

УДК 504.45.058:628.3

Петриченко А.И.

Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»

Гомеля Н.Д.

Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»

Радовенчик Я.В.

Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»

УДАЛЕНИЕ ФОСФАТОВ ИЗ ВОДЫ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

В статье исследуются процессы удаления фосфатов из воды с помощью реагентного осаждения и электрокоагуляции. Установлено, что осаждение солями алюминия и железа не целесообразно при незначительных концентрациях фосфатов. Процесс электрокоагуляции позволяет полностью высадить фосфаты без загрязнения воды ионами металлов.

Ключевые слова: фосфаты, осаждение, алюминий, железо, электрокоагуляция.

Постановка проблемы. Сегодня в мире остро стоит проблема загрязнения природных водоемов, которые являются основными источниками питьевой воды. Особо стоит обратить внимание на загрязнения водоемов биогенными веществами, особенно соединениями азота и фосфора. Их избыток в водной среде при соответствующих температурах приводит к эвтрофикации. Эвтрофикация является сложным процессом в пресных и морских водах, где бурное развитие определенных типов микроводорослей нарушает равновесие водных экосистем.

Поступления биогенных элементов происходит за счет промышленных предприятий, сточных вод с сельскохозяйственных угодий, животноводческих комплексов, коммунально-бытовых стоков и природных факторов [1, с. 1074]. Поэтому актуальным является вопрос очистки сточных вод от фосфатов, а также решение проблемы выбора лучшего метода очистки. Этот метод должен обеспечивать эффективное и малоотходное удаление фосфат-ионов из воды [2, с. 83].

Анализ последних исследований и публикаций. В рамках данного исследования нас интересовало извлечение небольших концентраций фосфатов из воды, то есть её доочистка.

В технологиях очистки воды от биогенных элементов чаще всего применяют биологический метод [3, с. 552]. Недостатком данного метода является сложность и длительность процесса.

Для доочистки воды от фосфатов распространёнными являются реагентные методы [4, с. 245]. Однако выделение фосфатов таким способом усложняет дальнейшую доочистку воды, повышая ее себестоимость. Также возможно использование обратноосмотических фильтров [5, с. 237], что требует применения дорогих полупроницаемых мембран. А недостаточная очистка воды перед баромембранными процессами снижает производительность мембран и ухудшает их селективность. Основным недостатком обратного осмоса является образование концентратов, которые достаточно сложно утилизировать [6, с. 69]. Ионный обмен достаточно эффективен и популярен, но при небольших концентрациях фосфатов в воде и в присутствии сульфатов эффективность процесса значительно снижается.

Поэтому необходимо разработать иной метод доочистки воды от фосфатов, который будет эффективен при незначительных расходах.

Постановка задания. Целью работы было определение эффективности удаления фосфатов из воды с помощью осаждения. Поэтому для достижения поставленной цели решались такие задачи:

- исследование процессов осаждения фосфатов солями алюминия и железа;
- изучение процессов электрокоагуляции фосфатов в однокамерном электролизере при использовании стального и алюминиевого анодов;

Таблица 1

Зависимость эффективности осаждения фосфатов из растворов с начальной концентрацией фосфатов 100 мг/дм³ от расхода сульфата алюминия

№ п/п	Соотношение [PO ₄ ³⁻]:[Al ³⁺], моль/ моль	Расход Al ₂ (SO ₄) ₃ , мг-экв/дм ³	C(PO ₄ ³⁻), мг/дм ³	C(Al ³⁺), мг/дм ³	pH	E, %
–	–	–	100,00	–	9,611	–
1	1:1,0	3,159	25,00	8,5	4,100	75,0
2	1:1,1	3,474	19,05	25,4	3,868	81,0
3	1:1,2	3,789	21,25	28,5	3,781	78,8
4	1:1,5	4,737	23,00	37,5	3,627	77,0
5	1:2,0	6,316	28,50	50,7	3,534	71,5

Таблица 2

Зависимость эффективности осаждения фосфатов из раствора о-фосфата натрия (C(PO₄³⁻) = 100 мг/дм³) от расхода хлорида железа (III)

