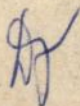


УКРАИНСКИЙ ИНСТИТУТ ИНЖЕНЕРОВ ВОДНОГО ХОЗЯЙСТВА

На правах рукописи

ДРАКО ИВАН ВИКТОРОВИЧ



ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ
ОЧИСТКИ ВОДИ ОТ ФТОРИД-ИОНОВ В ПРИСУТСТВИИ
РАЗЛИЧНЫХ ИНГРЕДИЕНТОВ

Специальность 05.23.04 - Водоснабжение, канализация,
строительные системы охраны водных ресурсов

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Ровно 1994

АВ 31.302

Диссертацией является рукопись.

Работа выполнена в Институте прикладной физики Академии наук Республики Молдова.

Научный руководитель - кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Р.В. ДРОНДИНА

Официальные оппоненты - доктор технических наук,
старший научный сотрудник
И.Г. РОДА

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00777218 (W)

кандидат технических наук,
профессор

П.П. СТРОКАЧ

Ведущее предприятие - Белорусский технологический
университет им.С.М.Кирова,
Министерство Образования
Республики Беларусь, Минск.

Защита состоится "21" декабря 1994 г. в/У -00 на
заседании специализированного Совета К 17.01.01.

Украинского института инженеров водного хозяйства

по адресу: Украина 266000 г.Ровно ул.Соборная, 11.

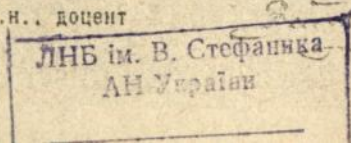
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке УИИВХ.

Автореферат разослан "12" ноября 1994 г.

Ученый секретарь
специализированного Совета

к.т.н., доцент

В.М. СИВАК



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В современных условиях, при возрастающем спросе на воду и одновременном сокращении ее запасов, необходимость рационального использования водных ресурсов, защиты их от истощения и загрязнения является актуальной задачей.

Существенное повышение доли подземных вод в общем балансе водопотребления является одним из перспективных направлений развития водопользования.

Однако прирост водопотребления из подземных источников должен произойти за счет использования некондиционных подземных вод, содержащих повышенные количества, например, фтора, сероводорода, углекислотных соединений, органических включений и др.

Утилизация и обезвреживание сточных вод предприятий машиностроения, электронной промышленности и др., содержащих ионы фтора и тяжелых металлов (ТМ), является также одним из основных направлений охраны окружающей среды и рационального использования водных ресурсов.

Компоненты жидких отходов этого типа предприятий являются сильными ядами способными угнетать жизнедеятельность микроорганизмов в естественных водоемах и сооружениях биологической очистки коммунальных сточных вод.

Существующие технологические решения позволяют удалять F^- и другие токсичные компоненты, однако, для этого требуются повышенные затраты сорбентов, солесодержание очищенной воды превышает допустимые нормы для питьевых вод, а также нормы, разрешающие отвод сточных вод в канализационную сеть.

При этом исследования и разработанные технологии касаются главным образом, удаления только F^- , однако реальные природные и сточные воды содержат кроме фтора другие, иногда токсичные, ингредиенты, которые с одной стороны оказывают влияние на процесс

обесфторивания и, в свою очередь, с другой - требует регулирования их концентрации в очищаемой воде.

Поэтому исследование закономерностей удаления фтора из вод при одновременном присутствии других ингредиентов является важной исследовательской и практической задачей.

Диссертационная работа выполнена согласно плану НИР лаборатории электрофлотации веществ Института прикладной физики АН РМ "Разработка экологически рациональных технологий очистки растворов с различным химическим составом методами электрокоагуляции и электрофлотации" (№ гос.рег. 02.91.0043760).

Целью работы является исследование закономерностей удаления F^- из природных и сточных вод в присутствии различных ингредиентов (HCO_3^- , H_2S , Cr^{6+} , Zn^{2+} и органических компонентов природных вод) и разработка комбинированных технологий с использованием электрохимических и физико-химических методов.

Научная новизна работы определяется следующими основными результатами:

- установлено определяющее влияние HCO_3^- -ионов на процесс электрохимического обесфторивания природных вод, связанное с сорбцией HCO_3^- -ионов на $Al(OH)_3$, замедлением образования твердой фазы сорбента в более кислой среде и снижением исходной концентрации HCO_3^- -ионов перед процессом электрокоагуляции;
- в широком диапазоне изменения солевого состава воды и концентраций F^- выявлены закономерности коагуляции и осаднения системы $CaF_2 - Ca(OH)_2 - Fe(OH)_3$ в щелочных средах: установлено, что SO_4^{2-} -ионы или их композиция с Cl^- -ионами в соотношении 1:1 улучшают коагуляционные свойства взвешенных веществ системы;
- изучены основные электрохимические процессы, протекающие на Al -аноде в щелочных средах (рН 9...12), что позволило выявить интервал рН (10-10,5), в котором происходит эффективная активация по-

верхности электродов, а также минимальны затраты электрогенерированного сорбента при сохранении солевого баланса очищенной воды:

- показана эффективность использования процесса массообмена как самостоятельной стадии при электрохимической очистке промышленных сточных вод, содержащих ионы фтора и аммиачные комплексы цинка;
- созданы новые конструкции массообменных аппаратов для абсорбции-десорбции в процессах очистки воды.

