ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОГО МЕТОДА УТИЛИЗАЦИИ СТОЧНЫХ ВОД ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

Г.В. Кучерик, Ю.А. Омельчук, Е.В. Заблоцкая

Севастопольский государственный университет,
РФ, г. Севастополь, ул. Университетская, 33
E-mail: Galina_kucherik@mail.ru

В работе представлены результаты изучения процессов получения щелочи и соляной кислоты в четырехкамерном электролизере из сточных вод, содержащих высокие концентрации хлоридов. Установлены возможные предельные уровни концентраций щелочи и кислоты. Определена зависимость выхода по току хлоридов при электролизе раствора хлорида натрия в четырехкамерном электролизере от времени электролиза и от начальной щелочности в катодной камере и кислотности в третьей камере. Показано, что при электролизе раствора хлорида натрия в четырехкамерном электролизере при использовании катионообменных и анионообменных мембран можно получить соляную кислоту (10%) и щелочь (12%) при снижении концентрации хлоридов до 200 мг/дм³.

Ключевые слова: соляная кислота, сточные воды, хлориды, щелочь, электролиз, электролизер.

Поступила в редакцию: 31.01.2020. После доработки: 17.02.2020.

Введение. В процессах водоподготовки и очистки сточных вод широко применяется ионообменный метод [1, 2].

Учитывая высокую цену ионообменных материалов, можно сказать, что применение ионитов может быть экономически целесообразным лишь при эффективном восстановлении емкости ионита [3]. Поэтому процесс регенерации ионита является очень важным этапом ионообменной очистки воды.

Авторами [4, 5] отмечается, что необходимо стремиться к максимальному уменьшению количества отработавших регенерационных растворов путем их повторного использования для предварительных регенераций.

Переработка отработанных регенерационных растворов, которые всегда являются сложными смесями, является отдельной сложной проблемой.

Технология обработки регенерационных растворов ионообменных установок определяется содержанием компонентов в сточных водах, зависящим от типа ионообменных фильтров, возможности применения для обработки определенных реагентов и полноты утилизации получаемых побочных продуктов [6].

Одним из часто используемых ме-

тодов, является обработка регенерационных растворов химическими, физическими или биологическими агентами [7]. Из химических реагентов используют осадители, окислители, газообразователи, иониты и др., из физических – высокие и низкие температуры, ультрафиолетовое облучение, водяной пар, электрический ток [8]. Наиболее экономичным методом становится тогда, когда достигается восстановление регенерационного раствора и утилизация изъятых примесей.

Регенерационные щелочные растворы, которые содержат большое количество красителей, обрабатывают окислителями (NaClO, Cl₂, озон) с одновременным ультрафиолетовым облучением, что дает возможность снизить величину ХПК раствора на 95–97%, и практически полностью (99%) обесцветить и восстановить реагент [9].

Биологическая обработка регенерационных растворов представляет интерес в технологии очистки сточных вод, которые содержат органические соединения, ионы аммония, нитраты и другие биогенные вещества [10].

С целью уменьшения сброса избытка отработанного регенерационного раствора возможно концентрирование его

упариванием. Недостатком этого способа является его высокая стоимость из-за повышенной энергоемкости, обусловленной необходимостью упаривания регенерационного раствора и капитальными расходами на сооружение и эксплуатацию сложного оборудования [11].

Все современные методы переработки отработанных регенерационных растворов сводятся к обезвреживанию образовавшихся жидких отходов, что создает определенные проблемы в связи с образованием вторичных отходов.

Кардинальным решением проблемы предотвращения сбросов минерализованных регенерационных растворов ионитовых установок является их переработка с целью последующей утилизации.

Наиболее оптимальным методом при решении проблемы переработки регенерационных растворов, может быть восстановление их на электродиализных установках.

