

С.А. Хайнацкий, А.А. Зубенко, Л.А. Петриченко, А.А. Смалько, В.А. Крещенко\*,  
Н.Э. Пономаренко\*, Т.В.Тюрина\*

## ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДАХ В РЕАКТОРАХ С ГРАНУЛИРОВАННОЙ МЕТАЛЛОЗАГРУЗКОЙ. ЧАСТЬ 1. МОДЕЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,  
пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина*  
*\*ГП Научно-производственный комплекс газотурбостроения (НПКГ)  
"Зоря-Машпроект",  
пр. Октябрьский, 42-А, г. Николаев, 54018, Украина*

**Введение.** Основным объемом сточных вод гальванических производств машиностроительных предприятий составляют промывные воды. При этом хромсодержащие гальваностои, образующиеся после операций хромирования, пассивации и др., содержат от 80 до 120 мг/л хроматов (в пересчете на  $\text{Cr}^{6+}$ ) при pH 2–6. Концентрация ионов Cu, Ni, Zn и Fe может составлять от единиц до десятков миллиграмм на литр. Наиболее распространенным методом очистки таких стоков в настоящее время является реагентный (химический), основанный на реакциях нейтрализации и окисления-восстановления [1]. К его достоинствам можно отнести большую производительность линий очистки и малое энергопотребление, к недостаткам – невысокую эффективность (в растворе остается более 10% солей тяжелых металлов) и невозможность использовать полученную воду в обороте из-за повышенного общего содержания.

Некоторое распространение в последнее время получила очистка гальваностоев от ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  в электрокоагуляторах [1–3]. Однако при этом способе чрезвычайно велик расход электроэнергии. Перспективным безреагентным методом очистки сточных вод до предельно допустимых концентраций считается также гальванокоагуляция [4]. Но, несмотря на перспективность и экономичность данного метода, процессы, происходящие при гальваноконтакте железа с углеродом, и сопутствующие явления изучены недостаточно, что приводит к тому, что очистка промышленных стоков происходит спонтанно, не найдена возможность управлять процессом.

На стадии экспериментов в последнее время находится еще один перспективный метод очистки воды от ионов тяжелых металлов – электроразрядный. Его суть заключается в следующем. Межэлектродное пространство в разрядной камере из диэлектрического материала заполняется гранулами токопроводящего материала, а в качестве рабочей жидкости используется очищаемый раствор. Параметры разрядного контура, промежутка и гранул подбираются так, чтобы при подаче импульса напряжения на электроды в контактах между гранулами возникал низковольтный пробой с последующим образованием канала сквозной проводимости. В известных работах [5, 6] напряжение, подаваемое на промежуток, относительно небольшое – 300–600 В, соответственно линейные размеры камеры не могут превышать 10 см. В процессе разряда, кроме анодного растворения металлов с последующим образованием их гидроксидов, как это происходит в электрокоагуляторах, в области микроплазменных промежутков активно диспергируется металл гранул. Этот металл обладает высокой удельной поверхностью, не покрытой оксидными пленками, поэтому он легко вступает в реакцию с очищаемой жидкостью. Все это, а также окислительно-восстановительные реакции в зоне микроплазменных каналов должно существенно ускорять процесс очистки. Результаты работ [5, 6] подтверждают это. Однако концентрации очищаемых растворов невелики и составляют от

20 до 100 мг/л вредных примесей. В то же время высококонцентрированные сточные воды, образующиеся в результате аварий на трубопроводах, протечках и пр. в объемах от  $10 \text{ м}^3$  в месяц, содержат до 200 г/л хроматов. Их очистка на существующих технологических линиях за счет усреднения гальваносток проблематична и требует значительных дополнительных затрат воды и реактивов.

Цель работы – исследование возможности комплексной очистки воды от ионов тяжелых металлов при высоковольтных (3–15 кВ) электрических разрядах в реакторах с гранулированной металлозагрузкой. Одним из основных вопросов, которые решались в рамках работы, было определение максимальной концентрации ионов различных тяжелых металлов в растворах  $C_{\text{max}}$ , при которой очистка раствора данным методом целесообразна.