Практическая ценность и реализация результатов работы.

Полученные в настоящей работе результаты позволили разработать несколько технологических схем по удалению фтора и других токсичных ингредиентов из природных вод для снабжения питьевой водой автономных объектов, по локальной очистке промышленных сточных вод и технологических растворов предприятий электронной промышленности и машиностроения с возможностью дальнейшего использования очищенной воды для технических нужд предприятия.

Разработанные технологические схемы по удалению F^- в присутствии различных токсичных ингредиентов внедрены на заводе "Позитрон" ПО "Родон" (г.Ивано-Франковск), рекомендации по разработке технологических схем переданы Белорусскому научно-исследовательскому и проектно-конструкторскому институту горной и химической промышленности "БелГОРХИМПРОМ" (г.Минск) для использования при разработке проектов систем водоснабжения из подземных источников и очистки промышленных сточных вод (реконструкция и расширение систем хоз.-питьевого водоснабжения г.Солигорска; объекты очистки стоков промпредприятий Солигорского промрайона).

Экономический эффект от внедрения разработанных технологий очистки (в ценах 1985 г. для условий Молдавии):

- природных вод от фтора и сероводорода составит 8,77 и 10,02 тыс.руб в год соответственно;
- промышленных технологических растворов от фтора и

хрома (VI) - 12,13 и при возврате очищенной воды в производство для технических нужд - 17,69 тыс.рублей в год.

- гальваностокков, содержащих аммиакатные комплексы цинка, а также ионы фтора и аммиакатные комплексы цинка, соответственно, 12,83 и 11,82 тыс.руб/год.

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены и обсуждены на: семинарах лаборатории электрофлотации веществ ИПФ АН РМ (1986-1994 гг.); VII Всесоюзной конференции по электрохимии, г.Черновцы, 1988; Всесоюзной конференции "Коагулянты и флокулянты в очистке природных и сточных вод" в г.Одесса, 1988; III Национальном Конгрессе по химии г.Бухарест, Румыния, 1988; XI Международном конгрессе по химической инженерии, проектированию химического оборудования и автоматике, CHISA-93, г.Прага, Чехия, 1993; XVIII Конгрессе Академий наук Румынии и США, Кишинев, Молдова, 1993.

Публикации. По результатам диссертации опубликовано 15 работ, в том числе 2 авторских свидетельства на изобретения.

Объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов, библиографии из 163 наименований, приложений. Общий объем работы составляет 225 страниц, в том числе 37 рисунков и 65 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе выполнен краткий системный анализ существующих методов и технологических решений очистки природных и сточных вод от фтора, сероводорода, ионов тяжелых металлов. Сделан вывод о перспективности метода электрокоагуляции при комбинировании его с физико-химическими методами очистки водных систем, содержащих ионы фтора, тяжелых металлов, сероводород.

Проведенный анализ позволил сформулировать и обосновать цели и задачи исследований.

Во второй главе описаны модели аппаратов и установок,

методики проведения эксперимента при определении основных технологических и электрических параметров процессов электрохимической и физико-химической очистки вод от фтора и других токсичных ингредиентов.

Описаны экспериментальные методы исследований: атомно-абсорбционный, электроосмотический, потенциостатический, фотоколориметрический, а также математический метод оптимального планирования эксперимента, выполненный на ЭВМ. Показано, что комплексным использованием этих методов обеспечена достоверность полученных в диссертационной работе результатов и обоснованность основных положений, научных выводов и рекомендаций.

В третьей главе приведены экспериментальные исследования процесса очистки подземных вод от фтора в присутствии HCO_3^- , HS^- -ионов и органических компонентов природных вод.

В работе было исследовано поведение HCO_3^- -ионов при электролизе с использованием растворимых (алюминиевых и железных) электродов. Было установлено, что при электрохимическом обесфторивании гидрокарбонатных водных сред (рН 8,3–8,8) при снижении содержания F^- с 7,5...8,7 до 1,0...1,5 мг/л, удаляется из воды 2,0 мг-экв/л HCO_3^- -ионов (ΔHCO_3^-) и более: одна часть (15–17%) переходит в CO_2 вследствие подкисления прианодного слоя, и десорбируется; другая часть (83–85%) – в результате сорбции на $\text{Al}(\text{OH})_3$. С уменьшением или увеличением исходной концентрации HCO_3^- ионов в воде, соответственно, несколько уменьшается или увеличивается величина ΔHCO_3^- , что связано с концентрационными явлениями.

Полученные закономерности были использованы для исследования электрохимического обесфторивания природных гидрокарбонатных вод в широком диапазоне исходных значений рН (6,0...8,8), что достигалось дробным введением кислоты: 1-я часть – до процесса электрокоагуляции; 2-я – после. При этом общий объем кислоты

оставался постоянным, тогда как соотношение 1-й и 2-й частей варьировалось от 0 к 100% и от 100 к 0%.

