

Е.Г. Филатова

ОПТИМИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

ФГБОУ ВО "Национальный исследовательский
технический университет", г. Иркутск, Россия
efila@list.ru

Представлены результаты по оптимизации электрокоагуляционной технологии очистки сточных от ионов тяжелых металлов. Установлен фазовый состав электрогенерируемого гидроксида алюминия в нейтральной среде. Найдены условия для флотирования массы скоагулированных загрязняющих веществ и их успешного извлечения с поверхности воды. Оптимизированы параметры электрокоагуляции с алюминиевыми анодами, представленные в актуализированной редакции СНиПа 2.04.03-85, а именно: анодная плотность тока, удельный расход алюминия и др.

Ключевые слова: алюминиевые электроды, ионы тяжелых металлов, сточные воды, скоагулированные загрязняющие вещества, электрокоагуляционная очистка.

Введение. Приоритетными методами очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов признаны электрохимические [1 – 3]. Установки по их реализации достаточно компактны, высокопроизводительны, процессы управления и эксплуатации сравнительно просто автоматизируются. Наибольшее распространение получили электрокоагуляция, электрофлотация и гальванокоагуляция [4].

Первые работы по электрокоагуляционной очистке воды появились еще в 1887 г., но до недавнего времени ее применяли в основном в технологиях водоподготовки и, в меньшей мере, при очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов. Промышленное использование электрокоагуляционной очистки в России началось в конце 60-х г. прошлого века [5 – 6]. К основным недостаткам, препятствующим ее практическому применению, можно отнести большой расход электроэнергии и

© Е.Г. Филатова, 2016

листового металла (алюминия и железа); образование большого количества гидроксидов алюминия и железа, приводящее к зашламлению электродных пакетов; недостаточную эффективность очистки.

Однако, несмотря на вышеуказанные недостатки, электрокоагуляция является в настоящее время одной из наиболее перспективных технологий очистки сточных вод, содержащих Cr(VI). Оптимальная область применения этой технологии – начальная концентрация хрома до 20 мг/дм³ и производительность станции нейтрализации до 50 м³/ч. Возможность создания эффективных водооборотных систем в случае применения электрокоагуляции для восстановления Cr(VI) является важным преимуществом этой технологии, которое подтверждено на практике [7 – 8].

Нами изучено применение электрокоагуляции с алюминиевыми анодами при очистке сточных вод от Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ и Fe³⁺.

Цель данной работы – оптимизация электрокоагуляционной технологии очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов за счет флотационного удаления скоагулированных загрязняющих веществ.

Методика эксперимента. При проведении электрохимического процесса очистки использовали электрокоагулятор с алюминиевыми электродами номинальной производительностью 0,1 м³/ч. При эксплуатации рабочее напряжение постоянного электрического тока составило 20 – 22 В, плотность тока – 6 – 16 А/м², выход по току – 40 – 42%, удельные затраты электроэнергии – 0,23 – 1,20 кВт · ч/м³. Скорость движения воды в межэлектродном пространстве изменяли от 10 до 50 м/ч. Electrode электрокоагулятора были выполнены из алюминия (марки Д1, АД31) площадью 0,08 – 0,16 м.

Оптимизацию электрокоагуляционной технологии очистки сточных вод осуществляли на реальных сточных водах гальванического производства и модельных растворах, для приготовления которых использовали реактивы квалификации "х.ч": сульфат никеля NiSO₄ · 7H₂O; сульфат меди CuSO₄ · 5H₂O; сульфат цинка ZnSO₄ · 7H₂O; сульфат железа Fe₂(SO₄)₃ · 9H₂O и дистиллированную воду. Выбор исходной концентрации модельных растворов обоснован реальным составом сточных вод гальванических цехов.

Исследование электрохимического процесса проводили при pH в интервале от 4 до 9. Для этого готовили аммиачные буферные растворы и контролировали pH с помощью pH-метра pH-340 по стандартной методике [9]. Температуру поддерживали термостатом UTU-4.

