

<http://dx.doi.org/10.15407/dopovidi2016.10.094>

УДК [628.161.2:546.16+546.264]542.87

Л.А. Деремешко, Д.Д. Кучерук, М.М. Балакіна,
академік НАН України **В.В. Гончарук**

Інститут колоїдної хімії та хімії води
ім. А.В. Думанського НАН України, Київ
E-mail: cola13@ukr.net

Знефторення бікарбонатних вод методами гальвано- й електрокоагуляції

Досліджено ефективність очищення фторидно-бікарбонатних вод методами гальвано- й електрокоагуляції на прикладі модельних розчинів і природної води з артезіанської свердловини. Показано, що наявність у воді бікарбонат-іонів погіршує її знефторення методом гальванокоагуляції і практично не впливає на видалення фторидів методом електрокоагуляції. Встановлено основні фізико-хімічні закономірності цих процесів і на цій основі визначено їхні робочі параметри за умови досягнення регламентованої норми фторидів у питній воді.

Ключові слова: природна вода, фториди, бікарбонат-іони, знефторення, гальванокоагуляція, електрокоагуляція.

Проблема забезпечення населення України якісною питною водою з кожним роком ускладнюється. Існує майже 1200 населених пунктів, де заборонено пити місцеву воду через природні або техногенні причини [1].

Природні води в деяких регіонах України мають у своєму складі підвищену концентрацію фтору [2]. Особливо це стосується підземних вод, що пов'язано з геологічними, фізичними та хімічними факторами, а також із консистенцією ґрунту, пористістю порід, рН, температурою та іншими характеристиками. В Україні вміст фторидів у питній воді регламентується в межах 0,7–1,2 мг/дм³ і він не має перевищувати 1,5 мг/дм³ [3].

У роботах [4, 5] показано, що методи гальванокоагуляції (ГК) і електрокоагуляції (ЕК) є високоефективними у знефторенні води. Відмінність цих методів коагуляції з використанням гідроксидів алюмінію полягає у способі розчинення алюмінію. У разі застосування ГК алюміній електрохімічно розчиняють за рахунок різниці потенціалів, що виникає під час контакту алюмінію з коксом, а при ЕК — під дією зовнішнього поля постійного електричного струму.

Відомо, що в природних водах одними з найпоширеніших є бікарбонат-іони (НСО₃⁻). У деяких випадках їх концентрація досягає 1200 мг/дм³ [6]. Унаслідок переходу за певних умов бікарбонат-іонів у карбонат-іони (СО₃²⁻) утворюються їхні осадки, які пасивують алюміній і внаслідок цього зменшують його розчинність. Вміст іонів НСО₃⁻ у питній воді України не регламентується, а для країн ЄС він не повинен перевищувати 30,0 мг/дм³ [3].

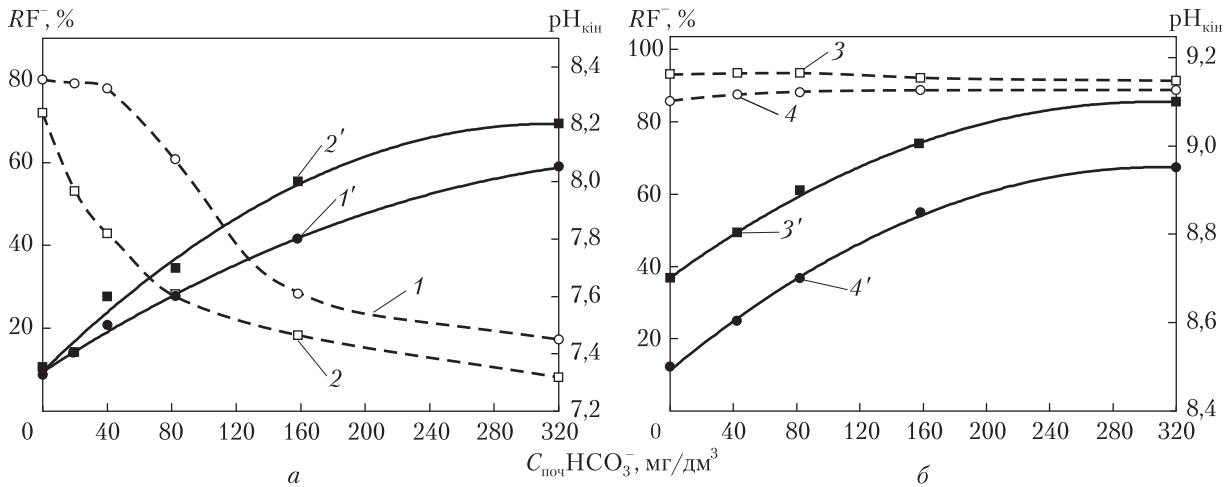


Рис. 1. Залежність значень RF^- (1–4) і кінцеве значення рН (1'–4') розчинів від концентрації іонів HCO_3^- при $\tau = 30$ хв у процесах відповідно ГК (а) і ЕК (б)

