

ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДАХ В РЕАКТОРАХ С ГРАНУЛИРОВАННОЙ МЕТАЛЛОЗАГРУЗКОЙ. ЧАСТЬ 2. РЕАЛЬНЫЕ ГАЛЬВАНОСТОКИ

*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. Первая часть работы содержит постановку задачи, методику экспериментов и результаты исследований очистки модельных растворов хрома, никеля, меди и цинка при высоковольтных электрических разрядах в реакторах с гранулированной металлозагрузкой. В работе определены условия, при которых возможно доведение очищаемых растворов до норм предельно допустимых концентраций (ПДК) для питьевой воды и водоемов санитарно-бытового использования. Вторая часть статьи посвящена вопросам комплексной очистки реальных гальваносток, содержащих ионы этих и других тяжелых металлов в различных пропорциях, а также обсуждению эффективности метода. Методика экспериментов не изменялась, усложнялся только химический анализ проб до и после воздействия разрядом, который проводился по известным схемам (см., например, [1]). Исследования проводились на реальных сточных водах, которые брались из очистных сооружений ГП НПКГ "Зоря-Машпроект". Основным компонент – шестивалентный хром, в высоких концентрациях сточные воды содержали также цинк, никель, медь и железо.

Химический анализ содержания ионов тяжелых металлов в растворах до и после обработки реальных гальваносток производился в лаборатории очистных сооружений ГП НПКГ "Зоря-Машпроект".

Результаты эксперимента. Исходный состав двух обрабатывавшихся образцов сточных вод, взятых из разных ванн, следующий. Проба № 1 содержала ионы тяжелых металлов в следующих концентрациях (езде – мг/дм³):

Cr общий – 9050 (при этом Cr(VI) – 9050, Cr(III) – 0); Ni – 66,8; Cu – 11,2; Zn – 2,8; Fe – 11,6. pH исходного раствора равен 3.

Концентрации ионов тяжелых металлов в пробе № 2 следующие:

Cr общий – 84560 (при этом Cr(VI) – 84560, Cr(III) – 0); Ni – 175,5; Cu – 33,4; Zn – 20,4; Fe – 1,2 при pH = 3.

Параметры растворов (исходный состав, pH) до и после обработки высоковольтным электрическим разрядом в реакторе с гранулированной металлозагрузкой приведены в табл. 1.

Исходя из состава проб, а также результатов предварительных исследований в качестве металлозагрузки использовали смесь алюминиевых и железных гранул в весовом соотношении 3:7. Для проверки исходных данных эксперимента подготовлен пробный модельный раствор, соответствующий примерно десятикратному разбавлению пробы № 1 по хрому и содержащий никель, медь и цинк в тех же концентрациях, что и реальный раствор (табл. 1, опыт 1).

Обработка пробного модельного раствора дала удовлетворительные результаты при $W_{уд} = 937,5$ МДж/м³. Это почти в три раза больше, чем энергия, затраченная на очистку модель-

ного раствора, содержавшего Cr^{6+} концентрацией 300 мг/дм^3 , в реакторе с железной металлозагрузкой (см. часть 1 работы). Поэтому следующим шагом стала обработка реального раствора – пробы № 1 при 10-кратном разбавлении. При этом концентрация ионов Cr^{6+} примерно соответствовала исследованной в первом опыте, концентрация же ионов других тяжелых металлов намного ниже. Во втором опыте высокая степень очистки достигнута при удельной выделившейся энергии $W_{\text{уд}} = 561,8 \text{ МДж/м}^3$ – что почти вдвое в 1,67 меньшей, чем в опыте 1. Однако при этом энергия на очистку 1 м^3 исходного раствора составила $W_{1\text{уд}} = 5618 \text{ МДж/м}^3$ – слишком много, на наш взгляд, для того чтобы считать режим эффективным. Дальнейшие опыты проводились с пробой № 1 при более высоких концентрациях ионов тяжелых металлов – разбавлении 1:3. В опыте № 3 удовлетворительная очистка раствора была достигнута при $W_{\text{уд}} = 361,3 \text{ МДж/м}^3$ и соответственно $W_{1\text{уд}} = 1083,9 \text{ МДж/м}^3$. При этом $W_{2\text{уд}}$ – энергия, которую необходимо затратить на извлечение 1 кг хрома из исходного раствора, и количество израсходованного металла в этом опыте менее чем в два раза больше, чем теоретический предел (см. ниже). При дальнейшем уменьшении введенной энергии довести исходный раствор до концентраций, близких к ПДК, не удалось.