№ п/п	Соотношение [PO ₄ ³⁻]:[Fe ³⁺], моль/ моль	Расход FeCl ₃ , мг-экв/дм ³	C(PO ₄ ³⁻), мг-экв/дм ³	C(Fe ³⁺), мг/дм ³	pH	E, %	
						[PO ₄ ³⁻]	[Fe ³⁺]
–	–	–	3,16	–	9,611	–	–
1	1:1,0	3,159	1,66	2,88	2,684	47,5	8,9
2	1:1,1	3,474	1,74	3,00	2,556	44,9	14,3
3	1:1,2	3,789	1,85	3,60	2,506	41,6	5,3
4	1:1,5	4,737	2,33	4,50	2,488	26,3	6,3
5	1:2,0	6,316	2,50	5,81	2,325	20,9	7,9

– определение оптимальных условий удаления фосфатов из воды методом электрокоагуляции.

Изложение основного материала исследования. Самым простым методом удаления фосфатов из водных растворов является реагентный метод, основанный на их осаждении при обработке растворов солями железа и алюминия. Однако данный способ предусматривает добавление в растворы солей алюминия и железа, что приводит к дополнительному загрязнению воды хлоридами или сульфатами. Более того, при значительных концентрациях фосфатов соли металлов используются в переизбытке, что приводит к значительному окислению воды вследствие их гидролиза (табл. 1 и 2). При этом степень удаления фосфатов не превышает 81% при использовании сульфата алюминия и меньше 15% при использовании хлорида железа (III). В этих условиях происходит значительное загрязнение воды ионами металлов. В случае алюминия их концентрация достигает 8,5–50,7 мг/дм³, а в случае железа – превышает 54 мг/дм³. Лучших результатов можно достичь при доведении pH среды до 7,5–8,5, но при этом в воду необходимо добавлять щелочные реагенты.

Значительно лучшие результаты были достигнуты при использовании методов электрокоагуляции. Так, при обработке о-фосфата натрия в однокамерном электролизере из стальным (сталь 20) и

алюминиевым (АД-О) анодами было достигнуто эффективного осаждения фосфатов. За 2,5 часа электролиза при плотности тока 1,3 А/дм² концентрация фосфатов снизилась до 0,5 и 1,0 мг/дм³ (рис. 1). Правда, при этом pH растворов вырос до 11,4, что является нежелательным.

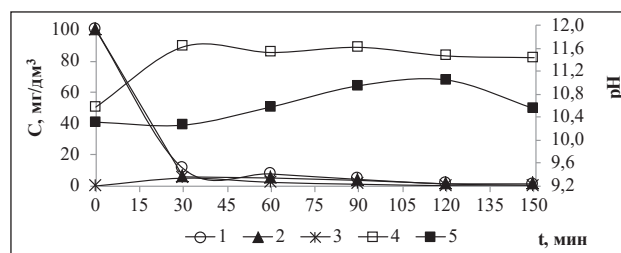


Рис. 1. Зависимость концентрации фосфатов (1; 2), ионов железа (3) и pH среды (4; 5) от времени электролиза раствора о-фосфата натрия (C(PO₄³⁻) = 100 мг/дм³) в дистиллированной воде при плотности тока 1,3 А/дм² в однокамерном электролизере при использовании катода из нержавеющей стали и анодов из стали 20 (1; 3; 4) и алюминия АД-О (2; 5)

Такое значительное ошелачивание среды обусловлено высокими значениями pH исходных растворов, так как фосфат натрия при гидролизе вызывает повышение pH среды. Так, начальные значения pH были на уровне 10,58. Кроме того, в процессе электролиза на катоде при выделении водорода образуются гидроксид анионы.

Анодные процессы проходят с окислением металлов и переходом в раствор катионов Fe^{2+} и Al^{3+} . Ион Fe^{2+} в дальнейшем окисляется кислородом, который образуется на аноде, до Fe^{3+} . Кроме того, при выбранной плотности тока металлы растворяются в надэквивалентном количестве, что приводит к загрязнению воды металлами. Поэтому в дальнейшем плотность тока снизили до $0,45 \text{ А/дм}^2$ и проводили осаждение фосфатов электрокоагулированием при начальных рН растворов 3,23 и 7,34 (рис. 2, 3).

