

Е.С. Мельник

АЛЬТЕРНАТИВНАЯ КОНСТРУКЦИЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНОПРОИЗВОДСТВА, СОДЕРЖАЩИХ ХРОМ

Национальный педагогический университет им. А. Довженко,
г. Глухов, Украина
ger.cog@mail.ru

Предложена альтернативная конструкция электрокоагулятора для обработки сточных вод, содержащих хром. Исследованы процессы электрокоагуляционной очистки этих вод. Определены эффективные конструктивные и режимные параметры, которые позволяют очищать сточные воды до нормативных требований.

Ключевые слова: гальваническое производство, сточные воды, содержащие хром, электрокоагуляция.

Введение. В настоящее время, при комплексной оценке промышленных технологий, значительное внимание уделяется определению степени их экологической опасности. К числу наиболее опасных относят технологии нанесения гальванических покрытий, которые является одним из основных источников поступления в окружающую среду высокотоксических ионов Cr(VI) [1]. Доказано, что соединения Cr(VI) способны оказывать аллергенное, тератогенное, мутагенное, канцерогенное действия на все живые организмы. Источником загрязнения промышленных вод являются промывные воды ванн хромирования, хроматирования, травления меди и латуни, анодирования алюминия, электрохимического полирования и удаления некачественных покрытий [2].

Анализ ситуации по обезвреживанию гальваносточков показал, что только 15 – 20% отечественных промышленных предприятий выполняют нормативные требования относительно обработки и сброса сточных вод в коммунальные системы и поверхностные водные объекты [3]. Однако, даже на этих предприятиях, в основном используют устаревшие реагентные технологии, а требуемая эффективность достигается путем многократного разбавления очищенных сточных вод.

© Е.С. Мельник, 2016

Сегодня одним из наиболее перспективных методов для очистки сточных вод, содержащих хром, является электрохимическая обработка.

Аппараты для электрохимической очистки сточных вод отличаются большим разнообразием, которое определяется концентрацией и составом очищаемой жидкости, требуемой производительностью, степенью очистки и др. [4]

Наиболее широкое применение в промышленности нашли однокамерные реакторы непрерывного действия, так как в аппаратах периодического действия система постоянно стремится к состоянию термодинамического равновесия, что затрудняет проектирование таких установок.

На эффективность очистки значительное влияние оказывают конструктивные особенности применяемых электродов: состав электродного материала; размер электродов; диапазон плотностей тока, подаваемого на электроды. Последняя характеристика является очень важной при разработке реактора, так как, с одной стороны, увеличение плотности тока позволяет повысить скорость извлечения металла, с другой — приводит к неравномерному распределению потенциала на электроде и пассивации электродов, снижая при этом степень очистки.

Значительное влияние на очистку оказывает скорость прохождения сточной воды через межэлектродное пространство.

На практике наиболее широко используют безнапорные пластинчатые электрокоагуляторы пакетного типа. Однако эксплуатация таких аппаратов показала их низкую надежность в работе из-за заполнения продуктами электрохимических реакций участков прохождения соединительных шпилек, а также всего межэлектродного пространства.

Более удачным техническим решением следует считать электрокоагуляторы пазного типа. Электродный пакет в таком аппарате укрепляется на раме, в которой фрезеруются специальные пазы для фиксации электродов. Однако при повышенных плотностях тока на электродах в верхней части электрокоагулятора скапливается флотационный шлам, который создает дополнительные трудности с его удалением.

В [4] с целью интенсификации процесса отвода шлама предложен электрокоагулятор с растворимыми электродами и "газовым слоем", позволяющим повысить газосодержание обрабатываемой жидкости в два — три раза. Основными недостатками данной конструкции явля-

ются необходимость использования листового металла и пассивация электродов вследствие воздействия высоких плотностей тока.

Перспективным направлением в разработке электрокоагуляторов следует считать применение металлической стружки для генерации коагулянта. Наиболее совершенные конструкции стружечных аппаратов разработаны в ВНИИ ВОДГЕО [5]. В таких электрокоагуляторах аноды представляют собой, как правило, растворимые стружки, катоды – нерастворимые пластины. Над слоем стружки в этих аппаратах располагается диэлектрическая перфорированная пластина, сверху которой размещен катод, а в пространство между ними подается отработанная вода (рис. 1, а). Главным недостатком таких электролизеров является зашламливание межстружечного пространства.

Известен также электролизер для очистки воды, внутри которого расположена катодная сетка и анодные блоки, засыпанные стальной стружкой (рис. 1, б). Засыпной электрод с двух сторон ограничен капроновой сеткой.

