

## ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ $As(V)$ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКОЙ АКТИВНОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ЗАГРУЗКИ

© Н.Б.Даниленко, Г.Г.Савельев, Н.А.Яворовский, М.Б.Хаскельберг, Т.А.Юрмазова, В.В.Шаманский

Научно-исследовательский институт высоких напряжений, Томск  
Томский политехнический университет

Поступило в Редакцию 7 июня 2005 г.

*Определены энергетические затраты и исследованы процессы и кинетика очистки воды от мышьяка(V) в электроразрядном реакторе с металлической (алюминий, железо) загрузкой. Предложены механизмы очистки, основанные на адсорбции мышьяка(V) на свежесформированной поверхности гидроксида, образующихся в результате диспергирования и последующего окисления металла загрузки. Приведены кинетические уравнения, соответствующие экспериментальным данным и предложенным механизмам.*

Одной из проблем, сопутствующих многим промышленным процессам и особенно металлургическим, является эффективная очистка сточных вод от соединений мышьяка и других токсичных элементов. Методы очистки сточных вод от соединений мышьяка можно объединить в две группы: реагентные и безреагентные (гальванокоагуляция, электрокоагуляция, электроимпульсная очистка воды).

Реагентные методы используют в основном соосаждение с фосфатом [1] и карбонатом кальция [2] или осаждение мышьяка(V) в виде арсенатов железа [3]. Эти простые и надежные методы имеют существенный недостаток – постоянное использование расходных материалов, что приводит к усложнению схемы очистки воды.

К безреагентным относятся методы гальванокоагуляции, электрокоагуляции и электроимпульсной очистки воды.

В основе метода гальванокоагуляции [4] лежит использование эффекта короткозамкнутых гальванических элементов железо-углерод. В результате протекания гальванических процессов образуются гидроксиды железа, которые адсорбируют арсенат-ионы. Как и реагентные, этот метод не требует использования реагентов и электрической энергии извне, однако недостатки метода заключаются в небольшой скорости процесса очистки и в необходимости постоянного перемешивания раствора для окисления  $As(III)$  в  $As(V)$  пероксидом водорода или продувкой воздуха.

При использовании метода электрокоагуляции происходит растворение электродов при пропускании тока и связывание примесей осадком образующегося гидроксида металла. Этот безреагентный метод легко поддается управлению. Процесс характеризуют расходом электрической энергии на единицу массы или на один моль растворенного электрода. Энергозатраты, по данным разных авторов [5, 6], составляют 20–40 кВт·ч·кг<sup>-1</sup> коагулянта. При электролизе происходит пассивация электродов, что требует их периодической замены. Кроме того, для этого метода характерны небольшие скорости очистки.

Методы электроимпульсной очистки воды в последние годы получают широкое развитие. Очистка этими методами имеет очень большую скорость и эффективность. Затраты энергии зависят от типа разряда и способа его приложения. В обзоре [7] приводятся данные об энергозатратах на очистку воды (в расчете на единицу ее объема) от различных органических загрязнений электрическими разрядами (ЭР) в режиме электрического пробоя жидкости. В зависимости от природы примеси и условий тратится 10–100 Дж·см<sup>-3</sup> (2.8–28 кВт·ч·м<sup>-3</sup>); при очистке растворов, содержащих ионы кобальта и стронция, затраты энергии составили  $3 \cdot 10^3$ – $2 \cdot 10^4$  Дж·см<sup>-3</sup> ( $0.84 \times 10^3$ – $0.56 \cdot 10^4$  кВт·ч·м<sup>-3</sup>).

Для очистки питьевой воды от примесей применены импульсные барьерные наносекундные разряды, которые показали высокую эффективность: энергозатраты составили всего 0.2–0.04 кВт·ч·м<sup>-3</sup> [8].

В предыдущих работах [9, 10] было показано, что при импульсном воздействии электрического тока на железную загрузку происходит электроэрозия (ЭЭ) с высокой эффективностью; при этом затраты энергии на выход железа в суспензию составляют 0.067–0.142 кВт·ч·моль<sup>-1</sup>.

Настоящая работа посвящена исследованию энергетичности и химического механизма электроимпульсного метода очистки воды от соединений мышьяка с использованием химически активной металлической загрузки.

