

В.А. Чантурия, П.М. Соложенкин

### ГАЛЬВАНОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ВОДЫ: ТЕОРИЯ ПРОЦЕССА, ОБОРУДОВАНИЕ И ПРАКТИКА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ

*Институт проблем комплексного освоения недр РАН,  
Крюковский тупик, 4, Москва, 111020, Россия*

#### **Введение**

Наиболее распространенным методом очистки стоков промышленных производств в настоящее время является реагентный метод, основанный на реакциях нейтрализации и окисления – восстановления. Ионы тяжелых металлов осаждаются в виде малорастворимых соединений (гидроксидов или основных карбонатов).

Заслуживают внимания также новые процессы, особенно для удаления (извлечения) металла из различных сточных вод (СВ) и использования полученной воды в обороте. Таким процессом является, в частности, гальванохимический метод, его наиболее распространенное название – гальванокоагуляционный. Гальванохимическая очистка (ГХО) сточных вод позволяет в одном агрегате снижать как концентрации тяжелых металлов, так и общее солесодержание, а также содержание органических примесей. Она относится к числу перспективных безреагентных методов очистки сточных вод до необходимых параметров предельно допустимых концентраций (ПДК).

Гальванокоагуляция включена в реестр ЮНЕСКО в качестве рекомендуемого новейшего метода очистки сточных вод [1].

Впервые способ очистки сточных вод гальванохимическим способом запатентован в СССР в 1975 году Р.И. Остроушко [2].

Промышленные аппараты для извлечения металлов гальванохимической очисткой (ГХО), так называемые гальванокоагуляторы, созданы в 1980 году В.А. Феофановым, Л.П. Ждановичем, Б. В. Пилатом, В.Г. Романенко и Б.С. Луханиным. Изобретение было опубликовано лишь спустя 11 лет в 1991 году [3]. Позднее способ, аппарат и технология очистки СВ были защищены патентами США, ФРГ, Франции.

Огромный практический материал, накопленный в СССР, России и странах СНГ после создания в 1975 году первого изобретения в этой области, неизмеримо расширил и во многом изменил существующие представления о гальванохимическом процессе. В последнее время открылись новые дополнительные возможности его использования. Ряд научно-исследовательских и проектно-технологических организаций на протяжении последних лет проводят теоретические и экспериментальные исследования актуальных проблем разделения компонент вод различных производств. Они носят комплексный характер, а в их основе лежат разработки по изучению кинетики химических процессов, процессов массообмена.

Число публикаций по теоретическим основам гальванохимического процесса и расширению его практического применения ограничено, несмотря на очевидную перспективность и экономичность данного метода очистки вод (в том числе и гальванических производств).

Процессы, происходящие в тонких слоях при гальваноконтакте железа с углеродом, структуры, образуемые в растворе в зависимости от состояния самого раствора и его физико-химических характеристик, изучены недостаточно. Это приводит к тому, что очистка промышленных стоков происходит спонтанно, не найдена возможность в той или иной мере управлять процессом и избирательно извлекать из промышленных стоков тяжелые металлы.

До настоящего времени еще недостаточно полно изучены механизмы процесса, не предложена концепция конструирования устройств, обеспечивающих их надежную и устойчивую работу и учитывающая все составляющие этого многостадийного электрохимического процесса. Необходимо дальнейшее совершенствование и интенсификация методов физико-химической очистки СВ с целью обеспечения более высокой эффективности ГХО и создания на их основе комплексных технологий с замкнутым циклом водопользования. Отдельные публикации рассеяны по редким изданиям и практически недоступны широкому кругу читателей.

### 1. Теоретические основы гальванохимической очистки сточных вод

Современное состояние гальванохимической очистки сточных вод представлено в ряде работ [1, 4–9]. Процесс гальванохимической очистки и деминерализации сточных вод, основанный на использовании эффекта короткозамкнутых гальванических элементов из смеси двух или нескольких токопроводящих материалов, имеющих различные значения электрохимических потенциалов, помещенных в очищаемый раствор и образующих множество микрогальванопар без наложения тока от внешнего источника в присутствии кислорода воздуха, позволяет практически без применения химических реагентов и повышения содержания обрабатываемой воды добиться нужного уровня очистки от тяжелых металлов, солей жесткости, сульфатов и различных органических загрязнителей (специальных поверхностно-активных веществ, нефтепродуктов, красителей, пестицидов), вернуть воду в производство и достичь самого большого экологического эффекта – радикального сокращения сброса техногенных стоков в поверхностные водоемы.

#### 1.1. Потенциалы коксового (углеродного) и железного полуэлементов

Механизмы гальванохимической очистки СВ определяются процессами, возникающими во время контактирования очищаемой воды с гальванопарой, в качестве которой используют кокс, медь, активированный уголь, железо или алюминий.

Из величин стационарных потенциалов коксового и железного полуэлементов следует, что при их замыкании на поверхности кокса должна протекать преимущественно катодная реакция, а на поверхности железа – анодная. Из полученной зависимости потенциала коксового полуэлемента от pH следует, что основной редокс-реакцией, протекающей на поверхности кокса в условиях аэрации, является реакция восстановления кислорода [10]:



в интервале pH(2 – 6) и



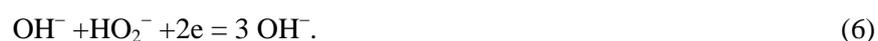
при pH (6 – 10).

Равновесный потенциал реакции восстановления кислорода характеризуется уравнением

$$E_p = 1,23 - 0,059 \text{ pH}. \quad (3)$$

Экспериментально полученная зависимость изменения потенциалов коксового (углеродного) полуэлемента от pH хорошо совпадает с уравнением (3) [11].

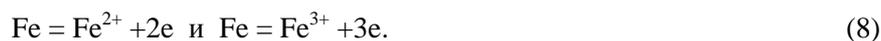
В случае генерирования перекиси водорода и гидроксильных ионов протекают реакции:



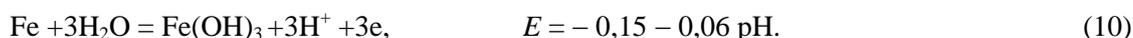
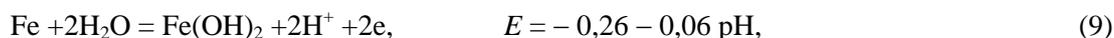
Потенциал технического железа (стали Ст3) в интервале pH 2 – 7 зависит от pH раствора и соответствует зависимости равновесного потенциала реакции (7) от pH.



Это свидетельствует о том, что потенциал железа в интервале pH 2 – 7 – коррозионный, в этих условиях железо корродирует, переходя в раствор в виде ионов  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  по реакциям:



В интервале pH 7 – 10 потенциал железного полуэлемента не зависит от pH. На аноде, в случае использования железа, также происходят следующие реакции:



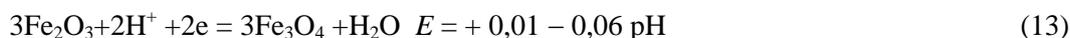
Гидроксиды железа (II, III) неустойчивы и разлагаются по схемам:



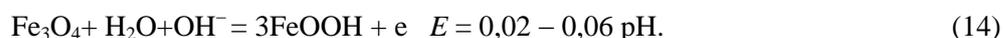
и



Гидроксиды железа в водной среде образуют магнетит:



или гетит



Механизм действия гальванопары железо–кокс в аэрированных растворах представляет собой коррозию железа с преимущественно кислородной деполяризацией. Катодную и анодную реакции можно считать пространственно разделенными – на поверхности кокса протекает катодная реакция восстановления кислорода с подщелачиванием раствора (реакции (1) и (2)) и образованием гидратов металлов с последующей ферритизацией, а на поверхности железа – анодная реакция окисления железа. Учитывая особенности хода катодной реакции, протеканию процесса гальванохимической очистки должны способствовать интенсификация аэрации очищаемого раствора и увеличение удельной поверхности применяемого катодного материала (кокса) [6].

