ХІМІЯ. ХІМІЧНА, БІОЛОГІЧНА ТА ХАРЧОВІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК. 628.337

В.Филипчук, канд.техн.наук
Рівненський державний технічний університет

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ЗМІНА ОКИСНО-ВІДНОВНОГО ПОТЕНЦІАЛУ ПРИ ОЧИЩЕННІ СТІЧНИХ ВОД

Наведено результати досліджень зі зміни окисно-відновного потенціалу при електрохімічній обробці водних систем і можливості застосування цього процесу для очищення стічних вод.

Електрохімічна зміна протолітичних (pH) та окисно-відновних (Eh) властивостей водної фази при очищенні стічних вод має ряд переваг над реагентним методом, а саме: запобігання накопиченню солей, ускладненню іоно-молекулярного складу водної фази, зниження або відсутність використання хімічних реагентів. Особливо актуальним є застосування електрохімічної зміни pH і Eh для очищення високомінералізованих стічних вод, для яких практично вичерпані можливості додаткового введення у водну фазу хімічних реагентів. Це пояснюється тим, що при реагентній зміні pH і Eh відбувається “вторинне” забруднення стічної води катіонами та аніонами, які неминуче надходять у воду разом з хімічними реагентами і не вилучаються при її очищенні. Наступне вилучення вторинних іонів з метою демінералізації очищеної води або зниження концентрації аніонів відповідно до нормативних вимог є складною задачею з технологічної і економічної точки зору. Крім того, ріст мінералізації при введенні реагентів сприяє підвищенню розчинності нерозчинних сполук металів і тим самим зниженню міри очищення стічної води від іонів важких металів та інших компонентів.

При електрохімічній зміні pH і Eh кислоти, луги, окисники, відновники одержують безпосередньо із стічної води за рахунок її електрохімічної обробки у бездіафрагмовому або діафрагмовому електролізері із застосуванням розчинних або інертних анодів [1]. При цьому підвищення загальної мінералізації стічних вод, що спостерігається останнім часом, не ускладнює, а навпаки розширює можливості електрохімічної зміни pH і Eh, внаслідок зниження витрат електроенергії на отримання реагентів та їх генерації з більш високими концентраціями.

Якщо зміна pH при електролізі водних розчинів і стічних вод у багатьох роботах розглянута досить детально, то зміна Eh висвітлена недостатньо. Найбільш значні роботи у цьому напрямку зроблені в технології збагачення корисних копалин. У цих роботах узагальнено значний матеріал, присвячений закономірностям регулювання Eh у флотаційних пульпах під дією електричного струму. Детально розглядається механізм зміни поверхневих властивостей мінеральних частинок при електрохімічні обробці з точки зору напівпровідникового механізму [2,3]. Щодо стічних вод, то найбільш відомими роботами в цій області є [4,5]. Однак в них не розглянуті всі можливі варіанти електрохімічної зміни Eh, не враховується вплив на цей параметр зміни pH, не визначена реально можлива область застосування цього процесу для очищення стічних вод.

Потрібно відзначити, що зміна окисно-відновних властивостей водної фази при електрохімічній обробці завжди була предметом дискусій різних авторів. Деякі з них стверджували, що при цьому можливе отримання води з "аномальними"

властивостями, що пояснювалось перебудовою внутрішньої структури водної фази. Не заперечуючи в принципі теоретичну можливість такого трактування, розглянемо зміну Eh води з позицій електрохімії і застосування цього процесу для електрохімічної обробки стічних вод.

Як показує теоретичний аналіз електрохімічних процесів, найбільший вплив на зміну Eh водного середовища можуть мати електролізні гази, продукти іонізації розчинних анодів і пряме окислення-відновлення компонентів стічної води на електродах.

Електролізні гази. При електролізі металомістких багатокомпонентних стічних вод можливе утворення у значних кількостях газоподібних кисню, водню і хлору, а також деяких інших газів, які можуть розчинятись у водній фазі із відповідною зміною Eh середовища (табл.1).

