

УДК 628.349.08

UDC 628.349.08

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ
УДАЛЕНИЯ ФОСФАТОВ****ELECTROCHEMICAL METHOD OF
PHOSPHATE REMOVAL***Е. В. Вильсон, А. Н. Беркутов,
К. А. Соловьев**E. V. Vilson, A. N. Berkutov
K. A. Solovev*

Донской государственный технический
университет, Ростов-на-Дону, Российская
Федерация

Don State Technical University, Rostov-on-Don,
Russian Federation

Elena_v58@mail.ruElena_v58@mail.ruAndreu-778@mail.ruAndreu-778@mail.rukirill.solov15@mail.rukirill.solov15@mail.ru

Проанализированы некоторые специфические особенности электрохимического удаления фосфат-ионов из биологически очищенных сточных вод. Показано, что при использовании в качестве анода железа необходимо предусмотреть методы регулирования растворением железа в обрабатываемой воде. Также необходима доочистка сточных вод после электрохимического коагулирования. В качестве доочистки использовалось фильтрование через мраморную крошку или известняк-ракушечник. Предлагается для повышения грязеемкости фильтров применять метод сухого фильтрования.

The article is devoted to the study of specific electrochemical removal of phosphate ions from biologically treated sewage. It is shown that, using iron as an anode, it is necessary to provide methods for controlling the dissolution of iron in the treated water. In addition, after-treatment of sewage after electrochemical coagulation is necessary. As an after-treatment filtering through marble chips or limestone-shell rock was used. It is proposed to apply "dry filtering" method to increase the dirt capacity of filters.

Ключевые слова: фосфат-ионы, эвтрофикация, электрохимические методы, анод, катод, железная стружка, фильтрование.

Keywords: phosphate ions, eutrophication, electrochemical methods, anod, cathode, iron turnings, filtering.

Введение. Содержание фосфатов в поверхностных природных водах подвержено значительным сезонным колебаниям, поскольку оно зависит от соотношения интенсивности процессов фотосинтеза и биохимического окисления органических веществ, тем не менее, концентрации не превышают сотых, редко десятых долей миллиграмма фосфора в 1 дм³ воды. Низкое содержание фосфора фосфат-ионов чрезвычайно важно для водоемов, так как он является лимитирующим фактором эвтрофикации (в экологии под лимитирующим фактором понимается фактор, который ограничивает процесс развития или существования организма, вида или сообщества). Фосфор, в отличие, например, от азота или углерода, не совершает полного круговорота, поэтому весь фосфор, попавший каким-либо путем в гидросферу, остается в ней, накапливаясь по одному из путей: находится в растворенном состоянии (в зависимости от абиотических факторов состав соединений, образуемых фосфором, изменяется); потребляется водными организмами, после их гибели и деструкции выделяется в виде ортофосфатов, совершая, таким образом, биотический круговорот; выпадает в осадок, накапливается в нем и является постоянным резервом фосфора [1].

Экологическая безопасность водных объектов во многом зависит от состава сбрасываемых в них биологически очищенных хозяйственно-бытовых сточных вод. В процессе биологической

очистки сточных вод фосфор ортофосфатов является незаменимым элементом в метаболизме микроорганизмов, так как в процессах окислительного или субстратного фосфорилирования включается в состав молекулы АТФ, аккумулирующей значительное количество биологически используемой энергии. Кроме этого, фосфор включается микроорганизмами в процессе метаболизма в состав клеточной ткани. Однако потребление фосфора клетками в обычном (классическом) для очистки сточных вод режиме весьма ограничено, так как потребность микроорганизмов в фосфоре для построения своего клеточного вещества составляет всего 4 % по P_2O_5 от массы клетки. Если в исходной воде содержание фосфора превышает потребные количества, то в очищенной воде будут наблюдаться остаточные концентрации, превышающие значения ПДК в воде, предназначенной для сброса в водоемы рыбохозяйственного назначения (фосфор фосфатов — $0,2 \text{ мг/дм}^3$), что провоцирует эвтрофикацию водоемов. После биологической очистки без специальных методов дефосфотизации концентрация фосфора в очищенной воде колеблется в пределах $1,5\text{--}5,0 \text{ мг/дм}^3$ [2]. В России и странах Евросоюза выработаны требования к содержанию фосфора в очищенных сточных водах [3]. Снижение концентрации фосфора в сточных водах достигается биологическими и (или) физико-химическими методами в процессе водоочистки. Цель данного исследования — проанализировав методы очистки водных стоков, выявить наиболее перспективные из них, а также определить целесообразность использования электрохимического метода для дефосфотизации хозяйственно-бытовых сточных вод.

