

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Хакимов Д.Ф.,

научный руководитель канд. хим. наук Халтурина Т.И.

Сибирский федеральный университет

Сточные воды, образующиеся в гальваническом производстве металлообработки являются одними из самых токсичных, поэтому требования к их очистке весьма высоки.

Учитывая региональные условия наиболее рациональным методом обезвреживания сточных вод, содержащих ионы Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} является метод гальванокоагуляции.

Изучение процесса гальванокоагуляции по выбору активной загрузки проводили на кафедре «ИСЗиС» ФГАО ВПО Сибирский федеральный университет. Объектом исследования служили модельные сточные воды гальванического производства. В качестве активной загрузки были использованы различные гальванопары (Al – АУ, Al – кокс, Fe- кокс, Fe- АУ, где АУ - активированный уголь марки БД). Алюмосодержащей составляющей являлись отходы производства Красноярского металлургического завода – алюминиевая стружка, представляющая собой сплав, содержащий: Al – 98,35%; Si – 0,2%; Cu – 0,05%; Fe – 0,5%; Mg – 0,5%; Zn – 0,1%; Mn – 0,2%; C – 0,1%, с удельной поверхностью $q_{уд.} - 3,17 \text{ м}^2/\text{кг}$ и удельной плотностью $\rho_{уд.} - 285,48 \text{ кг/м}^3$. В качестве железосодержащей составляющей были использованы отходы (Стальная стружка) химического состава: Fe – 97-98,8%; C – 0,14-0,22%; Si – 0,05-0,15%; Mn – 0,4-0,65%; P – 0,04%; S – 0,05%; Cr – 0,03%; Ni – 0,3%.

Сравнительные результаты исследований приведены в таблице 1.

Таблица 1

Сравнительные результаты исследований

Гальванопара	Верм-Fe, 1:4	СГН-Fe, 1:4	АУ-Fe, 1:4	Кокс-Al, 1:4	АУ-Al, 1:4	Сгн-Al, 1:4
1	2	3	4	5	6	7
$C_{исх}^{Ni^{2+}}, \text{мг/дм}^3$	15	15	15	15	15	15
$C_{исх}^{Zn^{2+}}, \text{мг/дм}^3$	20	20	20	20	20	20
$C_{исх}^{Cu^{2+}}, \text{мг/дм}^3$	60	60	60	60	60	60
$pH_{исх}$	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
$t_{кон}, \text{мин}$	15	15	15	15	15	15
$C_{ост}^{Ni^{2+}}, \text{мг/дм}^3$	1,15	0,302	0,035	0,023	0,01	0
$C_{ост}^{Zn^{2+}}, \text{мг/дм}^3$	0,327	0,131	0,053	0,0198	0,024	0
$C_{ост}^{Cu^{2+}}, \text{мг/дм}^3$	0,08	0,06	0,04	0,0201	0,021	0,0005
$pH_{ост}$	5,1	6,7	5,7	5,2	4,62	4,74
$pH_{корект}$	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8
$V_{ос}, \%$	2,3	2,46	2,03	2,43	2,86	3,17
$\mathcal{E}^{Ni^{2+}}, \%$	92,33	97,99	99,77	99,85	99,93	100,00
$\mathcal{E}^{Zn^{2+}}, \%$	98,37	99,35	99,74	99,90	99,88	100,00
$\mathcal{E}^{Cu^{2+}}, \%$	99,87	99,90	99,93	99,97	99,97	100,00

По представленным в таблице 1 данным эксперимента построена гистограмма (рис.1).

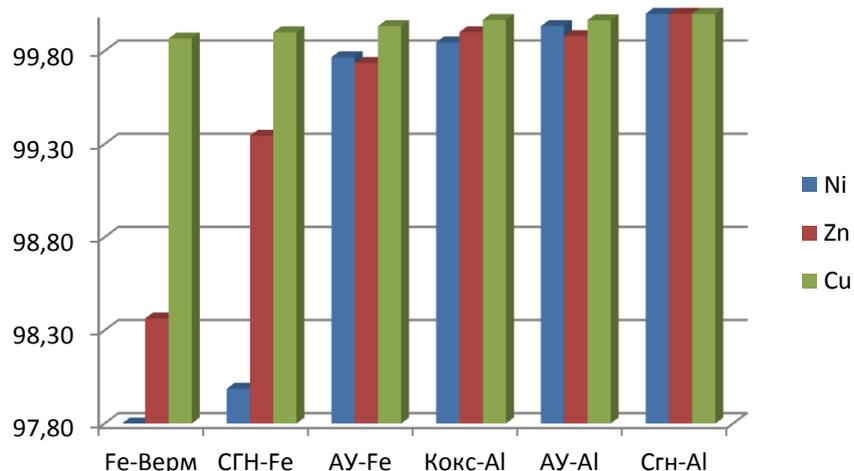


Рис.1. Зависимость эффекта очистки стоков от вида активной загрузки гальванокоагулятора

Как видно из гистограммы, наиболее глубокая очистка достигается при использовании в качестве активной загрузки гальванопары Al-СГН.