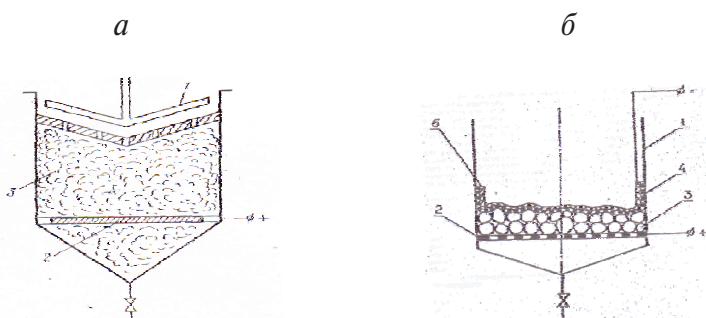


Рис. 1. Стружечный электрокоагулятор (а): 1 – катод, 2 – нерастворимый анод, 3 – металлическая стружка; электрокоагулятор с засыпным электродом (б): 1 – корпус; 2 – анодный токоподвод; 3 – насыпной анод; 4 – сетка из диэлектрика; 5 – сетка из электропроводных нитей.

К недостаткам данного электрокоагулятора относится наличие значительных по площади изоляционных материалов, омываемых водой и частично растворяющихся под действием электрического тока, в результате чего ухудшается качество воды. Кроме того, затруднена эксплуатация электролизера из-за сложности замены отработанных электродов.

К причинам, препятствующим достижению его высокой производительности, относится повышенное электрическое сопротивление межэлектродного пространства из-за неравномерного и переменного зазора между катодом и засыпным анодом.

В ходе анализа существующих установок электрокоагуляционной очистки сточных вод было определено, что к основным причинам, препятствующим широкому внедрению электрокоагуляторов в производство, относится пассивация электродов, большой расход электроэнергии и значительные затраты на листовую сталь. Стружечные электроды в этом плане имеют ряд преимуществ, хотя конструкции таких аппаратов требуют усовершенствования.

Цель данной работы – разработка конструкции электрокоагулятора с засыпными растворимыми электродами, малым электрическим сопротивлением межэлектродного пространства и условиями работы, исключающими пассивацию электродов, которая может стать эффективной альтернативой распространенным пластинчатым электрокоагуляторам.

Такая конструкция электрокоагулятора отличается от ранее предложенных не только отсутствием дополнительного загрязнения анионной части сточных вод, непрерывностью процесса, возможностью создания замкнутых водооборотных циклов, но и получением малоопасного осадка IV-го класса с перспективой его дальнейшей утилизации. Она позволяет снизить материалоемкость оборудования, а также значительно сократить финансовые затраты, получив при этом высокий экологический эффект.

Методика эксперимента. Для изучения процесса извлечения ионов Cr(VI) из сточных вод была создана экспериментальная лабораторная установка, состоящая из электрокоагулятора, реостатной гальваностатической схемы и электроизмерительных приборов.

Электрокоагулятор (рис. 2) выполнен в виде цилиндрической емкости из диэлектрического материала – полипропилена. Катодом служат две стальные пластины. Пластины изогнуты по форме емкости и закреплены на определенном расстоянии от стенок электролизера при помощи стальных штуцеров и обруча, расположенного с внешней стороны установки. Анод выполнен в виде цилиндрической перфорированной титановой ячейки, покрытой слоем окислов рутения (ОРТА), заполненной загрузкой из анодорастворимого материала. Титановая ячейка закреплена при помощи штуцеров в центральной части цилиндрического электролизера. Токоподвод выполнен в виде штырей и клем, присоединенных к электродам посредством болтов. Аппарат содержит патрубки ввода и вывода очищаемой воды и удаления шлама. В качестве загрузки анода использовали алюминиевую и железную стружки.

Электрокоагулятор отличается от ранее предложенных конструкций расположением и конфигурацией электродного блока и шламоотвода [6].

Рабочими растворами являлись растворы, приготовленные из фиксанала $K_2Cr_2O_7$ путем разбавления его водопроводной водой, а также растворы, полученные разведением универсального электролита ванны хромирования, и реальные сточные воды ванн хромирования и хроматного пассивирования. При этом исходную концентрацию $Cr(VI)$ во всех опытах доводили до значения 100 мг/дм^3 .