Установлено, что по мере снижения pH процесса электрокоагуляции, величина pH после процесса монотонно смещается в щелочную область (рис.1), что влечет, соответственно, увеличение удельных затрат сорбента и общего соледержания очищенной воды. Полученные закономерности объясняются комплексом факторов, реализуемых при электролизе гидрокарбонатных водных сред с использованием растворимых электродов: во 1-х, в более кислой среде наблюдается задержка образования твердой фазы сорбента; в 2-х, при снижении pH часть HCO_3^- переходит в CO_2 , который не сорбируется на $\text{Al}(\text{OH})_3$ и при увеличении pH раствора в результате электролиза опять переходит в HCO_3^- , увеличивая щелочность воды; в 3-х, в более кислой среде



Рис.1 Зависимости pH сорбции F^- (1), удельных затрат сорбента (2) и концентрации F^- после очистки (3) от объема кислоты, вводимой перед электрокоагуляцией

уменьшается исходная концентрация HCO_3^- -ионов, следствием чего является снижение количества сорбируемых на $\text{Al}(\text{OH})_3$, HCO_3^- .

По сравнению с известными способами, предложенная схема электрохимического обесфторивания позволяет снизить удельные затраты сорбента до 35% и соледержание очищенной воды до 25%.

Наряду с F^- и HCO_3^- подземные воды данного типа могут содержать гидросульфид-ионы в концентрациях до 15...20 мг/л и органические вещества 2.0 мг-экв/л и более.

Для глубокой очистки воды от сероводорода рекомендуются, пре-

имущественно, реагентные методы, в частности, с использованием ионов железа (II и III). На основании сравнительных исследований было установлено оптимальное соотношение $Fe^{3+} : Al^{3+} = 1:3$ и более (Fe^{3+} для окисления HS^- -ионов до FeS и S^0 и $Al(OH)_3$ в качестве сорбента). Исследования показали, что в качестве окислителя лучше использовать $FeCl_3$, обладающий лучшими коагуляционными свойствами в гидрокарбонатных водных средах, а $Al(OH)_3$ получать электрохимическим способом.

При совместном присутствии F^- и сероводорода в природной воде количество $Al(OH)_3$ (по Al^{3+}) диктуется исходной концентрацией F^- , и при этом оптимальная величина pH сорбции алюмофторидных комплексов 6.4...6.6.

Исследования показали, что взвесь $Al(OH)_3$ с сорбированными FeS и S^0 обладает агрегативной устойчивостью, что связано с присутствием в воде органических веществ, имеющих, как правило, отрицательный заряд. Найдено, что ионы 2-х валентных металлов (в частности Ca^{2+}) или флокулянты катионного типа из группы четвертичных аммониевых солей на основе полистирола (в частности ВПК-101), при добавлении их к воде позволяют устранять отрицательное влияние органических веществ. Методом электроосмоса было определено значение дзета-потенциала $Al(OH)_3$ электрогенерированного в сероводородсодержащих подземных водах. Выполненные исследования позволили определить изменение дзета-потенциала в зависимости от дозы Ca^{2+} или ВПК-101 и найти их оптимальное значение, при которых исследуемая система находится в изоэлектрическом состоянии ($\zeta = 0$).

Как видно из рис.2, оптимальные дозы Ca^{2+} и ВПК-101 составляют, соответственно, 30 и 15 мг/л, для случая удаления сероводорода и 10...15 и 7...10 мг/л, соответственно, для случая удаления фтора и сероводорода из подземных вод.

Следовательно при этих условиях с наибольшей интенсивностью



Рис.2 Зета-потенциал гидроксида алюминия, электрогенерированного в сероводород-, фторсодержащих подземных водах при различных концентрациях Ca^{2+} и ВПК-101; а). рН 7,7; б). рН 6,5.

будут протекать процессы коагуляции, сорбции и последующего отделения удаляемых взвесей из очищаемой воды.

Математическим методом планирования эксперимента получены экспериментально-статистические модели процесса электрофлотационного отделения $\text{Al}(\text{OH})_3$, электрогенерированного в фтор-, сероводород-, гидрокарбонатсодержащих природных водах для случаев удаления HS^- и F^- (1-й вариант) и HS^- (2-й вариант). По результатам экспериментов составлены уравнения регрессии в виде полинома 2-й степени в кодированных и физических переменных:

1-й вариант: ($F_p = 3,84$; $F_t = 4,71$); $Y = 24,33 - 49,99X_1 - 20X_2 - 20,88X_3 - 8,85X_1X_2 - 3,52X_1X_3 + 9,31X_2X_3 + 7,64X_1^2 + 5,55X_2^2 + 4,83X_3^2$;
 $Z = 117,65 - 9,31 \cdot t - 7,06\text{Дф.} - 2,879h - 0,253 \cdot t \cdot \text{Дф.} - 3,52 \cdot t \cdot h + 6,66 \cdot \text{Дф.} \cdot h + 0,306 \cdot t^2 + 0,113 \cdot \text{Дф.}^2 + 1,21 \cdot h^2$.

2-й вариант: ($F_p = 17,15$; $F_t = 19,3$); $Y = 7,72 - 4,83X_1 - 2,44X_2 - 2,04X_3 - 3,03X_1X_2 - 5,3X_1X_3 + 0,323X_2X_3 + 2,6X_1^2 + 0,897X_2^2 + 2,77X_3^2$;
 $Z = 14,98 - 8,84 \cdot t - 1,46\text{Дф.} - 5,496h - 0,09 \cdot t \cdot \text{Дф.} - 5,3 \cdot t \cdot h + 0,23 \cdot \text{Дф.} \cdot h + 1,04 \cdot t^2 + 0,018 \cdot \text{Дф.}^2 + 6,93 \cdot h^2$.