Граничные условия образования магнитных минералов теоретически легко предсказать.

На рис.1 представлена диаграмма состояния железа в зависимости от pH и потенциала. В табл. 1 представлены основные реакции процесса гальванохимической обработки воды при гальванопаре Fe: С и наличии в растворе катионов меди, цинка, никеля.

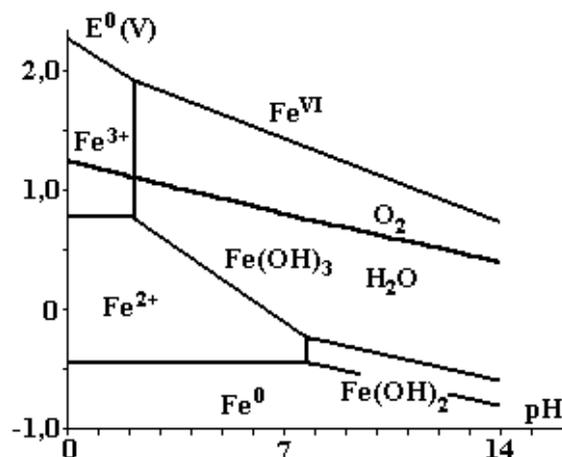


Рис.1. Диаграмма состояния железа в зависимости от pH и потенциала

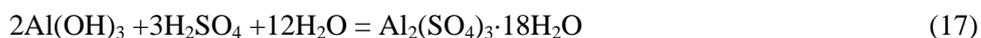
Термодинамический анализ всех возможных реакций в системе железо–вода показывает, что при достаточно положительных потенциалах наиболее вероятными продуктами окисления будут гидроксиды железа типа FeO(OH) (гетит, лепидокрокит) и Fe(OH)<sub>3</sub>.

При менее положительных потенциалах и pH 8,6 – возможно образование гидроксидов железа Fe(OH)<sub>2</sub>.

На аноде в случае применения алюминия идут реакции:



Получение сульфата алюминия основано на взаимодействии гидроксида алюминия с серной кислотой в сточных водах:



и обычно сопровождается образованием дигидрокосульфата алюминия  $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$  и тетрагидрокосульфата алюминия  $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$ .

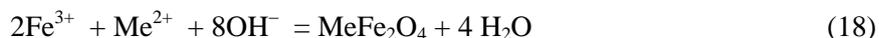
Изучение процессов, происходящих на поверхности раздела фаз железо-углерод-вода-кислород воздуха, находится в центре внимания исследователей.

Таблица 1. Основные реакции процесса гальванохимической обработки воды при гальванопаре Fe:C и присутствии в растворе катионов меди, цинка, никеля

№ п/п	Реакции и уравнения	№ п/п	Реакции и уравнения
1	$2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e} = 4\text{OH}^-$ $E_p = 1,23 - 0,059 \text{ pH}$	9	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- = 3\text{FeOOH} + \text{e}$ $E = 0,02 - 0,06 \text{ pH}$
2	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{OH}^- + \text{HO}_2^-$	10	$2\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^{2+} + 8\text{OH}^- = \text{Cu Fe}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$
3	$\text{OH}^- + \text{HO}_2^- + 2\text{e} = 3\text{OH}^-$	11	$2\text{HFeO}_2 + \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Cu Fe}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
4	$\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$ $E = -0,26 - 0,06 \text{ pH}$	12	$2\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Cu Fe}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$
5	$\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}$ $E = -0,15 - 0,06 \text{ pH}$	13	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cu}^{2+} + 8\text{OH}^- = \text{Cu Fe}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$
6	$\text{Fe}(\text{OH})_2 = \text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$	14	$2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{Cu}^{2+} + 4\text{OH}^- = 3\text{Cu Fe}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
7	$\text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	15	$2\text{Fe}^{3+} + \text{Ni}^{2+} + 8\text{OH}^- = \text{Ni Fe}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$
8	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 3\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $E = +0,01 - 0,06 \text{ pH}$	16	$2\text{Fe}^{3+} + \text{Zn}^{2+} + 8\text{OH}^- = \text{Zn Fe}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$

## 1.2. Процесс ферритизации

Сущность его заключается в том, что ионы тяжелых металлов осаждаются за счет включения их в состав феррита, имеющего кристаллическую решетку типа шпинели, по уравнению вида



Авторы [7] считают, что образование ферритов примесных металлов состава  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2(\text{Fe}_2\text{O}_4)_3$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  за счет внедрения металла в кристаллическую структуру оксигидратов железа в процессе ГХО незначительно.

В противоположность этому ряд авторов полагают, что извлечение ионов цветных металлов осуществляется в основном в виде ферритов, а оксигидратная фаза Fe(III) под действием растворенного в воде кислорода частично трансформируется в магнетит [8, 10].

Комплекс работ по установлению роли гальванического контакта железа с углеродом в образовании дисперсных оксидов-гидроксидов железа в воде и растворах электролитов проведен в Институте биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины [6, 12 – 16].

Был изучен механизм работы гальванопары железо-углерод (кокс), и на основании полученных результатов предложена схема электрохимических реакций, приводящих к основному процессу системы – генерированию ультрадисперсной фазы гидроксидов – оксидов железа, ответственных за улавливание и компактирование в своей структуре ионов тяжелых металлов [12].

При наличии в системе гальванического контакта железа с углеродом на поверхности железного полуэлемента не происходит формирования плотных слоев магнетита и рустита, которые препятствуют протеканию процесса анодного растворения железа и тормозят образование железо-

кислородных фаз в системе. Этим, а не только повышением интенсивности растворения железа, как предполагалось ранее в [8], объясняется высокая эффективность работы гальванохимических устройств. В условиях гальваноконтакта происходит практически полное окисление ионов железа на поверхности железного полуэлемента и стационарное образование дисперсных фаз с достаточно высокой скоростью.

В табл. 2 приведен фазовый состав слоев, которые образовывались на вращающемся железном диске с закрепленным на нем коксом. При наличии гальваконтатов за счет пространственно разделенных электрохимических реакций происходит образование рыхлого железосодержащего сорбента, который, в зависимости от величины pH исходного сорбента, представлен фазами маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и лепидокрокита  $\gamma\text{-FeOOH}$  (в кислой и нейтральной средах) и фазами  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  гематита и гетита  $\alpha\text{-FeOOH}$  (в щелочной среде).

Эти железогидроксидные и железооксидные фазы легко удаляются с поверхности железного полуэлемента в устройствах для ГХО, освобождая, таким образом, поверхность этого полуэлемента для образования нового количества таких фаз. При наличии гальваноконтатов образующиеся под действием электрического потенциала, гидроксидные соединения железа лепидокрокит  $\gamma\text{-FeOOH}$  и гетит  $\alpha\text{-FeOOH}$  формируются в рыхлые коагуляционные структуры, которые переходят в оксидные формы маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , сохраняя при этом осадительную способность.