При электродиализе из всего объема исходной воды через ионоселективные мембраны под воздействием внешнего поля постоянного тока извлекаются только гидратированные ионы солей и незначительное количество воды при ее осмотическом переносе в камеры концентрирования; сброс не превышает 3...5% производительности аппарата; процесс не требует химреагентов, а энергоемкость составляет 1 Вт на 1 дм³ деминерализованной воды [12].

Авторами [13] отмечается, что электрохимический метод утилизации сточных вод в последние годы выходит за рамки лабораторных исследований и все шире внедряется в промышленность.

Применение электрохимического метода по сравнению с реагентной обработкой позволяет исключить увеличение общего солесодержания умягченной воды и количество образующихся осадков, избежать остаточной жесткости воды и тем самым предотвратить отложение карбоната кальция; отказаться от использования химических реагентов и реагентного хозяйства, что приводит к уменьшению производственных площадей, необходимых для размещения очистных сооружений. Использование

данного метода позволяет не только очищать воду до кондиций, удовлетворяющих условиям качества технической воды, избежать образования вторичных отходов, но и получать в процессе очистки растворы, пригодные для вторичного использования в производстве и технологиях очистки [14].

Сточные воды ОН-анионитовых фильтров содержат сульфаты, хлориды натрия и избыток едкого натра. В данном случае можно использовать катионные мембраны для получения растворов щелочи и анионные мембраны для получения растворов кислот [15].

Авторами Института неорганической химии г. Гливиц (Польша) [16] методом электродиализа был исследован процесс получения H₂SO₄ и NaOH из растворов, которые содержат Na₂SO₄ в трехкамерном электродиализаторе с 2 мембранами: анионитовой AESD – 2а и катионитовой Nafion 427. Приведены параметры и показатели процесса электродиализа.

Таким образом, следствием обработки отработавших регенерационных растворов ионообменных установок может быть не только уменьшение негативного воздействия на природную окружающую среду в целом и водные объекты в частности, но и получение различных побочных продуктов, которые позволяют сократить расход реагентов для последующих регенераций, получить сырье для строительных материалов, а также реагентов, применяемых в сельском хозяйстве.

Цель работы состояла в разработке экологически безопасных методов утилизации хлорсодержащих регенерационных растворов и сточных вод.

Для достижения цели была поставлена задача изучить процессы получения кислоты и щелочи в процессах переработки регенерационных растворов и сточных вод, содержащих хлориды, определить возможный предельный уровень концентраций щелочи в катодной области и кислоты в анодной области.

Исследования проводили, используя регенерационные растворы, содержащие 17500 мг/дм³ хлоридов и модельные растворы сточных вод (кубовые остатки производства ионообменных смол, со-

держат 60700 и 108122 мг/дм³ хлоридов).

При этом был использован четырехкамерный электролизер, в котором анодная ячейка и катодная области отделены катионными мембранами МК-40. Пространство между катионными мембранами разделено анионной мембраной МА-41. Конструкция электролизера такова, что в катодном пространстве происходит образование и накопление щелочи. На катоде основным процессом является образование водорода и гидрооксид-анионов по реакции

На аноде в основном происходит образование кислорода и протонов по реакции

В катодной области заряд образовавшихся гидрооксидов компенсируется зарядом катионов натрия, которые легко

мигрируют через катионную мембрану из камеры II. В анодной области, которая отделена катионной мембраной, заряд протонов скомпенсировать невозможно, потому что анионы не могут мигрировать через катионную мембрану. Поэтому протоны через катионную мембрану проходят из анодной области в камеру III, где их заряд компенсируется зарядом хлоридов, которые через анионную мембрану мигрируют из камеры II и в камеру III. Таким образом, камера II, в которую помещали рабочий раствор, является камерой обессоливания, камера III – это зона накопления соляной кислоты, камера I – катодная область – зона накопления щелочи и камера IV – анодная область.