**Методика эксперимента.** В качестве металлозагрузки использовались гранулы алюминия и железа цилиндрической формы, размеры которых (высота и диаметр совпадали) составляли 4 мм.

В состав экспериментального стенда входили электрическая система, состоящая из силовой и измерительной цепи, и разрядная камера. Силовая цепь включала в себя автотрансформатор, трансформатор-выпрямитель, зарядное сопротивление, емкостный накопитель энергии, коммутатор (воздушный разрядник). Измерительный комплекс включал осциллограф универсальный запоминающий С 8-17, прибор счетный одноканальный ПС 02-08, генератор импульсов Г 5-56, киловольтметр С196. В качестве электрических датчиков применялись емкостный делитель напряжения и малоиндуктивный коаксиальный шунт.

Разрядная камера из оргстекла имела прямоугольную форму, (длиной  $5,0 \cdot 10^{-1}$  м, шириной  $1,5 \cdot 10^{-2}$  м, высотой  $2 \cdot 10^{-1}$  м), плоские электроды устанавливались в торцах в более узкой части по всей ширине.

Индуктивность разрядного контура  $L = 1,2 \cdot 10^{-6}$  Гн и емкость конденсаторной батареи  $C_0 = 0,25 \cdot 10^{-6}$  Ф в этих опытах – постоянные. Диапазон изменения параметров контура и загрузки выбирался на основании результатов предыдущих исследований таким, чтобы обеспечить оптимальные значения с точки зрения количества эродировавшего металла и удельных энергозатрат. Экспериментально исследовалась степень очистки раствора от ионов тяжелых металлов в зависимости от суммарно введенной энергии.

Для проведения исследований взяли четыре основных металла, массово используемых для нанесения гальванических покрытий, – хром, никель, медь и цинк. При этом исходили из того, что основными компонентами при никелировании, меднении и цинковании являются сульфаты этих металлов, а при хромировании – хромовый ангидрид и другие соединения хрома. Поэтому готовились растворы сернистого никеля и меди, уксуснокислого и сернистого цинка, а также бихромата калия. Концентрация ионов тяжелых металлов в модельных растворах составляла 100, 300, 1000, 3000 и  $10000 \text{ мг/дм}^3$ .

Количественная и качественная оценки содержания ионов тяжелых металлов в растворах до и после обработки проводились разными методами, а также спектрометрическим методом на атомно-абсорбционном спектрометре SOLAAR компании ThermoElectron (Англия).

**Хром.** Очистка производилась в алюминиевой и железной металлозагрузке как отдельно, так и в сочетаниях (последовательно) алюминий + железо и железо + алюминий. Варьировалось количество импульсов, при этом в ряде опытов суммарная энергия  $W_{\text{сумм}}$ , выделившаяся в промежутке, поддерживалась постоянной (при разных напряжениях).

Наибольшее количество опытов проводилось при исходной концентрации ионов хрома в растворе  $100 \text{ мг/дм}^3$ . При обработке раствора хрома с алюминиевой металлозагрузкой (АМЗ) наблюдалась близкая к линейной зависимость степени очистки от суммарно введенной энергии. При одинаковой введенной энергии раствор эффективней очищался при меньшем напряжении, то есть при большем количестве импульсов. Его цвет в процессе обработки менялся от желтого к зеленому, что свидетельствовало о восстановлении в процессе разряда  $\text{Cr}^{6+}$ , переходящего в гораздо менее токсичный  $\text{Cr}^{3+}$ . Однако очистить модельный раствор хрома такой концентрации до предельно допустимых концентраций (ПДК) при обработке разрядом в реакторе с алюминиевой металлозагрузкой не удалось. После введения энергии  $W_{\text{уд}} \approx 100 \text{ МДж/м}^3$  количество гидроксида алюминия и алюминиевого порошка становится настолько большим, что объем жидкости снижается до 30%, при этом концентрация хрома в растворе остается еще довольно заметной. Дальнейшее увеличение удельной энергии приводит к полному переводу раствора в гель.