Таблица 2. Фазовый состав слоев, образующихся на железном полуэлементе гальванопары

Порядок и наименование слоев	Межплоскостные расстояния, нм
Слой 1, гетит $\alpha\text{-FeOOH}$ и лепидокрокит $\gamma\text{-FeOOH}$	0,421; 0,269; 0,244.
Слой 2, лепидокрокит $\gamma\text{-FeOOH}$	0,621; 0,329; 0,247
Слой 3, маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,295; 0,252; 0,161
В присутствии хлорида цинка	
Слой 3, маггемит и феррит цинка (франклинит) $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	0,487; 0,298; 0,254; 0,149

При очистке одновременно протекает ряд физико-химических процессов, основными из которых являются: катодное осаждение, (цементация цветных металлов), восстановление металлов и поливалентных анионов, сорбция примесей на свежесформированных поверхностях гидроксидов железа (алюминия), включение анионов в коллоидную мицеллу гидроксидов железа с образованием нерастворимых оксигидрокомплексов.

Фазаобразование зависит от анионного состава раствора – максимальное количество железосодержащих фаз образуется в присутствии анионов хлора. При этом система с течением времени приходит к стационарному состоянию, и происходит постепенный рост количества твердой фазы в растворе.

Ионы хлора влияют на динамику окисления железа и ферритообразования. Например, при определении оптимальных параметров прохождения процесса ГХО водных растворов от цинка показано, что вне зависимости от условий процесса в составе осадка всегда образуется феррит цинка.

Сульфат- и нитрат-ионы тормозят фазаобразование, и после формирования на поверхности железного полуэлемента плотного слоя лепидокрокита фазаобразование практически полностью прекращается. Фазаобразовательный процесс приходит к стационарному состоянию, когда на поверхности скрапа продолжают образовываться фазы рыхлого лепидокрокита и маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Варьирование условий проведения процесса фазаобразования, таких как скорость потока и pH очищаемого раствора, позволяет изменять фазовый состав осадка, в том числе в сторону увеличения массы наиболее сорбционно активных фаз, что, в свою очередь, оказывает влияние на степень очистки раствора от ионов тяжелых металлов и определяет значение pH и концентрацию ионов железа в очищаемом растворе. Существенным фактором регулирования эффективности ГХО является создание при загрузке устройств максимально возможного числа загружаемых составляющих и гидравлического сопротивления потоку очищаемого раствора [10].

Лимитирующей стадией процесса является генерация электрического тока, возникающая при размыкании и смыкании контактов между дисперсными элементами гальванопары при перемещении, вращении, обрушении или вибрации системы. Ограниченный ток и соответствующее ему анодное растворение железа, наблюдающееся в ГХО без подвода тока от внешнего источника, не дает возможности обезвреживать сточные жидкости с большим содержанием вредных примесей.

### 1.3. Сорбция примесей гальванопарой

Многие современные способы извлечения тяжелых металлов из техногенных растворов и природных вод основаны на применении в качестве сорбента дисперсных фаз, в ряде случаев гидроксидов – оксидов железа. Детально изучены сорбционные свойства гетита (синтетического и гетитовых руд) в Университете Аристотеля (Греция) [17, 18].

Сотрудники Университета предложили модель сорбции мышьяка на гетите, которая хорошо коррелирует с экспериментальными данными. В табл. 3 представлены результаты удаления As(V) путем сорбции его немодифицированным гетитом (руда) [18].

Таблица 3. Удаление As(V) путем сорбции его немодифицированным гетитом (руда) при исходной концентрации As(V) 10 мг/л, времени контакта 24 ч и температуре 35<sup>0</sup>С

рН	Извлечение, %	
	руда – 0,5 г/л	руда – 1 г/л
3	64,6	71,6
4	67,0	68,8
5	64,3	68,4

В табл. 4 представлены результаты сорбции As(III) гетитовой рудой.

Таблица 4. Результаты сорбции As(III) гетитовой рудой при контакте 1 ч при содержании твердого 1–5 г/л и времени контакта 24 ч при 1 г/л

Гетит, г/л	рН	Извлечение As(III), %	
		немодифицированная	модифицированная КОН
1	4	24,3	76,6
	6	37,7	82,8
2	4	22,8	57,7
	6	36,5	56,9
5	4	42,0	79,5
	6	44	82,4

Были изучены сорбционные свойства руды по отношению к другим металлам. Сорбция кадмия на гетитовой руде представлена в табл. 5 [19].

Таблица 5. Сорбция кадмия (10 мг/л) на гетитовой руде (1 г/л) при контакте 24 ч и температуре 35<sup>0</sup>С

рН	Извлечение Cd, %	
	немодифицированная	модифицированная КОН
8	95,0	93,8
9	97,1	96,0
10	98,8	96,2

К сожалению, в литературе отсутствуют сведения о сорбционной способности магнетита и гематита – основных продуктов ГХО.

### 2. Удаление катионов тяжелых металлов, анионов и органических веществ

В ГХО растворенные примеси переводятся в твердофазные осадки цветных металлов. В результате очистки 1 м<sup>3</sup> сточных вод образуется 0,4 – 1,5 кг осадка; расход железа на очистку составляет соответственно 0,25 – 1 кг/м<sup>3</sup> в зависимости от рН сточных вод.

Показана эффективность процесса ГХО для удаления катионов Cr, Cu, Ni, As, а также ионов фтора, цианида, нефтепродуктов, ПАВ и флотационных реагентов [1, 20 – 22].

Оптимальное время контакта растворов с гальванопарой 5–10 мин, эффективность очистки по Zn, Cu, Ni, Cr составляет – 97 – 100%; 90 – 100%; 86 – 100% и 97 – 100% соответственно.

При этом Cr(VI) после очистки в диапазоне рН от 2,5 до 4,7 отсутствует во всех случаях. Вода после ГХО вполне удовлетворяет требованиям к технической воде ГОСТ 9.314-90 “Вода для гальванического производства и схемы промывок” и пригодна для повторного использования.

## 2.1. Закономерности процессов извлечения ионов цинка

Изучены закономерности извлечения ионов цинка из модельных растворов в зависимости от скорости потока и pH исходного раствора при содержании ионов цинка в диапазоне 10 – 300 мг/л [13].

Установлено, что при начальных концентрациях ионов цинка 10 – 100 мг/л в растворе их концентрации после прохождения гальванокоагулятора ниже ПДК вод, которые могут направляться в городскую канализационную систему (5 мг/л). Суммарное содержание железа в среднем не превышает 1,1 мг/л, в том числе содержание  $Fe^{3+}$  в среднем составляет 0,6 мг/л, что также находится в пределах ПДК.

Фазовый состав осадков исследовали методами рентгенофазового и термографического анализов. Количественное распределение фаз осадков, образованных при начальной концентрации раствора 100 мг/л  $Zn^{2+}$  в зависимости от pH и скорости потока, представлено на рис. 2.

pH 3			Поток, мл/мин			pH 3			Поток, мл/мин			pH 3			Поток, мл/мин					
0	0	40	0,48	0,88	40	0,6	0,43	40	0,84	0,58	80	0,52	0,55	80	0,63	0,71	250	0,65	0,71	250
pH 6			pH 6			pH 6			pH 6			pH 6			pH 6					
0	0	40	0,46	0,57	40	0,52	0,37	40	0,1	1,0	80	0,76	0,55	80	0,6	0,58	250	0,43	0,46	250
0	0	80	0,1	1,0	80	0,76	0,55	80	0,6	0,58	250	0,43	0,46	250	0,6	0,58	250	0,43	0,46	250
pH 8			pH 8			pH 8			pH 8			pH 8			pH 8					
0,36	0,76	40	0	0	40	1,0	1,0	40	0,36	0,76	40	0	0	40	0,36	0,76	40	0	0	40
0,49	0,78	80	0	0	80	0,5	0,83	80	0,49	0,78	80	0	0	80	0,49	0,78	80	0	0	80
1,0	1,0	250	0,1	0	250	0,44	0,78	250	1,0	1,0	250	0,1	0	250	0,44	0,78	250	0,1	0	250
$\alpha$ -FeOOH			$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			$\gamma$ -FeOOH			$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			$\beta$ -FeOOH					

Рис.2. Распределение фаз осадков в зависимости от pH и скорости потока (по [13])

Анализ результатов показал наличие фазы франклинита (феррита цинка)  $ZnFe_2O_4$  во всех случаях, что позволяет сделать вывод о независимости процесса образования феррита цинка от pH исходного раствора и скорости потока.