Таблица 1. Концентрация ионов тяжелых металлов в растворе до и после обработки высоковольтным электрическим разрядом в реакторе с гранулированной металлозагрузкой

| № п/п | № пробы | Разбавление | Концентрация ионов тяжелых металлов, мг/дм ³ | | | | | | | pH |
|---------------------|---------|-------------|---|------------------|------------------|-------|------|------|------|-----|
| | | | Cr общ. | Cr ⁶⁺ | Cr ³⁺ | Ni | Cu | Zn | Fe | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 1 | Пробный | | 1000 | 1000 | 0 | 66,8 | 11,2 | 2,8 | 0 | 6 |
| результат обработки | | | 0,22 | 0 | 0,22 | 0,36 | 0 | 0 | 0 | 8 |
| 2 | 1 | 1/10 | 905 | 905 | 0 | 6,68 | 1,12 | 0,28 | 1,16 | 4 |
| результат обработки | | | 0,18 | 0 | 0,18 | 0,77 | 0,76 | 0 | 0 | 8,4 |
| 3 | 1 | 1/3 | 3017 | 3017 | 0 | 22,3 | 3,7 | 0,93 | 3,8 | 3 |
| результат обработки | | | 0 | 0 | 0 | 1,92 | 1,27 | 0,05 | 0,07 | 7,3 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 4 | 2 | 1/10 | 8456 | 8456 | 0 | 17,55 | 3,34 | 2,04 | 0 | 3,5 |
| результат обработки | | | 0 | 0 | 0 | 0 | 2,01 | 0,11 | 0,1 | 8,2 |
| 5 | 2 | 1/30 | 2819 | 2819 | 0 | 5,85 | 1,11 | 0,68 | 0 | 4 |
| результат обработки | | | 0,13 | 0,07 | 0,06 | 0,83 | 0,2 | 0,8 | 0,05 | 7,7 |

Комплексная обработка еще более концентрированного раствора – пробы № 2 (при разбавлении 1:10) показала, что можно работать и с высокими концентрациями, близкими к физическим пределам технологии. При этом энергия, затраченная на очистку раствора от ионов тяжелых металлов, примерно в три раза меньше, чем пришлось бы затратить на полное испарение соответствующего объема воды (в этом случае без учета возможных тепловых потерь).

30-кратное разбавление пробы № 2 и обработка при параметрах, совпадающих с применявшимися в опыте 3, дали ожидаемые результаты (опыт 5, табл. 1) – степень очистки гальваностокков от ионов хрома удовлетворяет ПДК. Несколько неожиданно выглядят результаты при конечной концентрации ионов никеля. С одной стороны, как указывается в [2], при электрокоагуляционной обработке совместное присутствие ионов Ca(II) , Zn(II) , Ni(II) незначительно влияет на степень удаления каждого из компонентов, а вот присутствие Cr(VI) увеличивает эффективность их удаления. Того же следовало ожидать и при электроразрядной обработке. С другой стороны, количество введенной в промежуток энергии вполне достаточно, судя по предыдущим результатам, для полной очистки раствора от ионов никеля. Поэтому этот факт еще нуждается в проверке.

Обращает на себя внимание очень низкое содержание железа во всех пробах, хотя в процессе обработки гальваностокков растворяется очень много железной металлозагрузки. По-видимому, за

время отстаивания пробы практически все железо осаждается без какой-нибудь дополнительной обработки.

К особенностям обработки образцов реальных гальваностокков следует отнести увеличение pH раствора в несколько раз. Это означает, что процесс восстановления шестивалентного Cr⁶⁺ с образованием гидроокиси хрома и железа идет не только без потребления дополнительной щелочи, но и с образованием щелочи как конечного продукта, что повышает эффект очистки от катионов тяжелых металлов. Этот факт имеет большое значение для технологии очистки гальваностокков от указанных ионов, поскольку в таком случае раствор в процессе обработки разрядом последовательно находится во всем диапазоне pH начала осаждения гидроксидов всех упоминавшихся металлов. Следует также отметить, что пробы для анализов отбирались без фильтрования раствора – то есть необходимая степень очистки гальваностокков от ионов тяжелых металлов достигается непосредственно при высоковольтном разряде в реакторах с металлозагрузкой, поскольку влияние фильтрования исключалось. Еще одной особенностью этих опытов является то, что при неполной очистке раствора практически не происходит осаждения взвеси, хотя количество образовавшихся гидроксидов и непрореагировавшего металла очень велико. Когда же степень очистки раствора становится достаточно высокой, осаждение идет относительно быстро.