При использовании электронного сканирующего микроскопа (многолучевая система) JIB-4500, оснащенного электронной пушкой LaB6 и ионной пушкой, получено электронное изображение и определены размеры скоагулированных загрязняющих веществ.

При определении размера частиц скоагулированных загрязняющих веществ использовали также турбидиметрический и седиментационный методы анализа [10].

Фазовый состав электрогенерируемого гидроксида алюминия исследовали с помощью рентгенографического анализа на автоматизированном дифрактометре D8-ADVANCE. Средняя квадратичная погрешность методов рентгенографического анализа составляла $\sim 2 - 5\%$, при благоприятных условиях она снижалась до $\pm 0,5\%$.

Концентрацию ионов тяжелых металлов в модельных растворах определяли спектрофотометрическим методом анализа по стандартным методикам [11 – 13]. При измерениях использовали спектрофотометр Промэколаб ПЭ-5400 В.

Результаты и их обсуждение. На основании полученных экспериментальных данных по электрокоагуляционной очистке вод рассчитаны расход алюминия, необходимый для удаления 1 г ионов Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и Fe^{3+} из модельных растворов, и количество электричества по закону Фарадея при различных значениях рН среды (табл. 1).

Из представленных данных (см. табл. 1) видно, что при рН 7,6 расход алюминия и расход электричества для двухвалентных металлов минимальны. При рН 6 расход алюминия и расход электричества для ионов трехвалентного железа также являются минимальными.

С помощью рентгенографического анализа исследовали гидроксид алюминия в нейтральной среде при рН 7,6. Установлено, что полученный спектр идентичен спектру гидроксида алюминия γ -модификации – гиббситу. Известно, что гидроксид алюминия γ -модификации имеет аморфное состояние и сетчатую структуру, и, как следствие, хорошую адсорбционную способность [14].

Кроме того, проведение электрокоагуляционного процесса при рН 7,6 позволяет получать хлопья гидроксида алюминия, насыщенные водородом, которые хорошо флоатируются.

По результатам опытно-промышленных испытаний электрокоагуляционной технологии очистки на реальных сточных водах гальванического производства установлено, что в среднем для удаления 1 г

ионов Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и Fe^{3+} расход гидроксида алюминия составил 5,8 г, т. е. для удаления 4 г ионов тяжелых металлов (при совместном их присутствии в воде) алюминия расходуется всего 2 г, что, в свою очередь, приводит к сокращению электроэнергии. Снижение расхода алюминия может происходить в результате образования смешанных кристаллов и синергетического эффекта, полученного при смешении отдельных электролитов.

