

Ш.Ч. Акыева, Л.К. Беркелиева, Х.Н. Евжанов

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ФОСФАТ-ИОНОВ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНЫМ МЕТОДОМ

Изучен химический состав сточных вод Туркменабадского химического предприятия и возможность их очистки. Исследован перенос фосфат-иона через стандартные ионитовые мембраны. Показана возможность использования электродиализного метода для очистки сточных вод и их возврата в технологический процесс.

При производстве экстракционной фосфорной кислоты и фосфорных минеральных удобрений образуются сточные воды, загрязнённые соединениями фтора, фосфора и твёрдыми взвесями.

Для очистки сточных вод от фосфатов используют биологические методы и химическое осаждение известью, солями кальция и магния, сульфатом алюминия или титана, солями железа [1, 2]. В [3] изучены методы кристаллизационной очистки с добавлением в качестве центров кристаллизации фосфоритов, минерального известняка, природных цеолитов, косточкового угля. В [4] предложена адсорбция фосфатов почвой, керамическими материалами, доломитом, шлаками доменных печей, минералами и золой, содержащей кальций, а также слоем диоксида циркония, нанесённого на активный уголь. В [5] изучены методы электрокоагуляции со стальными и алюминиевыми электродами, а также совместная электрокоагуляция и электрофлотация.

Однако из-за потребления огромного количества реагентов и трудностей, связанных с последующим отделением осветлённой воды от осадка, применение этих методов очистки в промышленности достаточно проблематично.

В работе [6] исследована возможность очистки сточных вод от фторид- и фосфат-ионов электродиализным методом. Установлено, что в качестве рабочего электрода целесообразно использовать графитовый электрод, процесс протекает при плотности тока не менее 2 мА/см².

Цель данной работы – изучение состава сточных вод Туркменабатского химического предприятия им. С.А. Ниязова и возможности очистки их от фосфат-иона электродиализным методом.

Указанное предприятие является одним из крупных промышленных предприятий Туркменистана, которое из местного и привозного сырья выпускает серную кислоту и фосфорные минеральные удобрения. Для технологических целей используется вода реки Амударья, еже-

годный водозабор составляет 9969,9 тыс.м³. Производственные сточные воды после нейтрализации используют повторно для промывки фосфогипса. Согласно технологическому регламенту на территории предприятия существует замкнутая система водопользования, сброс сточных вод в окружающую среду отсутствует. Для охраны грунтовых вод от загрязнения и контроля состава подземных вод имеются отсечной, контрольный и главный коллекторы. Проводится систематический анализ вод данных коллекторов для контроля попадания в них сточных вод.

Был изучен состав воды реки Амударьи, хозяйственно-бытовых сточных вод, а также вод коллекторов (таблица). По данным анализов видно, что попадание сточных вод в подземные не исключено, при этом общая минерализация вод коллекторов колеблется от 1,5 до 6 г/дм³ и зависит от технологического режима. Содержание PO₄³⁻ в этих водах – от 4 до 84 мг/ дм³, что в несколько раз превышает ПДК.

Электродиализное опреснение сточных вод отсечного коллектора (рис.1) осуществляли на лабораторной пятикамерной электрохимической ячейке (рис. 2) с платиновыми электродами. В рассольные камеры подавали 0,05 М нитрат калия, который через каждый час анализировали на содержание анионов, и измеряли рН. Через электродные камеры циркулировал раствор 0,2 М KNO₃.

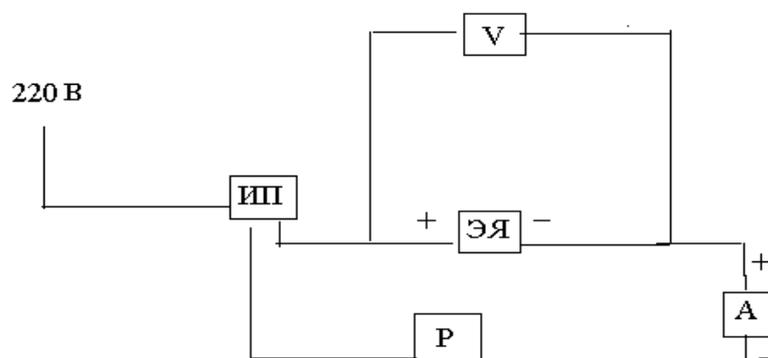


Рис. 1. Схема электродиализной установки (ИП – источник питания, ЭЯ – электрохимическая ячейка, V – вольтметр, А – амперметр, P – реостат)

Методика эксперимента. Исследования проводили при различных значениях плотности тока и разных режимах подачи растворов в камеры концентрирования и опреснения.