Изучение технологического процесса гальванокоагуляции на Al-СГН сточных вод, содержащих ионы Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , проводилось при величине $\text{pH} = 2,3$, температуре $- 20^\circ\text{C}$, в диапазоне времени обработки от 8 до 22 мин. на гальванокоагуляционном модуле объемом 0,6 л.

Данные по работе гальванокоагуляционной установки для очистки сточной жидкости, содержащей ионы тяжёлых металлов, представлены в табл. 2.

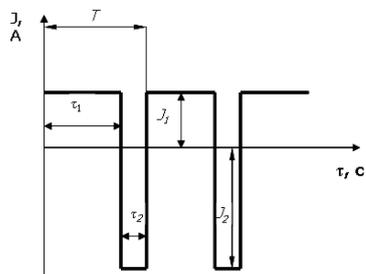
Таблица 2

Данные по работе гальванокоагуляционной установки

Номер опыта образца	Время обработки, мин	Концентрация, мг/дм ³					
		Cu^{2+}		Cu^{2+}		Zn^{2+}	
		исходная	остаточная	исходная	остаточная	исходная	остаточная
1	8	60	0,023	15	0,0345	20	0,0218
2	10	60	0,0203	15	0,0245	20	0,0200
3	15	60	0,0201	15	0,0230	20	0,0198
4	20	60	0,0096	15	0,0220	20	0,0198
5	22	60	0,0027	15	0,0171	20	0,0192

Для сокращения времени обработки и уменьшения объёма гальванокоагуляционного модуля известно наложение асимметричного тока на процесс гальванокоагуляции сточных вод, содержащих ионы тяжёлых металлов. Асимметричный переменный ток – это импульсный ток специальной формы с различными величинами амплитуд и длительностей положительных и отрицательных полярностей.

J_1 – амплитуда прямого тока; J_2 – амплитуда



обратного тока; τ_1 – длительность прямого тока, с;
 τ_2 – длительность обратного тока, с; T – период, с;
 t – время контакта, мин

Рис. 2. Форма асимметричного тока:

Изучалось влияние наложения асимметричного тока на эффективность гальванокоагуляционной очистки с использованием в качестве загрузки Al – углеродминеральный сорбент (СГН) в диапазоне 0,38–1,05 кВт ч/м³.

Полученные данные гальванокоагуляции с наложением асимметричного тока представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты экспериментальных исследований процесса гальванокоагуляции

Номер образца	Режим обработки					$pH_{исх}$	Концентрация, мг/дм ³						Расход эл. энергии W , кВт·ч/м ³
	$i_{пр.}$, мА/см ²	$i_{обр.}$, мА/см ²	T , мин	$\tau_{пр.}$, с	$\tau_{обр.}$, с		Cu^{2+}		Ni^{2+}		Zn^{2+}		
							исх.	ост.	исх.	ост.	исх.	ост.	
1	2,8	8,4	3	50	10	6,5	60,00	0,0228	15,00	0,0235	20,0	0,0190	0,44
2	2,8	8,4	5	50	10	6,5	60,00	0,0160	15,00	0,0138	20,0	0,0170	0,73
3	2,8	8,4	7	50	10	6,5	60,00	0,0102	15,00	0,0125	20,0	0,0166	1,05
4	7,0	14,0	3	50	10	6,5	60,00	0,0092	15,00	0,0120	20,0	0,0159	0,38
5	2,8	8,4	5	90	10	6,5	60,00	0,0045	15,00	0,0117	20,0	0,0097	0,81

Из представленных данных видно, что оптимальным режимом, обеспечивающим высокий эффект гальванокоагуляционной обработки сточных вод, содержащих ионы Cu^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} , при $pH=6,5$ при наложении асимметричного тока являются условия: $i_{пр.}=2,8$ мА/см²; $i_{обр.}=8,4$ мА/см²; $\tau_{пр.}=50$ с; $\tau_{обр.}=10$ с, время обработки $t=5$ мин, что значительно меньше, чем без наложения асимметричного тока.