Концентрации As(III) и As(V) в модельных растворах после обработки ЭР в реакторе с алюминиевой и железной загрузкой  $c_{\text{исх}}[\text{As(V)}]=300$ ,  $c_{\text{исх}}[\text{As(III)}]=380$  мкг·л<sup>-1</sup>

№ опыта	Загрузка	Раствор	Концентрация после обработки, мкг·л <sup>-1</sup>	
			As(V)	As(III)
1	Al	As(III)	28	52
2		As(V)	15	0
3	Fe	As(III)	0	0
4		As(V)	0	0

#### Экспериментальная часть

Экспериментальная установка состояла из емкости, в которую помещали металлическую стружку (железо, алюминий) массой 200 г, используемую в качестве химически активной загрузки. В загрузку опускали электроды и заливали 950 мл исследуемого раствора. Электроды присоединяли к источнику импульсных токов с двухконтурной схемой со следующими характеристиками: длительность импульса  $\tau_{\text{и}}=10$  мкс с частотой следования импульсов 100 Гц, напряжением  $U=500-1000$  В и током первого полупериода импульса  $I=250-400$  А.

Были использованы растворы солей As(III) и As(V) различной концентрации в дистиллированной воде. Для приготовления растворов As(III) использовали стандарты ГСО 7264-96, для As(V) – соль NaH<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub> марки ч.д.а.

Концентрацию As(III) определяли методом инверсионной вольтамперометрии с помощью прибора STA-1. Концентрацию As(V) определяли фотометрически в виде мышьяково-молибденовой сини [11] и с помощью тест-системы QUICK As (колориметрия на чувствительной бумаге – метод Гутцайта) [12].

Качественное обнаружение AsH<sub>3</sub> в атмосфере над поверхностью раствора при его обработке ЭР провели с помощью тест-системы QUICK As при чувствительности 0.5 мкг·л<sup>-1</sup>.

Для сравнения эффективности алюминиевой и железной загрузок в процессе очистки воды от соединений мышьяка брали одинаковые объемы растворов с концентрациями As(III) и As(V) 380 и 300 мкг·л<sup>-1</sup> соответственно и обрабатывали их в течение 1.5 мин ЭР в системах с железной и алюминиевой загрузкой. Затем фильтровали раствор через фильтр «синяя лента» и анализировали его на содержание обеих форм мышьяка (см. таблицу).

Из данных таблицы видно, что эффективность очистки с использованием железной загрузки выше, чем с алюминиевой. Кроме того, видно, что при алюминиевой загрузке и неполной очистке происходит частичное окисление As(III) до As(V). В дальнейшем более подробно была исследована система с железной загрузкой как более перспективная для очистки воды от соединений мышьяка.

Для исследования кинетики очистки от мышьяка(V) в электроразрядном реакторе с железной загрузкой были проведены опыты по кинетике поглощения As(V). Концентрация исходного раствора 36.25 мг·л<sup>-1</sup>. В ходе обработки в ЭР через определенные промежутки времени отбирали фильтрат и анализировали его на содержание As(V):

t, с	c <sub>As(V)</sub> , мг·л <sup>-1</sup>	t, с	c <sub>As(V)</sub> , мг·л <sup>-1</sup>
0	36.25	120	3.958
30	27.395	180	0.521
60	16.18	240	0.208
90	11.31		

Обработка экспериментальных данных показала (рис. 1), что данные удаления мышьяка(V) (мг·с<sup>-1</sup>) из воды описываются уравнением

$$\lg c_{\text{As(V)}} = -0.0002 \lg t^{1.72} + 1.5258, \quad (I)$$

по эрозии электродов [10]

$$\lg c_{\text{Fe}} = 0.72 \lg t + 1.1331. \quad (II)$$

Для исследования адсорбции As(III), (V) на твердом продукте эрозии после действия ЭР были использованы растворы As(III) и As(V) с концентрацией мышьяка 51.92 и 38.01 мг·л<sup>-1</sup> соответственно. Раствор обрабатывали в реакторе с железной загрузкой в течение 30 с. Обработанный раствор (фильтрат) анализировали через определенные промежутки времени на содержание As(III) и As(V). Результаты анализов приведены на рис. 2 в координатах: степень очистки  $[\alpha = (c_{\text{исх}} - c) / c_{\text{исх}}]$  – логарифм времени.

Из рис. 2 видно, что процесс очистки в ЭР в обоих случаях отличается очень высокой скоростью и протекает за время, меньшее чем 30 с. В дальнейшем за счет предполагаемой адсорбции снижение концентрации как As(III), так и As(V) происходит незначительно.