На первом этапе были изучены процессы электрохимического получения щелочи и соляной кислоты в четырехкамерном электролизере при использовании модельного раствора хлорида натрия с концентрацией хлоридов ≈ 500 мг-экв/дм³. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1. Зависимость эффективности очистки раствора хлорида натрия от хлоридов от времени электролиза в четырехкамерном электролизере (мембраны МК-40 – МА-41 – МК-40, U=10 В)

t, ч	I, А	I камера	II камера	III камера	IV камера
		Щ, мг-экв/дм ³	[Cl ⁻], мг/дм ³	К, мг-экв/дм ³	К, мг-экв/дм ³
нач.	–	50	17720,0	55	56
1,5	0,07	250	15952,5	310	56
3,0	0,23	320	9571,5	430	58
4,5	0,20	760	4076,8	580	56
6,0	0,07	780	2127,0	600	56
7,5	0,06	800	602,7	600	56
9,0	0,01	800	248,2	600	56

Как видно из табл. 1, при проведении электролиза при напряжении 10 В, силе тока 0,01 – 0,23 А (плотность тока $j=0,08-1,92$ А/дм²) концентрацию хлоридов удалось снизить до 248 мг/дм³. При этом концентрация соляной кислоты достигла 600 мг-экв/дм³ (2,1%), щелочи – 800 мг-экв/дм³ (3,2%).

Для того, чтобы определить возможный предельный уровень концентраций щелочи в катодной области и кислоты в анодной области, полученных электролизом был проведен ряд процессов электролиза при увеличении исходных концентраций щелочи в катодной области и кислоты в камере III (табл. 2–6). Как видно из данных таблиц при электролизе

раствора хлорида натрия довольно легко достичь концентрации кислоты и щелочи на уровне $\approx 1500-2000$ мг-экв/дм³ ($\approx 5-8\%$). При дальнейшем увеличении концентраций степень очистки воды от хлорида натрия со временем падает также как и выход по току соляной кислоты (рис. 1). Особенно резко снижается эффективность очистки при концентрации кислоты и щелочи на уровне 2500–3000 мг-экв/дм³. При дальнейшем увеличении концентрации кислоты, как видно из табл. 5, эффективность процесса резко сокращается. Концентрацию кислоты так и не удалось повысить до уровня выше 3110 мг-экв/дм³. Вероятно, в данном случае происходит окисление хло-

ридов до свободного хлора. Результаты электролиза раствора с концентрацией

хлорида натрия 100 г/дм³ представлены в табл. 7.

Таблица 2. Влияние времени электролиза на эффективность выделения хлоридов из раствора хлорида натрия в четырехкамерном электролизере (мембраны МК-40 – МА-41 – МК-40, U=30 В)

t, ч	I, А	I камера	II камера	III камера	IV камера
		Щ, мг-экв/дм ³	[Cl ⁻], мг-экв/дм ³	К, мг-экв/дм ³	К, мг-экв/дм ³
нач.	–	970	454	890	60
1	1,80	1212	150	1120	60
2	0,49	1390	62	1270	60
3	0,20	1400	26	1360	60
4	0,18	1420	2	1380	60
5	0,12	1450	0	1380	60

Таблица 3. Влияние времени электролиза на эффективность выделения хлоридов из раствора хлорида натрия в четырехкамерном электролизере (мембраны МК-40 – МА-41 – МК-40), U=30 В

t, ч	I, А	I камера	II камера	III камера	IV камера
		Щ, мг-экв/дм ³	[Cl ⁻], мг-экв /дм ³	К, мг-экв/дм ³	К, мг-экв/дм ³
нач.	–	1450	454,0	1380	45
1	1,2	1620	166,0	1700	55
2	0,8	1800	33,6	1900	65
3	0,4	1800	18,0	1920	44
4	0,4	1810	6,0	1950	44
5	0,3	1850	5,0	1950	42
6	0,3	1850	5,0	1950	42