Особенности дефосфотизации биологически очищенных сточных вод электрохимическим методом. Анализ научно-технической литературы свидетельствует, что для удаления из сточных вод соединений фосфора используется широкий спектр физических и физико-химических методов: реагентный, адсорбционный, электрокоагуляционно-флотационный, биогальванический, очистка в магнитном поле, кристаллизация [4]. Эти методы имеют высокую эффективность, достигающую в отдельных технологиях до 98–99%, однако несмотря на это многие из них не могут найти широкого практического применения из-за технической сложности реализации либо из-за высоких затрат на подготовку воды и осуществление этих процессов. Реагентный метод дефосфотизации может быть использован при очистке сточных вод как крупных, так и небольших населенных пунктов. Использование реагентных методов удаление фосфатов из сточных вод на различных этапах очистки предполагает наличие реагентного хозяйства, оборудованного местом складирования реагентов, емкостями для приготовления растворов, оборудованием для перекачки и дозирования реагента в обрабатываемой воде. С учетом того, что дозы реагента по активной части (оксиду металла) достигают $30\text{--}40 \text{ мг/дм}^3$, потребность в них оказывается значительной, поэтому покупка, подвоз, приготовление и дозирование реагентов являются затратной статьей для очистных сооружений, особенно производительностью до $5000 \text{ м}^3/\text{сут.}$ [5]. Электрохимический метод коагуляции фосфатов мог бы стать альтернативным реагентному. Как показывает практика водоочистки, электрохимические методы являются достаточно востребованными несмотря на затраты электроэнергии, особенно для очистки небольших объемов производственных сточных вод, связано это с тем, что при прохождении воды через межэлектродное пространство происходит электролиз воды, поляризация частиц, электрофорез, окислительно-восстановительные процессы, взаимодействие продуктов электролиза друг с другом.

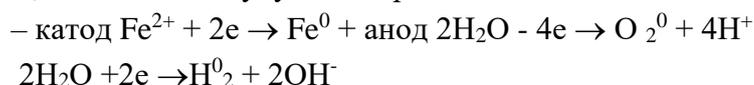
В зависимости от доминирующих процессов, проходящих в каждом конкретном случае, методы подразделяются на:

- электролиз (процесс, при котором в электролизере на положительном электроде (аноде) происходит присоединение электронов, а на отрицательном электроде (катоде) ионы отдают электроны. Применяется для процесса окисления);
- электрокоагуляцию (коагуляция происходит в результате растворения анода и формирования гидроксокомплексов в обрабатываемой системе);
- электрофлотацию (на электродах образуются пузырьки газа, которые адсорбируют загрязнения и флотируют);
- электродиализ (процесс очистки сточных вод, обусловленный перемещением ионов через мембрану под действием разности потенциалов).

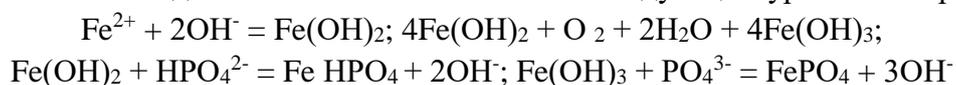
Известно, что низкой растворимостью при значениях pH, близких к нейтральным, обладают фосфаты железа, например, $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Было установлено, что использование в качестве сорбента фосфат-ионов отхода производства — металлической стружки — перспективно. Так, при фильтровании биологически очищенной и осветленной сточной воды через измельченные пластины стальной стружки со скоростью 3–15 м/ч концентрация фосфат-ионов была снижена на 80–50 %, при этом концентрация железа в фильтрате достигала 9–2 мг/дм³ (большие значения по концентрации железа в фильтрате получены на малых скоростях фильтрации).

