**Лабораторна робота 5**

**Очистка стічних вод від міді методом електролізу**

 **Мета роботи.** Вивчити теорію і прикладні аспекти електрохімічних методів очистки стічних вод та визначити ступінь очистки стічних вод від забруднення міддю

**Короткі теоретичні відомості**

До електрохімічних методів очистки стічних вод відносять електрокоагуляцію, електрофлотацію, електродіаліз та електроліз. Ці методи грунтуються на пропусканні постійного електричного струму через робочий електроліт.

*Електрокоагуляція* застосовується для очистки стічних вод: 1) коли використовуються нерозчинні електроди – графіт, Pt (при невисокому вмісті колоїдних частинок та низькій стійкості забруднень) і 2) при застосуванні розчинних стальних та алюмінієвих електродів (коли стічні води вміщують багато високостійкого забруднення). В останньому випадку метал електроду розчиняється і у воду переходять його катіони (Меn+), які з гідроксильними групами (ОН–) утворюють гідроксиди металів у вигляді пластівців, які сприяють інтенсивній коагуляції. Недостаток методу - підвищені витрати металу та електроенергії. Електрокоагуляція, головним чином, може бути використана для очистки нейтральних і слаболужних вод (стоків). Схеми електрокоагуляційних пристроїв наведені на рисунках 1, 2.

*Електрофлотація* застосовується для очистки стічних вод від завислих частинок та здійснюється при допомозі бульбашок газу, які утворюються при електролізі води: на аноді - бульбашки кисню, на катоді - водню. Ці бульбашки, піднімаючись у стічній воді уверх, флотують завислі частинки забруднення, а при використанні розчинних електродів, крім цього, відбувається утворення пластівців, і ефект такої флотації збільшується. Такий електрофлотатор складається із заспокоювача, куди поступає стічна вода, електродного відділення, де вона насичується газовими бульбашками, і відстійника, звідки шлам вилучається скребком у шламовідстійник. При малих об'ємах очищуємих вод (до 15 м3/год) установки мають одну камеру, а при великих - виготовлюються двохкамерними. Схема одного з типів електрофлотаторів на ведена на рисунку 3.



Рисунок 1 – Електрокоагулятор для очистки води від полімерних сполук: 1-корпус; 2-шнек; 3,4-електроди; 5-скребок; 6-перфорована труба; 7-вал



Рисунок 2 – Електрокоагуляційний пристрій для очистки води від нафтопродуктів: 1-фільтр; 2-гідроциклон; 3-елепрокоагулятор; 4-джерело струму; 5-збірник; 6-фільтр



 Рисунок 3 – Електрофлотатор з анодами у формі тригранних призм: 1-корпус; 2-похилий жолоб; 3-трубопровід теплоносія; 4-випускна камера; 5-випускний штуцер; 6-катод; 7-приймальна камера; 8-анод

*Електродіаліз* широко використовується для опріснювання солених вод, а також для очистки промислових стічних вод Він оснований на відокремленні іонізованих речовин під дією електрорушійної сили, яка створюється у розчині по обидві сторони спеціальних мембран, які розділяють об'єм електродіалізатора на три камери. В середню камеру заливають забруднений розчин, а в бокові, де розміщені електроди, чисту воду.

Процес електролізу можливо відобразити такими рівняннями:

**К–: 2Н2О + 2*е* = Н2 + 2ОН–** (1)

**А+: 2Н2О = О2 + 4Н+ + 4*е*** (2)

Позитивно заряджені іони (катіони) – забруднювачі переносяться у катодний простір (де іде накопичення гідроксид-іонів (ОН–), тобто розчин стає лужним; негативно заряджені іони (аніони) – забруднювачі переносяться у анодний простір (де відбувається) накопичення іонів водню (Н+), тобто відбувається підкислення розчину). В результаті дифузії у середню камеру надходять іони Н+ та ОН–, а вода очищується від забруднювачів. При використанні електрохімічнo активних (іонообмінних) діафрагм можливо підвищити ефективність процесу та знизити витрати електроенергії.

Так багатокамерний електродіалізний апарат (рис. 4) почергово розділяється на камери аніоно- і катіонообмінними мембранами. Відстань між ними становить 0,5—1,5 мм. Крізь іонообмінні мембрани мігру­ють аніони, крізь кат іонообмінні – катіони.

