несмотря на неоспоримую эконо-

© Л.А. Деремешко, М.Н. Балакина, Д.Д. Кучерук, В.В. Гончарук, 2014

мичность, этим методом невозможно достичь обесфторивания воды с повышенным содержанием фторидов до необходимой нормы в питьевой воде.

В основе метода ЭК лежит растворение анода под действием поля постоянного электрического тока с образованием активных гидроксидных осадков [4]. Интенсивность электрокоагуляционного процесса во многом определяется скоростью электродной реакции, т.е. плотностью тока на соответствующих электродах. При этом важен учет факторов, привносимых обрабатываемой средой (состав и концентрация примесей воды, рН и др.). К недостаткам этого метода следует отнести высокую энергоемкость [3].

Цель данной работы – определение основных закономерностей процессов ГК и ЭК при обесфторивании растворов, имитирующих концентраты после очистки воды от фторидов обратным осмосом.

Методика эксперимента. Исследования проводили в лабораторном гальванокоагуляторе, состоящем из вертикального полимерного цилиндрического корпуса объемом 1,1 дм³ с размещенной в нем загрузкой из смеси измельченной алюминиевой стружки (отходов производства) и кокса. Исходную воду подавали в верхнюю часть гальванокоагулятора. Перемешивание осуществляли барботированием воздухом, поступающим в нижнюю часть гальванокоагулятора.

Электрокоагулятор имел аналогичную конструкцию. Он отличался от гальванокоагулятора лишь тем, что на внутренней поверхности полимерного корпуса расположен цилиндрический катод, изготовленный из листовой нержавеющей стали и отделенный от алюминиевой стружки полимерной сеткой. В центре корпуса вертикально установлен графитовый положительно заряженный стержень, контактирующий с алюминиевой стружкой, которая анодно растворялась. Поле постоянного электрического тока в аппарате создавали при помощи лабораторного источника питания Electronics Home Tools 30V6A. Эксперименты проводили в проточном режиме, отбирая пробы (по 100 см³) каждые 10 мин.

В качестве модельных использовали растворы фторида натрия квалификации "х.ч.". При изучении влияния хлоридов на процессы обесфторивания воды в исходный раствор фторидов добавляли хлорид натрия ("х.ч."). Ионы F⁻ анализировали с помощью фторселективного электрода ЭЛИС-131F, а ионы Cl⁻ – титрованием азотно-кислой ртутью в присутствии индикатора дифенилкарбазона [7].

Результаты и их обсуждение. Существенным фактором регулирования эффективности процесса ГК является соотношение полуэлементов гальванопары, так как оно определяет количество ионов Al^{3+} в очищаемой воде и величину ее рН. Первоначально нами было установлено, что при гальванокоагуляционном обезфторивании целесообразно использовать соотношение $Al : кокс - 2 : 1$. При этом наиболее интенсивное возрастание степени обезфторивания наблюдалось в первые 20 мин процесса. Конечное значение ($pH_{кон}$) растворов после проведения эксперимента в течение 10 мин возрастало по сравнению с исходными величинами ($pH_{исх}$ 6,5 – 7) более чем на единицу. Это связано, во-первых, с подщелачиванием раствора в прикатодной области, во-вторых, со спецификой анодного растворения алюминия, исключающего образование H^+ [4]. Дальнейшее увеличение продолжительности ГК незначительно влияло на ее характеристики.

ГК проводили при различных значениях $pH_{исх}$ растворов с исходной концентрацией смеси фторидов ($C_{F-исх}$) и хлоридов ($C_{Cl-исх}$) соответственно 29,9 и 253,6 мг/дм³. Полученные данные представлены на рис. 1.

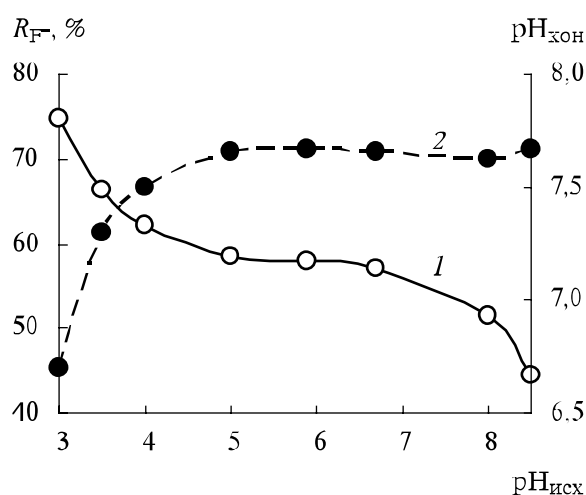


Рис. 1. Влияние исходного рН на степень удаления (R) фторидов (1) и величину конечного рН (2) очищенных растворов.