В четвертой главе приведены результаты экспериментальных исследований процесса очистки промышленных техноло-

гических растворов (характерных для предприятий электронной промышленности) и гальваностокос (предприятия машиностроения), содержащих ионы фтора и ТМ (Cr^{6+} и аммиакатные комплексы цинка).

Особенностью технологических растворов предприятий электронной промышленности является высокое содержание F^- - 40 мг/л и более, наличие ионов ТМ, в частности Cr^{6+} до 10 мг/л, а также низкое общее солесодержание.

Исследовалась 2-х стадийная схема очистки: на 1-й стадии с использованием ионов Ca^{2+} (CaO) и на 2-й - Al^{3+} ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

Были изучены закономерности удаления F^- в широком диапазоне исходных концентраций F^- (17...163 мг/л), соотношений $\text{Ca}^{2+} : \text{F}^- = 2-7:1$. В качестве коагулянта-осадителя исследовались различные железосодержащие реагенты, а также флокулянты различных типов для ускорения процесса осаждения. Найдено, что лучшими коагуляционными свойствами обладает FeSO_4 дозой около 2 мг-экв/л по Fe^{2+} при различных соотношениях $\text{Ca}^{2+} : \text{F}^-$, а в качестве флокулянта - децилсульфат натрия при оптимальной концентрации 1 мг/л или уксусная кислота (0,1...0,2 мг/л), присутствие которой характерно для технологических растворов предприятий электронной промышленности. При этом остаточное содержание F^- составляет 8...10 мг/л.

При больших начальных концентрациях F^- (более 50 мг/л) эффективная очистка достигается уже при соотношении $\text{F}^- : \text{Ca}^{2+} = 1:2$ (рис.3).

Значительное влияние на эффективность осаждения системы " $\text{CaF}_2 - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{Fe}(\text{OH})_3$ " оказывает тип противоионов. Установлено, что сульфаты и их композиция с хлоридами при соотношении $\text{C}_{\text{SO}_4^{2-}} : \text{C}_{\text{Cl}^-} = 1:1$ оказывают в щелочных средах ($\text{pH} > 11$) более сильное коагулирующее действие, чем Cl^- .

Установлено оптимальное время, в течении которого происходит максимальное осаждение взвеси - 15 минут.

Изучение закономерностей обесфторивания на 2-й стадии с

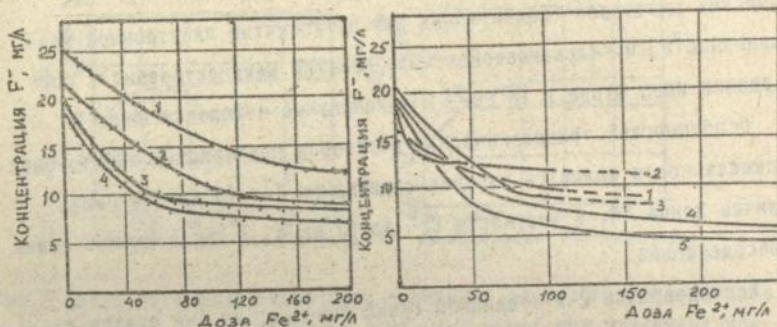


Рис. 3. Остаточная концентрация F^- при различных соотношениях $Ca^{2+}:F^-$ (а), исходных концентрациях F^- (б) и дозах Fe^{2+} : а) $Ca^{2+}:F^-$: 1-2:1, 2-3:1, 3-5:1, 4-7:1; б) 1-17 мг/л, 2-19, 3-40, 4-80, 5-163, 2.

использованием Al^{3+} заключалось в выяснении эффективности использования $Al(OH)_3$, полученного химическим и электрохимическим путями. Найдено, что в случае электрогенерированного $Al(OH)_3$ удельные затраты сорбента и остаточное солесодержание очищенной воды, соответственно, $C_{F^-}:C_{Al^{3+}} = 1:5,4 \dots 6,6$ и сумма Cl^- и SO_4^{2-} -ионов, выраженная в долях ПДК, $0,74 \dots 0,68$, тогда как для химически полученного $Al(OH)_3$ $1:7,5 \dots 8,5$ и $0,94 \dots 1,2$ соответственно. Поэтому дальнейшие исследования касались изучения процессов обесфторивания с использованием электрогенерированного $Al(OH)_3$.

Характерной особенностью изучаемых растворов является слабая электропроводность ($\mathcal{K} = 0,3 \dots 0,4 \times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$), что приводит к необходимости применения в исследовании потенциостатов, снабженных автоматическим компенсатором омического падения напряжения. Нами исследованы изменения скоростей анодных реакций во времени. С этой целью сняты $\psi-t$ -кривые сплава Д-16 в растворах, полученных после осаждения ионов фтора ионами кальция.

Раствор имел следующие характеристики: концентрация фтора $8 \dots 10$ мг/л, значение рН $11,45 \dots 12,0$. Опыты проводились при

плотностях тока 0,5...2,0 А/кв.дм (используемых при электрокоагуляционной очистке вод). По Ψ - t -кривым фиксировалась величина сдвига потенциала анода в положительную или отрицательную область относительно потенциала Ψ нач.