Обсуждение. Сравнение метода очистки гальваностокков высоковольтными электрическими разрядами в слое гранулированной металлозагрузки с применяемыми в промышленности способами очистки в электрокоагуляторах можно произвести по материалам работы [2], в которой приведены результаты экспериментальных исследований на лабораторном, непрерывно действующем электрокоагуляторе колонного типа. Опыты проводились на предварительно приготовленных модельных стоках, содержащих ионы тяжелых металлов (CrO₄²⁻, Ni²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺) концентрацией 200 и 300 мг/л. Перед подачей в рабочую камеру электрокоагулятора pH данной модельной жидкости с помощью растворов NaOH, Na₂CO₃ доводили до значения, превышающего на единицу pH осаждения гидроксидов Cr(OH)₃, Ni(OH)₂, Cd(OH)₂, Zn(OH)₂. Результаты применения метода очистки гальваностокков в колонном электрокоагуляторе приведены в табл. 2. Удельные затраты энергии на очистку растворов в электрокоагуляторе, приведенные в последнем столбце, рассчитаны по имеющимся в [2] данным.

Таблица 2. Результаты обработки растворов ионов тяжелых металлов в колонном электрокоагуляторе [2]

| Ионы тяжелых металлов | Концентрация, мг/л | Продолжительность обработки, с | Плотность тока на электродах, А/см ² | Остаточное содержание тяжелых металлов, мг/л | Удельные затраты энергии, 10 ⁶ Дж/м ³ |
|--------------------------------|--------------------|--------------------------------|---|--|---|
| CrO ₄ ²⁻ | 300 | 180 | 0,015 | 30 | 101 |
| | | 300 | | 1,2 | 169 |
| | | 600 | | Следы | 338 |
| Ni ²⁺ | 300 | 180 | 0,030 | 21,5 | 356 |
| | | 300 | | 0,55 | 594 |
| | | 600 | | Следы | 1188 |
| Cd ²⁺ | 200 | 180 | 0,015 | 44 | 98 |
| | | 300 | | 2,2 | 163 |
| | | 600 | | 0,2 | 325 |
| Zn ²⁺ | 200 | 180 | 0,030 | 36 | 381 |
| | | 300 | | 1,7 | 635 |
| | | 600 | | Следы | 1270 |

Следует отметить, что значения удельных энергозатрат на очистку модельных растворов в колонном электрокоагуляторе достаточно велики. При этом в работе показано, что некоторые физико-химические явления, происходящие на электродах и в рабочем промежутке, могут существенно снижать основные технико-экономические показатели установок: удельные энергозатраты, степень очистки, выход металла по току и т.п., например, пассивация электродов продуктами гидратации металлов. Для поддержания установленной производительности и качества очистки воды в этих условиях необходимо значительно увеличить расход электроэнергии, чтобы получить заданное количество электрогенерированного коагулянта.

Кроме того, не вполне ясно, насколько эффективно может очищаться весь объем раствора гальваностокков за счет флотации агрегатов частиц газом, который выделяется на электродах, на

поверхность жидкости без применения других флотоагентов. Размеры образующихся агрегатов очень разнятся в зависимости от внешних условий, плотность гидроксидов металлов колеблется от 2,42 (Al(OH)₃) до 4,1·10³ кг/м³ (Ni(OH)₂), то есть намного больше, чем плотность воды, и, кроме того, распределение газа по объему аппарата должно быть весьма неравномерным. Все эти факторы затрудняют флотацию примесей на поверхность. И, наконец, метод очистки гальваносток в электрокоагуляторах не избавляет нас от необходимости предварительной химической обработки раствора.