Выявлено, что наиболее оптимальное значение плотности тока (i) для отсечного коллектора в режиме концентрирования и опреснения – 30 – 50 А/м², при этом напряжение на ячейке начинает повышаться после 16 ч поляризации.

Средний химический состав водозабора, сточных вод, осветленных вод шламонакопителя и вод коллекторов Туркменабадского химического предприятия им. С.А.Ниязова

Место отбора пробы	Концентрация, мг/дм ³									
	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	HCO ³⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	F ⁻	Общее солесодержание
Водозабор (Амударья)	8,0	163,7	21,9	204,8	206,0	260,6	393,2	–	0,35	1250,1
Хозяйственно-бытовые сточные воды	7,8	152,6	40,1	131,9	208,1	255,4	292,7	–	1,1	1080,6
Осветлённая вода из шламонакопителя	5,1	408,2	280,3	448,1	131,4	424,0	1737,8	606,2	116,9	3895,4
Отсечной коллектор	7,8	256,4	354,9	468,9	608,5	565,5	1652,7	51,2	9,1	3923,7
Контрольный коллектор	7,7	209,0	148,6	289,7	257,5	473,7	901,3	9,1	6,1	2282,1
Главный коллектор	8,0	221,8	122,3	316,8	297,7	385,0	927,4	3,6	3,0	2271,1

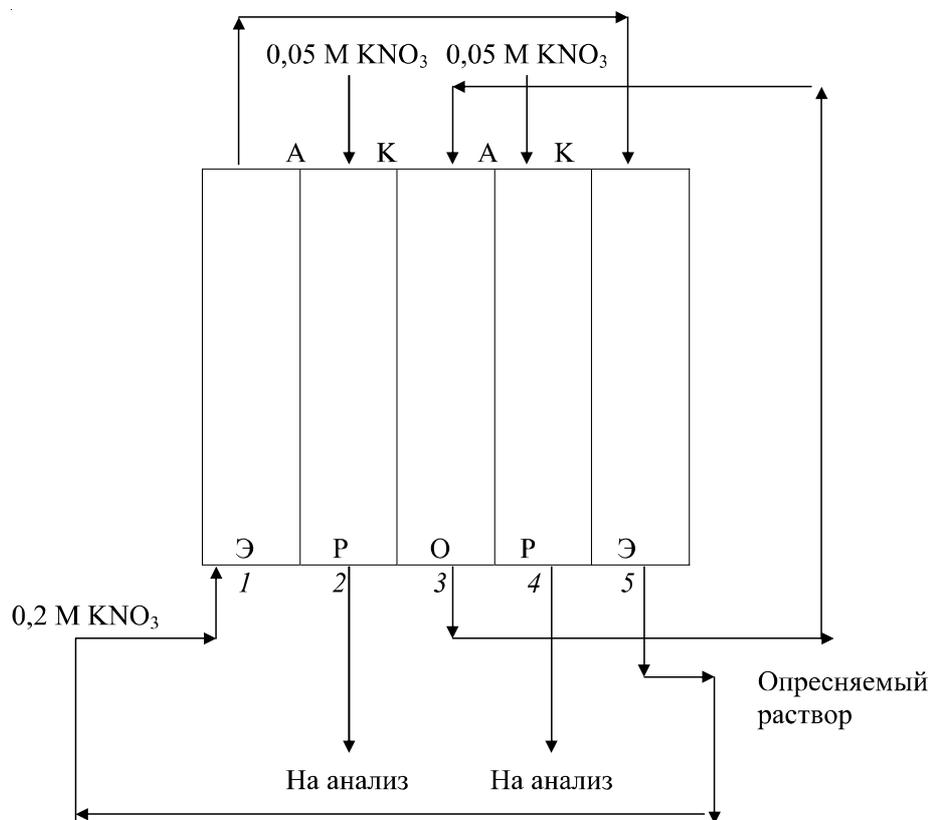


Рис. 2. Схема электрохимической ячейки (А – анионообменная мембрана, К – катионообменная мембрана, Э – электродная камера, Р – рассольная камера, О – опреснительная камера; 1–5 – номера камер)