Исследования показали (рис.4), что при pH 10,5 и ниже, когда концентрация H^+ и Cl^- возрастает, процесс торможения анодных реакций замедляется, что объясняется более интенсивным проникновением Cl^- к поверхности анода и вытеснением O_2 . Все это препятствует образованию окисной пленки на поверхности анода:

Было установлено, что выход алюминия по току (ВТ) в интерва-

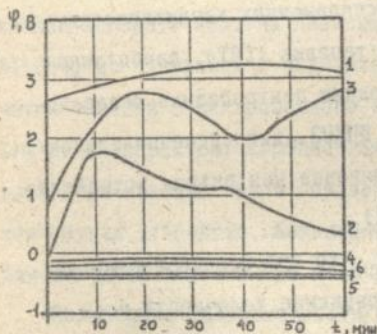


Рис.4. Ψ - t -кривые сплава Д-16 в зависимости от начальной величины pH при $i=1$ А/кв.дм.: 1- pH=11,45; 2-11,05; 3-11,45 (добавка NaCl); 4-10,5; 5-10,0; 6-9,5; 7-9,05.

ле pH 9...11 меняется незначительно (95...100%) и растет при увеличении плотности тока от 0,5 до 2,0 А/кв.дм. Однако, применение больших плотностей тока ограничено вследствие увеличения

крупности флоккул $Al(OH)_3$, имеющих меньшую сорбционную активность. Установлено, что при электрохимическом растворении Al-анода в щелочных средах (pH 9...11,5) максимальное снижение pH (Δ pH = 1,5...1,8 ед.pH) наблюдается в интервале pH 10...10,5, что требует впоследствии меньшего количества кислоты для корректировки pH (до 6,5...6,6) и проведения эффективной сорбции F^- .

Проведены исследования изучения закономерностей процесса удаления аммиачных комплексов цинка (АКЦ) (исходная концентрация Zn^{2+} до 40 мг/л).

Теоретически обоснована возможность изменения величины рН воды в результате абсорбции CO_2 воздуха. Абсорбция CO_2 ведет к смещению углекислотного равновесия воды и при этом происходят хемосорбционные процессы, следствием чего является образование HCO_3^- -ионов по реакции: $\text{CO}_2 + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCO}_3^-$. (5)
Обратная реакция выражается: $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. (6)

Однако значение констант скоростей реакций (5) и (6) не равны между собой $k_1 > k_{-1}$, поэтому процесс можно рассматривать как необратимый, который приводит к увеличению щелочности воды, а следовательно, к увеличению рН.

В связи с этим была поставлена задача исследовать процесс абсорбции CO_2 (или карбонизации) водой для выяснения оптимального типа контактного устройства и его массообменных характеристик. Исследовались: ситчатая перекрестная тарелка (СПТ), барботажно-прямоточное контактное устройство с одним центробежным сепарационным элементом (БПКУ1) и - с шестью БПКУ2, дисперсионно-пленочное контактное устройство (ДПКУ) и вихревое контактное устройство с тремя лопастными завихрителями (ВКУ).

Выполненные исследования показали, что при использовании любых контактных устройств происходит повышение щелочности воды на 0,34...1,07 ед. рН. Лучшие массообменные характеристики - коэффициент массопередачи (K_V) и эффективность ступени по Мерфри (E_{ML}) показали конструкции с максимальной задержкой жидкости на ступени контакта - СПТ, БПКУ, ДПКУ (при малых скоростях газа), при этом E_{ML} у них (кроме ДПКУ) составляет 0,88...0,96. Недостаток ДПКУ - повышенное гидравлическое сопротивление.

В результате карбонизации происходит повышение рН воды и разрушение аммиачного комплекса цинка $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$ с выделением NH_3 . Процесс десорбции аммиака из воды осуществляется одновременно с абсорбцией CO_2 в одном массообменном аппарате.

Изучен процесс соосаждения системы " $ZnCO_3 - Zn(OH)_2$ " на электрогенерированном гидроксиде железа (II и III). Установлено, что эффективность соосаждения удаляемой системы зависит от концентрации сорбента (при концентрации Zn^{2+} до 40 мг/л оптимальное соотношение $Fe^{2+} : Zn^{2+} = 2:1$). В случае раздельного получения $Fe(OH)_2$ и последующего его введения в очищаемую воду для удаления осадка " $ZnCO_3 - Zn(OH)_2$ " интервал времени между моментами получения и контакта $Fe(OH)_2$ с водой не должен превышать 1 минуту.

Изучены закономерности удаления ионов фтора и аммиакатных комплексов цинка при их одновременном присутствии.

В зависимости от плотности тока (i), при которой получен $Al(OH)_3$, и соотношения жидкой (L) и газовой (G) фаз в массообменном аппарате найдены зависимости изменения сорбционной емкости $Al(OH)_3$ по отношению к индикатору метиленовому голубому для ситчатой тарелки и центробежного элемента. Получено, что с ростом L/G до 4 возрастает сорбционная емкость $Al(OH)_3$; при $L/G > 4$ наблюдается уменьшение этого показателя для всех исследованных типов контактных устройств. Максимальное увеличение сорбции наблюдается для ситчатой тарелки при получении $Al(OH)_3$ при $i = 0,31$ А/кв.дм.