Таблиця 1

Вплив газів на зміну Eh середовища

Газ	Рівняння Eh води	Розчинність, г/100 г води	Максимальна зміна Eh до величини, В
O_2	$Eh = 0.815 + 0.0148\,lg[O_2][H^+]^4$	4.34 x 10^{-3}	+ 0.401
O_3	$Eh = 1.24 + 0.0295\,lg\frac{[O_3][H^+]^2}{[O_2]}$	2.1 x 10^{-3}	+ 1.221
Cl_2	$Eh = 1.395 + 0.0295\,lg\frac{[Cl_2]}{[Cl^-]^2}$	0.716	+ 1.485
H_2	$Eh = 0.0295\,lg\frac{[H^+]^2}{[H_2]}$	1.6 x 10^{-4}	- 0.323
H_2S	$Eh = 0.14 + 0.0295\,lg\frac{[H^+]^2}{[H_2S]}$	0.378	- 0.246
SO_2	$Eh = 0.415 + 0.0148\,lg\frac{[SO_4^{2-}]^2[H^+]^4}{[SO_2]}$	11.29	-0.077
CO_2	$Eh = -0.059\,pH$	0.169	0.059 на 1 од. pH

Примітка: 1.При розрахунках умовно приймається, що при уведенні газів концентрації інших компонентів і pH не змінюється; 2-pH середовища дорівнює 7.0.

Розрахунки показують, що при розчиненні газів на підвищення Eh найбільший вплив мають хлор і озон, найнижчий – кисень; на зниження Eh – найбільший вплив має водень, найнижчий – діоксид сірки. Діоксид вуглецю впливає на зміну Eh, яка дорівнює 59 мВ на одну одиницю протилежної зміни pH середовища.

Експериментальні залежності електрохімічної зміни Eh водних розчинів у діафрагмовому і бездіафрагмовому електролізері, побудовані без впливу на цей показник зміни pH, показують, що незалежно від складу розчинів кисень практично не підвищує Eh середовища. Більш значно зростає Eh аноліту до +(0.9-1.0)В при виділенні хлору, особливо при підвищених концентраціях хлоридів (більше 0.02М). Однак його вплив на зміну Eh у бездіафрагмовому електролізері незначний. Водень дозволяє дещо знизити Eh (на 0.15-0.25 В) католіту і загального об‘єму розчину (рис.1, 2). У всіх випадках величина Eh не виходить за межі області термодинамічної стабільності води. Однак при одночасному впливу хлору і зниженні pH величина Eh аноліту (лінія $5^/$) може вийти за межі стабільності води на 0.1-0.15В.

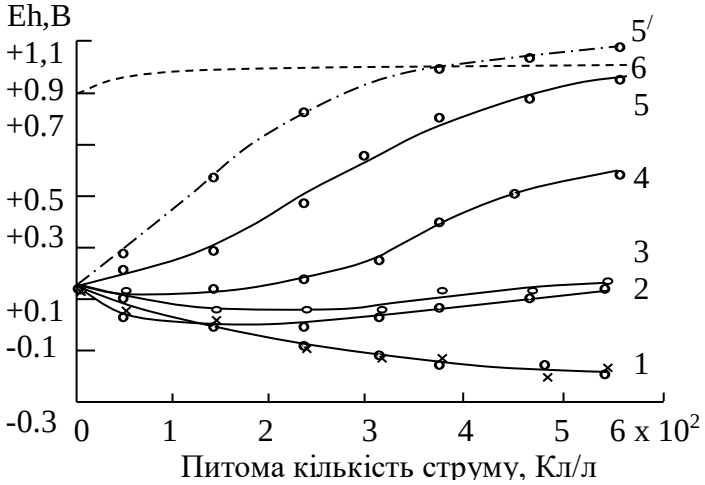

Рис.1. Залежність зміни Eh (без впливу pH) аноліту (2-5) і католіту (1) від питомої кількості струму водних розчинів 0.001М (2), 0.005М (4), 0.02М (1,5) *NaCl*, 0.01М (1,3) Na_2SO_4 при обробці у діафрагмовому електролізері з графітовим анодом і неактивною (целофановою) діафрагмою (лінія 6-верхня межа термодинамічної стабільності води)