Дефосфотизацию при фильтровании обрабатываемой воды через железную стружку можно объяснить тем, что при контакте металла с водой происходит поляризация поверхности металла и частичное разрушение его кристаллической решетки, осуществляется процесс перемещения ионов железа в раствор. Катионы металла под действием сил электростатического притяжения концентрируются вблизи твердой фазы, образуя двойной электрический слой. Поверхность пластин в результате избытка электронов приобретает отрицательный заряд, что в статических условиях препятствует дальнейшему растворению металла, в динамических — ионы железа, поступившие в раствор, выводятся из системы, что согласно принципу Ле Шателье приводит к смещению равновесия в сторону прямого процесса. Фосфаты в результате действия сил электростатического притяжения концентрируются вблизи гидратированных ионов металла. Для данных условий существует свое динамическое равновесное состояние: ионы железа (находящиеся в растворе) — взаимодействующие с ними фосфат-ионы. Для конкретных условий устанавливается определенный эффект дефосфотизации. Частично фосфаты железа поступают в фильтрат. Снизить концентрацию и фосфат-ионов, и ионов растворенного железа удалось при фильтровании воды, прошедшей дефосфотизацию. В этом случае стало возможным получение фильтрата с концентрацией фосфатов, не превышающих предельно допустимые значения (при исходной концентрации фосфат-ионов 4,2 мг/л), эффект очистки достигал 91–95 %. Этот метод дефосфотизации представляется перспективным, так как отпадает необходимость в регенерации или замене адсорбента. По мере растворения железных стружек их следует добавлять в фильтр. Однако второй фильтр, загруженный минеральными материалами, требует довольно частых промывок, что усложняет процесс эксплуатации, и, кроме того, промывные воды следует возвращать в голову сооружений, что приведет к постепенному накоплению фосфатов железа в аэротенке. При определенных условиях (например, понижении значения pH) фосфаты железа могут переходить в растворенное состояние. Кроме этого, концентрация железа в фильтрате превышала предельно допустимые (0,3 мг/дм³). Дальнейшие исследования были направлены на поиск методов оптимизации технологической и эксплуатационной реализации процесса дефосфотизации биологически очищенных сточных вод при фильтровании их через железную стружку.

Вынос металла в фильтрат может быть ограничен, в частности, при электрохимической защите его от коррозии. Принцип действия состоит в том, что металл, получая электроны от внешнего источника, становится катодом, и процесс растворения железа ($2\text{Fe} - 4e = 2\text{Fe}^{2+}$) подавляется. Таким образом можно управлять процессом электрохимического растворения металла. Полученный отрицательный заряд должен быть не настолько большим, чтобы все анодные участки металла стали катодными. В этом случае растворение металла будет продолжаться, но в значительно меньшей степени, и образование фосфатов железа остается возможным. Анод внешнего источника тока соединяли с фильтратом. Так как электродный потенциал металла $E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ В}$, а потенциал процесса восстановления молекул воды в нейтральной среде равен $-0,41 \text{ В}$, то на катоде будут одновременно восстанавливаться ионы Fe^{2+} и молекулы воды:



На анодных участках металла будут происходить процессы $2\text{Fe} - 4e \rightarrow 2\text{Fe}^{2+}$. В растворе катионы железа вступают во взаимодействие с анионами согласно следующим уравнениям реакций:



Количество металла (m), перешедшего в воду из анодных участков, можно определить по уравнению:

$$m = \eta A I t |nF, \quad (1)$$

где η — коэффициент выхода металла по току;

A — атомная масса металла;

I — сила тока,

t — время прохождения тока;

n — валентность металла;

F — число Фарадея.