Полученные закономерности были проверены при удалении ионов F^- и Zn^{2+} в процессе обработки исследуемой воды в массообменном аппарате с различными типами контактных устройств: СПТ, БПКУ1, ДПКУ при различных L/G и скорости газа (мг./м/с).

Полученные экспериментальные данные (рис.5) показывают, что как в случае метиленового голубого, так и в случае сорбции F^- и Zn^{2+} барботаж приводит к диспергированию агрегатов $Al(OH)_3$, что, в свою очередь увеличивает сорбционную емкость $Al(OH)_3$. Наибольшая эффективность наблюдается при использовании массообменного аппарата с СПТ при $L/G = 3-4$. Содержание F^- и Zn^{2+} в очищенной воде для всех случаев не более 1,5 и 1,0 мг/л соответственно.

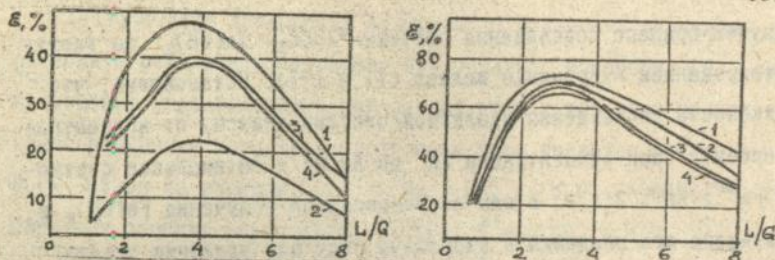


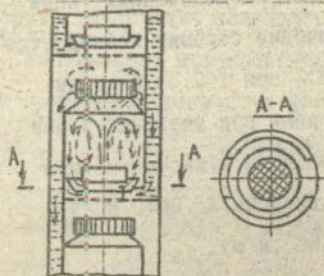
Рис. 5. Эффективность удаления F^- (а) и Zn^{2+} (б) для различных типов контактных устройств в зависимости от L/G и W_r (м/с): 1 - СПТ ($W_r = 1,5$); 2 - БПКУ1 (1,5); 3, 4 - ДПКУ (5 и 6).

В пятой главе представлены разработанные на основе проведенных исследований технологические схемы очистки подземных гидрокарбонатных вод от ионов F^- и HS^- ; промышленных технологических растворов от F^- и Cr^{6+} ; гальваностокков от аммиачных комплексов цинка и ионов фтора; представлены новые конструкции массообменных аппаратов (а.с.1551391 и а.с.1627211) (рис.6), произведены

расчеты основных узлов технологических схем и разработаны рекомендации по применению технологий для очистки указанных типов вод.

Разработанные технологии обла-

Рис.6 Аппарат для проведения процесса массообмена в системе газ (пар)-жидкость (по А.с.1551391).



дают следующими преимуществами:

обеспечивается глубокая очистка вод от фторид-, гидросульфид-ионов до остаточной концентрации 1,0 и 0,05 мг/л соответственно; ионов хрома (VI), цинка (II) до 0,01 и 1,0 мг/л. Сооружения, входящие в состав технологических схем, компактны, характеризуются малой трудоемкостью обслуживания и возможностью автоматизации.

На рис.7 представлены рекомендуемые технологические схемы

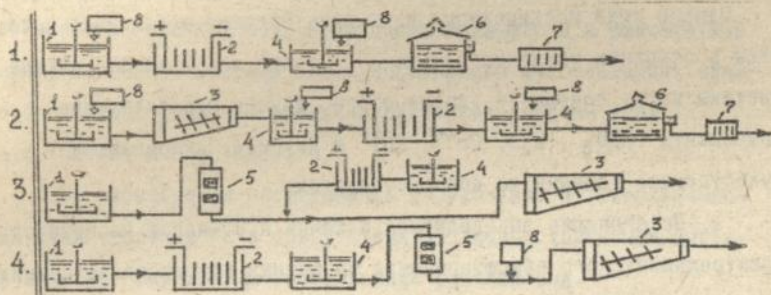


Рис.7. Технологические схемы удаления: 1). F^- , HS^- , F^- и HS^- из подземных вод; 2). F^- и Cr^{6+} из технологических растворов; 3). АКЦ из гальваностоков; 4). F^- и АКЦ из гальваностоков. 1-реактор-смеситель; 2-электрокоагулятор; 3-полощный отстойник; 5-массообменный аппарат; 6-электрофлотатор; 7-фильтр; 8-дозаторы реагентов.

В шестой главе дана технико-экономическая оценка разработанных технологических схем. Показано, что при использовании разработанных в диссертационной работе технологий экономический эффект от внедрения составляет: природных вод от фтора и сероводорода – 8,77 и 10,02 тыс.руб./год соответственно; промышленных технологических растворов от фтора и хрома (VI)–12,13 и при возврате очищенной воды в производство для технических нужд – 17,69 тыс.руб./год; гальваностоков, содержащих аммиакатные комплексы цинка, а также ионы фтора и аммиакатные комплексы цинка, соответственно, 12,83 и 11,82 тыс.руб./год (расчеты произведены в ценах 1985 года для условий Молдавии).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основании литературных данных, касающихся удаления F^- из различных типов водных систем, установлено, что процесс обесфторивания зависит от pH, ионного состава воды и начальной кон-

центрации фтор-ионов, при этом наиболее эффективным и технологичным методом очистки является электрохимическая коагуляция.