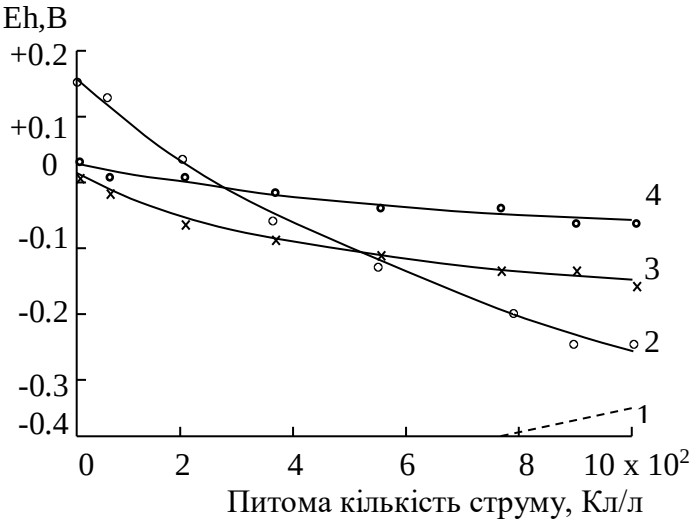

Рис.2. Залежність зміни Eh (без впливу pH) від питомої кількості струму водних розчинів 0.01М Na_2CO_3 (3), 0.02М *NaCl* (4), 0.01М Na_2SO_4 (2) при обробці у бездіафрагмовому електролізері з графітовим анодом (лінія 1-нижня межа стабільності води)

Тобто при електрохімічній обробці води у бездіафрагмовому електролізері з нерозчинними анодами зміна Eh середовища незначна внаслідок взаємної нейтралізації окисників і відновників, що виділяються на аноді і катоді, при змішуванні католіту і аноліту. При цьому навіть виділення активного хлору не дозволяє підвищити Eh середовища у зв‘язку із його взаємодією з газоподібним воднем. При обробці у діафрагмовому електролізері, який забезпечує розділення католіту і аноліту, найбільший вплив на підвищення Eh аноліту має хлор при незначній дії кисню. Водень має обмежений вплив на зниження Eh католіту як слабкий відновник. Порівняння якості електрохімічно обробленої води із природними водами, насиченими киснем і воднем, показує, що значної різниці у Eh середовища не спостерігається (табл.2).

Зміна Eh при розчиненні газів у воді носить зворотний характер. Це пояснюється тим, що електролізні гази, які розчиняються у воді при електролізі, поступово виходять

із водної фази у повітря. Так, при відстоюванні води водень внаслідок його низької розчинності через декілька годин виділяється із католіту. Наприклад, вже через 0.5 години вміст водню знижується на 67-55% з відповідним підвищенням Eh, а через чотири доби ця величина зростає до вихідних значень. В аноліті зменшення вмісту кисню і відповідно Eh йде повільніше, оскільки він має порівняно більшу розчинність. Так, на сьому добу відстоювання концентрація кисню у розчині залишається на рівні 6-8 мг/л. Таким чином, для очищення стічних вод практичне застосування може мати тільки підвищення Eh за рахунок хлору при обробці їх у анодній камері діафрагмового електролізеру. Зниження Eh з точки зору проведення відновних реакцій у катодній камері діафрагмового електролізеру незначне і може бути використано тільки для нейтралізації залишкових окисних властивостей обробленої стічної води.

Продукти іонізації розчинних анодів. При електрохімічному очищенні води найбільш поширеними матеріалами розчинних анодів є залізо і алюміній. Іонізація залізних анодів із щільностями струму 10-1000 А/дм^2 призводить до утворення іонів Fe^{2+}, при вищих щільностях – частково Fe^{3+}; алюмінієвих анодів – Al^{3+}. Експериментальні дані показують, що при застосуванні алюмінієвих анодів у бездіафрагмовому електролізері Eh знижується на 0.25-0.3В за рахунок газоподібного водню, що виділяється на катоді, оскільки іон Al^{3+} не має відновних властивостей. При використанні залізних анодів зниження Eh більш значне, до –(0.45-0.5)В, у зв'язку з утворенням відновника - іонів Fe^{2+} . Враховуючи у цьому випадку деяке електрохімічне підвищення pH, величина Eh середовища може знижуватись до –(0.7-0.75)В, перевищуючи нижню межу термодинамічної стабільності води на 0.15-0.18В (рис.3).