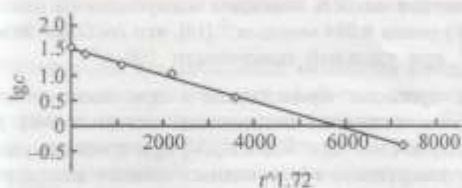


Рис. 1. Зависимость концентрации ионов мышьяка(V)  $c$  ( $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$ ) от времени обработки  $t$  (с).

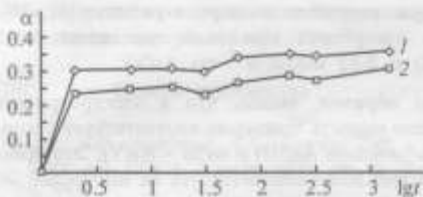


Рис. 2. Зависимость степени извлечения As(III) (1) и As(V) (2) из воды  $\alpha$  (%) с железной загрузкой (30 с) и после дейст. виа ЭР от времени  $t$  (с).

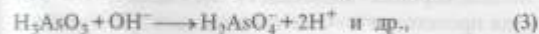
В ходе кинетических экспериментов предприняты попытки определения мышьяка в виде  $\text{AsH}_3$  в атмосфере над раствором с загрузкой. С этой целью сосуд плотно закрывали полиэтиленовой пленкой, в него помещали полоску тест-системы QUICK. Чувствительность теста составляла  $0.5 \text{ мкг}\cdot\text{л}^{-1}$ . При такой чувствительности цвет полоски не изменялся при полной очистке раствора с концентрацией As(V)  $37 \text{ мкг}\cdot\text{л}^{-1}$ . Механизмы очистки воды от примесей соединений мышьяка.

В воде при pH 3–6 As(V) находится в виде ионов  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ , при pH 8–11 – в виде  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ; As(III) при pH < 10 образует в основном молекулы  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  [13, 14]. Удаление мышьяка(III), (V) из воды при ее обработке в ЭР может происходить в результате взаимодействия с ионами железа(III) в растворе с последующим осаждением в виде арсенатов, например по схеме



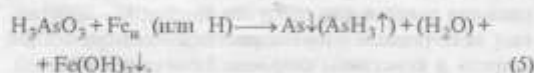
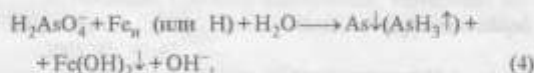
Такая схема требует функциональной связи между концентрацией ионов железа(III) в растворе и скоростью очистки. Так как такая связь отсутствует, то эти процессы можно считать маловероятными.

Возможно также предварительное окисление As(III) продуктами ЭР в воде ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ):



а также (в отсутствие или при недостатке кислорода) восстановление железом или атомарным водородом

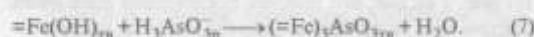
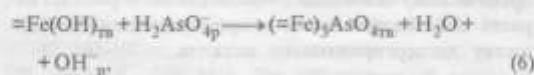
окисленного мышьяка до элементарного или даже до арсина [15]:



Образующийся  $\text{As}^0$  может осаждаться совместно с гидроксидами железа, а арсин улетучивается в виде газа. В пользу возможности реализации этого механизма говорят данные, приведенные на рис. 2: степень очистки от As(III) выше, чем от As(V).

Эксперименты не подтвердили образование арсина при очистке воды, т.е. реакции (4) и (5) с образованием арсина не идут. Кроме того, в литературе имеются работы ([15, 16]), в которых спектроскопическими методами наличие элементарного As на поверхности окисных и металлических железных адсорбентов не установлено.

Поэтому более вероятен третий механизм – адсорбция мышьяксодержащих ионов на гидроксидах (оксигидроксидах) железа, например:



Возможно также присоединение к поверхности  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ -анионов [14].

Можно предположить, что под действием ЭР с неравноностей («острий») загрузки происходит удаление в раствор наночастиц железа, частицы диспергированного железа и часть металла в образовавшейся лунке окисляются с поверхности частично или полностью; образующиеся при этом частицы гидроксилов Fe(II) быстро доокисляются растворенным кислородом. Образующийся оксигидроксид Fe(III) является наиболее эффективным поглотителем As(V); в результате скорость поглощения его оказывается пропорциональной общему количеству корродированного железа.