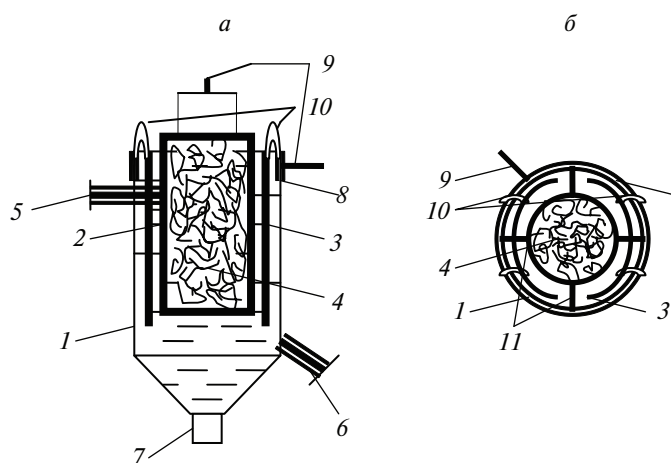


Рис. 2. Схема электрокоагулятора: а — продольный разрез аппарата; б — вид сверху. 1 — корпус электрокоагулятора; 2 — ячейка анода; 3 — катод; 4 — стружка; 5 — патрубок ввода сточных вод; 6 — то же вывода; 7 — шламосборник; 8 — обрuch для закрепления катода; 9 — токоподводы; 10, 11 — штуцера для закрепления катода и анода.

Концентрацию $Cr(III)$ и $Cr(VI)$ определяли на фотоэлектроколориметре ФЭК-М и атомно-адсорбционном спектрофотометре С-600 по стандартным методикам [7, 8]. В качестве основных факторов варьирования принимали: материал загрузки анодной камеры (алюминий и железо); величину тока, А; минерализацию раствора, мг/дм^3 ; рН. Величину токовой нагрузки на электролизер изменяли в диапазоне от 0,5 до 2А (использовали постоянный ток).

Все эксперименты проводили по аналогичной схеме организации процесса при однократном прохождении промывной воды через электрокоагулятор. Эффективность работы аппарата определяли по трем основным интегральным показателям: степень восстановления ионов $Cr(VI)$; эффективность осаждения ионов $Cr(III)$; выход по току.

Результаты и их обсуждение. При проведении экспериментов определили, что при очистке сточных вод, содержащих хром, использование в качестве анодной загрузки алюминия было малоэффективным. Это объясняется образованием пассивирующей пленки на поверхности алюминиевой стружки при самопроизвольном повышении температуры раствора в процессе электролиза; низким диапазоном рабочих плотностей тока; плохой осветляемостью раствора вследствие образования труднорастворимых соединений алюминия высокой степени основности; снижением выхода по току процессов гидратообразования в условиях дезинтеграции металла, обусловленной повышением рН обрабатываемой воды.

Использование в качестве загрузки смешанной стружки показало более высокую эффективность ведения процесса, однако полученные в наиболее оптимальных условиях значения конечной концентрации ионов Cr(VI) ($C_{\text{кон}} = 2,5 \text{ мг/дм}^3$) не удовлетворяют требованиям сброса таких сточных вод в комплекс сооружений систем водоотведения. Недостаточно высокий эффект обезвреживания сточных вод, содержащих хром, можно объяснить пересыщением приэлектродного слоя катионами алюминия, что приводит к образованию тонкой пассивирующей пленки на поверхности железа, снижающей скорость его растворения, в условиях повышенной токовой нагрузки. При низких токовых нагрузках катионы алюминия препятствуют образованию гальванопары титан – железо, нивелируя процесс гальванохимического растворения железа.

Наиболее эффективно восстановление ионов Cr(VI) происходит при использовании в качестве анодорастворимой загрузки однородной железной стружки. Высокая степень обезвреживания Cr(VI) наблюдается уже при величине тока 0,5 А ($C = 0,002 \text{ мг/дм}^3$). Процесс является энергоэффективным, так как включает реакции химического и электрохимического растворения железа. Даже в условиях частичной пассивации железной стружки, при повышенной токовой нагрузке, нарабатывается достаточное количество ионов железа, необходимое для полного восстановления находящегося в сточных водах Cr(VI).

Наиболее энергетически выгодным является процесс растворения железа при электродном потенциале в диапазоне $\varphi = -0,81 - 0,4 \text{ В}$, при заданной плотности тока 1,8 – 7,2 А/м². Поддержание данного диапазона значений возможно путем искусственной депассивации электродов. Активирующее действие на металл оказывает повышение степени минерализации электролита.

На рис. 3. показана зависимость изменения электродного потенциала анодорастворимого железа от степени минерализации сточных вод (при использовании раствора NaCl).