Останні переміщуються в напрямку електричного струму, тоді як аніони – в протилежному напрямку, тобто катіони рухаються до катоду, а аніони – до аноду. В одній камері здійснюється знесолювання розчину, в іншій – його концентрування. В промислових апаратах між електродами вміщують 250–500 комірок, які складаються з роздольних і диелюатних камер. На кінцях апарата розміщені електроди, на які подають постійний електричний струм.



Рисунок 4 – Схема багатокамерного електродіалізатора:

*В* — камери для води; *Р* — камери для розсолу; 1 — анод; 2— катод;

3 — аніоноактивна мембрана; 4— катіоноактивна мембрана

*Електроліз* часто використовується для вилучення із стічних вод цінних металів: міді, хрому, нікелю та ін., а також для очистки стічних вод від цианідів, які на аноді окислюються до цианат-іонів, а потім гідролізуються до карбонатів і амонію:

**CN–→CNO–; CNO– + 2Н2О ↔ CO32– + NH4+** (3)

Хромат–, дихроматвмісні стоки ефективно очищуються за допомогою електролізу із залізними електродами. При цьому можливі два варіанти. У лужному середовищі іони заліза (ІІ), що виділяються з розчинного аноду відновлюють хромати у хроміти та утворюють нерозчинний осад хроміту заліза Fe(CrO2)2, який вилучається механічним способом:

**CrO42–→CrO2–; [Cr(OH)4]–; CrO42–+3 Fe2++2H2O→CrO2–+ 3Fe3++4OH–** (4)

 **↑3*e*–3–↓*e***

У кислому середовищі залізо (ІІ) відновлює хром (VІ) до Cr3+, який при нейтралізації розчину лугом вилучається у вигляді осаду – гідроксиду хрому (ІІІ).

**Cr2O72–→ Cr3+; Сr2O72– + 6Fe2+ + 14H+ → 2Cr3+ + 6Fe3+ + 7Н2О** (5)

**Cr3++3OH–→Cr(OH)3↓** (6)

При електролізі стічних вод, які містять іони металів (у ряду напруг до Al включно), відбувається розряд Н2О з виділенням водню:

**2Н2О+2*е*=Н2+2ОН–** (7)

тобто вилучити ці метали з водного розчину неможливо. Починаючи з Mn до водню, вилучаються метали, але внаслідок відновлення водночас і водню, вони дуже крихкі (воднева крихкість).

**Zn2++2*e*=Zn** (8)

**Н2О+*е*→Над+ОН–** (9)

 **↪в Ме**

Катіони металів, що стоять в ряду за воднем розряджаються найбільш легко (Е=+0,34(Сu2+/Cu)...+1,68 B (Au+/Au)):

**Cu2++2*e*=Cu** (10)

Катодні осади відповідних металів (утилізується 80-85% загальної кількості металів, що містяться у стічних водах).

Пристрої, в яких відбуваються електрохімічні процеси мають загальну назву – електролізери.

Природа матеріалу електродів електролізерів, а в багатьох випадках і підготовка їх, мають велике значення щодо напрямку та ходу реакцій при очищенні води від забруднювачів. При виборі електродного матеріалу необхідно дотримуватись таких умов:

1) забезпечення стійкості електродів в процесі обробки та їх тривалої експлуатації;

1. продукти руйнування електродів не повинні бути токсичними;
2. забезпечення високої електропровідності та механічної міцності;
3. доступність та невелика вартість матеріалу.

Аноди виготовлюють із матеріалів, які стійкі у водних розчинах при потенціалах виділення кисню. У кислих розчинах ці потенціали більш +1,23В, а у лужних більш +0,4В. В цій області потенціалів стійкі метали платинової групи, графіт, а також оксиди деяких металів. Метали платинової групи не використовують, так як вони дорого коштують.

Задовільняють переліченим вимогам деякі модифікації графіту. Недолік графітових електродів – повільне руйнування внаслідок поступового окиснення графітової поверхні до діоксиду та монооксиду вуглецю. Швидкість руйнування аноду визначається поруватістю графіту. Для усунення негативного впливу пор, аноди насичують різними матеріалами, які зменшують змочуваність поверхні, та перешкоджають попаданню електроліту в пори.