В кислых и нейтральных растворах (pH 3 и 6) образуются лепидокрокит  $\gamma$ -FeOOH и маггемит  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В щелочных растворах (при pH 8) доминируют  $\alpha$ -формы: гетит  $\alpha$ -FeOOH и гематит  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Кроме этого, в кислой и нейтральной областях образуется фаза акаганеита  $\beta$ -FeOOH (межплоскостные расстояния в E: 4,70; 3,31; 1,64), которая может быть получена искусственно из растворов хлоридов железа при их подщелачивании. В фазах кислой и щелочной зон прослеживаются включения  $ZnCl_2$  и при всех значениях pH хлоридов  $FeCl_2 \cdot nH_2O$  и  $FeCl_3 \cdot nH_2O$ , образовавшихся в результате окклюзии во внутренних пустотах гидроксидных фаз железа при их поликонденсации. На поверхности очищенных растворов остается пленка, которая по рентгенографическим данным отвечает фазам  $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$  и  $\gamma$ -Zn(OH)<sub>2</sub>. Последнее связано с тем, что при данных концентрациях цинк не успевает полностью встроиться в кристаллическую решетку феррита, а изменение pH в процессе приводит к формированию новой фазы хлорид – гидроксида цинка, в результате чего происходит дополнительное извлечение ионов цинка из раствора.

Феррит цинка, ответственный за извлечение  $Zn^{2+}$  из раствора, имеет ПР  $10^{-38}$ , структуру нормальной шпинели, твердость 6 – 6,5. Он устойчив к действию повышенной температуры, растворяется только в концентрированной соляной кислоте.

Фазы  $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$  и  $\gamma$ -Zn(OH)<sub>2</sub> также имеют невысокое произведение растворимости (порядка  $10^{-14}$ ) и, наряду с фазами хлоридов цинка, занимающих замкнутые пустоты сконденсированных фаз гидроксидов – оксидов железа, не влияют на показания концентраций  $Zn^{2+}$  в фильтрате.

## 2.3. Кадмий

Показана высокая эффективность извлечения кадмия из растворов гальванохимической обработки воды [19].

## 2.4. Удаление ионов мышьяка

Наиболее распространенный метод очистки от мышьяка – соосаждение его с гидроксидами металлов (железа или алюминия) в момент их образования.

Из всех известных методов очистки сточных вод от мышьяка наиболее распространенным является сульфидно-купоросный, основанный на сорбции мышьяка из растворов при pH = 4 – 8 свежесформованным моносulfидом железа.

Предварительно устанавливаются оптимальные параметры работы устройства ГХО (изменение pH среды, концентрация ионов железа в жидкой фазе). Оптимальный режим соответствует появлению свободных ионов железа при pH = 6,5 – 7,2 в концентрациях 1,0 – 1,5 мг/л. При этих условиях в аппарат подаются сточные воды, содержащие мышьяк, так, чтобы соотношение мышьяк–железо было 1:100. На выходе раствора из аппарата вводится раствор CaO до pH = 8 – 9 для образования гидроксидов железа (III). В момент образования гидроксидов железа (III) в присутствии ионов кальция происходит соосаждение арсенат–ионов.

В отдельных случаях необходима отдельная стадия, заключающаяся во введении в раствор предварительно полученного моносulfида железа при оптимальном расходе ионов железа. После десятиминутного перемешивания раствор направляется на осветление.

Удаление мышьяка осуществляется за счет его сорбции гетитом и образования малорастворимых арсенатов (скородита) и арсенидов железа [4, 23]:



Окисление As(III) в As(V) осуществляют пероксидом водорода или продувкой воздуха.

Практика удаления ГХО мышьяка подробно рассмотрена в работе [1]. Остаточное содержание As в растворах переработки золотомышьяковых концентратов превышает нормы ПДК (As 0,1 – 10 мг/л). Поэтому обычно используют ГХО в качестве второй ступени очистки. После ГХО растворов концентрация мышьяка меньше 0,01 мг/л [23]. Эти данные подтверждаются также диаграммой Пурбэ для систем Fe-Ca-As-H<sub>2</sub>O и Fe-As-S-H<sub>2</sub>O [21]. При осаждении мышьяка известью в осадке находятся следующие соединения: FeAsO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>, Ca<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>2</sub>.

Арсенат кальция является более растворимым и, следовательно, более токсичным по сравнению с арсенатом железа. Соответствующие реакции поверхностного комплексообразования и константы реакции представлены в табл. 6 [18].

Таблица 6. Распределение As(III) и As(V), реакции поверхностного комплексообразования и их константы

Формы нахождения мышьяка	Реакции	Константа реакции [log K]
	As(III)	
Формы нахождения мышьяка	$\text{AsO}_3^{-3} + 4\text{H}^+ = \text{H}_4\text{AsO}_3^+$	34,44
	$\text{AsO}_3^{-3} + 3\text{H}^+ = \text{H}_3\text{AsO}_3$	34,74
	$\text{AsO}_3^{-3} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{AsO}_3^-$	25,52
	$\text{AsO}_3^{-3} + \text{H}^+ = \text{HAsO}_3^{2-}$	13,41
Реакции поверхностного комплексообразования	$\text{FeO}\cdot\text{OH} + \text{H}_3\text{AsO}_3 = \text{FeO}\cdot\text{H}_2\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	4,51
Формы нахождения мышьяка	As(V)	
	$\text{AsO}_4^{-3} + 3\text{H}^+ = \text{H}_3\text{AsO}_4$	20,60
	$\text{AsO}_4^{-3} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{AsO}_4^{2-}$	18,35
	$\text{AsO}_4^{-3} + \text{H}^+ = \text{HAsO}_4^{2-}$	11,60
Реакции поверхностного комплексообразования	$\text{FeO}\cdot\text{OH} + \text{H}_3\text{AsO}_4 = \text{FeO}\cdot\text{H}_2\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	5,61
	$\text{FeO}\cdot\text{OH} + \text{H}_3\text{AsO}_3 = \text{FeO}\cdot\text{HAsO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	-1,21

Для обезвреживания мышьяксодежащих сточных вод кислотного выщелачивания упорных золотосодержащих руд предложена гальванохимическая обработка растворов, содержащих до 25 мг/л

мышьяка [23]. Установлено, что эффективность снижения остаточных концентраций мышьяка находится в прямой зависимости от соотношения мышьяка и железа.

При pH = 1,0 – 1,5 создаются оптимальные условия для полного осаждения мышьяка из раствора и достижения норм ПДК (As 0,01 мг/л) в фильтрате. Скорость фильтрования является важным параметром гальванохимической обработки мышьяксодержащих растворов. Снижение скорости фильтрования примерно в 2 раза при pH = 1,0 привело к полному удалению мышьяка из раствора. Предложен эффективный способ снижения вымываемости мышьяка, заключающийся в обработке осадков кремнийорганической жидкостью ГКЖ-94 (2% раствором) с целью придания им водоотталкивающих свойств.