Таблица 4. Влияние времени электролиза на эффективность выделения хлоридов из раствора хлорида натрия в четырехкамерном электролизере (мембраны МК-40 – МА-41 – МК-40, U=30 В)

t, ч	I, А	I камера	II камера	III камера	IV камера
		Щ, мг-экв/дм ³	[Cl ⁻], мг-экв/дм ³	К, мг-экв/дм ³	К, мг-экв/дм ³
нач.	–	1850	454	1950	48
1	1,60	2020	242	2075	54
2	1,80	2120	106	2240	58
3	1,08	2200	72	2590	60
4	0,92	2380	45	2590	55
5	0,28	2380	39	2590	55

Таблица 5. Влияние времени электролиза на эффективность выделения хлоридов из раствора хлорида натрия в четырехкамерном электролизере (мембраны МК-40 – МА-41 – МК-40, U=30 В)

t, ч	I, А	I камера	II камера	III камера	IV камера
		Щ, мг-экв/дм ³	[Cl ⁻], мг-экв/дм ³	К, мг-экв/дм ³	К, мг-экв/дм ³
нач.	–	2380	586	2590	50
1	3,0	2410	296	2620	50
2	2,4	2580	70	2700	50
3	0,69	2640	38	2725	55
4	0,20	2640	29	2725	55

Таблица 6. Влияние времени электролиза на эффективность выделения хлоридов из раствора хлорида натрия в четырехкамерном электролизере (мембраны МК-40 – МА-41 – МК-40, U=30 В)

t, ч	I, А	I камера	II камера	III камера	IV камера
		Щ, мг-экв/дм ³	[Cl ⁻], мг-экв/дм ³	К, мг-экв/дм ³	К, мг-экв/дм ³
0	1,90	2640	586	2725	55
1	3,30	2890	296	3000	56
2	2,50	3130	66	3110	55
3	0,6	3290	40	3060	60
4	0,28	3450	32	3080	28

Щелочность (катодная область), мг-экв/дм³: 1 – 970; 2 – 1450; 3 – 1850; 4 – 2380; 5 – 2640;

Кислотность (третья камера), мг-экв/дм³: 1 – 890; 2 – 1380; 3 – 1950; 4 – 2590; 5 – 2725

Рис. 1. Зависимость выхода по току хлоридов при электролизе раствора хлорида натрия ([Cl⁻]=500 мг-экв/дм³) в четырехкамерном электролизере (мембраны МК-40 – МА-41 – МК-40) от времени электролиза и от начальной щелочности в катодной камере и кислотности в третьей камере

Alkalinity (cathode region), meq / dm³: 1 – 970; 2 – 1450; 3 – 1850; 4 – 2380; 5 – 2640;

Acidity (third chamber), meq / dm³: 1 – 890; 2 – 1380; 3 – 1950; 4 – 2590; 5 – 2725

Fig. 1. Dependence of the current efficiency of chlorides in the electrolysis of a solution of sodium chloride ([Cl⁻] = 500 meq / dm³) in a four-chamber electrolyzer (MK-40 – MA-41 – MK-40 membranes) from the time of electrolysis and from the initial alkalinity in the cathode chamber and acidity in the third chamber

Таблица 7. Зависимость эффективности выделения хлоридов из модельного раствора хлорида натрия от времени и условий электролиза в четырехкамерном электролизере (мембраны МК-40 – МА-41 – МК-40, U=10 В)

t, ч	I, А	I камера	II камера	III камера	IV камера
		Щ, мг-экв/дм ³	[Cl ⁻], мг/дм ³	К, мг-экв/дм ³	К, мг-экв/дм ³
нач.	—	89	60700	93	50
2	0,55	279	54280	275	50
4	0,45	405	50130	391	55
6	0,35	505	46850	482	55
8	0,30	597	44300	585	60
10	0,45	678	40770	652	55
12	0,40	802	37250	751	50
14	0,60	910	32130	898	55
16	0,50	1025	28420	1011	55