Для исследованных составов коллекторов не рекомендуется использовать высокие значения плотности тока, так как наблюдается изменение pH растворов в камерах концентрирования, связанное с ионизацией воды. Иными словами, рост напряжения зависит от снижения концентрации солей в камере опреснения и начала регенерации ионов водорода и гидроксида, о чём можно судить по изменению активной реакции среды (pH) в рассольных камерах: в камере концентрирования со стороны мембраны МК-40 происходит подкисление ($\text{pH} < 5$), а со стороны мембраны МА-40 – подщелачивание ($\text{pH} > 9$).

Проведенные эксперименты показали, что при различных значениях плотности тока ($i = 30; 60$ и 100 А/м^2) выходы по току ионов (η) со стороны катионитовой мембраны составили по $\text{Ca}^{2+} - 0,12$, $\text{Mg}^{2+} - 0,36$, $\text{Na}^+ - 0,40$, и со стороны анионитовой мембраны по $\text{Cl}^- - 0,47$, $\text{SO}_4^{2-} - 0,40$. Электрохимическая поляризация позволила получить в камере концентрирования при $i = 30 \text{ А/м}^2$ раствор с солесодержанием 285 мг/дм^3 .

В камерах концентрирования со стороны МА-40 наблюдалось повышение концентрации фторид- и фосфат-ионов, свидетельствующее о том, что использование электродиализного метода способствует снижению концентрации фторидов и фосфатов в опресняемом растворе. Был изучен процесс переноса фосфат-ионов при электрохимической поляризации растворов в соотношении 0,1 М NaCl : 0,1 М Na₂SO₄ в присутствии Na₃PO₄. Концентрация PO₄³⁻ в опресняемом растворе изменялась от 10 до 125 мг/дм³, плотность тока – от 30 до 200 А/м².

Результаты и их обсуждение. На основании полученных данных выявлено, что повышение напряжения на электрохимической ячейке прямо пропорционально росту концентрации PO₄³⁻ в опресняемом растворе. Рост напряжения < 60 А/м² протекает медленнее, чем от 60 до 200 А/м², т. е. вольт-амперные кривые зависят и от исходных концентраций Na₃PO₄. Так, при низких значениях плотности тока подвижность фосфат-ионов незначительна и они концентрируются на поверхности анионитовой мембраны, повышая тем самым сопротивление. Рост величины тока усиливает перенос фосфат-ионов через мембрану МА-40 и повышение напряжения протекает медленнее. Повышение концентрации фосфат-иона в опресняемом растворе тоже сопровождается ростом напряжения на ячейке, так как подвижность в электрохимическом поле трехзарядных ионов более низкая. Однако это характерно при концентрации до 25 мг/дм³, при более высоких концентрациях изменение напряжения с высокими значениями плотности тока невелико (рис. 3).

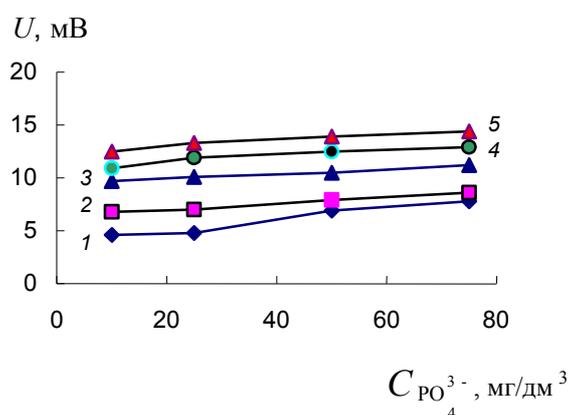


Рис.3. Зависимость напряжения от плотности тока на электрохимической ячейке, А/м²: 30(1); 60(2); 100(3); 150(4); 200(5)

Изучено влияние плотности тока и исходной концентрации PO₄³⁻ на перенос анионов через мембрану МА-40. При низких концентрациях фосфатов в опресняемом растворе перенос их через анионитовую мемб-

рану не происходит: при концентрации 10 мг/ дм³ фосфат-ионы не были обнаружены в камере концентрирования. Постепенное повышение концентрации фосфат-иона до 75 мг/ дм³ увеличило его перенос через анионитовую мембрану и при $i = 30$ А/м² составило до 5% от общего переноса ионов. На рис. 4 представлено изменение выходов по току фосфат-иона в зависимости от плотности тока. Данные указанного рисунка подтверждают, что увеличение плотности тока повышает подвижность трёхзарядного фосфата и его перенос возрастает. Так, при концентрации 25 мг/ дм³ выход по току PO₄³⁻ увеличился от 30 до 200 А/м².