Обработка раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  только в реакторе с железной металлозагрузкой (ЖМЗ) дала следующие результаты (см. табл. 1). При постоянном напряжении степень очистки линейно зависит от

введенной энергии. При постоянно введенной энергии, но при различных напряжениях результаты почти совпадают. Время обработки раствора до полной очистки в пределах избранных режимов обратно пропорционально квадрату напряжения (запасенной энергии  $W_0$ ).

Таблица 1. Результаты обработки раствора  $K_2Cr_2O_7$  в реакторе с железной металлозагрузкой

№ п/п	$W_0$ , Дж	$W_{сумм}$ , $10^3$ Дж	$W_{уд}$ , МДж/м <sup>3</sup>	Остаточная концентрация, %
1	4,96	4,96	9,92	40
2	15,13	15,13	30,25	38
3	- // -	22,69	45,38	28
4	- // -	30,25	60,50	19
5	- // -	37,81	75,63	9
6	- // -	45,38	90,75	0
7	9,25	27,74	55,47	20
8	- // -	45,30	90,6	0

Последовательная обработка раствора  $K_2Cr_2O_7$  сначала в реакторе с алюминиевой, а затем железной металлозагрузкой проводилась следующим образом. При обработке АМЗ количество выделившейся энергии в растворе сохранялось постоянным ( $\approx 20$  МДж/м<sup>3</sup>). Промежуточный контроль степени очистки после обработки АМЗ дал результаты, совпадающие с вышеизложенными. Дальнейшая обработка ЖМЗ проводилась при постоянном напряжении, варьировалась суммарно введенная энергия. Контроль качества очистки проводился с шагом в 10 МДж/м<sup>3</sup>. Полученная зависимость степени очистки от введенной энергии – строго линейная, полная очистка достигалась при введении 80 МДж/м<sup>3</sup>. Суммарное время обработки 0,5 дм<sup>3</sup> раствора при этом составило 80 с. Таким образом, второй способ более эффективен с точки зрения энергозатрат.

Обработка растворов более высокой концентрации показала непропорциональный рост энергозатрат с ростом концентрации. Так, для раствора концентрацией 300 мг/дм<sup>3</sup> в реакторе с железной металлозагрузкой полная очистка достигается при введении 370 МДж/м<sup>3</sup> энергии, что в четыре с лишним раза больше, чем для очистки раствора концентрацией 100 мг/дм<sup>3</sup>.

Проводилась также очистка последовательно сначала ЖМЗ, а затем АМЗ. Как и в предыдущем случае, при обработке АМЗ энергия постоянна. Эффективность такой обработки оказалась невысокой.

**Никель.** Обработка растворов различной концентрации производилась в реакторе с алюминиевой и железной металлозагрузкой по отдельности.

Таблица 2. Результаты обработки раствора  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  в реакторе с алюминиевой металлозагрузкой

№ п/п	Исходная концентрация, мг/дм <sup>3</sup>	Удельная энергия, МДж/м <sup>3</sup>	Конечная концентрация, мг/дм <sup>3</sup>	Метод определения
1	300	110,5	40,3 >2,5	Спектрометр. Химический
2	300	220,9	1,7 <2,5	Спектрометр. Химический
3	1000	101,1	>>2,5	Химический
4	1000	332,1	<<2,5 ( $\approx 0,05$ )	- // -
5	3000	453,6	>2,5 ( $\approx 4$ )	- // -
6	3000	649,8	<<2,5 ( $\approx 0,1$ )	- // -

Обработка раствора  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  в реакторе с АМЗ дала следующие результаты (см. табл. 2). При постоянном напряжении степень очистки практически линейно зависит от введенной энергии. Зависимость времени обработки раствора до полной очистки в зависимости от концентрации также близка к линейной, несмотря на то что обработка велась при разных напряжениях.