Таблица 1. Зависимость выхода алюминия и количества электричества от pH среды

Ионы тяжелых металлов	Параметр	Значения параметров									
Ni^{2+}	$\text{pH}_{\text{нач}}$	3,75	3,80	4,70	5,80	6,74	7,60	7,80	8,38	8,72	
	$\text{pH}_{\text{кон}}$	3,83	3,82	4,84	5,89	7,03	7,67	7,83	8,41	8,67	
	Масса Al, г для удаления 1 г Ni	21,6	10,6	12,6	5,7	4,3	3,4	4,7	5,3	9,9	
	Кол-во электричества, А·ч	64,3	31,3	37,3	17,0	12,9	10,1	13,9	15,7	29,4	
Cu^{2+}	$\text{pH}_{\text{нач}}$	3,79	4,10	5,06	6,08	6,48	7,01	7,57	8,03	8,89	
	$\text{pH}_{\text{кон}}$	3,84	4,21	5,08	6,29	6,68	7,19	7,76	7,85	8,71	
	Масса Al, г для удаления 1 г Cu	20,0	27,0	17,0	9,9	6,8	6,9	6,7	11,3	24,7	
	Кол-во электричества, А·ч	59,6	80,4	50,6	29,4	20,4	20,5	19,9	33,8	73,5	
Zn^{2+}	$\text{pH}_{\text{нач}}$	3,73	4,06	6,07	6,55	7,07	7,52	8,02	8,52	8,91	
	$\text{pH}_{\text{кон}}$	3,77	4,30	6,14	6,71	7,16	7,56	8,03	8,49	8,93	
	Масса Al, г для удаления 1 г Zn	25,0	23,2	8,8	9,7	7,2	3,2	3,6	6,2	6,3	
	Кол-во электричества, А·ч	74,4	69,2	26,3	28,9	21,6	9,5	10,7	18,6	18,8	
Fe^{3+}	$\text{pH}_{\text{нач}}$	3,72	4,75	5,02	6,06	6,61	7,48	8,26	—	—	
	$\text{pH}_{\text{кон}}$	3,74	4,90	5,07	6,07	6,69	7,40	8,18	—	—	
	Масса Al, г для удаления 1 г Fe	10,0	7,9	6,5	3,1	6,2	6,7	7,0	—	—	
	Кол-во электричества, А·ч	29,8	23,4	19,5	9,1	18,6	19,8	20,8	—	—	

С целью успешного флотирования массы скоагулированных загрязняющих веществ, образующихся в результате очистки, опреде-

лены размеры частиц гидроксида алюминия γ -модификации с адсорбированными гидроксоаквакомплексами тяжелых металлов.

Для модельных растворов, содержащих Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , согласно результатам турбидиметрического анализа, размеры частиц скоагулированных загрязняющих веществ составили 123 – 144 нм. По результатам седиментационного анализа модельных растворов, содержащих Fe^{3+} , размеры изменялись от 16 до 54 мкм [15]. На рис. 1 представлено электронное изображение частиц, полученных при электрохимической обработке сточных вод гальванического производства.

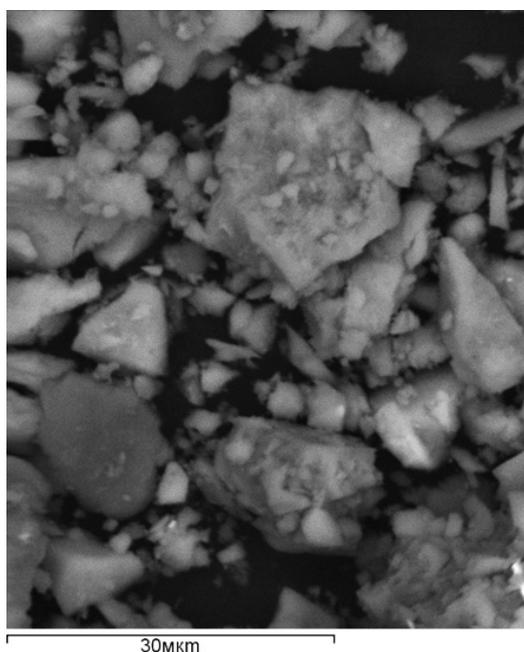


Рис. 1. Электронное изображение скоагулированных загрязняющих веществ.

Согласно данным электронной микроскопии наиболее крупные частицы осадка имели размер $\sim 15 - 20$ мкм.

Сведения, полученные при помощи турбидиметрического и седиментационного методов, а также электронной микроскопии, послужили основой для фракционного разделения частиц. Доказано, что для успешного извлечения массы скоагулированных загрязняющих веществ с поверхности воды выделяющимися на катоде пузырьками водорода необходимо использовать воду с низкой концентрацией железа или предварительно снизить его содержание в исходной воде до $1,0 \text{ г/м}^3$. При этом сбор и очистку сточных вод, содержащих хром,

следует проводить отдельно от прочих потоков, так как ионы хрома вызывают мгновенную пассивацию алюминиевых электродов [16].