Метою даного дослідження було визначення можливостей та основних параметрів електрохімічного знефторення бікарбонатних природних вод методами ГК і ЕК з використанням алюмінієвої стружки.

Дослідження проведено в лабораторних гальвано- й електрокоагуляторах, які мали вертикально-циліндричну конструкцію. Гальванокоагулятор завантажували сумішшю подрібненої алюмінієвої стружки (відходи виробництва) та коксу в співвідношенні 2 : 1 відповідно. В електрокоагуляторі як анод використано концентрично розміщений у корпусі графітовий стержень, який контактував з алюмінієвою стружкою. Розчини перемішували в обох апаратах барботажем повітря, яке подавали в їх нижню частину.

Як показано на рис. 1, а, у процесі ГК модельних розчинів з концентраціями $C_{\text{поч}} F^-$ 7,2 і 14,7 мг/дм³ при рН_{поч} 5,7 ступінь видалення фторидів RF^- зі збільшенням вмісту бікарбонатів $C_{\text{поч}} HCO_3^-$ до 320 мг/дм³ знижувався відповідно від 80,3 до 17,5 % (крива 1) та від 72,1 до 8,2 % (крива 2) з підвищенням значень рН_{кін} від 7,3 до 8,05 (крива 1') і до 8,2 (крива 2'). При цьому концентрація іонів HCO_3^- зростала на 10–30 % за рахунок розчинення CO_2 зі збільшенням рН розчинів [7, 8].

Ступінь знефторення в процесі ЕК модельних розчинів з концентраціями іонів F^- 8,0 та 14,3 мг/дм³, Cl^- 250,0 мг/дм³ і рН_{поч} 6,2 при катодній густині струму (i_k) 25,0 · 10⁻² А/дм² і зростанні вмісту іонів HCO_3^- до 320,0 мг/дм³ майже не змінювався і становив відповідно 91,1–93,3 % (див. рис. 1, б, крива 3) і 85,5–88,2 % (крива 4). Концентрація фторидів в очищеній воді залишалась у межах 0,9–1,2 мг/дм³, що відповідало регламентній нормі. Така висока ефективність процесу знефторення води обумовлена дією електричного поля та наявністю в розчинах хлоридів (250,0 мг/дм³), які були додані для зниження електричного опору. Хлориди витісняли адсорбований на анодній поверхні кисень, знижуючи при цьому пасивацію анодної поверхні,

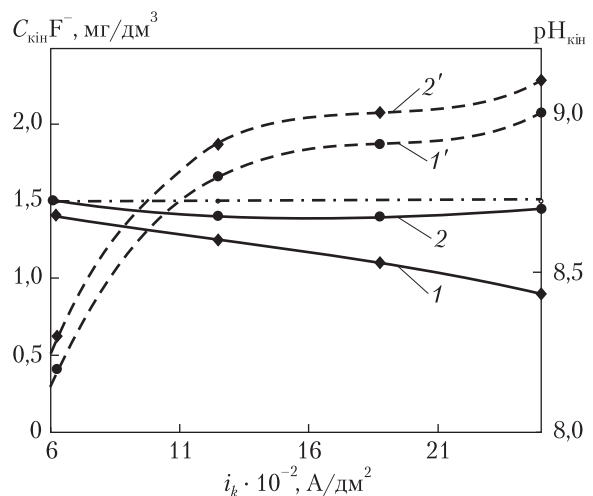


Рис. 2. Концентрація іонів F^- у кінцевих розчинах (1, 2) і значення їх рН_{кін} (1', 2') залежно від густини струму i_k при $\tau = 30$ хв

що сприяло ефективнішому розчиненню алюмінію [9, 10]. Підвищення рН очищеної води в процесі ЕК (див. рис. 1, б, криві 3', 4') також зумовлювало, як і в попередньому випадку, зростання концентрації іонів HCO_3^- .

