

УДК 574.63:628.33

О. С. МЕЛЬНИК

МАКРОКІНЕТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ МЕХАНІЗМУ РЕАКЦІЇ ЕЛЕКТРОКОАГУЛЯЦІЇ

Глухівський національний педагогічний університет ім. Олександра Довженка

У даній роботі зроблено спробу теоретично-експериментального обґрунтування фізико-хімічних реакцій процесу електрокоагуляції, на прикладі знешкодження хромовмісних стоків. Визначено переважаючий механізм адгезійної взаємодії протилежно заряджених поверхонь зважених часток і гідроксидів. Наведено загальну схему та деталізовану поетапну характеристику процесу електрокоагуляції.

У зв'язку зі зростаючим занепокоєнням людства, щодо стану навколишнього середовища, сьогодні все більше уваги приділяється посиленню природоохоронного контролю, особливо у виробничій сфері. Вимоги до захисту навколишнього середовища висувають на перший план питання очищення стічних вод.

Значний вклад у забруднення гідросфери вносять підприємства гальванічного профілю. З недостатньо очищеними гальваностоками в природні водні об'єкти щороку потрапляють тисячі тонн високотоксичних важких металів, таких, як: цинк — 3,3 тис.т; нікель — 2,4 тис.т; хром — 0,5 тис.т та ін., значно ускладнюючи екологічну ситуацію в країні [1].

Багато хімічних речовин, що поступають у навколишнє середовище з промисловими стічними водами, потрапляють і до організму людини. Особливу небезпеку становлять сполуки шестивалентного хрому, що відносяться до першого класу небезпеки. Токсичність Cr^{6+} проявляється у пригніченні росту, гальмуванні метаболічних процесів, у вигляді генетичних, гонадотропних, ембріотропних змін. Чисельними епідеміологічними дослідженнями встановлено, що хромати здатні викликати недоброякісні пухлини, тому сполуки хрому відносяться до групи високого канцерогенного ризику [2].

Аналіз сучасних методів очищення хромо-

вмісних стічних вод вказує на низку труднощів у їх використанні, що пов'язано в першу чергу з дорожнечою та дефіцитністю вживаних матеріалів, а також високими витратами на їх регенерацію. Проте, електрохімічні методи мають низку переваг перед фізико-хімічними: спрощення технологічної схеми і експлуатації виробничих установок, легка автоматизація роботи, корегування фізико-хімічних властивостей стічних вод, зменшення виробничих площ, необхідних для розміщення очисних споруд, зменшення кількості осаду. Здебільшого електрохімічні методи є екологічно чистими, тобто такими, що виключають «вторинне» забруднення води аніонними і катіонними залишками, характерними для реагентних способів.

Найбільш доступним для впровадження способом електрохімічного оброблення виробничих стоків у даний час вважається електрокоагуляція. Проте, незважаючи на більш ніж вікову історію розвитку і практичного застосування цього методу, механізм та переважаючі процеси реакції електрокоагуляції остаточно не встановлено.

У даний час існують дві основні концепції теоретичного обґрунтування механізму коагуляції, обумовленої введенням позитивних багатозарядних іонів заліза і алюмінію, що гідролізуються у воді з утворенням гідроксидів та інших проміжних реакцій [3]:

1 — специфічна сорбція багатозарядних іонів

(Fe^{3+}, Fe^{2+}) на домішкові частинки з подальшою зміною заряду їх поверхні, що приводить до коагуляції;

2 – формування малорозчинних сполук іонів металу (Fe^{3+}, Fe^{2+}) з гідроксогрупами, з подальшою адгезією утворених гідроксокомплексів на домішкові частинки та зміною заряду її поверхні.

Обидві концепції теоретично і експериментально недостатньо обґрунтовані.

Для докладного вивчення процесу електрокоагуляції було розроблено удосконалену конструкцію електрокоагулятора (рис.1), що суміщає процеси гальвано- та електрохімічного розчинення анода [4].

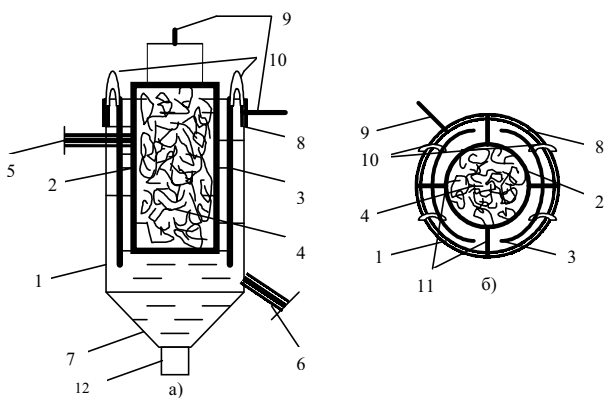


Рис. 1. Електрокоагулятор: а) поздовжній розріз апарата; б) вигляд зверху; 1 – корпус електролізера; 2 – титанова чарунка анода; 3 – катод; 4 – залізна стружка; 5 – патрубок введення стоків; 6 – патрубок виведення стоків; 7 – шламосбірник; 8 – обруч для закріплення катоду; 9 – струмопідводи; 10,11- штуцера для закріплення катода і анода; 12 – патрубок для відведення шламу