После гальванокоагуляции стоков и последующей корректировки pH образуется осадок. Для создания эффективной технологии обезвоживания и утилизации осадка был определен химический состав и структура.

Исследования по изучению свойств, структуры и состава осадка были проведены с помощью рентгенофазового и дифференциально-термического анализа.

Данные по изучению свойств осадка гальванокоагуляционной обработки сточных вод без наложения электрического поля и с наложением асимметричного тока представлены в табл. 4.

Таблица 4

Свойства осадков

Вид осадка	Влажность, %	Сухой остаток, г/дм ³	Зольность, %	Остаток после прокаливания, г/дм ³	П.П.П., г/дм ³	Удельное сопротивление фильтрации
№ 1 – осадок без наложения асимметричного тока	99,55	4,566	66,36	3,03	1,536	$705,84 \cdot 10^{10}$
№ 2 – осадок с наложением асимметричного тока	98,612	3,8	67,37	2,65	1,212	$593,93 \cdot 10^{10}$

Нетрудно заметить, что свойства осадков несколько отличаются. Осадок с наложением асимметричного тока обладает лучшими водоотдающими свойствами, что, возможно, связано с изменением химического состава и структуры при гальванокоагуляции с наложением асимметричного тока.

Дифрактограммы образцов осадков были сняты на дифрактометре D8 ADVANCE (метод Дебая – Шеррера), при этом был установлен первичный монохроматор Йоханссона, обеспечивающий мощный пучок $K\alpha_1$ -излучения. Дифракционная картина указывает на гетерогенную структуру осадков с сосуществованием аморфной и кристаллической фаз.

Установлено, что наибольшая интенсивность имеет место при $d=3,47; 2,83; 2,43; 1,43$; что соответствует $\alpha - Al_2O_3$, а линии с интенсивностью при $d=2,5; 2,31; 1,86; 1,7; 1,56; 1,5; 1,4; 1,37; 1,26$ характерны для CuO . Дифракционные линии различны по ширине, что указывает на некоторое отличие осадков по структуре и химическому составу. Осадок, полученный только гальванокоагуляцией, более аморфный, меньше содержит CuO , в основном представлен Al_2O_3 с отдельными включениями CuO , ZnO и NiO .

Дифференциально-термический анализ осадков был проведён на приборе NETZSCH STA 449 F1, в диапазоне 30/20,0 (к/мин)/1000 в режиме ДСК–ТГ (где ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия, мкВ/мг; ТГ – кривая изменения массы, %; ДТГ – дифференциальная термогравиметрическая кривая, %мин).

Анализ кривых ДСК (см. рис. 4, 5) показывает, что во всех образцах наблюдается по два эндоэффекта, связанных с дегидратацией осадка и образованием бёмита после гальванокоагуляции стоков (№ 1) при $t=126,8^\circ C$ и при $t=440^\circ C$, а для осадка после гальванокоагуляции и одновременного наложения асимметричного тока (№ 2) при $t=121,2^\circ C$ и при $t=510^\circ C$. А также по два экзоэффекта: для осадка № 1 – при $t=360,2^\circ C$, для осадка № 2 – при $t=326,9^\circ C$, что, возможно, объясняется полиморфными превращениями оксидов алюминия и разложением бёмита, а при $t=644^\circ C$ (осадок № 1) и при $t=679,8^\circ C$ (осадок № 2) происходит кристаллизация безводных оксидов. Таким образом, отличие образцов осадков № 1 и № 2 как по интенсивности, так и по ширине пиков, а также по значениям максимальной температуры подтверждает различие осадков по структуре и составу.

Установлено, что при наложении асимметричного переменного тока происходит комплексная электрохимическая обработка сточных вод, содержащих ионы тяжёлых металлов, включающая как гальванокоагуляцию, так и электрокоагуляцию. При этом с помощью электрокоагуляционного воздействия более интенсивно растворяется алюминиевая стружка и образуются оксигидратные соединения алюминия, сорбирующие гидролизованные ионы тяжёлых металлов (Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}) и удаляющиеся при соосаждении, что и подтверждается рентгенофазовым анализом.

Выводы: гальванокоагуляционная обработка сточных вод, содержащих ионы Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , с использованием активной загрузки $Al - СГН$ (углеродминеральный сорбент) и одновременным наложением асимметричного переменного тока позволяет достичь высокого эффекта очистки при меньшем времени обработки. Учитывая химический состав образующегося осадка, его высокую водоотдающую способность, целесообразно рекомендовать его в качестве добавки при производстве керамзита или глазурованной плитки.