Однако сами исследования и их практическая реализация касаются в основном удаления только F^- , тогда как реальные водные системы могут содержать, кроме фтора, другие сопутствующие компоненты (HCO_3^- , H_2S , Cr^{6+} , Zn^{2+} и другие), оказывающие существенное влияние на процесс очистки.

2. Установлено определяющее влияние HCO_3^- -ионов на процесс электрохимического обесфторивания природных гидрокарбонатсодержащих вод, связанное с сорбцией HCO_3^- на $Al(OH)_3$, замедлением образования твердой фазы сорбента в более кислой среде и снижением исходной концентрации HCO_3^- перед процессом электрокоагуляции.

Показано, что при обесфторивании природных вод с исходной концентрацией фтора 7...9 мг/л в результате электрокоагуляции, в случае дробного введения кислоты, удаляется из воды (сорбция на $Al(OH)_3$ и десорбция в форме CO_2) 2 мг-экв/л HCO_3^- -ионов, следствием чего является снижение затрат электрогенерированного сорбента (до 35%) при сохранении баланса по вводимым ионам.

3. В широком диапазоне изменения солевого состава воды и концентраций F^- получены закономерности коагуляции и осаждения системы CaF_2 - $Ca(OH)_2$ - $Fe(OH)_3$ в щелочных средах (рН 9-12). Установлено, что SO_4^{2-} -ионы или их композиция с Cl^- -ионами в соотношении 1:1 улучшают коагуляционные свойства взвешенных веществ системы.

4. Изучение физико-химических закономерностей электрохимических процессов, протекающих на Al-аноде в щелочных средах (рН 9...12), позволило выявить интервал рН (10,0...10,5), в котором достигаются основные условия эффективного удаления F^- :

- поверхность электродов находится в активном состоянии;
- затраты электрогенерированного сорбента минимальны при сохранении солевого баланса очищенной воды.

5. Показана эффективность использования процесса массообмена как самостоятельной стадии при электрохимической очистке промышленных сточных вод, содержащих ионы фтора и аммиакатные комплексы цинка. Созданы новые конструкции массообменных аппаратов для абсорбции-десорбции в процессах очистки воды (а.с.1551391 и а.с.1627211).

6. По результатам исследований разработано 5 технологических схем удаления F^- в присутствии различных токсичных ингредиентов из природных и промышленных сточных вод.

7. Разработанные технологические схемы по удалению F^- в присутствии различных токсичных ингредиентов внедрены на заводе "Позитрон" ПО "Родон" (г. Ивано-Франковск), рекомендации по разработке технологических схем переданы Белорусскому научно-исследовательскому и проектно-конструкторскому институту горной и химической промышленности "БелГОРХИМПРОМ" (г. Минск) для использования при разработке проектов систем водоснабжения из подземных источников и очистки промышленных сточных вод (реконструкция и расширение систем хоз.-питьевого водоснабжения г. Солигорска; объекты очистки стоков промпредприятий Солигорского промрайона).

8. Полученные экспериментальные данные могут быть использованы для дальнейшего изучения процесса комплексообразования фтора в щелочных средах (при $pH > 9,0$), что позволит прогнозировать возможные пути интенсификации процесса удаления F^- в широком диапазоне pH из вод различного солевого состава.

Основное содержание работы отражено в следующих публикациях:

1. Драко И.В., Дрондина Р.В., Матвеевич В.А. Очистка артезианских вод от сероводорода и фтора электрохимическими методами // Электронная обработка материалов, 1990, № 1, с. 50-53.

2. Драко И.В., Дрондина Р.В., Матвеевич В.А. Электрохимический способ обесфторивания подземных вод // Электронная обработка материалов, 1990, №.6, с.79-82.

3. Драко И.В., Дрондина Р.В., Матвеевич В.А. Разработка технологии очистки фтор-хромсодержащих технологических растворов с использованием метода электрокоагуляции // Электронная обработка материалов, -1993.- №.3.- с.43-49.

4. Dronдина R.V., Drako I.V. Electrochemical technology of fluorine removal from underground and waste waters. // Journal of Hazardous Materials. 1994, Nr.37, p.91-100.

5. Драко И.В., Дрондина Р.В. Интенсификация технологии очистки гальваностокков, содержащих ионы цинка и хрома // Электронная обработка материалов, 1994, №.5, с. (в печати).

6. Драко И.В., Дрондина Р.В. Изучение закономерностей удаления ионов фтора и цинка из гальваностокков с использованием гидроксида алюминия // там же, 1994, №.6, с. (в печати).

7. Дрондина Р.В., Романов А.М., Матвеевич В.А., Драко И.В. Разработка технологии очистки гальваностокков с применением электрохимических методов // Отчет НИР, №.Гос.рег.02.910025380, 1991, 56 с.

8. А.с.1551391 (СССР) МКИ В 01 D 3/26. Аппарат для проведения процесса массообмена в системе газ(пар)-жидкость / Рабко А.Е., Марков В.А., Сырбу В.К., Драко И.В. и др. Опубликовано в Б.И.-1990 - №.11.