Этот способ является весьма эффективным при использовании обычных железосодержащих адсорбентов [13]; в данном случае в пользу его возможности свидетельствует наличие и вид функциональных связей  $c-t$  для зависимостей образования гидроксида железа и очистки воды от мышьяка (рис. 1, 2): показатели степени в этих зависимостях различаются по абсолютной величине точно на единицу. В соответствии с этими данными кинетика адсорбции может

быть описана следующим образом. Скорость поглощения соединений мышьяка продуктом эрозии

$$dc_f/dt = -k_f \rho c_{Fe} c_f \quad (III)$$

где  $c_f$  – концентрация примеси As в воде;  $s$  – удельная поверхность продукта эрозии;  $k_f$  – константа, включающая характеристики электрического разряда и константы скорости химических реакций.

Как было показано ранее [10]

$$c_{Fe} = (1+m)kt^{1/(1+m)} = k_1 t = k_1 t^v, \quad (IV)$$

где  $m = 1/3$  – показатель процесса эрозии, так что  $v = 0.75$ .

После подстановки  $c_{Fe}$  в выражение (III) и интегрирования получим

$$\lg c_f = \lg c_{f,0} - \frac{k_f k_1 s}{2.3(1+v)} t^{m+1} = \lg c_{f,0} - k_3 t^{1+v}, \quad (V)$$

$c_{f,0}$  – начальная концентрация мышьяка.

Экспериментальные значения  $v = 0.72$  и  $1+v = 1.72$  связаны между собой в полном соответствии с теоретическими соотношениями (IV) и (V), они близки к теоретическому значению  $v = 0.75$ . Таким образом, скорость поглощения примеси пропорциональна количеству диспергированного металла.

Из рис. 2 видно, что процесс поглощения идет очень быстро при включенном разряде и почти прекращается при его выключении. Это говорит об отличии процессов поглощения в ЭР от обычной адсорбции.

В связи с этим результаты экспериментов по очистке воды от примесей соединений мышьяка интересно проанализировать в сравнении с данными по их адсорбции на готовых адсорбентах. В литературе приводятся различные данные об адсорбции As(III) и As(V) на различных адсорбентах [17–19], причем для самых эффективных из них – Fe(OH)<sub>3</sub> и FeOОН – адсорбционная емкость изменяется от 1 до 250 мг·г<sup>-1</sup>. Такой большой разброс данных связан с зависимостью величины поглощения от многих факторов: дисперсности и пористости адсорбента, концентрации адсорбата и величины pH раствора, времени адсорбции, перемешивания или скорости течения раствора относительно слоя. При полном же (стехиометрическом) взаимодействии оксидгидроксида железа с As(V) емкость по As(V) составила бы 708 мг·г<sup>-1</sup>. Такая емкость, видимо, возможна для коллоидного раствора гидроксида, но не достигается в эксперименте вследствие диффузионных затруднений. К тому же практическое использование коллоидов и суспензий представляет значительные трудности, связанные с необходимостью отделения от воды дисперсной фазы.

Расчетная емкость монослоя адсорбента по мышьяку(V) равна 0.004 ммоль·м<sup>-2</sup> [14], что составит 30 мг·г<sup>-1</sup> при удельной поверхности 100 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>.

Для процесса, происходящего при электрическом разряде, величины поглощения составили 96.1 для As(III) и 156.7 мг·г<sup>-1</sup> для As(V) при площади удельной поверхности образующихся оксидов железа, равной 105 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>. Важно отметить также, что эти величины получены в динамике, за очень короткое время, много меньшее, чем необходимое и использованное при получении изотерм в работах [17, 18]. Емкость адсорбента при этом составляет 0.012 по As(III) и 0.02 ммоль·м<sup>-2</sup> по As(V).

Таким образом, видно, что в электроэрозионном процессе емкость примерно соответствует адсорбции трех монослоев As(III) и пяти – As(V). Это превышает скорее всего соответствует не многослойной адсорбции (как можно было бы предположить), а большей удельной поверхности в момент образования новой фазы, которая, видимо, вначале значительно больше чем 10<sup>5</sup> м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>, а затем уменьшается до этой величины из-за сдвигания и перекристаллизации первичных частиц. Если принять, что поверхность полностью покрывается арсенат-ионами, то при емкости монослоев 0.004 ммоль·м<sup>-2</sup> и поглощении 156.7 мг·г<sup>-1</sup> As(V) удельная поверхность в момент адсорбции составит 500 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>. Такое значение поверхности физически вполне ожидаемо и соответствует размеру первичных частиц FeO(OH) приблизительно 12 нм.