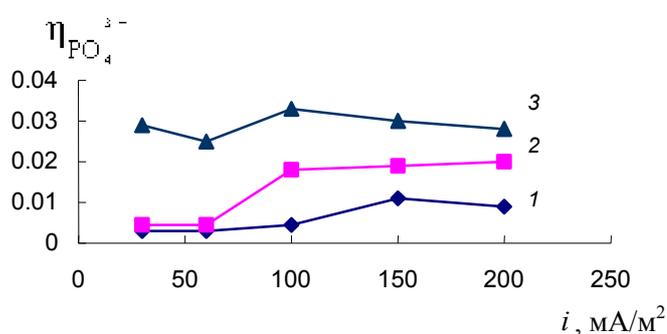


Рис. 4. Зависимость выхода по току фосфат-ионов от плотности тока, мг/дм³: 25(1); 50(2); 75(3)

Влияние фосфат-иона на перенос Cl⁻ и SO₄²⁻ незначительно и зависит от величины тока. Однако повышение плотности тока снижает их перенос, так как при > 60 А/м² начинается генерация OH⁻ и H⁺ за счёт ионизации молекул воды. Суммарный перенос анионов Cl⁻ и SO₄²⁻ снижается, зато возрастает перенос OH⁻ и H⁺, что подтверждается изменением рН в рассольных камерах.

Выводы. Проведённые исследования показали, что подвижность фосфат-иона зависит от его исходной концентрации в опресняемом растворе и возрастает с увеличением плотности тока. При проведении электродиализной очистки вод коллекторов с территории Туркменабатского химического предприятия не рекомендуется использовать высокие значения плотности тока, так как возрастает перенос трехзарядного иона и в рассольных камерах повышается его концентрация, что может увеличить выпадение труднорастворимых солей. Оптимальная плотность тока – 60 А/м². Таким образом, методом электродиализа установлены основные параметры очистки сточных вод от фосфат-ионов.

Очистка и повторное использование вод коллекторов Туркменабатского химического предприятия даст возможность сократить водозабор с реки Амударья и предотвратить загрязнение окружающей среды токсическими компонентами сточных вод.

Резюме. Вивчено хімічний склад стічних вод Туркменабадського хімічного підприємства і можливість їхнього очищення. Досліджено перенос фосфат-іона через стандартні іонітові мембрани. Показано можливість використання електродіалізного методу для очищення стічних вод і їхнього повернення в технологічний процес.

Sh.Ch. Akyeva, L.K. Berkelieva, H.N. Evzhanov

THE TREATMENT OF WASTE WATERS FROM PHOSPHATES BY A ELECTRODIALYSIS METHOD

Summary

The chemical composition of waste waters of Turkmenabat chemical plant and capability of their treatment are studied. The transition of phosphor ions from standard ionic membrane's are researched. The possibility of using electro dialysis method for clearing waste waters and their returning to technological process is showed.

1. *Евжанов Х.Н., Атамалова Л.Б., Калугина Е.Д.* //Изв. АН ТССР.–1979. – №1. – С. 83 – 88.
2. *Bantz I., Mertesh V., Pinnekamp J.* //Abwassertechnik. – 1985. – **36**, N5. – S. 33 – 37.
3. *Сакимото Сусуми* //J. Jap. Sewage Works Assoc. – 1985. – **22**, N257. – P. 18 – 24.
4. *Kato Yoshishige*//Pollut. Contr.– 1988. – **23**, N6. – P. 357 – 368.
5. *Groterud O., Smoczynski L.* //Vatten. – 1986. – **42**, N1. – P. 33 – 35.
6. *Усманова Э.Г., Абрамова В.В., Магай А.Д., Кутфитдинова Р.Н.* // Физико-химические исследования синтетических и природных соединений. – Самарканд, 1985. – С. 43 – 50.

Политехн. ин-т,
г. Ашхабад, Туркменистан

Поступила 23.04.2007