### 2.5. Удаление ионов цианида

При ГХО ионы цианида выводятся за счет образования цианида железа Fe(CN)<sub>2</sub>, комплексов Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> и образования соединения Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub> или KFe[Fe(CN)<sub>6</sub>] [24].

Цианид железа в щелочной среде разрушается по реакции:



Нами проведен термодинамический расчет всех возможных реакций в системе железо–цианид–вода. Была построена соответствующая диаграмма Eh-pH. Образование стабильных соединений цианида с железом характерно для средней части диаграммы. При достаточно отрицательных значениях Eh практически равновероятно образование Fe<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], Fe<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>. Различие в pH образования первого от третьего составляет меньше 0,15 pH. Однако Fe<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> термодинамически неустойчив и сразу переходит в Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>. Fe<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] имеет достаточно большую область стабильного существования и переходит в Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub> лишь при положительных значениях потенциала. Наибольшее поле устойчивости на диаграмме принадлежит Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>, причем с повышением концентрации цианида оно возрастает гораздо более резко, чем для остальных соединений.

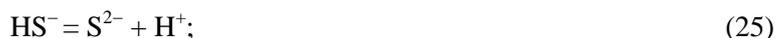
Известны результаты по снижению содержания цианид – ионов с 900 до 0,1 мг/л [1].

### 2.6. Удаление растворенного в воде сероводорода

Термодинамически устойчивыми серосодержащими соединениями в водной среде в обычных условиях являются



Границы и поля устойчивости наиболее реакционноактивных соединений H<sub>2</sub>S<sub>водн</sub>, HS<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup> в координатах E-pH были рассчитаны по приведенным ниже реакциям:



Определив границы и поля устойчивости серосодержащих компонентов как функцию E и pH, установили возможность образования сульфидов железа FeS и FeS<sub>2</sub> в поле H<sub>2</sub>S, HS<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>. Удаление сероводорода, их жидкой фазы осуществляется в виде сульфидов железа. Предложен специальный аппарат для удаления сероводорода [25].

## 3. Гальванохимическая обработка жидких радиоактивных отходов

В процессе производственной деятельности радиохимических заводов образуется большое количество жидких радиоактивных отходов (ЖРО), требующих очистки от таких нуклидов актиноидного ряда, как уран-238, плутоний-239, америций-241. Показана перспективность использования гальванохимической обработки для глубокой очистки водных стоков от тория, урана и трансураниевых элементов [26, 27].

При исходной концентрации ионов тория Th<sup>4+</sup> 100–125 мг/л остаточное содержание находится ниже пределов чувствительности анализа (менее 0,05 мг/л при допустимом содержании 1,38 мг/кг). Одновременно с улавливанием ионов тяжелых металлов происходит снижение концентрации анионов – таких, как сульфат-, хлорид- и нитрат-ионы.

Достигнут наивысший коэффициент очистки от плутония-239, равный  $1,95 \cdot 10^6$ , при остаточной активности раствора 4 Бк/л. При ГХО раствора с высоким содержанием америция-241, коэффициент очистки от плутония-239 составил 1250, а от америция-241-13800, что имеет важное значение, поскольку америций традиционно считается наиболее трудно улавливаемым компонентом.

Содержание урана-238 после гальванохимической обработки в основном менее 0,1 мг/л, что находится на уровне санитарных норм, предъявляемых к питьевой воде.

#### **4. Окисление органических субстратов**

При добавлении в техногенные воды пероксида водорода реализуются условия для существования в проточном режиме системы  $\text{Fe}^{2+}\text{-H}_2\text{O}_2\text{-O}_2$  (реагент Фентона) и  $\text{Fe}^{3+}\text{-H}_2\text{O}_2\text{-O}_2$  (система Раффа), что будет способствовать генерированию радикалов  $\text{OH}\cdot$  при разложении  $\text{H}_2\text{O}_2$  [7]. В этом случае будет наблюдаться эффективное окисление органических субстратов с образованием промежуточных радикалов. Этот метод можно реализовать при очистке природных и сточных вод от малых количеств токсичных органических соединений.

##### **4.1. Фенол и красители**

Показано, что полное удаление фенолов реализуется по смешанному сорбционно-каталитическому механизму [28]. Способ очистки СВ от фенола осуществляется с использованием в качестве марганецсодержащего катализатора пиролюзита, являющегося анодом, а катодом служат перфорированные пластины из нержавеющей стали. После очистки в течение 40 мин содержание фенола снизилось от 200 до 0,16 мг/л, что удовлетворяет требованиям по использованию очищенной воды в оборотном водоснабжении. Пирокатехин практически полностью окисляется в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  до хинона, который затем адсорбируется на образующихся в результате гальванокоагуляции гидроксидах железа и таким образом удаляется из раствора, а гидрохинон полностью окисляется, трансформируясь сначала в *n*-бензохинон, а затем в соответствующие карбоновые кислоты,  $\text{CO}_2$  и воду. Также эффективно удаляются и хлор-фенолы.

Сточную воду красильно-отделочного производства, содержащую красители и текстильно-вспомогательные вещества, пропускали через реактор, наполненный смесью алюминиевой и медной стружки. После отстаивания при pH 7 в течение 300 мин наблюдалось полное обесцвечивание [29].

##### **4.2. Обезвреживание отработанных СОЖ**

Весьма перспективным для очистки смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ), применяемых при металлообработке, является гальванохимический процесс [30]. Испытание проводили с СОЖ на основе эмульсола *T*, с отработанной СОЖ Blasecut Blaser Swissslube AG (Швейцария).

В зависимости от вида СОЖ и условий процесса ГХО (гальванопара Fe: С, время пребывания в поле этой гальванопары 20 мин) содержание нефтепродуктов снижалось с 50 – 160 г/л до 0,05 – 15,6 мг/л, то есть коэффициент очистки отработанный СОЖ от нефтепродуктов превышал в среднем  $10^4$ . Достоинством гальванопар Al-C, Al-Cu является их работа в щелочной среде, поэтому при их применении снижается расход кислот и щелочей.

С экономической и технической точек зрения для обезвреживания отработанных СОЖ, обезжиривающих жидкостей, других технологических растворов машиностроительных предприятий наиболее подходит гальванопара Fe-C. Время пребывания растворов в поле этой гальванопары 10 – 20 мин.

#### **5. Разработка концепции конструирования устройств нового поколения большой единичной производительности**

Существующие и запатентованные устройства можно классифицировать на следующие основные типы [1, 31–34]:

1. Проточные аппараты барабанного типа с непрерывным режимом очистки сточных вод, с барабанами в виде многогранника.
2. Устройства в виде различных неподвижных емкостей с механическим приводом для перемешивания гальванопары, расположенными сверху или снизу и с разделенными камерами.
3. Аппараты для тангенциальной подачи сточных вод в коническую или прямоугольную емкость, а также в усеченный конус.
4. Устройства для очистки сточных вод с пульсационной камерой и различным размещением узла подачи воздуха, тангенциальной подачей сточных вод и пульсацией насадки; в виде вертикальной цилиндрической колонны, закрепленной на платформе, позволяющей совершать колебательные движения.
5. Гальванохимические флотаторы, флотомашины с помещенными в них короткозамкнутыми гальваническими элементами; конический флотатор с приводом для возвратно-поступательного движения насадки.