На рис. 2 показано, що зі зменшенням значення i_k до $6,25 \cdot 10^{-2}$ А/дм² у процесі ЕК розчинів з концентраціями іонів F^- 8,3 та 14,2 мг/дм³, іонів HCO_3^- 320,0 мг/дм³ і Cl^- 250,0 мг/дм³, рН_{поч} 7,9 вміст фторидів в очищеній воді не перевищував допустимої норми 1,5 мг/дм³ (криві 1, 2). Як відзначалося в попередніх дослідженнях, відбувалося підлужування кінцевих розчинів (криві 1', 2') та зростання в них вмісту бікарбонат-іонів.

Досліджені основні фізико-хімічні закономірності процесів очищення модельних фторидно-бікарбонатних розчинів методами ГК і ЕК використані у випробуваннях на природній воді з вмістом фторидів 2,5 мг/дм³ та бікарбонатів 366,0 мг/дм³ при рН 8,1, відібраної з артезіанської свердловини № 22/2 у м. Носівка Чернігівської обл. Після проведення процесу ГК вміст фторидів зменшився лише на 28,0 % і становив 1,8 мг/дм³, що перевищувало допустиму норму для питної води. Така невисока ефективність очищення обумовлена низькою концентрацією фторидів, адже було показано, що з підвищенням співвідношення $[\text{Al}^{3+}] : [\text{F}^-]$ при невеликій кількості іонів Al^{3+} сорбція іонів F^- зростає тим більше, чим більшою була їхня концентрація у воді [10].

У разі застосування методу ГК зі зменшенням значення рН у цій воді досягнуто зниження вмісту фторидів на 86,0 % (табл. 1). При цьому кількість бікарбонатів зменшилася на

Таблиця 1. Результати гальванокоагуляційного знефторення води із свердловини № 22/2 при зміні значення рН

рН	τ , хв	$C_{\text{кін}} \text{F}^-$, мг/дм ³	RF^- , %	рН _{кін}	$C_{\text{кін}} \text{HCO}_3^-$, мг/дм ³	$R \text{HCO}_3^-$, %
8,1	30	1,8	28,0	8,2	366,0	0
6,0	30	1,3	48,0	7,85	244,0	33,3
5,0	10	0,85	66,0	7,3	183,0	50,0
	20	0,8	68,0	7,4	167,5	54,2
	30	0,8	68,0	7,4	152,5	58,3
4,0	10	0,65	74,0	7,0	91,5	75,0
	20	0,65	74,0	7,1	76,3	79,1
	30	0,6	76,0	7,2	61,0	83,3
3,0	10	0,4	84,0	6,3	30,0	91,8
	20	0,35	86,0	6,4	18,3	95,0
	30	0,35	86,0	6,4	15,2	95,8

Таблиця 2. Результати електрокоагуляційного знефторення води із свердловини № 22/2 при зміні густини струму i_k

$i_k \cdot 10^{-2}$, А/дм ²	τ , хв	V , В	$C_{\text{кін}} \text{F}^-$, мг/дм ³	RF^- , %	рН _{кін}	$C_{\text{кін}} \text{HCO}_3^-$, мг/дм ³
1,25	10	1,6	2,2	12,0	8,15	366,0
	20	1,5	2,2	12,0	8,2	366,0
	30	1,5	2,1	16,0	8,3	366,0
2,5	10	2,3	2,1	16,0	8,25	378,2
	20	2,4	2,0	20,0	8,4	396,5
	30	2,4	2,0	20,0	8,4	396,5
6,25	10	4,4	2,0	20,0	8,5	396,5
	20	4,5	1,9	24,0	8,7	378,2
	30	4,6	1,7	32,0	8,8	378,2
12,5	10	7,9	1,85	26,0	8,8	353,8
	20	8,0	1,3	48,0	9,15	341,6
	30	8,0	1,2	52,0	9,3	329,4

95,0—95,8 %. Водночас одержані результати свідчать про одну з найбільших переваг методу ГК, яка забезпечує не тільки очищення, а й автоматично, без додаткового втручання, приводить очищену воду до нейтральної реакції [11].

Результати електрокоагуляційної обробки тієї ж води зі свердловини наведені в табл. 2. Як показують дані таблиці, зі зміною густини струму від $1,25 \cdot 10^{-2}$ до $12,5 \cdot 10^{-2}$ А/дм² спостерігалася незначна ефективність знефторення в разі невисоких концентрацій іонів F⁻, як і у випадку ГК. ГДК за фторидами була досягнута лише при $i_k 12,5 \cdot 10^{-2}$ А/дм², причому концентрація іонів HCO₃⁻ залишалася високою (329,4—341,6 мг/дм³).