Для понимания механизма очистки важно иметь в виду, что адсорбция на готовом адсорбенте ограничена диффузией адсорбата в микропоры [18]. Полученные результаты по емкости адсорбента, полученного при очистке в ЭР, на порядок больше, чем достигается на готовых адсорбентах (при сравнимом времени сорбции), и близки к величинам, соответствующим полному монослою на их поверхности. Это свидетельствует о том, что, как и следовало ожидать, при адсорбции в момент получения адсорбента диффузионные затруднения в микро- и мезопорах отсутствуют, что обеспечивает более высокую скорость и емкость.

## Выводы

1. При исследовании возможности очистки воды от As(III) и As(V) электрическими разрядами с использованием железной и алюминиевой загрузки установлено, что эффективность очистки в случае железной загрузки выше, чем алюминиевой. Исследование кинетики сорбции мышьяка(V) показывает, что очистка происходит в основном в момент действия электрического разряда, скорость очистки пропорциональна количеству диспергированного железа; последующая адсорбция на продуктах эрозии незначи-

тедня. Выход очистки составил 0.43 моль(атомов As)(кВт·ч)<sup>-1</sup>.

2. Рассмотрены три возможных механизма очистки. С использованием полученных в работе и литературных данных предпочтено отдано механизму, в котором электрический разряд действует на металл загрузки с образованием микро- и наночастиц; эти частицы далее окисляются вместе с частью металла в образующейся лунке; в момент образования оксидов и гидроксидов примесей с большой скоростью адсорбируются ими, так что происходит полное заполнение поверхности адсорбента.

#### Список литературы

- [1] Николаев А.В., Мазурова А.А., Сердюк Т.Н. и др. // Изв. СО АН СССР. Химия. 1972. № 12. Вып. 5. С. 121–127.
- [2] Седова В.А., Козан Б.И., Вишнякова Н.Н. // Цв. металлы. 1974. № 8. С. 27–29.
- [3] Панайотов Ва. // Электронная обработка материалов. 1994. № 2. С. 41–45.
- [4] Чиптурия В.А., Соложенкин П.М. // Электронная обработка материалов. 2004. № 2. С. 67–81.
- [5] Дедков Ю.М. и др. // Водоснабжение и сан. техника. 2003. № 11. С. 25–32.
- [6] Пат. 2220110 МПК С 02 F1/48. Электроимпульсный способ очистки воды.
- [7] Горячев В.Л., Рутберг Ф.Г., Федюкович В.Н. // Изв. АН. Энергетика. 1998. № 1. С. 40–55.
- [8] Пат. 2136600 МПК С 02 F 1/46. Реактор и способ очистки воды.
- [9] Шамацкий В.В., Давиденко Н.Б., Гулак Н.В. // Основные водохозяйственные проблемы и пути их решения. К 100-летию Томского водопровода: Материалы науч.-практ. конф. Томск: ОАО «Томскводоканал», 2005. С. 40–42.
- [10] Давиденко Н.Б., Савельев Г.Г., Яворовский Н.А. и др. // ЖПХ. 2005. Т. 78. № 9. С. 1463–1468.
- [11] Унифицированные методы анализа вод / Под ред. Ю.Ю.Лурье. М.: Химия, 1973. 263 с.
- [12] Шарло Г. Методы аналитической химии: Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1965. 976 с.
- [13] Аширов А. Ионнообменная очистка сточных вод, растворов и газов. Л.: Химия, 1983. 293 с.
- [14] Goldberg S., Johnston C.T. // J. Colloid a. Interface Sci. 2001. V. 234. P. 204–216.
- [15] Meng X., Bang S., Johnson M.D., Korfiatis G.P. // Preprints of Extended Abstr. ACS Nat. Meet. Am. Chem. Soc. Division of Environmental Chem. 2000. V. 42 (2). P. 484–487.
- [16] Farrell J., Wang J., O'Day P. // Environmental Sci. Technology. 2001. V. 35. P. 2026–2033.
- [17] Газанов А.И., Юрмазова Т.А., Давиденко Н.Б. и др. // Химия и хим. технология на рубеже тысячелетий: Материалы III Всерос. науч. конф. Томск, 2004. С. 149–151.
- [18] Савельев Г.Г., Юрмазова Т.А., Газанов А.И. и др. // Изв. Томского политех. ун-та. 2004. Т. 207. № 1. С. 102–107.
- [19] Ahmed F., Jalil M.A. The Effectiveness of Activated Alumina in Removing Arsenic from Groundwater: Final Report of UNICEF-DPHE-BUET Res. Project. 1999. 50 p.