Продолжение табл. 7

18	0,60	1210	23200	1149	60
20	0,55	1340	18400	1280	66
22	0,40	1395	15120	1375	60
24	0,45	1501	11050	1489	65
26	0,45	1609	7317	1594	60
28	0,27	1897	5410	1651	60
30	0,25	1705	4254	1683	60
32	0,25	1800	2304	1708	60
34	0,12	1850	709	1720	65
36	0,05	1910	265	1750	67

При проведении электролиза при напряжении 10 В в течение 36 часов удалось снизить концентрацию хлоридов до 265 мг/дм³ и получить кислоту с концентрацией 1750 мг/дм³ (6,4%) и щелочь с концентрацией 1910 мг/дм³ (7,6%).

Данный подход был применен к переработке сточных вод, содержащих 108122 мг/дм³ хлоридов (табл. 8). При электролизе раствора в четырехкамерном электролизере удалось достичь кон-

центрации кислоты на уровне 2850 мг-экв/дм³ (10%) и щелочи на уровне 3000 мг-экв/дм³ (12%). Концентрацию хлоридов снизили до 270 мг/дм³.

Таким образом, при использовании электрохимических методов сточные воды можно очистить до необходимого уровня для сброса в канализацию или природный водоем с получением соляной кислоты, щелочи.

Таблица 8. Зависимость эффективности выделения хлоридов из сточных вод от времени электролиза в четырехкамерном электролизере (мембраны МК-40 – МА-41 – МК-40, U=20 В, j=0,8–2,5 А/дм²)

t, ч	I камера	II камера	III камера	IV камера
	Щ, мг-экв/дм ³	[Cl ⁻], мг/дм ³	К, мг-экв/дм ³	К, мг-экв/дм ³
нач.	66	108122	60	60
4	1200	66291	1240	60
8	1800	36587	1600	60
12	2200	15243	1800	60
16	2400	6381	2000	60
20	2800	4608	2600	60
24	2850	3545	2650	60
28	2970	2125	2705	60
32	2990	1350	2790	60
36	3005	970	2810	60
40	3010	620	2840	60
44	3015	270	2850	60

Закключение. В результате проведенных исследований установлено, что при электролизе сточных вод, содержащих высокие концентрации хлоридов, в четырехкамерном электролизере при использовании катионообменных и анионообменных мембран можно получить соляную кислоту (10%) и щелочь (12%) при снижении концентрации хлоридов до 200 мг/дм³.

Проведен ряд процессов электролиза при увеличении исходных концентраций

щелочи в катодной области и кислоты в камере III. Определен возможный предельный уровень концентраций щелочи в катодной области и кислоты в анодной области, полученных электролизом (5–8%).