Наиболее эффективно ГХО реализуется в проточных аппаратах барабанного типа КБ-1, КБ-2, КБ-8 с непрерывным режимом очистки сточных вод (в устройствах – гальванокоагуляторах), принцип их действия известен и прост. Барабанные коагуляторы типа КБ-1, КБ-2, КБ-8 имеют рабочий объем 0,45; 6,5; 1,6 м<sup>3</sup>. Производительность при очистке от примесей 4; 40; 12,5 м<sup>3</sup>/ч. Производительность при восстановлении хроматов от 25; 100; 40 м<sup>3</sup>/ч; степень восстановления хроматов составляет 99%.

Детально исследовано влияние исходного раствора на параметры работы оригинальной гальванокоагуляционной проточной установки барабанного типа с рабочим объемом 12,5 л и скоростью вращения 4 об/мин [12]. Установлено, что с увеличением скорости потока количество генерируемого осадка существенно уменьшается, образованные тонкодисперсные фазы различаются по своему составу. При потоке 10 мл/мин по данным РФА и ДТА преимущественно образуются Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Fe(OH)<sub>3</sub>. Увеличение потока до 50 мл/мин приводит к прекращению образования Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и образованию обводненной фазы γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O наряду с γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Fe(OH)<sub>3</sub>. При потоке 100 мл/мин кроме доминирующего количества фазы γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> присутствует небольшое количество Fe(OH)<sub>3</sub>. С увеличением потока до 300 мл/мин в гальванокоагуляторе образуется только фаза γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Осадок пробы, отобранной через 10 мин, содержал незначительные количества Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, а большую его часть представляли обводненные оксиды γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O и α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·mH<sub>2</sub>O. Через 40 мин работы гальванокоагулятора полученный осадок состоял из γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Изучены изменения pH раствора, проходящего через гальванокоагулятор, в зависимости от pH исходного раствора [13].

Установлено выравнивание pH как для кислых, так и для щелочных растворов. Вне зависимости от исходного pH раствора, прошедшего через гальванокоагулятор, варьировал в пределах 7,7 – 8,2. В среднем значение pH после прохождения аппарата изменялся на 3 – 4 единицы. Максимальное количество осадка образовывалось в крайних кислой и щелочной областях. Осадки, образованные при этих условиях, различались даже визуально: в кислой области они имели рыхлую структуру и были желто-оранжевого цвета, в щелочной области образовывались плотные темные осадки с явно выраженной кристаллической структурой. Изучена концентрация ионов железа Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> с различным значением pH исходного раствора. Показано, что при pH = 1 концентрация суммарного железа Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> в растворе составляет 550 мг/л, а Fe<sup>3+</sup> – всего 4,57 мг/л. До pH 2 наблюдается резкое падение концентрации ионов железа, и в среднем оно составляет 0,6 – 0,9 мг/л по содержанию суммарного железа Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> и в пределах 0,3 – 0,6 мг/л по содержанию Fe<sup>3+</sup>. Полученные результаты позволяют оценить главные параметры гальванокоагулятора и выбрать оптимальные режимы его работы.

Создан гальванохимический пульсатор [35, 36], который имеет невысокую стоимость, невысокие эксплуатационные расходы, прост в обслуживании, высоко эффективен, отличается большой производительностью.

Создаются устройства с одновременным сочетанием двух процессов: гальванохимической обработки сточных вод и флотации тонких гидрофобных примесей диспергированным воздухом (гальванохимическая флотация). Термин *гальванофлотация* впервые введен А.В. Курковым, В.В. Шаталовым, И.Н. Гороховым и А.М. Егоровым [37].

Развиваются процессы, в которых сочетается гальванохимический процесс с электрокоагуляцией–гальвано–электрокоагуляционные методы очистки [38].

Сточные воды, содержащие углеводороды и ионы тяжелых металлов, пропускают через слой стальной проволоки или железных частиц, в который введена пара угольных электродов с приложенным напряжением 3 – 12 В. В поток сточных вод может быть добавлен хлорид или сульфат железа (III) [39].

### 5.1. Гальванофлотация

В этом способе очищаемые воды контактируют с развитой поверхностью пузырьков газа при интенсивной циркуляции потока через короткозамкнутый гальванический элемент. При интенсивной циркуляции раствора в гальваническом элементе с одновременным пропусканием через него пузырьков газа (воздуха) загрязняющая примесь сорбируется на двух высокоразвитых поверхностях одновременно: на поверхности раздела жидкость–газ и образованной в результате электрохимической реакции поверхности оксидных соединений с выделением в виде пены и осадка. Одновременно за счет газовой фазы ускоряется электрохимическая реакция, то есть стимулируется рост вновь образованной поверхности оксидов и, следовательно, ее сорбционной активности. При этом отпадает необходимость перемещения всей рабочей массы, достаточно движение очищаемого раствора и газовых пузырьков в гальваническом элементе. Для дальнейшего упрощения процесс может быть осуществ-

лен во флотомашине любого типа с помещенным в нее короткозамкнутым гальваническим элементом при обеспечении условий циркуляции раствора и защиты ее движущихся частей от попадания крупнозернистых частиц гальванической пары. Данный способ позволяет вести очистку с использованием небольших производственных площадей, достаточно универсален, легко вписывается в различные производства, сочетается с другими известными способами очистки, обеспечивает достаточную глубину очистки вод для их сброса или повторного использования.

## 5.2. Флотогальванокоагуляция (ФГК) для очистки сточных вод мясной и молочной промышленности

При использовании ФГК в водно-воздушной среде образуются коллоидные формы олеатов жирных кислот и нерастворимые гидроксиды металлов, на которых сорбируются органические вещества. Процесс отработывали на сточных водах Бирюлевского мясоперерабатывающего комбината и Останкинского молочного комбината [40, 41]. Наиболее предпочтительно использовать в качестве гальванопары алюминиевую стружку-кокс в соотношении 1:1 при степени заполнения не менее 70 – 80% от общего объема флотомашины. Оптимальная продолжительность флотации при очистке стоков 20 – 30 мин при снижении концентрации жиров соответственно в 7,4 – 8,1 раз в мясных и 4,5 – 5,3 раза в молочных стоках. Жиры флотируются предпочтительно в щелочной и нейтральной средах. Белки и взвеси, наоборот, наиболее полно извлекаются в кислой среде, особенно при pH ниже 5.

С целью повышения удаления ионов металлов, ПАВ, нефтепродуктов, интенсификации и оптимизации гидродинамического режима внутреннего электролиза и более полного использования объема рабочего пространства создан гальванохимический флотатор. Во флотаторе сочетаются одновременно два процесса – гальванохимическая очистка сточных вод и флотация гидрофобных примесей, ПАВ, нефтепродуктов за счет пузырьков воздуха, образовавшихся в результате пульсации сжатого воздуха через диспергатор, наполненный диспергированным материалом (рис.3).

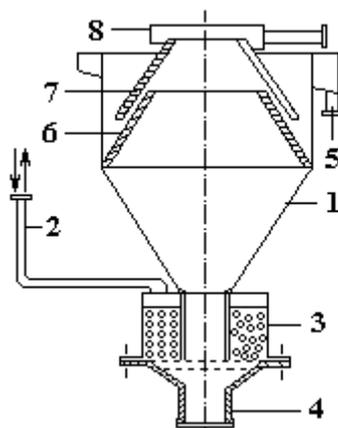


Рис.3. Аппарат (гальванофлотатор) для гальванофлотации сточных вод.

1 – корпус; 2 – патрубок подачи пульсирующего воздуха; 3 – диспергатор; 4 – приспособление для подачи исходного питания; 5 – патрубок вывода очищенной воды; 6 – разделительная коническая перегородка; 7 – конический кожух; 8 – приемник пенного продукта

## 6. Практика использования ГХО

В настоящее время разработана технология безреагентной очистки сточных вод различных производств, в том числе гальванических, до норм ПДК.