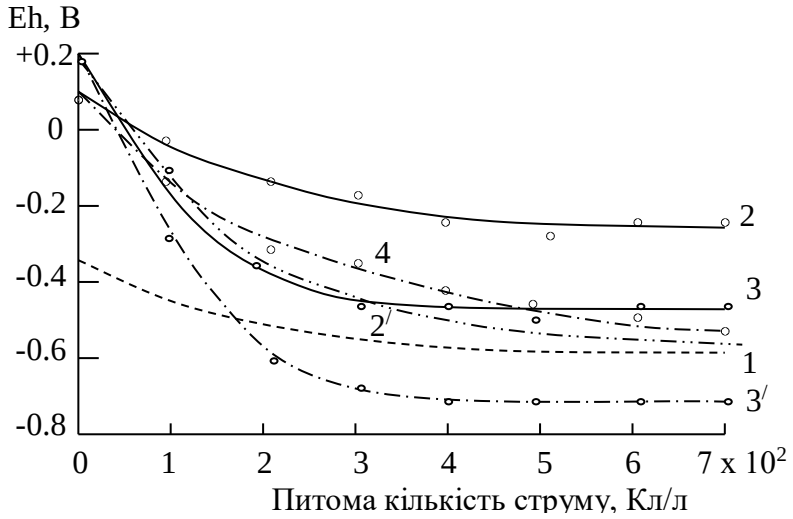

Рис.3. Залежність зміни Eh без (2, 3) і з впливом (2/, 3/, 4) pH від питомої кількості струму водного розчину 0.01М Na_2SO_4 (2) при обробці у бездіафрагмовому електролізері із залізним (3, 3/,4) і алюмінієвим (2, 2/) анодом (лінія 1-нижня межа стабільності води, лінія 4-теоретична залежність)

Таблиця 2

Показники природної і електрохімічно обробленої води

Вода	pH	Eh,мВ	Концентрація, мг/л				
			O_2	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-
Природна	7.34	+65	6.1	148	12.9	45.8	530
Природна, насичена H_2	7.85	-220	5.8	140	9.9	52.7	524
Католіт	10.6	-340/-177	3.9	8	5.7	33	54.9
Природна, насичена O_2	7.21	+190	23.1	116	9.1	67.5	518
Аноліт	2.63	+540/+220	26.0	8	21.3	144	-

Примітка: у знаменнику Eh без урахування впливу pH.

Теоретичну оцінку можливої зміни Eh середовища при іонізації залізних анодів можна провести таким чином. У межах pH, при яких іони Fe^{2+} не утворюють осаду $Fe(OH)_2$, основний вплив на зниження Eh середовища мають зростання концентрації іонів Fe^{2+} і підвищення pH води. Тоді з урахуванням можливого утворення $Fe(OH)_3$ величина Eh буде визначатись співвідношенням добутку розчинності (L) $Fe(OH)_3$ і активності іонів Fe^{2+}. Використовуючи добуток розчинності $Fe(OH)_3$, вихід струмом (B) іонів Fe^{2+} та їх електрохімічний еквівалент (q) величину зміни Eh в залежності від величини струму (I), тривалості обробки (t) і об‘єму розчину (W) можна виразити такою залежністю:

$$Eh = 0.771 + 0.0591 lg \frac{L_{Fe(OH)_3} \left[H^+\right]^3}{10^{-42} \frac{BqIt}{W}} = 1.041 - 0.177\, pH - 0.0591 lg \frac{BqIt}{W} \qquad (1)$$

Розрахунок зміни величини Eh згідно цього рівняння в залежності від розрахункової кількості утвореного заліза Fe^{2+} і реальної зміни pH показує, що Eh середовища при електролізі не повинно зменшуватись нижче нижньої межі термодинамічної стабільності води (лінія 4). Це вказує на додатковий вплив на електрохімічне зниження Eh середовища газоподібного водню, який виділяється на катоді. Експериментальні дані зі зміни Eh при реагентному введенні $FeSO_4$ з одночасним аналогічним реагентним підвищенням pH підтверджує це припущення і показує, що у цьому випадку величина Eh розчину не зменшується нижче -(0.55-0.60)В. Тобто застосування електрохімічного зниження Eh одночасно за допомогою іонів заліза(II) і водню дозволяє надати стічній воді більш глибокі відновлювальні властивості, ніж при реагентному зниженні Eh.

Пряма зміна ступеня окислення компонентів. Якщо стічна вода має досить великі концентрації компонентів (іонів і молекул), можливе проведення процесу таким чином, що протікають реакції їх безпосереднього відновлення або окислення на електродах при незначному виходу струмом реакцій виділення кисню і водню. Відомо, що основними факторами, що практично обумовлюють електрохімічний вихід продукту при визначеному складі розчину і концентрації компонентів, є щільність струму і площа електродів [6]. Змінюючи ці параметри окремо на катоді або аноді, можна досягати протікання необхідної електрохімічної реакції окислення або відновлення компонентів.