На підставі теоретичних і експериментальних даних [5] було визначено, що під час протікання стічних вод крізь міжелектродний простір електрокоагулятора відбувається електроліз води, поляризація часток, електрофорез, окислювально-відновні процеси, а також взаємодія продуктів електролізу.

Виходячи з виконаних експериментів [6] можна зробити висновок, що швидкість коагуляції значно вища при формуванні малорозчинних сполук. Отже, на підставі експериментальних даних, процес електрокоагуляції можна розділити на наступні стадії:

- генерація іонів металу на поверхні анода;
- міграція іонів металу з поверхні в об'єм розчину;
- адгезія малорозчинних сполук металу з компонентами розчину.

Слід відмітити переважний вплив адгезійного механізму взаємодії протилежно заряджених поверхонь частинок і гідроксидів.

У загальному вигляді схема процесу вигля-

дає наступним чином (рис. 2).

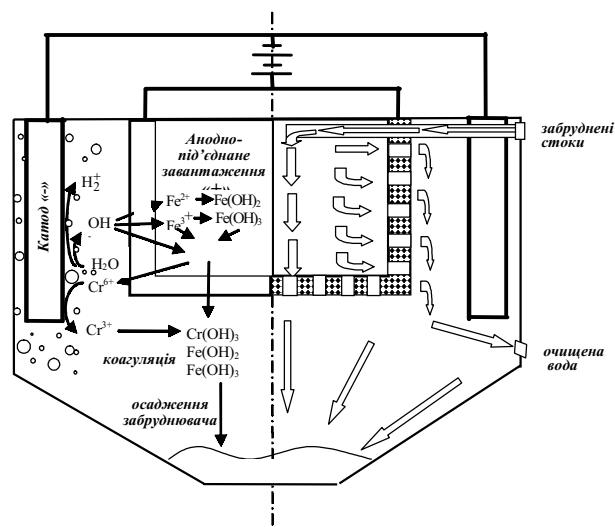


Рис. 2. Електрохімічні перетворення, що відбуваються в реакторі електрокоагулятора з розчинним анодом

На першому етапі електрокоагуляції, при накладенні зовнішньої напруги в замкнутому ланцюзі електродної чарунки відбувається розчинення анода. Розчинення анода визначається розчиненням за рахунок зовнішнього струму і хімічним розчиненням, переважно за рахунок утворення короткозамкненої гальванопари титан-залізо. Вихід металів за струмом, при мінімальних струмових навантаженнях ($1,5-3,0 \text{ А/м}^2$), може складати до $120-130\%$ від теоретичного виходу. Головні чинниками, що впливають на розчинення анода, є: матеріал анода, витрати рідини, густина анодного струму, напруга на електролізері і рН середовища. Зі збільшенням струмових навантажень вище граничних значень ($5,5-7,0 \text{ А/м}^2$) відбувається зниження виходу за струмом, обумовлене падінням ефективності процесу за рахунок підсилення пасивації анода. Пасивуюча оксидна плівка перешкоджає розчиненню металу і переміщенню електронів, обмежуючи, таким чином, надходження коагулянта в розчин. З часом пасивація електродів збільшується, знижуючи ефективність очищення.

До методів запобігання і управління процесом пасивації відносять: зміну полярності електродів, введення додаткових реагентів (іонів хлориду), гідромеханічне очищення електродів та ін. [2]. В експериментах, з метою депасивації, використовували розчин $NaCl$ ($250-300 \text{ мг/л}$). Позитивний вплив аніоногенних домішок дозволяє істотно інтенсифікувати процес розчинення електродів.

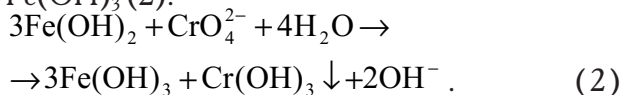
У процесі електрокоагуляції у разі використання залізного анода, в розчин переходять катіони двовалентного заліза. У результаті накопичення необхідної кількості катіонів заліза відбувається часткове відновлення іонів шестивалентного хрому

іонами Fe^{+2} до тривалентної форми, при цьому одночасно знижується стійкість негативно заряджених домішкових колоїдів, оскільки зменшується товщина дифузійного шару колоїдної частинки і знижується електрокінетичний дзета-потенціал, що запобігає взаємному злипанню часток.