В основу создания бессточных систем водопользования положены двухстадийные схемы очистки промывных вод с использованием гальванопар железо–кокс для удаления катионов и алюминий (сплав Д19 Д16) – кокс для удаления анионов, что обеспечивает снижение общего содержания на 60 – 75% и достижение ПДК по токсичным компонентам.

Технологические схемы очистки сточных вод ГХО реализованы на ряде предприятий России и в странах СНГ. Широко используются на машиностроительных заводах, а также для удаления Cr, Cu из стоков полиграфического производства.

Создана блочно-модульная установка очистки гальваностоков и электролитов от ионов тяжелых металлов [35]. Установка применима для обезвреживания сточных вод предприятий машино-

строительного комплекса, ремонтных заводов, автомобильных моек и других промышленных объектов. Установка производительностью 1,5 м<sup>3</sup>/ч размещается на площади 55 м<sup>2</sup>.

На АООТ "Московский радиотехнический завод", АО «Завод Микропровод» гальванохимическая очистка стока осуществляется до уровня ПДК для сброса их в городскую канализацию [42, 43].

Количество магнетита определяют по величине шлейфа в пределах 15 – 18 см в цилиндре на 300 см<sup>3</sup> в поле постоянного магнита [42].

Эффективность гальванохимической очистки проверена на примере удаления ионов SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>, Cr<sup>6+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, F – из отработанных травильных растворов (ОТР) производства полупроводникового кремния (Si) и синтетического кварца [44].

Показана эффективность восстановления ГХО хрома (VI) до хрома (III) (свыше 99,9%) при значительных концентрациях хрома, в средах HF (30%), HNO<sub>3</sub> (> 50%) + HF (30%).

В результате исследований предложена технология переработки хромо-фторидных растворов с получением натрия кремнефтористого Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, и гидрооксида Fe(III), хрома (III) гидрооксида, кальция фторида, натрия нитрата.

Таким образом, детально рассмотрен процесс гальванохимической очистки (ГХО) сточных вод. Термодинамическими расчетами установлено влияние природы гальванопары на ЭДС цепи. Гальваногенерированный оксигидрат железа представлен в основном гетитом с гидролепидокроцитом, маггемитом и ферритами металлов.

Основной вклад в осаждение металлов из растворов при ГХО принадлежит гидролитическому осаждению примесей и сорбции на оксигидрате железа. Рассмотрены отдельные стадии процесса – коагуляция, сорбция, окислительная деструкция органических компонентов СВ в присутствии O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Показана эффективность процесса ГХО для удаления катионов Cr, Cu, Ni, As, а также ионов фтора, цианида, нефтепродуктов, СОЖ, ПАВ и флотационных реагентов.

Очищенная вода может быть использована в обороте для некритических процессов по содержанию примесей, так как обеспечивает снижение общего солесодержания на 60 – 75% за счет образования сложных гидрооксосульфатов железа и достижение ПДК по токсичным компонентам.

Показана перспективность гальванохимического процесса для очистки смазочно-охлаждающих жидкостей.

Развивается гальванофлотация, в которой сочетается гальванохимический процесс с флотацией гидрофобных примесей (масло, ПАВ). Созданы гальванохимические флотаторы.

Технологические схемы очистки сточных вод ГХО реализованы на ряде предприятий России и в странах СНГ. Широко используется на машиностроительных заводах. Метод применим для удаления Cr, Cu из стоков полиграфического производства.

#### **Выводы**

1. Процесс ГХО универсален, и стадия осаждения совмещена в нем с кондиционированием. Количество выводимых солей близко к стехиометрическому. ГХО СВ не приводит к образованию вторичных загрязнителей, содержание железа в очищенной воде всегда ниже ПДК.

2. Гальванохимическая очистка будет вполне конкурентноспособной наряду с термической дистилляцией, электродиализом и обратным осмосом, имея при этом ощутимые преимущества, т.к. процесс очистки и обессоливания воды осуществляется одновременно.

3. Созданы гальванохимические устройства нового поколения с использованием пульсаций и вибраций.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Соложенкин П. М. Состояние и проблемы очистки сточных вод с применением эффекта макрогальванопары // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды. Обзорная информация. ВИНТИ. 2002. Вып. 2. С. 51–107.
2. А. с. 456793 СССР. МКИ С 02 F1/463 С25 В1/00. Способ очистки сточных вод / Р.И. Остроушко. Опубл.15.01.75.Бюл. № 2.
3. А. с. 841369 СССР. МКИ 5 С 22 В 11/12. Аппарат для извлечения металлов / Феофанов В.А, Жданович Л.П, Пилат Б.В., Романенко В.Г., Луханин Б.С. Опубл.1991. № 41.
4. Чернова О.П., Курдюмов Г.М. Гальваноочистка сточных вод металлургических производств // 75-МИСиС. Москва, МИСиС. 1997. С. 291–295.
5. Зайцев Е.Д., Абраменко А.П. Интенсификация очистки сточных вод промышленных предприятий методом гальванокоагуляции // Аналитический обзор. Семипалатинск, 1994. С. 26.