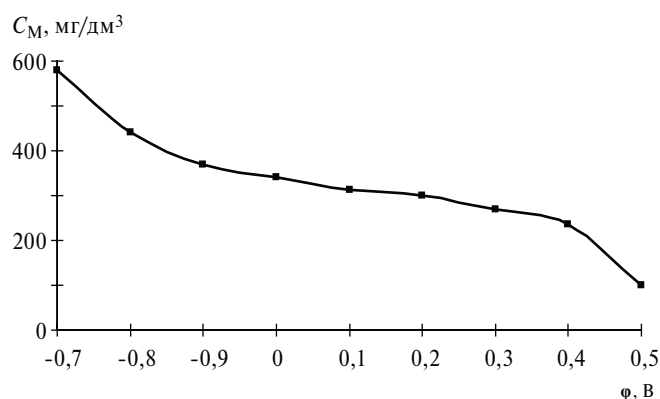


Рис. 3. Зависимость электродного потенциала железорастворимой загрузки анода от концентрации NaCl в электролите.

Анализируя кривую на рис. 4, можно сделать вывод, что наиболее оптимальные значения электродного потенциала железа, характеризующие более высокую степень его анодного растворения, наблюдались уже при концентрации NaCl в диапазоне 240 – 320 мг/дм³. Таким образом, введение в сточную воду необходимой дозы раствора солей позволяет значительно увеличить продолжительность работы анода до наступления пассивации.

Теоретические исследования и экспериментальные данные свидетельствуют, что при электрокоагуляционной очистке сточных вод в объеме раствора возрастает начальная величина рН. При этом существенное влияние на изменение рН оказывает его начальное значение и величина токовой нагрузки (рис. 4).

Экспериментальная проверка теоретических предположений показала, что изменение рН раствора интенсифицируется при повышении плотности тока от 1,7 до 7,2 А/м². При анодном растворении железа в диапазоне начальных значений активной реакции рН 4 – 6 происходит наиболее активное подщелачивание раствора за счет электрохимического выделения газообразного водорода и восстановления на катоде Cr(VI), что благоприятствует процессу коагуляции гидроксидов хрома и железа. Данный факт объясняется тем, что при электрохимиче-

ском подщелачивании раствор приобретает значение рН близкое к рН гидратообразования. Повышение степени очистки при электрокоагуляции слабых и нейтральных сточных вод свидетельствует, что в диапазоне рН близком к нейтральному существенно активизируются сорбционные свойства электрогенерированного гидроксида железа. В данном случае осадок состоял из крупных агрегатов с развитой поверхностью контакта фаз.

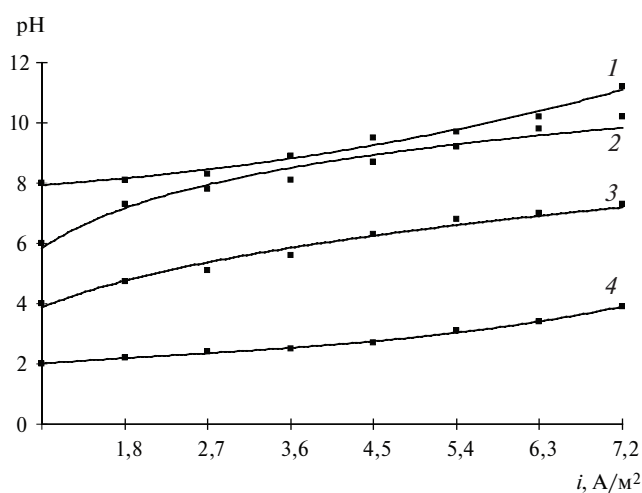


Рис. 4. Расчетная зависимость изменения начального рН (1 – рН 8; 2 – рН 6; 3 – рН 4; 4 – рН 2) при обработке воды в электрокоагуляторе с железным анодом.

Во всех рассмотренных выше случаях наблюдалось снижение выхода по току реакции растворения анодной загрузки при увеличении расхода тока. При этом можно отметить, что начальный суммарный (химический и электрохимический) выход по току был минимален в слабощелочной и нейтральной областях рН (6 – 8) и максимальное значение выхода по току 140 – 160% наблюдалось в кислой среде рН (2 – 4) при плотности тока 1,8 – 2,7 А/м². В кислой среде при малых токовых нагрузках анодный выход по току имел наибольшую величину за счет дополнительного химического растворения, но при этом скорость растворения была настолько велика, что часть металла выщелачивалась из стружки, образуя дополнительный шлам, практически не участвующий в очистке. Таким образом, снижалась эффективность анодно-растворимой загрузки. При увеличении плотности тока до 7,2 А/м² во

всех случаях происходило снижение выхода по току. Причем наиболее интенсивное снижение выхода по току наблюдалось при электрокоагуляции кислых сточных вод (рН 2). К тому же скачок снижения, обусловленный поляризационной пассивацией электрода, достигал 110%. Наименьший выход по току был характерен для слабощелочных сточных вод с начальным значением рН 8, что характеризовало ингибирование стадии химического растворения анода. Изменение выхода по току нейтральных сточных вод отмечалось более стабильным характером; с ростом плотности анодного тока от 1,8 до 7,2 А/м² снижение начального значения выхода по току не превышало 15%.