Обработка растворов более высокой, чем  $3000 \text{ мг/дм}^3$ , концентрации не проводилась, так как уже при такой концентрации объем твердых осадков (гидроксида алюминия и, по-видимому, гидроксида никеля) примерно в три раза превосходил свободный объем жидкости. Поэтому концентрацию  $3000 \text{ мг/дм}^3$  считаем предельной для данной технологии при обработке раствора в реакторе с алюминиевой металлозагрузкой.

Обработка раствора  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в реакторе с ЖМЗ показала (см. табл. 3), что с точки зрения энергозатрат для концентраций  $300 \text{ мг/дм}^3$  она более эффективна, чем с АМЗ.

Таблица 3. Результаты обработки раствора  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в реакторе с железной металлозагрузкой

№ п/п	Исходная концентрация, $\text{мг/дм}^3$	Удельная энергия, $\text{МДж/м}^3$	Конечная концентрация, $\text{мг/дм}^3$	Метод определения
1	300	54,5	6,9 >2,5	Спектрометр. Химический
2	300	108,9	Не обнаружен	Спектрометр.
3	1000	110,6	>>2,5	Химический
4	1000	369,5	<2,5	- // -
5	3000	571,3	>2,5 ( $\approx 10$ )	- // -
6	3000	1061,3	<2,5 ( $\approx 1$ )	- // -
7	10000	2733,8	<2,5 ( $\approx 1$ )	- // -

По сравнению с реактором с АМЗ энергозатраты на очистку растворов концентрацией 1–3 г/л выше в реакторах с ЖМЗ. Зависимости энергии, необходимой для очистки растворов, от их концентрации и времени обработки близки к линейной.

Предельной для данной технологии концентрацией при обработке раствора соли N: в реакторе с ЖМЗ является  $C_{\text{max}} = 10000 \text{ мг/дм}^3$ .

**Медь.** Исследование возможности удаления ионов меди  $\text{Cu}^{2+}$  проводилось в модельном растворе сернокислой меди  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , приготовленном из расчета 300 и 1000 миллиграмм ионов меди на  $1 \text{ дм}^3$  воды. При концентрациях более 1 грамма на  $\text{дм}^3$  очищать медные гальваностокки не целесообразно – эти растворы могут быть применены для нанесения медных покрытий. Режимы разряда подбирались по аналогии с теми, которые обеспечивали очистку растворов от никеля.

При обработке модельного раствора концентрацией 300 мг ионов  $\text{Cu}^{2+}$  на  $1 \text{ дм}^3$  в реакторе с АМЗ количество импульсов в каждом опыте варьировалось с шагом 5000. Анализ пробы при выделении  $138,24 \text{ МДж/м}^3$  дал концентрацию меди  $0,05 \text{ мг/дм}^3$ . Учитывая, что проба была упарена в 5 раз, реальная концентрация составляла  $\approx 0,01 \text{ мг/дм}^3$ . Проверка остаточной концентрации меди химическим методом дала значение  $\approx 0,02 \text{ мг/дм}^3$  для упаренной пробы, то есть реальное значение – около  $0,004 \text{ мг/дм}^3$ . Зависимость величин остаточной концентрации меди от удельной энергии практически линейная.

Очистка раствора концентрацией  $1000 \text{ мг/дм}^3$  от ионов меди достигнута при выделении энергии в  $336,2 \text{ МДж/м}^3$ . Анализ пробы после обработки дал значение остаточной концентрации меди  $0,05 \text{ мг/дм}^3$ .

К особенностям очистки модельного раствора от ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в реакторе с АМЗ можно отнести следующее. При отстаивании образуется осадок белого цвета, не имеющий видимой структуры хлопьев, как в других случаях. Осаждение осадка идет очень медленно, при этом в процессе отстаивания полностью отсутствует газовыделение. Все это может свидетельствовать о том, что в присутствии меди частицы гидроксида не образуют крупных агрегатов, при этом в процессе разряда в гидроксид переходит весь эродировавший металл.