Однак навіть при концентраціях компонентів у межах 0.01-0.1М основними електродними реакціями є виділення кисню і водню. Тобто регулювання процесами прямої електрохімічної зміни ступеня окислення компонентів у водному розчині можна проводити тільки при їх значній концентрації. З цього погляду найбільш практично здійснюваним є обробка розчинів реагентів, які використовуються для очищення стічних вод, з метою підвищення їх реакційної здатності. Це пояснюється тим, що стічні води характеризуються значними коливаннями складових компонентів та їх концентрацій, що не дозволяє цілеспрямовано впливати на перебіг потрібних електродних реакцій.

Обробка різних реагентів, зокрема рідкого скла, ксантогенатів та ін., рекомендується у флотаційному збагаченні корисних копалин для підвищення ступеня флотації мінералів [2,7]. У технології водоочищення найбільш доцільно обробляти ті реагенти, які використовуються у невеликих кількостях, але можуть значно впливати на якість очищення стічних вод, наприклад, від іонів важких металів (ІВМ). До таких реагентів належать сульфід, карбонат і фосфат натрію, які найчастіше застосовуються для доочищення стічних вод від ІВМ у кінцевих операціях технологічних схем очищення або для їх вилучення із комплексних сполук.

Наприклад, у водному розчині Na_2S гідролізується з утворенням S^{2-} і HS^-. Однак при розчиненні і зберіганні цього реагенту протікають процеси окислення сульфідних іонів з утворенням тіосульфат-, сульфіт- і сульфат іонів, що знижує реакційну здатність реагенту і приводить до його перевитрати при очищенні стічних вод. Катодна обробка розчину цього реагенту дозволяє підвищити pH і концентрацію сульфідних іонів на 30-50% (табл.3) за рахунок прямого відновлення гідросульфідних іонів на катоді:

$$HS^- + H_2O + 2e \rightarrow S^{2-} + OH^- + H_2\,, \qquad (2)$$

що підтверджується деяким зниженням величини Eh католіту. Одночасно у розчині спостерігається різке зниження концентрації баластних сульфат-іонів у 3-3.5 рази. У свою чергу катодна обробка розчину Na_2CO_3 за рахунок електрохімічної реакції

$$2HCO_3^- + 2e \rightarrow 2CO_3^{2-} + H_2 \qquad (3)$$

також дозволяє підвищити концентрацію активних карбонатних іонів на 20-30%. Підвищення концентрації активних іонів PO_4^{3-} спостерігається при катодній обробці розчину фосфату натрію Na_2HPO_4:

$$2HPO_4^{2-} + 2e \rightarrow 2\,PO_4^{3-} + H_2 \qquad (4)$$

Треба відзначити, що одночасна обробка цих розчинів у анодній камері призводить до деякого зниження концентрації активних іонів за рахунок їх окислення на аноді. Тобто при обробці розчинів реагентів у катодній камері потрібна одночасна обробка індиферентних електролітів у анодній камері, що призведе до їх підкислення. Ці кислі розчини можна використовувати у технологічному циклі основного виробництва або при очищенні стічних вод.

Таблиця 3

Вплив електрохімічної обробки розчинів реагентів у діафрагмовому електролізері на зміну концентрацій їх компонентів

Показник	Питома кількість струму, Кл/л				
	0	2000	4000	7000	10000
5% розчин Na_2S					
HS^-, мг/л	12900/-	12300/-	12000/-	11200/-	10400/-
S^{2-}, мг/л	8150/-	8740/-	8860/-	8950/-	10500/-
PH	12.80/-	12.83/-	12.85/-	12.87/-	12.95/-
Eh, мВ	-680/-	-715/-	720/-	-725/-	-735/-
10% розчин Na_2CO_3					
HCO_3^-, мг/л	8.53	8.60/8.50	8.65/8.46	8.68/8.45	8.70/8.45
CO_3^{2-}, мг/л	84.4	85.7/73.0	90.1/70.5	90.6/69.8	90.8/68.8
pH	11.16	12.07/10.60	12.19/10.48	12.20/10.40	12.23/10.30
Eh, мВ	+100	-216/+150	-225/+160	-235/+165	-240/+169
5% розчин Na_2HPO_4					
HPO_4^{2-}, мг/л	17150	16030/17340	15400/17660	15310/17800	15160/17960
PO_4^{3-}, мг/л	38.0	50.7/25.3	69.7/12.70	91.4/8,6	126.8/6.2
pH	9.00	10.81/7.15	11.10/7.11	11.23/7.08	11.35/7.03
Eh, мВ	+24	-320/+355	-297/+360	-290/+363	-285/+368

Примітки: 1-напруга струму 3 В; 2-значення показників: католіт / аноліт.