Показано, что при дальнейшем увеличении концентраций степень очистки воды от хлорида натрия со временем падает также как и выход по току соляной кислоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джалилов М.Ф. Малоотходная технологическая схема обессаливания воды / М.Ф. Джалилов, А.М. Кулиев, Э.А. Сафиев [и др.] // Химия и технология воды. 1992. Т. 14. № 2. С. 140–147.
2. Dorher Wolf, G. Carix Teilentsalzung von Trinkwasser mit Ionenaustauschern // Getranke. Ind. 1989. 43, № 10. pp. 26–28.
3. Гомеля Н.Д., Крысенко Т.В., Омельчук Ю.А. Методы и технологии очистки сточных вод. Севастополь: Изд-во Севастопольского национального университета ядерной энергии и промышленности. 2010. 244 с.
4. Комарова И.В. Многократное использование регенерационного раствора как способ реализации безотходной ионообменной технологии очистки сточной воды / И.В. Комарова, Н.К. Галкина, Б.Г. Анфилов [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. № 1. С. 37–43.
5. Фейзи́ев Г.К. Перспективность повторного использования отработанных регенерационных растворов химических обессаливающих установок с сокращенными расходами реагентов и сточных вод / Г.К. Фейзи́ев, М.Ф. Джалилов, А.М. Кулиев [и др.] // Химия и технология воды. 2007. Т. 29, № 2. С. 195–203.
6. Темиргалиева Н.Х. Повторное использование отработанных регенерационных растворов водоподготовительных установок / Н.Х. Темиргалиева, Л.Л. Шпиз, Е.Ю. Киршина [и др.] // Экологический вестник. 2013. № 3. С. 30–33.
7. Способ обработки отработанных регенерационных растворов соли натрий-катионитовых фильтров: пат. 2471556 РФ: C02F1/42, B01J49/00 / Мазитов Л.А.; заявитель и патентообладатель Мазитов Л.А. № 2011133538/05, заявл. 11.08.2011; опубл. 10.01.2013.
8. Фейзи́ев Г.К. Высокоэффективные методы умягчения и опреснения воды. М.: Энергоатомиздат. 1988. 192 с.
9. Ахмадеев В.В. Применение метода УФ облучения для обеззараживания сточных вод / В.В. Ахмадеев, С.В. Волков, С.В. Костюченко [и др.] // Вода и Экология: проблемы и решения. 2000. № 2. С. 35–36.
10. Демичева Ю.Л. Очистка сточных вод водоподготовительных установок // Современные проблемы экологии и безопасности: сб. материалов 1-ой Всероссийской научно-технической Интернет-конференции. Тула. 2005. С. 17–19.
11. Запольський А.К. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / А.К. Запольський, Н.А. Мішкова-Клименко, І.М. Астрелін [та ін.]. Підручник. К.: Лібра. 2000. 552 с.
12. Проскурин В.М., Смиронов Н.В. Электродиализный метод умягчения и снижения щелочности воды // Прикладная физика. 2008. № 4. С. 41–43.
13. Xu F., Innocent Ch., Pourcelly G. Electrodialysis with ion exchange membranes in organic media. Separation Purification Technol. 2005. № 43. pp. 17–24.
14. Бедюх Г.А. Выделение серной кислоты из регенерата катионитового фильтра методом электролиза / Г.А. Бедюх, В.В. Черевков, И.А. Анищенко [и др.] // Теория и практика сорбционных процессов. 1972. № 7. С. 90–93.
15. Ивакина Е.И. Переработка регенерата анионита ЭДЭ-10П в кислоту и щелочь на опытной полупромышленной электролизной установке / Е.И. Ивакина, Н.Н. Зубец, З.Д. Лаврова [и др.] // Теория и практика сорбционных процессов. 1976. № 11. С. 92–95.
16. Писарска Б., Дылевски Р. Анализ условий получения H_2SO_4 и $NaOH$ из растворов сульфата натрия методом электролиза // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78. № 8. С. 1311–1316.

RESEARCH OF ENVIRONMENTALLY SAFE METHOD OF WASTEWATER DISPOSAL BY ELECTROLYZES

G.V. Kucherik, Yu.A. Omelchuk, E.V. Zablotskaya

Sevastopol State University, RF, Sevastopol, Universitetskaya St., 33

The article presents the results of a study of the processes of obtaining alkali and hydrochloric acid in a four-chamber electrolyzer from wastewater containing high concentrations of chlorides. Possible limit levels of alkali and acid concentrations have been established. The dependence of the current efficiency of chlorides in the electrolysis of a solution of sodium chloride in a four-chamber electrolyzer on the time of electrolysis and on the initial alkalinity in the cathode chamber and acidity in the third chamber is determined. It was shown that during electrolysis of a sodium chloride solution in a four-chamber electrolyzer using cation exchange and anion exchange membranes, hydrochloric acid (10%) and alkali (12%) can be obtained with a decrease in chloride concentration to 200 mg/dm³.

Key words: hydrochloric acid, wastewater, chlorides, alkali, electrodialysis, electrolyzer.