Полученные многочисленные экспериментальные зависимости остаточной концентрации ионов тяжелых металлов от различных факторов позволили с большей точностью рассчитать конструкцию электрокоагулятора с минимальной энергоемкостью, пригодную для удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод до требуемых норм качества [17]. При этом основной конструктивной особенностью предлагаемого электрокоагулятора с алюминиевыми электродами является сбор большей части образующейся массы скоагулированных загрязняющих веществ с поверхности воды (рис. 2). Использование на практике фракционного разделения этих веществ позволило существенно оптимизировать параметры и режимы электрокоагуляционного процесса очистки (табл. 2).

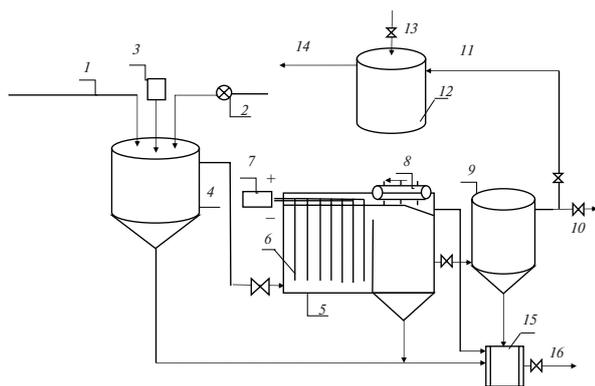


Рис. 2. Принципиальная схема сооружений электрокоагуляционной очистки сточных вод цеха гальванопокрытий: 1 – сточные воды; 2 – насос-дозатор NaOH; 3 – система механического перемешивания; 4 – емкость-смеситель; 5 – электрокоагулятор; 6 – пакет алюминиевых электродов; 7 – источник постоянного тока; 8 – пеногон; 9 – вертикальный отстойник; 10 – очищенные сточные воды на станцию нейтрализации; 11 – очищенные сточные воды для сбора в емкости-накопителе; 12 – емкость-накопитель; 13 – подпиточная вода; 14 – повторно используемые сточные воды; 15 – емкость для сбора осадка; 16 – осадок на обезвоживание.

Таблица 2. Оптимизация электрохимического процесса

Параметры и режимы	СП 32.13330.2012 (актуализированная редакция СНиПа 2.04.03-85) "Канализация, наружные сети и сооружения"	Оптимизированный электрокоагуляционный процесс с фракционным разделением скоагулированных загрязняющих веществ
Анодная плотность тока, А/м ²	80 – 120	9 – 12
Толщина электродных алюми- ниевых пластин, мм	4 – 8	4 – 5
Величина межэлектродного пространства, мм	12 – 15	10
рН сточных вод	4,5 – 5,5	7,0 – 7,6
Удельный расход алюминия, г/м ³	60 и более	32,5

В цехе гальванопокрытий приборостроительного предприятия на кислых сточных водах объемом 0,13573 м³/ч 1-ой и 2-ой линии водоотведения проведены производственные испытания электрокоагулятора с алюминиевыми электродами номинальной производительностью 0,1 м³/ч. На рис. 2 приведена принципиальная схема сооружений электрокоагуляционной очистки сточных вод.

Очистные сооружения работают следующим образом: вначале кислые сточные воды (рН 3,5 – 4,5) поступают в резервуар-смеситель (4), где смешиваются со щелочью до достижения значения рН 7 – 7,6. При указанном значении рН более 40% ионов тяжелых металлов выпадают в осадок в виде гидроксидов, при этом содержание общего железа должно быть снижено до 1 г/м³. Далее сточные воды направляют в электрокоагулятор с алюминиевыми электродами (5). Электрохимическую обработку сточной воды объемом 0,13573 м³/ч проводят при плотности тока 9 – 16 А/м². Скорость движения воды между электродами – 15 – 20 м/ч. При указанных параметрах электролиза образуется гидроксид алюминия γ -модификации – гиббсит, скоагулированные частицы которого адсорбируют на своей поверхности гидроксоаквакомплексы ионов тяжелых металлов. Размеры скоагулированных частиц с адсорбированными гидроксоаквакомплексами лежат в интервале 123 – 144 нм. Такие частицы не осаждаются на дно электролизера, а поднимаются вместе с пузырьками водорода, выделяющимися на катоде, на поверхность воды и удаляются с помощью пеногона (8). Сточная вода поступает в вертикальный отстойник