Из рис. 1, кривая 1 видно, что эффективность ГК оказалась достаточно чувствительной к изменению рН среды. Наиболее высокая степень обезфторивания (74,6%) наблюдалась при $pH_{исх}$ 3, и дальнейшее его повышение приводило к постепенному снижению степени

обесфторивания. Это можно объяснить химическим растворением алюминия в кислой среде и повышением $pH_{\text{кон}}$ в процессе ГК. В данном случае, в зависимости от содержания ионов Al^{3+} , образуются их мономерные и димерные гидроксокомплексы типа $[Al(H_2O)_5OH]^{2+}$ и $[Al_2(H_2O)_8(OH)_2]^{4+}$, с которыми активно взаимодействуют фториды; при $pH \sim 5$ начинает осаждаться гидроксид алюминия [8].

Увеличение $pH_{\text{исх}}$ растворов от 3 до 7 приводит к увеличению $pH_{\text{кон}}$ от 6,7 до 7,6 (см. рис. 1, кривая 2). При этом возрастает соотношение $C_{OH}:C_{Al^{3+}}$, что способствует выделению гидроксокомплексов $[Al_4(H_2O)_2(OH)_6]^{6+}$, в результате гидролитической поликонденсации которых образуются циклические структуры шестиядерных гидроксокомплексов алюминия в виде гидраргиллита. Чем крупнее гидроксокомплексы алюминия, тем меньше их количество в растворе и, соответственно, меньшее количество фторидов может с ними взаимодействовать [8] (см. рис. 1, кривая 2). Видно, что увеличение $pH_{\text{исх}}$ растворов приводит к снижению степени их обесфторивания. Следует отметить, что при всех исследованных значениях $pH_{\text{исх}}$ после ГК ионов Al^{3+} оставалось $< 0,05$ мг/дм³, что значительно ниже ПДК этих ионов в питьевой воде (0,2 мг/дм³ [9]).

К числу наиболее распространенных ионов, сопутствующих фторидам в природных водах, относятся хлориды [10]. Их концентрация может изменяться от допустимой нормы в питьевой воде (250 мг/дм³) до нескольких тысяч мг/дм³ (солончатая вода). Поэтому целесообразно было изучить влияние концентрации хлоридов на степень обесфторивания растворов методом ГК. Как видно из рис. 2, кривая 1, с возрастанием концентрации фторидов в исходных растворах от 3,6 до 31,8 мг/дм³ при содержании в них Cl^- 253,6 мг/дм³ и значении $pH_{\text{исх}}$ 5,6 степень обесфторивания повышалась от 35,2 до 62,5%, что можно объяснить увеличением адсорбции фторидов гидроксо соединениями ионов Al^{3+} . При этом значение $pH_{\text{кон}}$ раствора повышалось до 7,3 – 7,6 (см. рис. 2, кривая 2) и незначительно (на 11,4 – 14,3%) снижалась концентрация Cl^- .

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что нет прямой зависимости степени обесфторивания воды от соотношения концентрации фтора и хлора. Следует также отметить, что даже при минимальной исходной концентрации фторидов 3,6 мг/дм³ обесфторить раствор до нормы на питьевую воду (0,6 – 1,5 мг/дм³) [9] не представлялось возможным. Конечное содержание фторидов ($C_{F_{\text{кон}}}$) в таком растворе после ГК составляло 2,3 мг/дм³.