Слід зазначити, що виділений у процесі знефторення води методами ГК і ЕК осад фториду алюмінію може бути використаний як добавка для промислового отримання металевого алюмінію електрохімічним методом [12], а також у виробництві кераміки, скла, емалей і цементу [13, 14].

Проведені дослідження показали високу ефективність знефторення фторидно-бікарбонатних вод методами ГК і ЕК як на прикладі модельних розчинів, так і природної води. Встановлені основні фізико-хімічні закономірності цих процесів і на цій основі визначені їхні технологічні параметри за умови досягнення регламентованої норми фторидів у питній воді. Показано, що наявність у воді бікарбонат-іонів погіршувала її знефторення методом ГК і практично не впливала на видалення фторидів методом ЕК завдяки інтенсифікації цього процесу постійним електричним струмом. При цьому в знефтореній воді збільшувалася концентрація бікарбонат-іонів унаслідок зміни її вуглекислотної рівноваги зі зростанням значення рН. Показано також, що з цієї ж причини збільшувалося видалення іонів HCO₃⁻ із води при зменшенні значень рН до 3,0—4,0. Таким чином, на підставі результатів досліджень можна дійти висновку про доцільність використання методів ГК і ЕК для знефторення природних фторидно-бікарбонатних вод з одночасним виділенням осаду фториду алюмінію, який може бути використаний у промисловості.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Семенченко Ю.Р. Проблема забруднення води в Україні // Матеріали VII Всеукр. студ. наук.-техн. конф. «Сталий розвиток міст» (79-а студ. наук.-техн. конф. ХНУМГ ім. О.М. Бекетова), 23—25 квітня 2014 р. Ч. 2 / За заг. ред. проф. В.Ф. Харченка.— Харків, 2014.— С. 101—104.
2. Крюченко Н.О. О наличии фтора в подземных водах Украины и заболевания, связанные с ним // Пошукова та екологічна геохімія. — 1997. — № 1. — С. 50—54.
3. Гончарук В.В., Жукінський В.Н., Чернявська А.П. Разработка эколого-гигиенической классификации качества поверхностных вод Украины — источников централизованного питьевого водоснабжения // Химия и технология воды.— 2003. — 25, № 2. — С. 106—157.
4. Деремешко Л.А., Балакіна М.М. Дефторування природних вод з використанням гальванокоагуляції // Екологія. Людина. Суспільство: XII міжнар. наук.-практ. конф., 13—17 травня 2009 р.: Тези доп. — Київ, 2009. — С. 221—222.
5. Деремешко Л.А., Балакіна М.Н., Кучерук Д.Д., Гончарук В.В. Особенности процессов обесфторивания воды гальвано- и электрокоагуляцией // Химия и технология воды.—2014. — 36, № 4. — С. 297—306.
6. Кульський Л.А. Основы химии и технологии воды. — Киев: Наук. думка, 1991. — 568 с.
7. Копылов А.С., Лавыгин В.М., Очков В.Ф. Водоподготовка в энергетике. — Москва: ИД МЭИ, 2006. — 309 с.
8. Серпокрылов Н.С., Вильсон Е.В., Гетманцев С.В., Марочкин А.А. Экология очистки сточных вод физико-химическими методами. — Москва: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2009. — 264 с.
9. Кульський Л.А., Гребенюк В.Д., Савлук О.С. Электрохимия в процессах очистки воды. — Киев: Техника, 1987. — 220 с.
10. Ковалев В.В., Ковалева О.В. Теоретические и практические аспекты электрохимической обработки воды. — Кишинев: Изд-во Молд. ГУ, 2003. — 415 с.
11. Чантурия В.А., Соложенкин П.М. Гальванохимические методы очистки техногенных вод. Теория и практика. — Москва: Академкнига, 2005. — 205 с.
12. Раков Э.Г. Химия и технология неорганических фторидов. — Москва: Изд-во МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1990. — 162 с.
13. Соложенкин П.М., Небера В.П., Соложенкин И.П. Эффект макрогальванопары в очистке сточных вод: теоретические проблемы и конструирование аппаратуры // Горный информ.-аналит. бюл. — 2001.— № 9.— С. 15—20.
14. Приймак Л.В. Совершенствование технологии обесфторивания подземных вод хозяйственно-питьевого назначения: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Иркутск, 2012. — 17 с.