(9). Очищенную сточную воду (11) направляют для сбора в емкость-накопитель (12), туда же вводят подпиточную воду (13). Полученную смесь, состоящую из очищенной и подпиточной воды, используют повторно при оборотном водоснабжении 1-ой и 2-ой линии водоотведения цеха гальванопокрытий приборостроительного предприятия. Оставшуюся очищенную сточную воду (10) направляют на станцию нейтрализации для доочистки и сброса в сооружения систем водоотведения.

В табл. 3 представлены концентрации основных загрязняющих веществ промывных сточных вод 1-ой и 2-ой линии водоотведения до и после электрокоагуляционной очистки. Видно, что масса извлеченных ионов тяжелых металлов за один час составляет 8,83 г при очистке 0,13573 м³ воды. Рекомендуемый возврат очищенных сточных вод в производство – 0,10180 м³/ч, что соответствует 75% образующегося объема кислых сточных вод 1-ой и 2-ой линии водоотведения цеха гальванопокрытий. Оставшуюся очищенную сточную воду (25% от общего объема) направляют на станцию нейтрализации для доочистки и сброса в сооружения систем водоотведения.

Таблица 3. Состав промывных сточных вод до и после очистки

Ионы тяжелых металлов	Сточные воды				Масса извлеченных ионов тяжелых металлов, г/ч
	до очистки*		после очистки**		
	г/ч	г/м ³	г/ч	г/м ³	
Ni ²⁺	2,01	14,2	0,03	0,21	1,98
Cu ²⁺	2,96	21,8	0,01	0,04	2,95
Zn ²⁺	1,74	12,8	0,08	0,58	1,66
Al ³⁺	0,03	0,24	0,02	0,18	0,01
Fe _{общ}	2,23	16,4	0,04	0,32	2,18
Sn ²⁺	0,06	0,427	0,01	0,10	0,04
Cd ²⁺	0,02	0,18	0,01	0,08	0,01

* рН 4; ** рН 7, 8.

Предлагаемая схема очистки может быть использована для удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод с исходной концентрацией согласно ГОСТу 9.314-90 "Вода для гальванического производства и схемы промывок". Показано, что для достижения фло-

тационного удаления скоагулированных загрязняющих веществ необходимо использовать сточную воду с концентрацией общего железа до 1 мг/дм³. При этом способе очистки возможно получение технической воды второй категории и ее возврат в производство для промывки деталей.

В результате оптимизации электрокоагуляционной технологии очистки сточных вод за счет флотационного удаления массы скоагулированных загрязняющих веществ удалось повысить эффективность и скорость очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, уменьшить затраты электроэнергии, что в конечном итоге привело к снижению цены на нанесение гальванопокрытий.

Выводы. Оптимизирована электрокоагуляционная технология очистки промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов. Установлено, что для флотационного удаления массы скоагулированных загрязняющих веществ размеры флотируемых частиц должны быть не более 150 нм. Показано, что для достижения требуемого эффекта необходимо использовать сточную воду с концентрацией общего железа до 1 мг/дм³. Содержание остальных ионов тяжелых металлов не должно превышать таковое вредных веществ на выходе из гальванического цеха согласно ГОСТу 9.314-90, при этом сбор и очистку сточных вод, содержащих хром, следует проводить отдельно от прочих потоков. При оптимизации электрокоагуляционной технологии очистки возможно получение технической воды второй категории и ее возврат в производство для промывки деталей.