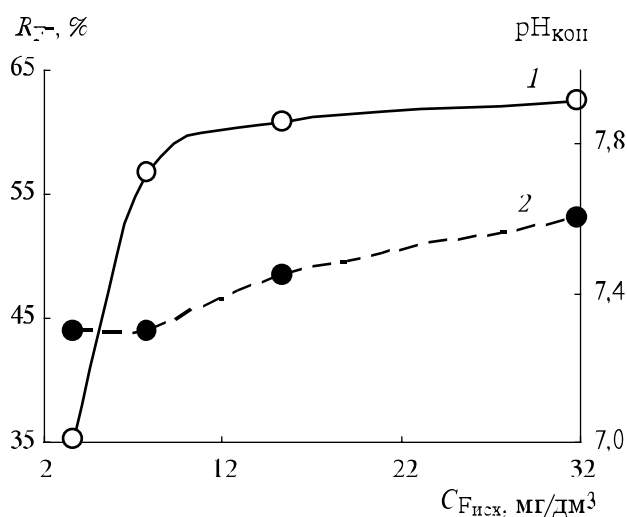


Рис. 2. Влияние исходной концентрации фторидов на степень их удаления (1) и величину конечного pH (2) очищенных растворов.

При дальнейших исследованиях использовали растворы с различным исходным содержанием хлоридов при $C_{F_{кон}} = 14,6$ мг/дм³ и $pH_{исх} 5,87$. С повышением концентрации хлоридов в растворах от 507,2 до 1992,7 мг/дм³ происходило снижение степени их обесфторивания (с 68,5 до 62,3%), что связано с конкурирующей адсорбцией этих ионов гидроксосоединениями ионов Al^{3+} (табл. 1). Дальнейшее повышение концентрации хлоридов (до 7898,5 мг/дм³) снижало степень обесфторивания до 60%, при этом значение $pH_{кон}$ растворов изменялось незначительно.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют, что, с экономической точки зрения, метод ГК целесообразно использовать, на первой стадии обесфторивания концентратов, полученных при очистке воды от фторидов методом ОО.

Для сравнения был исследован процесс обесфторивания растворов методом ЭК. Установлено, что с увеличением катодной плотности тока (i_k) в интервале $7,5 - 25,0 \cdot 10^{-2}$ А/дм² при очистке растворов с $C_{F_{кон}} = 30,2$, $C_{Cl_{исх}} = 238,8$ мг/дм³, $pH_{исх} 6,6$ и продолжительности эксперимента 30 мин значение R_{F^-} возрастало от 75,2 до 90,7%, а $pH_{кон}$ — от 8,2 до 9 (рис. 3). При этом в указанном интервале катодной плотности напряжение повышалось от 5,3 до 9,7 В, однако при поддержании постоянного значения каждой величины плотности тока напряже-

ние изменялось незначительно, что связано с относительно небольшим снижением общего солесодержания раствора.

Таблица 1. Результаты обезфторивания воды методом гальванокоагуляции при различном содержании хлоридов

$pH_{исх}$	$pH_{кон}$	$C_{F^{-}исх}$	$C_{F^{-}коп}$	$R_{F^{-}}, \%$	$C_{Al^{3+}}$	$C_{Cl^{-}исх}$	$C_{Cl^{-}коп}$	$R_{Cl^{-}}, \%$
		мг/дм ³			мг/дм ³			
5,87	7,56	14,6	4,6	68,5	< 0,05	507,2	471,0	7,1
	7,55		5,3	63,6	< 0,05	942,0	833,3	11,5
	7,56		5,5	62,3	< 0,05	1992,7	1666,6	16,3
	7,56		5,6	61,6	< 0,05	3913,0	3478,2	11,1
	7,56		5,8	60,3	< 0,05	7898,5	7243,6	8,3

Также было установлено остаточное содержание Al^{3+} , которое возрастало от 0,2 до 3,8 мг/дм³ (рис. 3, кривая 1), что превышало ПДК по этому иону [9] и требовало дополнительной очистки. В указанных условиях степень удаления хлоридов возрастала от 15 до 28%. Так как наиболее высокие значения $R_{F^{-}}$ и $R_{Cl^{-}}$ наблюдались при максимально используемом значении i_k , равном $25 \cdot 10^{-2}$ А/дм², то последующие исследования ЭК были проведены при этой же плотности тока.

В отличие от гальванокоагуляционного дефторирования воды, процесс удаления F^{-} методом ЭК мало зависел от $pH_{исх}$. При этом, согласно [4], наблюдалось резкое подщелачивание кислых исходных растворов.