В данном случае необходимая сила тока должна быть определена экспериментально. Установка представляет собой модель двухслойного фильтра. Первый слой — железные опилки, высота слоя загрузки подобрана таким образом, чтобы время контакта было не менее 10 минут, что обусловлено замедленной кинетикой сорбции ионов из сточных вод. Скорость фильтрования варьировали от 3 до 7 м/ч. Температура очищенной сточной воды оставалась постоянной и составляла 12°C . Для задержания растворенных и коллоидных форм фосфатов железа сточную воду после дефосфотизации дополнительно фильтровали через слой известняка-ракушечника или мраморной крошки. Именно эти материалы, согласно предварительным исследованиям, обеспечили наилучшие показатели по дополнительному снижению фосфат-ионов. Результаты исследований приведены в таблице. Изменяли напряжение и отмечали соответствующую силу тока, концентрацию ионов железа и фосфат-ионов в фильтрате.

Результаты исследований электрохимического метода дефосфотизации при исходной концентрации фосфат-ионов 3,1 мг/дм³

Скорость фильтрования, м/ч	Напряжение, В	Сила тока, МкА	Концентрация ионов железа в фильтрате, мг/дм ³		Концентрация фосфат-ионов в фильтрате, мг/дм ³	
			1 слой	2 слой	1 слой	2 слой
3,6	8	260	6,4	1,1	1,8	0,02
	12	384	6,2	1,0	2,0	0,02
	24	822	6,8	1,7	2,0	0,01
	-	-	9,0	2,5	1,7	0,02
3,2	-	-	8,1	2,2	2,2	0,07
	4	170	5,1	1,8	2,2	0,06
5,0	-	-	9,9	2,8	2,4	0,12
	2	70	5,9	1,3	1,7	0,04
7,0	24	820	2,7	0,2	1,8	0,01

Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности сокращения расхода металла и достижения в очищенной воде концентраций фосфат-ионов и ионов железа, не превышающих предельно допустимые для водоемов рыбохозяйственного назначения. Для повышения эффективности технологии процесса в качестве фильтра доочистки предлагаются фильтры с песчаной загрузкой, работающие по методу сухого фильтрования, который заключается в фильтровании обрабатываемой воды с большим избытком воздуха через зернистый материал без образования слоя воды над загрузкой. При таком способе фильтрования вода стекает в загрузку в виде пленки по поверхности зерен, а объем межзернового порового пространства заполнен воздухом. В данном случае в качестве фильтрующего материала необходимо использовать мраморную крошку или известняк-ракушечник.

Заключение. Исследования, проведенные на пилотной установке по дефосфотизации биологически очищенных сточных вод, показали перспективность электрохимического метода извлечения фосфатов при использовании в установке в качестве растворимого металла железа. Доказана возможность управления процессом растворения железа, а также подобраны фильтрующие загрузки, позволяющие обеспечить доочистку сточных вод от растворенного железа и остаточных концентраций фосфатов.

Библиографический список

1. Технический справочник по обработке воды DEGREMONT : в 2-х томах : [пер. с франц.]. — Санкт-Петербург : Новый журнал, 2007. — Т. 2. — 878 с.
2. Биологический контроль очистных сооружений: биоиндикация и биотестирование / О. П. Мелехова [и др.]. — Москва : Издательский центр «Академия», 2007. — 288 с.
3. Жмур, Н. С. Практика глубокого удаления соединений азота и фосфора в процессе биологической очистки сточных вод в странах Европейского союза и в России / Н. С. Жмур // Водоснабжение и канализация. — 2010. — № 5–6. — 80 с.
4. Биогальванический метод удаления фосфатов из сточных вод / Е. И. Пупырев [и др.] // Водоснабжение и санитарная техника. — 2009. — № 8. — С. 55–59.
5. Вильсон, Е. В. Методология и методы удаления фосфора в процессе очистки сточных вод / Е. В. Вильсон, А. Ф. Майер. — Ростов-на-Дону : Мини Тайп, 2016. — 127 с.