Резюме. Представлено результати по оптимізації електрокоагуляційної технології очищення стічних вод іонів важких металів. Встановлено фазовий склад електрогенеруючого гідроксиду алюмінію в нейтральному середовищі. Знайдено умови для флотування маси скоагульованих забруднюючих речовин і їх успішного вилучення з поверхні води. Оптимізовано параметри електрокоагуляції з алюмінієвими анодами, представлені в актуалізованій редакції СНі-Па 2.04.03-85, а саме: анодна щільність струму, питома витрата алюмінію та ін.

E.G. Filatova

OPTIMIZATION OF ELECTROCOAGULATING TECHNOLOGY WASTEWATER FROM HEAVY METAL IONS

Summary

The document shows results of the optimization electrocoagulation technology of sewage from heavy metal ions. There was established phase composition of aluminum hydroxide generated in a neutral environment. Was found conditions for the mass of coagulated flotation contaminants and successfully extracted from the water surface. There were optimized the parameters of electrocoagulation with aluminum anodes described in the updated version of SNiP 2.04.03-85: anode current density, the specific consumption of aluminum and others.

Список использованной литературы

- [1] *Яковлев С.В., Карелин Я.А., Ласков Ю.М., Воронов Ю.М.* Очистка производственных сточных вод. – М.: Стройиздат, 1979. – 320 с.
- [2] *Яковлев С.В., Краснотородько И.Г., Рогов В.М.* Технология электрохимической очистки воды. – Л.: Стройиздат, 1987. – 312 с.
- [3] *Кичигин В.И., Палагин Е.Д.* // Водоснабж. и сан. техника. – 2005. – № 7. – С. 11 – 16.
- [4] *Павлов Д.В., Колесников В.А.* // Там же. – 2012. – № 6. – С. 66 – 70.
- [5] *Кульский Л.А., Строчак П.П., Слипченко В.А.* Очистка воды электрокоагуляцией. – К.: Будівельник, 1978. – 112 с.
- [6] *Кульский Л.А., Гребенюк В.Д., Савлук О. С.* Электрохимия в процессах очистки воды – К.: Техніка, 1987. – 220 с.
- [7] *Анопольский В.Н., Фазлутдинов К., Селицкий Г.А., Кругликов С.С.* // Гальванотехника и обраб. поверхности. – 2009. – 17, № 2. – С. 45 – 49.
- [8] *Селицкий Г.А.* // Водоснабж. и канализация. – 2009. – № 4. – С. 72 – 78.
- [9] *Васильев В.П.* Аналитическая химия: В 2-х ч. – М.: Дрофа, 2004. – Ч.2. – 384 с.
- [10] *Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1990. – 463 с.
- [11] *Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И.* Химический анализ производственных сточных вод. – М.: Химия, 1974. – 336 с.

- [12] *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971. – 502 с.
- [13] *ПНД Ф 14.1:2.50-96.* Методика выполнения измерений массовой концентрации общего железа в природных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой. – Введ. 23.03.2011.
- [14] *Филатова Е.Г., Дударев В.И.* Оптимизация электрокоагуляционной очистки сточных вод гальванических производств. – Иркутск: ИрГТУ, 2013. – 140 с.
- [15] *Пат. 2519412 РФ, МПК C02F1/463, C02F101/20 / Е.Г. Филатова, А.А. Соболева, В.И. Дударев, Е.А. Анциферов.* – Оpubл. 10.06.2014.
- [16] *Филатова Е.Г., Кудрявцева Е.В., Соболева А.А.* // Вест. Иркут. гос. тех. ун-та. – 2013. – **75**, № 4. – С. 117 – 123.
- [17] *Филатова Е.Г., Соболева А.А., Дударев В.И., Анциферов Е.А.* // Водочистка. – 2012. – № 8. – С. 22 – 28.

Поступила в редакцию 07.07.2015 г.