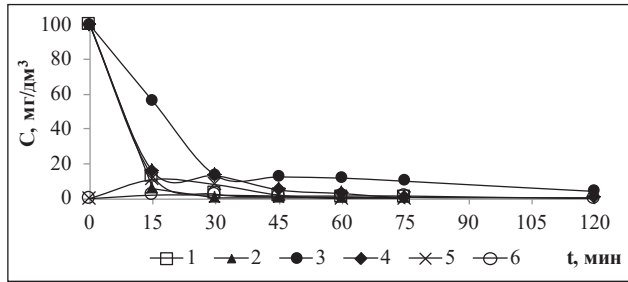


Рис. 2. Влияние времени электролиза растворов о-фосфорной кислоты (2; 4; 6) и дигидрофосфата натрия (1; 3; 5) ($C(PO_4^{3-}) = 100 \text{ мг/дм}^3$) в дистиллированной воде на остаточные концентрации фосфатов (1; 2; 3; 4) и железа (5; 6) от времени электролиза в однокамерных электролизерах со стальными (сталь 20) (1; 3; 5; 6) и алюминиевыми (АД-О) (2; 4) анодами при плотности тока $0,45 \text{ А/дм}^2$

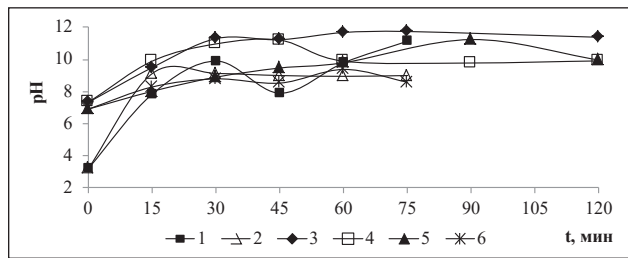


Рис. 3. Изменение pH среды растворов H_3PO_4 (1; 2) и NaH_2PO_4 (3; 4; 5; 6) ($C(PO_4^{3-}) = 100 \text{ мг/дм}^3$) в дистиллированной (1; 2; 3; 4) и водопроводной (5; 6) воде со временем электролиза в однокамерных электролизерах со стальными (сталь 20) (1; 3; 5) и алюминиевыми (АД-О) (2; 4; 6) анодами при плотности тока $0,45 \text{ А/дм}^2$

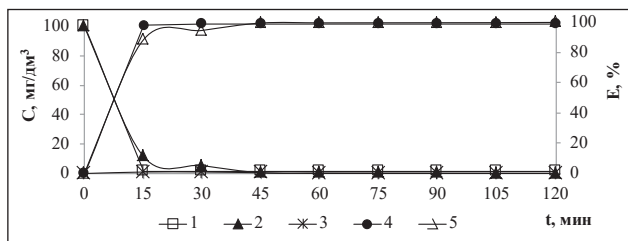


Рис. 4. Зависимость остаточных концентраций фосфатов (1; 2) и железа (3), степени очистки воды от фосфатов (4; 5) от времени электролиза раствора дигидрофосфата натрия ($C(PO_4^{3-}) = 100 \text{ мг/дм}^3$) в водопроводной воде при плотности тока $0,45 \text{ А/дм}^2$ в однокамерном электролизере при использовании анода из стали 20 (1; 3; 4) и алюминия АД-О (2; 5)

Как видно из рисунка 2, при данных условиях удалось добиться эффективного удаления фосфатов за 30–45 минут электролиза. При этом при использовании алюминиевого анода при начальном рН раствора в дистиллированной воде 3,23 фосфаты были практически полностью удалены за 30 минут. Концентрация фосфатов снизилась с 100 до $0,8 \text{ мг/дм}^3$. За то же время при использовании железного анода концентрация фосфатов снизилась до $2,5 \text{ мг/дм}^3$ при концентрации железа в растворе на уровне $8,0 \text{ мг/дм}^3$. В дальнейшем при росте рН раствора до 8,9, а дальше до 9,8 содержание фосфатов снизилось до 1,0 и $0,8 \text{ мг/дм}^3$. Концентрация железа снизилась до $2,0 \text{ мг/дм}^3$ за 45 минут, а через час железо осадилось полностью.

