



ВИСОКОЕФЕКТИВНА ПЕРЕРОБКА РОЗЧИНІВ ХЛОРИДУ НАТРІЮ З ОТРИМАННЯМ КОАГУЛЯНТІВ НА ОСНОВІ ХЛОРИДУ ЗАЛІЗА ТА ХЛОРИДУ АЛЮМІНІЮ

А.К. Вакулєнко, М.Д. Гомєля

*Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»
пр. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна
e-mail: vakulanna@gmail.com*

Проблема забезпечення населення України якісною питною водою є однією з найбільш актуальних на сьогоднішній день. Особливо критична ситуація склалась в промислових регіонах країни, де, поряд з дефіцитом води, спостерігається потужне антропогенне навантаження на водні об'єкти. Значний відсоток забруднюючих вод припадає на шахтні води та високомінералізовані стічні води, що утворюються в баромембранних процесах водопідготовки. Сьогодні ефективною та безпечною технологією переробки таких вод не існує.

Метою наших досліджень є створення безвідходних технологій переробки високомінералізованих розчинів з отриманням корисних сполук та реагентів за допомогою електрохімічних методів.

Перспективними напрямками є отримання коагулянтів на основі хлориду заліза та хлориду алюмінію. Згідно аналізу попередніх досліджень з опублікованих наукових праць за напрямком досліджень зі знесолення природних і стічних вод виходить, що будь-які з відомих підходів до опріснення води доцільно використовувати при концентрації мінеральних солей у воді менше 3,0 ‰. Ця концентрація є граничною як для іонного обміну, так і для мембранних методів. Використання випарних установок та сушарок є затратним та економічно недоцільним шляхом, якщо не виробляється цінна продукція. У випадку, коли вилучені мінеральні речовини необхідно скидати на звалище, проблема лише ускладнюється, тому що розчинні мінеральні солі розміщувати на звичайних звалищах заборонено, а створення спеціальних герметичних звалищ для захоронення таких відходів є надто дорогим. Можливий один варіант для вирішення проблеми переробки сольових концентратів – виробництво з них реагентів або матеріалів, придатних для використання. Розчини, що містять сульфат-іони, іони кальцію та магнію, легко переробляти з отриманням в'язучих речовин, будівельних матеріалів. Проте переробка розчинів хлориду натрію є значно складнішою проблемою. Найбільш економічно доцільним способом їхньої переробки є отримання хлориду заліза. Публікації щодо отримання хлориду алюмінію з концентратів практично відсутні.

В своїх експериментах для отримання хлориду алюмінію ми використовували трикамерний електролізер (рис.1).

Трикамерний електролізер з катіонною та аніонною мембранами дає можливість переробляти розчини хлориду натрію різної концентрації з отриманням розчинів лугу та активного хлору. Проте, на відміну від сульфату натрію [1,2], де в католіті концентрується луг,

а в аноліті сірчана кислота, при електролізі хлориду натрію в аноліті можливе утворення активного хлору та інших його окислених сполук з домішками соляної кислоти.

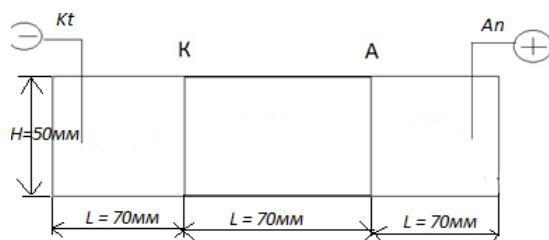


Рисунок. Трикамерний електролізер:

**Kt – катод із легованої сталі 12Х18Н10Т; An-анод із алюмінію,
А – аніонообмінна мембрана МА-41, К - катіонообмінна мембрана МК-40,
 $S_a = S_k = 0,12 \text{ дм}^2, J = 4.17 \text{ А/дм}^2$**

При цьому значна частина хлору втрачається за рахунок дегазації Cl_2 та ClO_2 . Вирішити дану проблему можна за рахунок зв'язування окислених сполук хлору на аніоніті. Іншим цікавим варіантом є отримання стабільних сполук хлору, які в подальшому можна використовувати. Наприклад, отримувати хлориди алюмінію при використанні алюмінієвого аноду. В цьому випадку при розміщенні розчину хлориду натрію в центральній робочій камері, в катодній камері буде концентруватись луг за рахунок дифузії іонів натрію в катодну область і утворення гідроксид-аніонів при відновленні води з утворенням водню.

В анодній області буде утворюватись розчин хлориду алюмінію при розчиненні металевого алюмінію та за рахунок дифузії хлорид-аніонів із робочої камери в анодну область [3].

Для запобігання пасивування алюмінію в нейтральному середовищі за рахунок утворення не електропровідної оксидної плівки в аноліт додавали соляну кислоту в концентрації $0,5 \text{ мг-екв/дм}^3$. При цьому рН розчину був на рівні 3,1.

Електроліз проводили при силі струму 1 А , за щільності струму 8.33 А/дм^2 . За даних умов електропровідність робочого розчину була високою протягом тривалого часу, тому вихід за струмом по утворенню луку був досить високим - на рівні 90-94 % протягом перших 7 годин електролізу. Надалі вихід за струмом знижувався до 87-65 %. Це можливо і тому, що по мірі зростання лужності в катодній області зростала швидкість дифузії протонів з робочої камери в катодну. Обумовлено це також тим, що електропровідність мембрани по протонах вища, як по іонах натрію.