Многих недостатков лишен метод удаления ионов тяжелых металлов из растворов при высоковольтных электрических разрядах в гальваностоках в слое гранулированной металлозагрузки. Для сравнения энергозатрат обоих методов приведем сводную таблицу результатов очистки модельных растворов предлагаемым методом (см. табл. 3) по материалам 1-й части статьи. В первой колонке указаны ионы тяжелых металлов, содержащиеся в исходном растворе, во второй – их концентрация, в остальных – параметры обработки. Эти колонки разбиты на две группы, где указаны параметры обработки в реакторе с алюминиевой и железной металлозагрузками. В качестве параметров приведены энергия в единичном импульсе W_0 , удельная энергия, необходимая для очистки 1 м³ раствора $W_{уд}$, и время обработки t до полной очистки. Обработка раствора Cr⁶⁺ концентрацией 100 мг/л в реакторе с алюминиевой металлозагрузкой оказалась неэффективной, поэтому в этой строке приведены результаты последовательной обработки в реакторе сначала с алюминиевой, а затем – железной металлозагрузкой и соответствующие параметры.

Таблица 3. Результаты обработки модельных растворов ионов тяжелых металлов до полной очистки высоковольтными электрическими разрядами в реакторах с гранулированной металлозагрузкой

| Ионы тяжелых металлов | Концентрация, мг/дм ³ | Металлозагрузка | | | | | |
|-----------------------|----------------------------------|-----------------|--|---------|------------|--|---------|
| | | Al | | | Fe | | |
| | | W_0 , Дж | $W_{уд}$, 10 ⁶ Дж/м ³ | t , с | W_0 , Дж | $W_{уд}$, 10 ⁶ Дж/м ³ | t , с |
| Cr ⁶⁺ | 100 | 5 | 20 | – | – | – | – |
| | | 15 | 60 | – | – | – | – |
| | | – | 80 | 133 | 15 | 91 | 100 |
| | 300 | – | – | – | 23 | 370 | 267 |
| Ni ²⁺ | 300 | 110 | 221 | 333 | 22 | 109 | 63 |
| | 1000 | 7 | 332 | 767 | 23 | 369 | 267 |
| | 3000 | 7 | 650 | 1500 | 22 | 1061 | 600 |
| | 10000 | – | – | – | 23 | 2734 | 2000 |
| Cu ²⁺ | 300 | 6 | 138,2 | 1067 | 22 | 116 | 133 |
| | 1000 | 8 | 336,2 | 1000 | 22 | 348 | 4000 |
| Zn ²⁺ | 300 | 8 | 200 | 600 | 23 | 140 | 123 |
| Zn ²⁺ | 300 | 8 | 228 | 500 | 22 | 161 | 123 |
| | 1000 | 7 | 540 | 1167 | 22 | 436 | 333 |
| | 3000 | – | – | – | 22 | 1307 | 1000 |

Сравнение данных, приведенных в таблицах 2 и 3, показывает, что по очистке раствора от ионов хрома результаты почти идентичны – не совпадает только время обработки, которое в нашем случае в два раза меньше. Зато при очистке раствора от ионов никеля и цинка энергозатраты и время обработки в электрокоагуляторе на порядок больше. Кроме того, получены результаты по комплексной очистке раствора реальных гальваносток (см. табл. 1), в которых содержание ионов хрома в десять раз больше (более 3000 мг/дм³), а энергозатраты на очистку – те же.

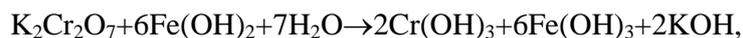
Таким образом, приведенные результаты показывают, что с точки зрения затрат энергии и времени обработки метод очистки растворов гальваносток от Ni, Cu и Zn с помощью высоковольтного электрического разряда в реакторах с гранулированной металлозагрузкой значительно эффективнее, чем в электрокоагуляторах.

Что касается пассивации электродов, то для рассматриваемого метода эти проблемы полностью отсутствуют. В процессе разряда гранулы металла подвергаются сильным локальным

динамическим воздействиям, в результате которых они все время меняют свое положение. Эрозия металла в разрядной зоне также депассивирует поверхность металла.