С ростом исходных концентраций F^{-} от 3,75 до 15,9 мг/дм³ (при $i_k = 25,0 \cdot 10^{-2}$ А/дм², $C_{Cl^{-}исх} = 246,3$ мг/дм³ и $pH_{исх} = 6,2$) происходило удаление фторидов от 65,3 до 93,0% (рис. 4, кривая 1). С дальнейшим повышением исходной концентрации фторидов значение $R_{F^{-}}$ практически не изменялось, при этом степень удаления Cl^{-} снижалась (рис. 4, кривая 2).

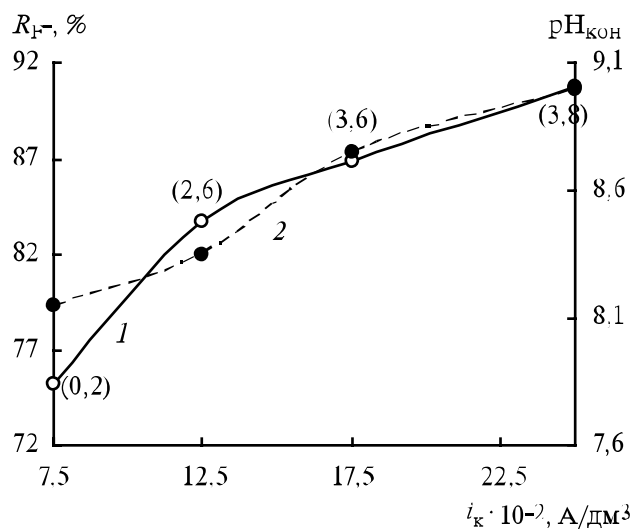


Рис. 3. Влияние катодной плотности тока на R_{F^-} (1) и $\text{pH}_{\text{кон}}$ (2) растворов. На кривой 1 указано остаточное содержание Al^{3+} (мг/дм³).

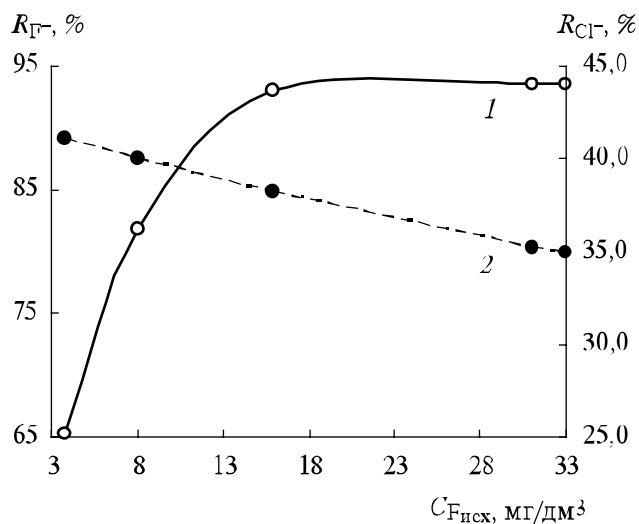


Рис. 4. Зависимость R_{F^-} (1) и R_{Cl^-} (2) от исходной концентрации F^- .

В табл. 2 показано, что повышение концентрации Cl^- в исходных растворах при $C_{F^- \text{зсх}} = 14,8 \text{ мг/дм}^3$, $i_k = 25,0 \cdot 10^{-2} \text{ А/дм}^2$ и $\text{pH}_{\text{исх}} 6,2$ соответствовало снижению степени удаления не только фторидов (от 90,5 до 78,3%), но и хлоридов.

Таблица 2. Результаты обесфторивания воды методом электрокоагуляции при различном содержании хлоридов

$pH_{исх}$	$pH_{кон}$	$C_{F^{-}исх}$	$C_{F^{-}кон}$	$R_{F^{-}}, \%$	$C_{Al^{3+}}$	$C_{Cl^{-}исх}$	$C_{Cl^{-}кон}$	$R_{Cl^{-}}, \%$
		мг/дм ³			мг/дм ³			
6,15	8,5	14,8	1,4	90,5	3,1	246,3	152,1	38,2
	8,8		2,1	85,8	4,8	492,7	362,3	26,5
	9,1		2,3	84,4	6,4	985,5	826,1	16,1
	9,5		2,5	83,1	7,0	1999,9	1739,1	13,0
	9,8		2,7	81,7	8,6	4130,4	3811,5	7,7
	9,9		3,2	78,3	11,2	8115,9	7620,8	6,1

Таким образом, полученные данные указывают на необходимость использования ЭК на второй стадии обесфторивания концентратов, полученных методом ОО, до нормы на содержание фторидов в питьевой воде.