Обработке модельного раствора сернокислой меди концентрацией 300 и  $1000 \text{ мг/дм}^3$  в реакторе с ЖМЗ проводилась так же, как и с алюминиевой. Удовлетворительный результат для раствора концентрацией  $300 \text{ мг/дм}^3$  был достигнут при энергии  $116,16 \text{ МДж/м}^3$ . Остаточная концентрация меди составила  $0,61 \text{ мг/дм}^3$ . Учитывая, что проба упарена в 3 раза, реальная концентрация была около  $0,2 \text{ мг/дм}^3$ .

Для раствора концентрацией  $1000 \text{ мг/дм}^3$  почти полная очистка от ионов меди достигнута при энергии  $348,48 \text{ МДж/м}^3$ , содержание меди – менее  $0,02 \text{ мг/дм}^3$ .

Очистка модельных растворов меди концентрацией  $300$  и  $1000 \text{ мг/дм}^3$  до концентраций, близких к ПДК для водоемов санитарно-бытового использования, при обработке разрядом в реакторе с железной и алюминиевой металлозагрузкой достигается примерно при одинаковых энергозатратах – около  $130$  и  $340 \text{ МДж/м}^3$  соответственно, то есть одинаково эффективно с точки зрения энергозатрат.

**Цинк.** Исследование возможности удаления цинка проводилось в модельных растворах с концентрациями  $300$ ,  $1000$  и  $3000$  миллиграмм ионов цинка на  $1 \text{ дм}^3$  воды.

При обработке раствора уксуснокислого цинка концентрацией  $300 \text{ мг/дм}^3$  в реакторе с АМЗ удельная энергия изменялась от  $144$  до  $212 \text{ МДж/м}^3$  при энергии в одиночном импульсе от  $7,2$  до  $8,4$  Дж. Химический анализ проб показал, что необходимая степень очистки ( $\approx 0,5 \text{ мг/дм}^3$ ) достигается при введенной энергии около  $200 \text{ МДж/м}^3$ . ПДК цинка для водоемов санитарно-бытового использования равна  $1 \text{ мг/дм}^3$ ; концентрация, допустимая в питьевой воде –  $5 \text{ мг/дм}^3$  [7].

В процессе обработки раствора концентрацией  $1000 \text{ мг/дм}^3$  уже при выделении в растворе энергии в  $300 \text{ МДж/м}^3$  концентрация гидроксида алюминия и эродировавшего металла настолько высока, а происходящие в нем процессы настолько активны, что в течение последующих  $30$  минут отстаивания весь объем превращается в густую гелеобразную массу. Предельной концентрацией раствора уксуснокислого цинка, при которой очистку разрядом с АМЗ можно считать целесообразной, является, по-видимому,  $300 \text{ мг/дм}^3$ .

К особенностям очистки уксуснокислого раствора от ионов  $\text{Zn}^{2+}$  в реакторе с АМЗ можно отнести интенсивное выделение  $\text{CO}_2$  и в этой связи очень активное образование гидроксида алюминия. Полученный после обработки раствор приобретает белый цвет, который не изменяется после фильтрации и дегазации.

При обработке раствора сернокислого цинка концентрацией  $300 \text{ мг/дм}^3$  в реакторе с АМЗ удельная энергия изменялась от  $150$  до  $230 \text{ МДж/м}^3$ . Полная очистка (значение остаточной концентрации  $0,06 \text{ мг/дм}^3$ ) достигается при введении  $228,15 \text{ МДж/м}^3$ . Характер зависимости степени очистки от введенной энергии – линейный. Для раствора концентрацией  $1000 \text{ мг/дм}^3$  приемлемая степень очистки достигнута при введении около  $540 \text{ МДж/м}^3$ . Исследования при более высоких концентрациях не проводились, поскольку уже в этом случае твердые осадки занимали до  $2/3$  объема всей жидкости.

При обработке раствора уксуснокислого цинка концентрацией  $300 \text{ мг/дм}^3$  в реакторе с ЖМЗ активного газовыделения и изменения прозрачности раствора не наблюдалось, как это было в случае с АМЗ. В растворе, обработанном при  $W_{\text{уд}} = 140,48 \text{ МДж/м}^3$ , следов цинка не обнаружено.