Стоит отметить, что процесс электрокоагулирования проходит, как минимум, в две стадии: растворение анода с образованием катионов железа и алюминия и образование малорастворимых фосфатов железа и алюминия. В случае стального анода таких стадий может быть три. Это связано с образованием на первой стадии катионов Fe^{2+} и последующим их окислением в слабощелочной среде в Fe^{3+} . Именно поэтому осаждение фосфатов при использовании алюминиевых анодов происходит быстрее.

Однако при изначальном рН раствора фосфатов в дистиллированной воде на уровне 7,34 процесс осаждения фосфатов замедляется не только в случае использования стального, но и алюминиевого анодов. Возможно, в данном случае происходит пассивирование анодов при напряжении 30–50 В, что замедляет растворение анодов. В дальнейшем при повышении рН до 10–11 растворимость алюминия в воде возрастает, вследствие его амфотерности, что приводит к повышению эффективности осаждения фосфатов. При росте рН также ускоряется реакция окисления железа (II) до железа (III), что также способствует как осаждению фосфатов, так и удалению железа из воды. В данном случае концентрация железа в растворе не превышает $2,0 \text{ мг/дм}^3$, а за 105 минут железо из воды удаляется полностью.

Следует отметить, что первоначальное подкисление растворов до рН = 3,23 обеспечивает допустимые уровни рН очищенной воды. При использовании железных анодов с начальным значением рН = 7,34 реакция среды очищенной воды достигает 9,98, что превышает допустимый уровень.

При очистке методом электрокоагуляции растворов фосфатов в водопроводной воде с начальным значением рН = 6,92 и концентрации

фосфатов 100 мг/дм^3 было достигнуто эффективной очистки воды как при использовании алюминиевого, так и железного анодов (рис. 4).

При этом при использовании железного анода основная масса фосфатов выделилась уже через 15 минут, а при использовании алюминиевого анода – через 45 минут. В первую очередь это связано с тем, что в водопроводной воде всегда присутствуют хлориды, которые препятствуют пассивации анодов и способствуют повышению скорости их растворения. Через 45 минут из раствора также удаляются ионы железа, а pH воды при использовании стальных анодов не превышает 9,95, а для алюминиевых анодов pH находится практически в допустимых пределах 8,29–8,58. Степень очистки фосфатов при использовании железных анодов за 15 минут достигает 98% и в дальнейшем возрастает до 99% за 1,5 часа электролиза. Для алюминиевых анодов степень извлечения фосфатов достигает 89% за 15 минут, а за 45 минут – 99,5%. Во всех предыдущих случаях (рис. 5) при изъятии фосфатов из растворов в дистиллированной воде степени извлечения фосфатов были также достаточно высокими, но только в случае электролиза слабкокислых растворов они приближались к результатам, полученным в водопроводной воде.

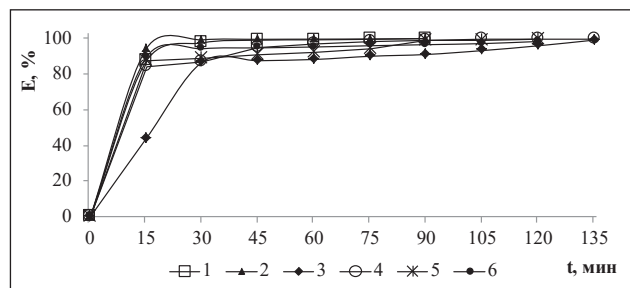


Рис. 5. Зависимость степени очистки растворов H_3PO_4 (1; 2), NaH_2PO_4 (3; 4) и Na_3PO_4 (5; 6) в дистиллированной воде ($C(\text{PO}_4^{3-}) = 100 \text{ мг/дм}^3$) от времени электролиза в однокамерных электролизерах при использовании анодов из стали (ст. 20) (1; 3; 5) и алюминия АД-О (2; 4; 6) при плотности тока $0,45 \text{ А/м}^2$ (1; 2; 3; 4) и $1,3 \text{ А/м}^2$ (5; 6)

Это можно объяснить тем, что в слабкокислой среде или в присутствии хлоридов в водопроводной воде электроды не пассивируются и растворения анодов проходит быстрее. Во всех других случаях процесс электрокоагуляции замедляется за счет частичной пассивации анодов.