Выводы. Установлено, что эффективность обесфторивания растворов методом ГК возрастала с понижением $pH_{исх}$ растворов. При этом наблюдалось подщелачивание кислых исходных растворов и подкисление щелочных. При исследуемой минимальной концентрации фторидов в воде невозможно достичь ПДК фторидов в питьевой воде с использованием только одной стадии ГК.

Показано, что метод ЭК обеспечивал более высокую степень обесфторивания растворов, чем ГК, и при определенных значениях рабочих параметров позволял достичь нормативных требований на содержание фторидов в питьевой воде, что связано с более интенсивным выделением Al^{3+} . Как и при ГК, в случае ЭК наблюдалось снижение степени обесфторивания растворов в зависимости от повышения концентрации в них хлоридов.

Предложено для удаления фторидов из концентратов, образующихся при обесфторивании воды обратным осмосом, использовать вначале ГК, а затем ЭК. После добавления к обесфторенному концентрату необходимого количества NaCl он может быть использован для получения электрохимическим способом гипохлорита натрия, применяемого в качестве дезинфектанта.

Резюме. Досліджено основні закономірності процесів знефторювання води гальвано- й електрокоагуляцією. Показано, що електрокоагуляція забезпечує ефективніше знефторювання води, ніж гальванокоагуляція. Запропоновано використовувати зазначені методи для видалення фторидів з концентратів, що утворюються при знефторюванні води зворотним осмосом.

L.A. Deremeshko, M.N. Balakina, D.D. Kucheruk, V.V. Goncharuk

FEATURES PROCESS OF WATER DEFLUORINATION BY GALVANO-COAGULATION AND ELECTROCOAGULATION

Summary

The main mechanisms of the processes of water defluorination by galvano- and electrocoagulation has been studied. Has been shown that electrocoagulation provides more efficient for water defluorination than galvano-coagulation. Has been proposed to use this methods for removal of fluoride from concentrate which formed during water defluorination by reverse osmosis.

Список использованной литературы

- [1] *Pontine M., Diawara C., Lhassani A. et al. // Fluorine and Environ. – 2006. – 2. – P. 285.*
- [2] *Фрог Б.Н., Левченко А.П. Водоподготовка. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 2003. – 415 с.*
- [3] *Мамченко А.В., Герасименко Н.Г., Дешко И.И., Пахарь Т.А. // Вода і водоочисні технології. – 2008. – № 6. – С. 10–23.*
- [4] *Ковалев В.В., Ковалева О.В. Теоретические и практические аспекты электрохимической обработки воды. – Кишинэу: Полиграф. центр Молдав. гос. ун-та, 2003. – 415 с.*
- [5] *Пат. 78891 Україна, МПК C02F 1/44, C02F 1/46 / В.В. Гончарук, Л.А. Деремешко, М.М. Балакіна, Д.Д. Кучерук, О.І. Баранов. – Опубл. 10.04.2013, Бюл. № 7.*
- [6] *Sivakumar M., Emtajomeh M.M. // Adv. Technol. Environ. Field. – 2006. – 501. – P. 345–351.*

- [7] *ГОСТ 4245-72. Вода питьевая. Методы определения содержания хлоридов.* – Постановление Гос. ком. стандартов Совета Министров СССР от 07.09.2010. – С.487–492.
- [8] *Запольский А.К., Мишкова-Клименко Н.А., Астрелін І.М. та ін. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод.* – К.: Лібра, 2000. – 552 с.
- [9] *ДСаНПіН 2.2.4-171-10. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною.* – Затв. МОЗ України 12.05.2010, № 400.
- [10] *Крюченко Н.О. // Автореф. дис... канд. геол. наук.* – К., 2002. – 17 с.

Поступила в редакцію 02.07.2013 г.