Вибір анодного матеріалу із вищих оксидів металів досить обмежений, так як більшість цих сполук при нормальних температурах є діелектриками чи напівпровідниками з широкою забороненою зоною. Велику електропровідність та достатню хімічну стійкість електродів у лужних середовищах забезпечують оксиди таких металів як мідь, нікель, кобальт, залізо. Так, у процесах очищення води часто використовують магнетит FеО·Fе2O3. Електроди отримують відливкою із шихти, яка являє собою природний магнетит. Найбільшу механічну міцність мас литий магнетит, який вміщує невеликий надлишок вільного оксиду заліза Fе2O3.

Застосовують для очистки води і інші оксидні аноди. Основою для таких електродів є титан, на поверхню якого наносять шар оксидів рутенію чи кобальту, товщиною в декілька мікрометрів. Основна перевага цих електродів полягає в тому, що вони практично не руйнуються, а після зносу можуть бути регенеровані

До катодних матеріалів пред'являються менш жорсткі вимоги у відношенні їх корозійної стійкості, чим до анодних матеріалів. Вибір катодного матеріалу залежить від призначення та умов проведення очистки; основним показником є величина перенапруги при виділенні водню – ηН2. При рН 0, ік=1 А/см2, η складає:

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Матеріал електроду | Pt(плати-нована) | Pt | Ni | Fe | Zn | Hg | Pb | Cu | C |
| η, В |  | 0,07 | 0,60 | 0,77 | 1,30 | 1,42 | 1,56 | 0,807 | 1,20 |

За величиною перенапруги, електродні матеріали поділяють на три групи: із низькою (Рt, Nі та ін.), середньою (Fе, Сu) та високою (графіт, Zn,, Нg, Pb) перенапругою. Для процесів очистки води, в яких катодна реакція забезпечує видалення забруднювачів (вилучення металів, переведення речовини в менш токсичну сполуку та ін), доцільно використовувати електроди з високою перенапругою водню, що дозволяє полегшити протікання як анодної, так і катодної реакції.

**Експериментальна частина**

**1 Очистка стічних вод методом електролізу.** Схема проведення очистки стічних вод методом електролізу наведена на рисунку 4.5.

В електролізер налийте досліджувану стічну воду, занурте вугільні електроди і приєднайте їх до джерела постійного струму. Електроліз протікає при U=6–10 В і І = 1А, t=15–30 хвилин. По закінченні очистки визначають залишкову кількість міді.

Рисунок 4.5 – Схема приладу для електролізу: 1 -джерело постійного струму, 2-виравнювач, 3-електролізер, 4-електроди, 5- досліджувана стічна вода

Електроліз стічних вод, які містять сульфат міді (CuSO4) протікає за наступною схемою (використовуються інертні електроди - графітові):

**CuSO4 → Сu2+ + SO42–**  (11)

**К–  2Cu2+ + 4*e* = 2Cu0** (12)

**А+ 2Н2О = О2 + 4Н+ + 4*е*** (13)

**2 Визначення міді.** Визначенн міді проводять до і після очистки, для чого використовують йодометричний метод аналізу:

**2Сu2+ + 4І– = Сu2І2↓ + І2** (14)

Хід аналізу. До проби води (20мл, піпеткою) додають 2 мл H2SO4 (1:4), 10 мл КSСN+КІ – мірним циліндром і титрують йод, який виділився, тіосульфатом натрію (Na2S2Оз) з добавкою крохмалю (2...5 мл). Останній додають, коли розчин стає кольору соломи. Титрують до нечіткого фіолетового кольору.

Розрахунок

**aСu=50N·V·ЕCu, мг/л** (15)

де ЕCu = 63,54; N і V - відповідно нормальність і об'єм розчину Na2S2O3, який пішов на титрування.

**3 Визначення ступеня очистки.** Ступінь очистки води від міді розраховують за формулою:

 **η = [(ах – ах`)/аx]·100, %** (16)

де ах – вміст іонів міді в воді до очистки, мг/л;

 ах` - вміст іонів міді в воді після очистки, мг/л.

**4 Висновок:** Експериментально встановлена концентрація міді (ІІ) у воді : до очистки Cu2+ - … мг/л; після очистки Cu2+ - … мг/л (ГДКв = 1 мг/л). Концентрація забруднювача (не) знаходиться в допустимих межах. Ступінь очистки води : … %.