Расход электроэнергии в процессе электрокоагуляции увеличивается со временем проведения электролиза. При этом наибольший расход был при электролизе о-фосфата натрия. Так, при использовании стального анода (ст. 20) расход энергии достигал $83 \text{ кВт}\cdot\text{ч/г-экв}$, а при использовании алюминиевого анода (АД-О) – $67,4 \text{ кВт}\cdot\text{ч/г-экв}$. В то же время при использовании H_3PO_4 и NaH_2PO_4 расход электроэнергии при использовании стального анода был в пределах $18\text{--}25 \text{ кВт}\cdot\text{ч/г-экв}$, а для алюминиевого анода – в пределах $9\text{--}24 \text{ кВт}\cdot\text{ч/г-экв}$. В общем, если сравнивать стальной и алюминиевый аноды, то использование алюминиевого анода сопровождается несколько более низкими издержками электроэнергии во всех процессах электролиза.

Увеличение расхода электроэнергии на осаждение фосфатов со временем электролиза обусловлено снижением при данных условиях концентрации фосфатов в растворах, что вызывает необходимость в увеличении избытка ионов металлов.

Выводы. В работе исследована эффективность извлечения фосфатов из растворов в виде осадка при использовании реагентного метода и электрокоагуляции. Показано, что реагентный метод не годится для осаждения незначительных концентраций фосфат-ионов. Электрокоагуляция обеспечивает 99% извлечения фосфатов при использовании стального и алюминиевого анодов. Стоит отметить, что осаждение фосфатов проходит лучше при использовании алюминиевых анодов по сравнению со стальными. Показано, что в слабкокислой среде или при наличии хлоридов в растворе электроды не пассивируются, что ускоряет процесс электрокоагуляции.

Список литературы:

1. Cornel, P. Phosphorus recovery from wastewater: needs, technologies and costs. *Water Science and Technology*. 2009. 59(6). P. 1069–1076.
2. Прокопчук О.І., Грубінко В.В. Фосфати у водних екосистемах. *Наук. зап. Терноп. нац. ун-ту ім. В. Гнатюка. Сер. Біол.* Тернопіль: ТНПУ, 2013. 3(56). С.78–85.
3. *Biological wastewater treatment* / C. L. Grady Jr, G. T. Daigger, N. G. Love, C. D. Filipe – CRC press., 2011. 962 p.
4. *Очистка сточных вод* / М. Хенце, П. Армоэс, Й. Ля-Кур-Ясен, Э. Арван. Москва: Мир, 2009. 480 с.
5. *Waker R. W. Membrane technology and applications* / R. W. Backer – WILEY, Third ed, 2012. 588 p.
6. Семинская О.О., Балакина М.Н., Кучерук Д.Д., Гончарук В.В. Основные закономерности обратнo-осмотического дефосфотирования воды. *Химия и технология воды*. 2016. 38, № 1. С. 67–76.

ВИДАЛЕННЯ ФОСФАТІВ ІЗ ВОДИ МЕТОДОМ ХІМІЧНОГО І ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО ОСАДЖЕННЯ

У статті досліджуються процеси видалення фосфатів із води за допомогою реагентного осадження і електрокоагуляції. Установлено, що осадження солями алюмінію і заліза недоцільно при незначних концентраціях фосфатів. Процес електрокоагуляції дозволяє повністю висадити фосфати без забруднені води іонами металів.

Ключові слова: *фосфати, осадження, алюміній, залізо, електрокоагуляція*

REMOVAL OF PHOSPHATES FROM WATER BY CHEMICAL AND ELECTROLYTIC DEPOSITION

The article studies the processes of phosphate removal from water by means of reagent precipitation and electrocoagulation. It was established that precipitation of phosphates by aluminum and iron salts is unacceptable at insignificant concentrations of phosphates. The electrocoagulation process allows the phosphates to be completely disposed of without contaminating water with metal ions.

Key words: *phosphates, precipitation, aluminum, iron, electrocoagulation.*