Особливо важливим є електрохімічна обробка відпрацьованих електролітів і концентратів, що вміщують подібні іони, з метою їх використання для очищення стічних вод. Це дозволяє, з одного боку, значно зменшити витрати хімічних реагентів, а з другого - забезпечити їх ефективне знешкодження. Одночасна обробка в анодній

камері, наприклад, лужних відпрацьованих електролітів дозволяє провести їх нейтралізацію без застосування хімічних реагентів.

Як показали досліди, продукти наведених вище реакцій можуть бути кінетично сталими тільки в обмеженому проміжку часу після електрохімічної обробки розчинів. Зокрема, вони зберігають свої властивості протягом 2-3 годин після електролізу з поступовим поверненням концентрації активних продуктів і Eh до вихідних значень протягом 1-3 діб. Наприклад, величина Eh оброблених розчинів Na_2CO_3, Na_2HPO_4 протягом вказаного часу поступово підвищувалась від –(250-280)мВ до –(30-50)мВ при вихідних значеннях Eh +(25-100)мВ. Ця обставина потребує використання розчинів у технологічному процесі очищення стічної води безпосередньо після їх електрохімічної обробки, виключаючи тривале зберігання.

Порівняння властивостей електрохімічно і хімічно оброблених розчинів показує, що звичайне хімічне підлужування розчинів до потрібних значень pH не призводить до значного поліпшення відновлювальних властивостей середовища. Так, при хімічному підлужуванні розчинів Eh знижувалось тільки до +(80-50)мВ, що вказувало на незначне збільшення відновлювальних властивостей тільки за рахунок підвищення активної реакції середовища. Тобто, електрохімічна обробка розчинів реагентів дозволяє збільшити в них концентрацію активних іонів і за рахунок цього знизити баластний вміст інших складових, підвищуючи тим самим ефективність використання розчинів реагентів для очищення стічних вод від різних домішок.

Таким чином, результати досліджень електрохімічної обробки водних систем показують, що найбільш значна зміна Eh середовища досягається у діафрагмовому електролізері або при застосуванні розчинних анодів. Зазначені зміни фізико-хімічних властивостей і сольового складу води більш глибокі і значні, ніж при введенні у воду кислот, лугів, окисників, відновників або насиченні водної фази технічними газами. При цьому зміна властивостей води протікає комплексно, без введення хімічних речовин і збільшення або ускладнення мінерального складу водної фази, що дозволяє використовувати цей процес для безреагентного очищення стічних вод.

Техніко-економічне порівняння хімічного і електрохімічного регулювання pH і Eh показують, що останній метод найдоцільніше застосовувати при витраті стічної води не більше 3-10 $м^3$/год, мінералізації водної фази не менше 150-300 мг/л, її лужності не вище 6-12 мг-екв/л.

Results are given studying the changing of oxidization-reduction potential during electrochemical treat of water systems and possibility of using of this process for waste waters purification.

Література

1. Рогов В.М., Филипчук В.Л. Электрохимическая технология изменения свойств воды. – Львов: Вища школа, 1989.-121 с.
2. Чантурия В.А., Шафеев Р.Ш. Химия поверхностных явлений при флотации. – М.: Недра, 1977. – 191 с.
3. Чантурия В, А., Назарова Г. Н. Электрохимическая технология в обогатительно-металлургических процессах. - М.: Наука, 1977. – 160 с.
4. Филипчук В. Л. Применение электрохимического изменения величины pH и Eh дляочистки сточных вод гальванических производств от ионов тяжелых металлов : Автореф. дис ... канд. техн. наук. - Киев: ІКХХВ, 1981. – 25 с.
5. Рогов В. М., Филипчук В. Л. Применение электрохимического изменения величины pH и Eh в технологии очищення воды // Химия и технология воды. – Киев: ИКХХВ, 1983, № 1. - С. 45—49.
6. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. – М:, 1975. – 568 с.
7. Чантурия В. А., Лунин В. Д. Электрохимические методы интенсификации процесса флотации. - М.: Наука, 1983.- 145 с.

Одержано 26.04.2002 р.