6. Прокопенко В.А., Лавриненко Е.Н., Перцов Н.В. Роль гальванического контакта железа с углеродом в образовании дисперсных оксидов-гидроксидов железа в воде и растворах электролитов // Коллоидный журнал. 2001. Т. 63. № 4. С. 505–509.
7. Рязанцев А.А., Батоева А.А., Батоев В.Б., Тумурова. Л.В. Гальванокоагуляционная очистка сточных вод // Химия в интересах устойчивого развития. 1996. Т. 4. № 3. С. 233–241.
8. Феофанов В.А., Давыдов Г.И., Чилиева Л.И. Очистка сточных вод методом гальванокоагуляции. Алма-Ата, 1991. С.53.
9. Зайцев Е.Д. Совершенствование метода гальванокоагуляции вредных примесей в сточных водах промышленных предприятий // Известия вузов. Цветная металлургия. 2000. № 2. С. 69–75.
10. Зозуля В.В., Прокопенко В.А., Лавриненко Е.Н., Перцов Н.В. О механизме процессов в гальванопаре железо-углерод (кокс) в аэрированном растворе, содержащем ионы тяжелых металлов // Укр. хим. журн. 2002. Т. 66. № 7. С. 48 – 50.
11. Прокопенко В.А. Механизмы фазообразования в гальванокоагуляционной системе на основе железа и углерода // Обработка дисперсных материалов и сред. Одесса, 1999. Вып. № 9. С. 284.
12. Лавриненко Е.Н., Прокопенко В.А. Влияние состава исходного раствора на параметры работы гальванокоагулятора // Там же. С. 284.
13. Лавриненко Е.Н., Прокопенко В.А., Перцов Н.В. Закономерности процессов извлечения ионов цинка из растворов методом гальванокоагуляционного фазообразования // Там же. 2000. Вып. № 10. С. 159–164.
14. Заявка № 93030245 от 15.02.93 в патентное ведомство Украины. Способ очистки природной воды от ионов железа / Ульберг З.Р., Перцов Н.В., Прокопенко В.А. Бюл. «Промислова власність» 1994. № 5.
15. Заявка № 94051341 от 15.02.93 в патентное ведомство Украины. Способ очистки воды от ионов железа / Ульберг З.Р., Перцов Н.В., Прокопенко В.А. Бюл. “Промислова власність” 1995. №1.
16. Pertsov N., Prokopenko V. The regularities and mechanisms of heavy metal extraction from waste water of galvanic by the galvanocoagulation method. Abstract of 6-th Conference on Colloid Chemistry. Balatonszeplac, Hungary, September 16 –19. 1992. P. 99.
17. Matis K.A., Lenmann M., Zouboulis A.I. Modelling sorption of metals from aqueous solution onto mineral particles: the case of arsenic and goethite. In: Natural Microporous Materials in Environmental Technology. P. Misaelides et al.(eds). 1999. P. 463–472.
18. Matis K.A., Zamboulis D., Zouboulis A.I. and Lazaridis N.K. Goethite mineral as a sorbent for heavy metal ions. In: Natural Microporous Materials in Environmental Technology. P. Misaelides et al.(eds). 1999. P. 425 – 433.
19. Prochaska C. A, Zouboulis A. I., Solozhenkin P.M. Removal of metal (cadmium and zinc) by galvanicochemical treatment. In: 7-th International Conference on Environmental Science and Technology. Ermoupolis, Syros island, Greece. 3-6 Sept.2001. P. 447– 452.
20. Кретинин М.И., Хамаев В.Х., Галимова Е.Ж., Зайнуллин Х.Н. Исследование метода гальванокоагуляции для очистки сточных вод от хрома, цинка и нефтепродуктов // Сб. тр. архит.–строит. фак. Уфимского госуд. нефт. техн. ун-та. Уфимский государственный нефт. техн. ун-т. Уфа, 1997. С. 93–97.
21. Виноградов С.С. Экологическая безопасное гальваническое производство / Под ред. В.Н. Кудрявцева. М., 1998. С. 302.
22. Зинатулина Н.М., Ханина Г. И., Коваленко О.А., Гузь Н.В. Физико-химические методы обезвреживания сточных вод // Хім. пром-сть України. 2000. № 1–2. С. 93–98.
23. Цыцьктуева Л.А., Цыбикова Б.А., Ошорова Т.Г. Обезвреживание мышьякосодержащих сточных вод // Экология и промышленность России. 2000, август. С. 34–36.
24. Авдохин В. М., Абрамов А.А. Окисление сульфидных минералов в процессах обогащения. М., 1989.
25. Патент 2081947 РФ. С1 6 С 02 F 1 / 46. Устройство для очистки воды от сульфидов / Ханин А.Б., Глебов Н.А., Иванов А.Д. Опубл.20.06.97. Бюл.17.
26. Островский Ю.В., Заборцев Г.М., Шнак А.А., Матюха В.А., Сафин Б.Р. Гальванохимическая обработка жидких радиоактивных отходов // Радиохимия. 1999. Т. 4. Вып. 4. С. 364–367.
27. Jenk Ule, Schreyer Jochen, Klinger Christoph. Fe(O) / Lignitic Coal: An Efficient and Mechanically Stable Reactive Material for Purification of Water Containing Heavy Metals, Radionuclides, and Nitroaromatics // Environmental Science&Technology.2003. Vol. 37. № 3. P. 644 – 651.

28. Батоева А.А., Жалсанова Д. Б., Цыденова О.В., Рязанцев А.А. Гальванокоагуляционное извлечение фенола из водных растворов // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Том. 9. № 1. С. 3 – 7.
29. Патент 2045479 РФ. С 1 6 С 02 F 1/46 Способ очистки сточных вод от органических красителей / Хурзеева С.Э., Гень Л. И.
30. Зайцев Е.Д, Иванов А.В. Исследование процесса гальванокоагуляции // Экология и промышленность России. 2002, сентябрь. С. 10–14.
31. Solozhenkin P.M., Nebera V.P. Theoretical aspects and practical using of galvanochemical process of sewages cleaning // Материалы IV Международной выставки и конгресса, "Вода, экология и технология". Москва, 1–4 июля 2002. (Vol. Eng). С. 496.
32. Соложенкин П. М., Небера В.П. Гальванохимическая обработка сточных вод // Экология и промышленность России. 2000, июль. С. 10–13.
33. Соложенкин П. М., Небера В.П., Ларин В. К. Гальванохимическое удаление токсичных веществ из сточных вод // ГИАБ, 2000. № 5. С. 63–66.
34. Nebera V. P., Solozhenkin P.M. The Removal of Impurities from Waste Waters by Galvano-Chemical Methods. Proceed.5-th Conference on Environment and Mineral Processing. VSB-Technical University of Ostrava, Czech. Republic 22-24. 6. 2000. P. 637–642.
35. Соложенкин П. М., Небера В.П., Соложенкин И.П. Эффект макрогальванопары в очистке сточных вод: теоретические проблемы и конструирование аппаратуры // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2001. № 9. С. 15–20.
36. Соложенкин П. М., Чантурия В.А., Соложенкин И.П. Новое поколение аппаратов для гальвано-химической очистки сточных вод // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2001. № 8. С. 37–41.
37. Горохов И. Н., Наумов М. Е., Курков А. В., Бабенко Ю.И. и др. Интенсификация очистки сточных вод флотогальванокоагуляцией // Молочная промышленность. 1996. №2. С.17–19.
38. Патент 2 057080 РФ.МПК С 02 F 1 / 46 . Способ очистки сточной воды и устройство для его осуществления / Рязанцев А.А, Батоева А.А // Опубл. 27.03 96. Бюл. № 9.
39. Пат. 6096222 США, МПК 7 C02 F 1/463. Удаление растворенных загрязнений из воды (Agent to remove dissolved contaminants from water). S. R. Wurzburger, J. M. Overton. Опубл. 01.08.2000, НПК 210/713.
40. Шаталов В.В., Наумов М. Е., Болдырев В. А., Курков А.В. и др. Комплексная технология очистки и утилизации сточных вод // Молочная промышленность. 1996. № 2. С. 14–16.
41. Патент 2000 274 РФ. С1 6 С 02 F 1 / 46 . Способ очистки воды / Курков А.В., Горохов И.Н., Наумов М.Е., Веселовский Ю.Л., Корзенков М.А. Опуб. 07.09.93. Бюл. № 33–36.
42. Solozhenkin P.M., Nebera V.P, Zhilinskaya E.I, Zouboulis A. I. The removal of Impurities from Wastewater by Galvano-Chemical Methods. Proceeding TMS Fall 2002 Extraction and Processing Division Meeting on Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing: Technical and Economic Aspects(Edited by Bo Bjorkman, Caisa Samuelsson, Jan-Olov Wikstrom), 16–20 June 2002. Lulea, Sweden. P. 897 – 905.
43. Соложенкин П.М., Соложенкин И.П. Гальванохимической очистке сточных вод кабельного производства нет альтернативы // Кабели и Провода. 2002. № 6 (277). С. 21–28.
44. Solozhenkin P., Nebera V., Zhilinskaya E., Solozhenkin I. The effect of microgalvano pairs in wastewater treatment. New Developments in Mineral Processing. Proceeding of the 9-th Balkan Mineral Processing Congress Istanbul |Turkey| 11-13 September 2001( Edited by G. Onal, S. Atak, A Guney, M. S. Celik, A. E. Yuce). P. 583 – 587.

Поступила 16.06.03

### Summary

Galvanochemical cleaning of sewages is realized in the field of short circuited galvanic elements forming multiple galvanopairs in the presence oxygen of the air without external electric field. No chemical reagents required. Shown efficiency of the method for removing of Cu, Cr, Ni, Zn, As ions, as well as fluoride, phosphate and cyanide anions and oil products, surface-active and flotation reagents. Cleaned water can be recycled for some processes non-critical toward residual concentration of admixtures. Galvanochemical methods is applied on number of enterprises in Russia and in C.I.S. countries, in other countries.