REFERENCES

1. *Semenchenko Y.R.* In. Proc. of the VII Ukrainian student scientific conference "Sustainable Development", Pt. 2: 2014, 101–104 (in Ukrainian).
2. *Kravchenko N.A.* Exploration and environmental geochemistry, 1997, No 1: 50-54 (in Russian).
3. *Goncharuk V.V., Zhukynsky V.N., Chernyavskaya A.P.* Chemistry and Technology of water, 2003, **25**, No 2: 106-157 (in Russian).
4. *Deremeshko L.A., Balakina M.M.* Ecology. Man. Society, Kiev, 2009: 221-222 (in Ukrainian).
5. *Deremeshko L.A., Balakina M.N., Kucheruk D.D., Goncharuk V.V.* Chemistry and Technology of water, 2014, **36**, No 4: 297-306 (in Russian).
6. *Kulsky L.A.* Fundamentals of chemistry and technology of water, Kiev: Nauk. Dumka, 1991 (in Russian).
7. *Kopylov A.S., Lavygin V.M., Ochkov V.F.* Water treatment in the energy sector, Moscow: ID MEI, 2006 (in Russian).
8. *Serpokrylov N.S., Wilson E.V., Getmantsev S.V., Marochkin A.A.* Ecology of wastewater treatment by physico-chemical methods, Moscow: Izd-vo Assotsiatsii stroitelnykh vuzov, 2009 (in Russian).
9. *Kulsky L.A., Grebenyuk V.D., Savluk O.S.* Electrochemistry in water treatment processes, Kiev: Tehnika, 1987 (in Russian).
10. *Kovalev V.V., Kovaleva O.V.* Theoretical and practical aspects of the electrochemical water treatment, Kishinev: Izd-vo Mold. GU, 2003 (in Russian).
11. *Chanturia V.A., Solozhenkin P.M.* Galvano chemical methods for purification of industrial wastewaters. Teoriya and practice, Moscow: Akademkniga, 2005 (in Russian).
12. *Rakov E.G.* Chemistry and Technology of Inorganic fluorides, Moscow: Izd-vo MChTI name of D.I. Mendeleev, 1990 (in Russian).
13. *Solozhenkin P.M., Nebera V.P., Solozhenkin I.P.* Gorniy informatsionno-analiticheskiy byulleten, 2001, No 9: 15-20 (in Russian).
14. *Primak L.V.* Improving the defluorination technology groundwater potable purpose: Abstract. dis. cand. tehn. Sciences, Irkutsk, 2012 (in Russian).

Надійшло до редакції 24.03.2016

L.A. Деремешко, Д.Д. Кучерук, М.Н. Балакина, академик НАН Украины В.В. Гончарук

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев

E-mail: cola13@ukr.net

ОБЕСФТОРИВАНИЕ БИКАРБОНАТНЫХ ВОД МЕТОДАМИ ГАЛЬВАНО- И ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИИ

Исследована ефективність очищення фторидно-бикарбонатних вод методами гальвано- і електрокоагуляції на прикладі модельних розчинів і природної води з артезіанської скважини. Показано, що наявність в воді бикарбонат-іонів утруднює її обесфторивання методом гальваноккоагуляції і практично не впливає на видалення фторидів методом електрокоагуляції. Встановлені основні фізико-хімічні закономірності даних процесів і на цій основі визначені їх робочі параметри при досягненні регламентованої норми фторидів в питтєвій воді.

Ключевые слова: *природная вода, фториды, бикарбонат-ионы, обесфторивание, гальваноккоагуляция, электрокоагуляция.*

L.A. Deremeshko, D.D. Kucheruk, M.M. Balakina, Academician of the NAS of Ukraine V.V. Goncharuk

A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv

E-mail: cola13@ukr.net

DEFLUORINATION OF BICARBONATE WATER BY GALVANO- AND ELECTROCOAGULATIONS

The efficiency of the cleaning of fluoride-bicarbonate waters by galvano- and electrocoagulation methods on model solutions and natural water from an artesian well is studied. It is shown that the presence of bicarbonate ions in water impairs the defluorination by galvanocoagulation and has no effect on the removal of fluorides by electrocoagulation. The basic physical and chemical mechanisms of these processes are established, and, on this basis, their operating parameters are determined by reaching the regulated concentration of fluorides in drinking water.

Keywords: *natural water, fluorides, bicarbonate ions, defluorination, galvanocoagulation, electrocoagulation.*