За рахунок виділення на катоді газоподібного водню (1), в якості флотаційного газу, відбувається піддугоування очищеного розчину.



При досягненні значення рН близького до рН гідратотворення металу (за експериментальними даними 5,0–7,2 рН), спостерігається перехід металів у форму гідроксиду. На цій стадії відновлення іонів шестивалентного хрому відбувається переважно гідрозакисним залізом — продуктом взаємодії іонів двовалентного заліза та OH^- , внаслідок чого утворюються гідроксиди — $Cr(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ (2).



Скоагульована тверда фаза осідає на дно.

Таким чином, другий етап коагуляції зводиться до хімічного процесу утворення нерозчинних гідроксидів металів і їх кристалізації з подальшим формуванням пластівців, здатних осаджувати грубодисперсні домішки води. Отримані пластівці є хорошими колекторами для осадження гідроксидів хрому. При цьому іони тривалентного хрому частково кловуються у шпінельну структуру феритів у вигляді кристалічних продуктів, що не піддаються вилугуванню. Відповідні процеси відбуваються в міжелектродному просторі і включають одну, а іноді декілька стадій.

Одночасно з процесом розчинення анода на поверхні катода відбувається виділення водню. Швидкість процесів, що протікають на катоді, визначаються енергією адсорбції.

Процес утворення пластівців в електрокоагуляторах протікає значно інтенсивніше, ніж в камерах утворення пластівців при реагентній коагуляції, що пояснюється позитивним впливом електрофорезу на взаємне укрупнення зародків частинок гідроксидів і перемішуванням води бульбашками водню. Підвищення ефекту очищення при електрокоагуляції свідчить про те, що, крім утворення гідроксидів і випадання їх у осад, велике значення в процесі очищення мають сорбційні властивості електрохімічного гідроксиду металу, який за своєю структурою відрізняється від реагентного. В разі електроосадження осад виходить значно більш дисперсним, ніж у разі осадження реагентами.

Ефективність очищення стічних вод в електрокоагуляторі запропонованої конструкції сягає 99,96%, що повністю відповідає вимогам до скиду стічних вод в міські комунальні мережі, окрім того такі оброблені стоки також можна використовувати в оборотному циклі водопостачання підприємства.

Під час лабораторних досліджень отриманих зразків електрокоагуляційного шламу визначили, що шлам має стабілізовані структурні характеристики, іони хрому щільно вбудовані в кристалічну структуру заліза, що обумовлено умовами формування феритів. Ферити важких металів на відміну від гідроксидів тих же металів при звичайній температурі не розчиняються не лише у воді, але і в розбавлених водних розчинах сильних мінеральних кислот і їдких лугів, що обумовлено особливою будовою їх кристалічної решітки (типу шпінель). Експериментальні дослідження шламів дозволили зробити висновки — виходячи з хімічної інертності феритів, їх можна використовувати для заповнення вироблених кар'єрів та у якості вторинної сировини: для отримання окатишів в металургії, при виробництві керамічної плитки керамзиту, черепиці, цегли та ін. [7].

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Машинобудування в Україні: тенденції, проблеми, перспективи* / Ред. Б.М. Данилишина. — Ніжин: Аспект-Поліграф, 2007. — 308 с.
2. *Трахтенберг И.М., Колесников И.М., Луковенко В.П.* Тяжелые металлы во внешней среде: современные гигиенические и токсикологические аспекты. — Минск: Наука и техника, 1994. — 258 с.
3. *Виноградов С.С.* Экологически безопасное гальваническое производство / Ред. В.Н. Кудрявцева. — М.: Глобус, 1998. — 302 с.
4. *Пат. 91631 України, МПК (2009) C02F 1/463.* Электрокоагулятор для очищения сточных вод / Л.Д. Пляцук, О.С. Мельник, В.Л. Коваленко; заявник та утримувач патенту Сумський державний університет. — № а 2009 00337; Заявл. 19.01.09; Опубл. 10.08.10, Бюл. №15.
5. *Мельник Е.С.* Разработка конструкции экспериментальной очистной установки для обезвреживания хромосодержащих промывных стоков // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2009. — № 4. — С.192-194.
6. *Мельник Е.С., Пляцук Л.Д.* Оптимизация процессов электрокоагуляции сточных вод // *Вісник СумДУ.* — 2009. — № 1. — С.200-204.
7. *Мельник Е.С.* Альтернативные методы решения проблемы утилизации гальваншламов // *Актуальные проблемы химической науки, практики и образования: Сб. статей Международной научно-практической конференции (19-21 мая 2009 г.).* Курск. — 2009. — Ч.2. — С.137-139.

Надійшла до редакції 29.09.2011