9. А.с.1627211 (СССР) МКИ В 01 D 19/00 Аппарат для очистки воды / Шкиопу Э.В., Сырбу В.К., Драко И.В. Опубл. в Б.И.-1991-№.6.

10. Драко И.В., Дрондина Р.В. Метод электрохимического обесфторивания подземных вод. // Кишинев, 1987.-24с.-Рукопись представлена редакцией журнала "Электронная обработка материалов". Деп. в ВИНТИ 03.08.87, №.6439-В 87.

11. Дрондина Р.В., Матвеевич В.А., Драко И.В., Сырбу В.К. Комплексная очистка подземных вод от токсичных примесей электрохимическими методами. // в кн.: Технология электрохимических производств. Электролиты и мембранная электрохимия : Тез. докл. VII Всес. конф. по электрохимии, т. III. (10-14 октября 1988). Черновцы, 1988 - с. 143.

12. Дрондина Р.В., Матвеевич В.А., Драко И.В., Сырбу В.К. Очистка подземных вод от токсичных примесей с применением метода электрохимической коагуляции. // в кн.: Коагулянты и флокулянты в очистке природных и сточных вод : Тез. докл. Всесоюзной конференции (12-14 октября 1988). Одесса, 1988 - с. 27.

13. Дрондина Р.В., Матвеевич В.А., Драко И.В. Комплексная очистка подземных вод от фтора и сероводорода электрохимическими методами. // III Нац. химический конгресс, Тез. докладов (сентябрь 1988), г. Бухарест, Румыния, 1988. - с. 142.

14. Дрондина Р.В., Драко И.В. Технология извлечения фтора из подземных и сточных вод электрохимическими методами // Тез. докл. XI Межд. Конгресса по химической инженерии, проектированию химического оборудования и автоматике, CHISA-93, т. H3. - Прага, 1993 - с. 80.

15. Дрондина Р.В., Драко И.В., Матвеевич В.А. Очистка природных и сточных вод от сероводорода и фтора электрохимическими методами // Тез. докл. XVIII Конгресса Академий наук Румынии и США, Кишинев, 1993. - с. 127.

Драко І.В. ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСІВ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ
ОЧИСТКИ ВОДИ ВІД ФТОРИД-ІОНІВ В ПРИСУТНОСТІ
РІЗНИХ ІНГРЕДІЄНТІВ

Дисертація на здобуття вченого ступеню кандидата технічних наук по спеціальності 05.23.04 – Водопостачання, каналізація, будівельні системи охорони водних ресурсів, Український інститут інженерів водного господарства, Рівне, 1994.

Захищається 15 наукових робіт, в тому числі 2 авторських свідоцтва. Наведені результати електрохімічної і фізико-хімічної очистки підземних та промислових стічних вод від іонів фтору, цинку, хрому, бікарбонат-іонів, а також сірководню.

Встановлено значний вплив бікарбонат-іонів на процес електрохімічного знефторування природних вод; в широкому діапазоні зміни солевого складу води та концентрації фтору отримані закономірності коагуляції і осаду системи CaF_2 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в лужних середовищах; показана ефективність використання процесів масообміну, як самостійної стадії при електрохімічній очистці промислових стічних вод, в яких присутні іони фтору і аміачні комплекси цинку.

Проведені промислові випробування і впроваджена розробка 5-и технологій з економічним ефектом від 8,77 до 17,69 тис. руб/рік (в цінах 1985 року для умов Молдови).

Ключові слова: абсорбція CO_2 , гідроксид алюмінію, масообмін, сорбція, фтор, електрокоагуляція.

Drako I.U. INTENSIFICATION OF PROCESSES OF THE
ELECTROCHEMICAL PURIFICATION OF WATER FROM
FLUORINE-IONS IN THE PRESENCE OF DIFFERENT
INGREDIENTS

The thesis of the academic degree of candidate in engineering sciences, speciality of 05.23.04.- water supply, canalization, building systems of water resources protection, Ukrainian University of water economy engineers, Rovno, 1994.

15 scientific works, including 2-certificates of invention are defended. There are some results of removal of fluorine, zinc, chromium, hydrocarbonate-ions, as well as sulphuretted hydrogen from ground and industrial waste waters by the means of electro-chemical and physico-chemical methods.

There have been determined that hydrocarbonate-ions influence on the process of electrochemical defluorination of ground water; discovered some regularities of the coagulation and precipitation process of the systems of $\text{CaF}_2 - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{Fe}(\text{OH})_3$ in alkaline mediums within wide range of changing the salt contents and fluorine concentration in water; shown efficiency of using the mass transfer process as an independent stage in the electro-chemical process of purification of the industrial waste waters, containing fluorine and ammoniac complexes of zinc.

There have been realized tests and introduction of the 5 elaborated technologies. The economical effects are 8.77...17.69 thousand Rub. a year within 1985'year prices for Moldavia.

Key words: electrocoagulation, aluminium hydroxide, fluorine, sorption, absorption, mass transfer process.

455065

Ав 31.322

Підписано до друку 10.XI.94
Формат 60x84 I/16 Обсяг 1.0 др.арк.
Замовлення 314 Тираж 100 примірн.

Рівне. УІІЗГ, Сесерна, II