При обработке раствора сернокислого цинка концентрацией  $300 \text{ мг/дм}^3$  и энергией  $161,17 \text{ МДж/м}^3$  остаточная концентрации ионов цинка составила  $0,34 \text{ мг/дм}^3$ . При обработке раствора концентрацией  $1000 \text{ мг/дм}^3$  после введения  $435,6 \text{ МДж/м}^3$  остаточная концентрация равнялась  $0,46 \text{ мг/дм}^3$ , для раствора концентрацией  $3000 \text{ мг/дм}^3$  эти значения составили  $1306,8 \text{ МДж/м}^3$  и  $0,82 \text{ мг/дм}^3$  соответственно. Во всех случаях остаточная концентрация ионов цинка в обработанных растворах оказалась ниже ПДК для водоемов санитарно-бытового использования и значительно ниже концентрации, допустимой в питьевой воде.

Физическим пределом концентрации раствора сернокислого цинка, который еще можно очищать в реакторах с ЖМЗ, следует считать  $3000 \text{ мг/дм}^3$ .

К особенностям очистки модельных растворов от ионов цинка в реакторах с ЖМЗ следует отнести более полную и при меньших удельных энергозатратах очистку раствора уксуснокислого цинка концентрацией  $300 \text{ мг/дм}^3$  по сравнению с раствором сернокислого цинка. Это может быть связано с тем, что выделяющийся в процессе обработки раствора  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  углекислый газ способствует более интенсивному образованию гидроксида железа. Такое явление замечено при барботаже  $\text{CO}_2$  через разрядный промежуток для алюминиевой загрузки. Для железа такой факт ранее не зафиксирован.

Таким образом, результаты исследований очистки модельных растворов от ионов тяжелых металлов при высоковольтных электрических разрядах в реакторах с гранулированной металлозагрузкой показали, что при определенных условиях возможно доведение очищаемой воды до норм ПДК для питьевой воды и водоемов санитарно-бытового использования. Обсуждение эффективности метода и вопросы очистки реальных гальваностокков будут рассмотрены во второй части статьи.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гребенюк В.Д., Соболевская Т.Т., Махно А.Г. Состояние и перспективы развития методов очистки сточных вод гальванических производств // Химия и технология воды. 1989. Т. 11. № 5. С. 407–421.
2. Дмитриев В.Д., Максимов Ю.И. Об использовании электрокоагуляции в водооборотном цикле производства гальванопокрытий // Электронная обработка материалов. 1981. № 1. С. 63–67.
3. Назарян М.М., Ефимов В.Т. Электрокоагуляторы для очистки промышленных стоков. Харьков, 1983.
4. Чантурия В.А., Соложенкин П.М. Гальванохимическая обработка воды: теория процесса, оборудование и практика использования для удаления примесей // Электронная обработка материалов. 2004. № 2. С. 67–81.
5. Левченко В.Ф. Электроимпульсный метод комплексной переработки материалов // Проблемы машиностроения. 1992. Вып. 38. С. 78–86.
6. Шидловский А.К., Щерба А.А., Захарченко С.Н., Жуйков В.Я., Сосюрко Ю.Н. Метод комплексной обработки воды объемным электроискровым диспергированием в ней коагулянтобразующих металлов // Технічна електродинаміка. Тематичний випуск. Проблеми сучасної електротехніки. 2000. Ч. 2. С. 68–71.
7. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. М., 1974.

*Поступила 12.04.05*

### Summary

Researches results of integrated water treatment from heavy metals ions under high voltage electric discharges in reactors with granulated metallocharging are represented in the work. The first part of the work is devoted to the problems of refinement of specially prepared model solutions from chrome, copper, nickel and zinc ions. Conditions and parameters, on which the refinement of such solutions of different concentration to MPC norms is possible, and also peak concentrations of various heavy metals ions, at which the solutions refinement is expedient by a given method are shown.

---