В подальшому розчинення алюмінію відбувалось як за рахунок електрохімічного розчинення алюмінію, так і за рахунок його розчинення при хімічній взаємодії з хлористим воднем та водою. В результаті концентрація алюмінію в аноліті досягла 2278 мг-екв/дм^3 при концентрації хлоридів 1655 мг-екв/дм^3 . Це говорить про те, що основним продуктом процесу в даному випадку, наряду з хлоридом алюмінію (AlCl_3) є $1/3$ гідроксохлорид алюмінію (Al(OH)Cl_2). Даний продукт є високоефективним коагулянтном при освітленні та знебарвленні природних та стічних вод. В цілому було досягнуто концентрації гідроксохлориду та хлориду алюмінію на рівні 130.85 г/дм^3 тобто 13.085 %.

По Al_2O_3 концентрація коагулянту сягала 11,62 %. В кращих зразках розчинів коагулянтів на основі гідроксохлориду алюмінію, які є на ринку, концентрація Al_2O_3 не перевищує 16 %. Вміст Al_2O_3 , в очищеному сухому сульфаті алюмінію сягає 15 %. Тому для визначення межі концентрування розчину отриманого гідроксохлориду алюмінію процес електролізу проводили в два етапи при заміні розчинів в катодній і робочій камері після першого етапу електролізу без заміни розчину в анодній камері.

Дифузія хлоридів із робочої в анодну камеру відбувалась кількісно (вихід за струмом сягав 100 %). А от розчинення алюмінію відбувалось як за рахунок електрохімічного процесу, так і за рахунок хімічної взаємодії алюмінію з водою. Тому вихід за струмом сягав 129-150 %. Це говорить про те, що майже на 1/3 алюміній поступає в розчин за рахунок хімічного розчинення алюмінію. Якщо судити по співвідношенню хлоридів та алюмінію у аноліті, то в даному випадку можна сказати, що основним продуктом був 1/3 гідроксохлорид алюмінію ($Al(OH)Cl_2$) з домішками 2/3 гідроксохлориду алюмінію ($Al(OH)_2 Cl$).

Результати проведених експериментів показали, що при переробці розчинів хлориду натрію (аналогів концентратів зворотньоосмотичного знесолення води) електродіалізом в трикамерному електролізері з використанням алюмінієвих анодів процес проходить з утворенням хлоридів та гідроксохлоридів алюмінію в анодній області та концентруванням луку в катодній області при знесоленні розчину $NaCl$ в робочій камері. Сила струму в даному процесі залежить від напруги та електропровідності робочого розчину, що обмежує рівень його знесолення. Алюмінієвий анод розчиняється як за рахунок електрохімічних процесів так і при взаємодії з водою, що призводить до утворення гідроксохлоридів алюмінію.

Для отримання коагулянту на основі хлориду заліза в процесі досліджень ми використовували також трикамерний електролізер з катодом із нержавіючої сталі та залізним анодом. Для проведення досліджень ми використовували модельні розчини каустичної соди з концентрацією 50 мг-екв/дм³ (катодна область), солі хлористого натрію з концентрацією 100 г/дм³ (середня область) та підкисленою соляною кислотою дистильованої води (рН на рівні 1-2, анодна область).

В результаті проведення експериментів в катодній області утворюється розчин гідроксиду натрію, котрий можна концентрувати і використовувати в подальшому. В середній області під дією електричного струму збирається очищена вода, а в анодній при концентруванні іонів Cl^- та розчинення залізного аноду утворюється розчин хлориду заліза (III), який на сьогоднішній день використовують як коагулянт. [4]

Таким чином, реалізація даних запропонованих технологій має ряд переваг: по-перше, глибоке очищення забруднених вод; по-друге, отримання хлориду заліза, хлоридів та гідроксохлоридів алюмінію. Хлорид заліза трьохвалентного використовується при фарбуванні текстилю, виробництві фарбувальних матеріалів, в органічному синтезі, медицині та інших галузях. У промислових же масштабах $FeCl_3$ використовується як ефективний коагулянт для очищення води. Також дана технологія може бути перспективна при використанні відходів металевого алюмінію. В цьому випадку можна переробляти металобрухт алюмінію і концентрати, що містять хлорид натрію у алюмінієві коагулянти, придатні для використання в технологіях очищення води.

Література:

1. Кучерик Г.В., Омельчук Ю.А., Гомеля М.Д. Іонообмінне вилучення сульфатів та хлоридів з шахтних вод //Збірник наукових праць СХУЯЕтаП. -2012. - Т. 1, №41.- С. 138-143
2. Гомеля Н.Д., Красильникова Т.Н., Яцюк Л.А. Получение и оценка эффективности новых алюминиевых коагулянтов в процессах обесцвечивания воды // Экотехнологии и ресурсосбережение. - 2006. - № 3. -С. 51-55
3. Гомеля М.Д., Радовенчик Я.В., Мартинюк Я.П. Переробка розчинів хлористого натрію з отриманням хлоридів алюмінію // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2017 - №4. – с. 66
4. Радовенчик Я.В., Крижановська Я.П., Вакуленко А.К. Отримання $FeCl_3$ при електрохімічному очищенні води // Сучасна наука: проблеми і перспективи – 2018. - №1 – С. 23-25.