Анализируя полученные данные можно предположить, что при электрокоагуляционной очистке сточных вод не всегда целесообразно осуществлять анодное растворение в сильноокислой или щелочной среде, что обусловлено ускорением пассивации железного анода, торможением процессов гальванокоагуляции и, как следствие, снижением степени очистки. Наиболее стабильно очистка сточных вод проходит в диапазоне рН близком к нейтральному.

В результате проведенных исследований шлама, образованного при очистке сточных вод, определили, что образцы шлама имеют стабилизированные структурные характеристики (по сравнению с реагентными шламами), меньшую подвижность ионных форм хрома. Исходя из химической инертности ферритов, их можно использовать для получения окатышей в металлургии. Такие окатыши соответствуют технологическим требованиям и подлежат переплавке в ваграночной печи совместно с загруженными материалами. При этом металлы (хром, железо и др.), содержащиеся в шламе, переходят в расплав чугуна, а неметаллические компоненты – силикаты, алюминаты, известь и др. – в ваграночный шлак. Кроме того, стабилизированный осадок-шлам можно рекомендовать для заполнения выработанных карьеров и в качестве вторичного сырья.

Выводы. Предложенная конструкция аппарата может стать альтернативой распространенным пластинчатым электрокоагуляторам. Засыпной стружечный электрод характеризуется развитой поверхностью контакта фаз, что существенно интенсифицирует процесс очистки. В результате пропускания жидкости через объемный электрод создается турбулентное движение электролита, что значительно уменьшает толщину диффузионного слоя и увеличивает коэффициент массопереноса. Получение электрокоагулянта из анодорастворимой

стружки происходит непосредственно в электролизере, что исключает необходимость в создании отдельной электролитической ванны. Данное условие позволяет в большей степени использовать коагуляционные и флотационные свойства электрогенерированного коагулянта вследствие увеличения его сорбционной активности по сравнению с аналогами. Экспериментально определенные режимы ведения процесса электрокоагуляции позволяют очищать сточные воды с наименьшими энергопотерями при высокой степени эффективности. Полученные образцы шлама подтверждают возможность их повторного использования в качестве сырьевого ресурса.

Резюме. Проведено дослідження процесів електрокоагуляційної очистки стічних вод. Визначено ефективні конструктивні і режимні параметри, які дозволяють очищати стічні води до нормативних вимог.

E.S. Melnyk

ALTERNATIVE METHOD FOR CHROMIUM-CONTAINING ELECTROPLATING DRAINS PROCESSING ELECTROCOAGULATION

Summary

The research process electrocoagulation wastewater treatment. Determined the effective design and regime parameters that allow to purify waste water regulations.

Список использованной литературы

- [1] *Виноградов С.С.* Экологически безопасное гальваническое производство / Под ред. В.Н. Кудрявцева. – М.: Глобус, 1998. – 302 с.
- [2] *Кочетов Г.М.* // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2000. – №4. – С. 41 – 43.
- [3] *Машинобудування в Україні: тенденції, проблеми, перспективи* / За заг. ред. Б.М. Данилишина. – Ніжин: Аспект-Поліграф, 2007. – 308 с.
- [4] *Назарян М.М., Ефимов В.Т.* Электрокоагуляторы для очистки промышленных стоков. – Харьков: Вища шк., 1983. – 144 с.

- [5] Пат. 2039710 Россия, МПК С 02F 1/463 / А.Б. Голованчиков, М.М. Сиволобов, Г.Л. Дахина. – Оpubл. 20.07.95, Бюл. №20.
- [6] Пат. 91631 Украина, МПК (2009) С02F 1/463 / Л.Д. Пляцук, О.С. Мельник, В.Л. Коваленко. – Оpubл. 10.08.10, Бюл. №15.
- [7] Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 300 с.
- [8] ГОСТ 22001-87. Реактивы и особо чистые вещества. Метод атомно-абсорбционной спектроскопии. Определение примесей химических элементов – М.: Ростехрегулирование РФ, 1987. – 24 с.

Поступила в редакцию 29.10.2014 г.