Сравнение затрат энергии и металла с электроимпульсным методом очистки на сравнительно невысоких (до 800 В) напряжениях можно провести по материалам работы [3]. В соответствии с ними при очистке гальваностокков удельный расход сырья и электроэнергии определяется концентрацией загрязнений и составляет 0,03–0,15 кг/м³ и 0,3–5,0 (кВт·ч)/м³ соответственно. При этом максимальная концентрация примеси Cr⁶⁺ равнялась 30,8 мг/л. Учитывая, что установленная зависимость удельных затрат энергии на полную очистку раствора от концентрации ионов тяжелых металлов во всех случаях практически линейная, для сравнения с данными при концентрации $C = 300$ мг/л можно принять расход металла 1,5 кг/м³, а электроэнергии – 50 (кВт·ч)/м³. В наших опытах энергозатраты на очистку растворов, содержащих более 3000 мг/л вредных примесей, составили 361,3 МДж/м³, то есть около 100 кВт·ч/м³. Соответственно для концентрации 300 мг/л это значение равнялось бы 10 (кВт·ч)/м³. В то же время расход металла (Al+Fe) на очистку гальваностокков концентрацией 3000 мг/л (по хрому) составил около 6 кг/м³. Энергозатраты на диспергирование металла в опытах сравнимы с результатами работы [4], где при получении окиси алюминия электроэрозионным способом для режимов, близких к полученным, энергозатраты на диспергирование алюминия в реакторе составляли 3–4 (кВт·ч)/кг.

Для оценки теоретического предела расхода металла загрузки при удалении ионов хрома как основного компонента очищаемых растворов можно воспользоваться одной из известных схем восстановления шестивалентного хрома [5]:



в соответствии с которой для удаления одной весовой единицы хрома требуется 3,23 весовых единицы железа. В опыте 3 (см. табл. 1) расход железа на извлечение из раствора 1 кг хрома составил 5,3 кг – в 1,65 раза больше теоретического. В работе [3] это соотношение примерно такое же.

Таким образом, сравнение показывает, что энергозатраты в процессе очистки гальваностокков при высоковольтных (3–15 кВ) электрических разрядах в реакторах с гранулированной металлозагрузкой значительно ниже затрат в электрокоагуляторах или при низковольтном разряде.

Выводы. Экспериментальные исследования процессов превращения в труднорастворимые соединения ионов хрома, никеля, меди и цинка при высоковольтных электрических разрядах в модельных растворах в слое гранулированной металлозагрузки показали, что возможна очистка модельных растворов концентрацией 100–10000 мг/дм³ до ПДК при обработке разрядом в реакторах как с алюминиевой, так и с железной металлозагрузкой, и позволили определить режимы, при которых такая очистка наиболее эффективна с точки зрения энергозатрат и длительности обработки.

В результате исследования процессов превращения в труднорастворимые соединения ионов тяжелых металлов при высоковольтных электрических разрядах в растворах реальных гальваностокков в слое гранулированной металлозагрузки найдены режимы полной очистки высококонцентрированных хромсодержащих стоков, значительно превосходящие по эффективности аналогичные для модельных растворов. Определено, что необходимая степень очистки гальваностокков от ионов тяжелых металлов достигается без фильтрования обработанного разрядом раствора.

Показано, что с точки зрения затрат энергии и времени обработки метод очистки растворов гальваностокков от ионов Cr (VI), Ni, Cu и Zn с помощью высоковольтного электрического разряда в реакторах с гранулированной металлозагрузкой значительно эффективнее, чем очистка их в электрокоагуляторах или при низковольтном разряде.

В работе впервые определены максимальные концентрации ионов тяжелых металлов в растворах гальваностокков, определяющие физический предел возможной технологии их очистки. С помощью проведенных исследований отмечено, что одним из основных преимуществ предлагаемого метода очистки гальваностокков может явиться экспериментально подтвержден-

ная возможность комплексного извлечения ионов тяжелых металлов из высококонцентрированных растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. М., 1974.
2. Назарян М.М., Ефимов В.Т. Электрокоагуляторы для очистки промышленных стоков. Харьков, 1983.
3. Левченко В.Ф. Электроимпульсный метод комплексной переработки материалов // Проблемы машиностроения. 1992. Вып. 38. С. 78–86.
4. Фоминский Л.П. Некоторые аспекты электроэрозионного способа получения окиси алюминия // Электронная обработка материалов. 1980. № 1. С. 46–49.
5. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М., 1969.

Поступила 16.05.05

Summary

The results of experimental investigations of integrated refinement of actual galvanodrains containing ions of various heavy metals in different proportions at high-voltage electric discharges in reactors with granular metallocharging are represented in the work. The parameters of energy lead-in, under which the reduction of cleanable solutions to the maximum permissible concentration standards is possible are determined. The comparison of results with the known reagentless refinement methods is made. Availability and effectiveness of the method is shown.
