
ИЗ ОПЫТА РАБОТЫ

А.А. Зубенко, А.Н. Ющишина

ОЧИСТКА ХРОМСОДЕРЖАЩИХ СТОКОВ В ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНЫХ РЕАКТОРАХ С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ЗАГРУЗКОЙ

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина*

Введение

Главные источники поступления ионов хрома в поверхностные воды – процессы обработки металлов (нанесение гальванических покрытий, травление, полировка). Для очистки сточных вод от этого высокотоксичного металла в основном используют реагентные и электрохимические методы [1]. В реагентном методе очистки происходит восстановление шестивалентного хрома до трехвалентного с последующим осаждением в виде гидроксида действием раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при поддержании $\text{pH}=8,5-9,0$. Степень очистки при этом составляет 9%, что не позволяет обеспечить заданную ПДК (0,1 мг/л для Cr^{6+} и 0,5 мг/л для Cr^{3+} [2]) в очищенной воде.

Электрохимическая обработка хромсодержащих стоков позволяет обеспечить необходимую степень очистки [3]. Ее проводят в электрокоагуляторах, представляющих собой емкости со стальными электродами. При пропускании постоянного тока материал электродов растворяется, и образующиеся ионы двухвалентного железа восстанавливают ионы шестивалентного хрома до трехвалентного с образованием нерастворимых гидроксидов, выпадающих в осадок.

В [1] описан электрокоагулятор колонного типа, с помощью которого модельный раствор, содержащий 300 мг/л CrO_4^{2-} , при обработке с плотностью тока на электродах 0,015 А/см² практически полностью был очищен через 10 мин. Данный метод позволяет очищать сточную воду от ионов хрома до требований ПДК, однако он имеет ряд недостатков. К ним можно отнести громоздкость оборудования (размеры коагуляторов составляют 0,5–10,0 м³), пассивацию поверхности стальных электродов и самый актуальный для нашего времени недостаток – большие энергозатраты на диспергирование. Удельные энергозатраты при электролизном генерировании Fe^{2+} составляют 7,6 кВт·ч/кг (27 кДж/г), для удаления 1 г хрома расходуется 23–30 Вт·ч (83–110 кДж/г) электрической энергии и 3–5 г железа [4].

В данной статье предлагается новый электрохимический метод очистки хромсодержащих стоков – электроразрядный. Удельные энергозатраты этого способа на диспергирование железа составляют всего 2,8 кВт·ч/кг (~10 кДж/г), что более чем в два раза ниже, чем при использовании электрокоагуляторов. При этом на удаление 1 г хрома расходуется 3,1–4,6 г железа, то есть практически столько же, как и при электролизе.

В электроразрядном способе очистки хромсодержащих стоков используется эффект электроискровой эрозии [5, 6], возникающей в слое токопроводящих металлических гранул при прохождении в нем сильнотоочных импульсов. При таком способе диспергирования образуются как ионы Fe^{2+} , так и мелкодисперсные частицы железа (средний диаметр ~ 10 мкм), которые при последующем взаимодействии с водой образуют гидроксиды. При наличии в воде хромат-ионов происходит их химическое восстановление ионами двухвалентного железа до ионов Cr^{3+} , которые благодаря близким химическим свойствам адсорбируются поверхностью гидроксидов железа с образованием нерастворимого гидроксида хрома (III).

Методика эксперимента

Исследования проводились на двух лабораторных установках – высоковольтной и низковольтной, состоящих из электрической части и реакторов.

Высоковольтный реактор представляет собой прозрачную емкость прямоугольной формы с внутренними размерами 520x40x200 мм. Отрицательный и положительный электроды были изготовлены из стального листа $\delta=10$ мм марки Ст.3 длиной 250 мм и шириной 35 мм, они устанавливались на торцах реактора на расстоянии 500 мм друг от друга. На дно реактора между электродами засыпали металлозагрузку, в качестве которой использовали рубленые из стальной (Ст.3) проволоки диаметром 4 мм гранулы длиной 5 мм. Толщина металлозагрузки – 20 мм, ее вес – 1,5 кг.

Низковольтный реактор был изготовлен из оргстекла в виде емкости прямоугольной формы с габаритными размерами 100x100x140 мм и внутренними – 66x66x100 мм. На торцах реактора устанавливались железные (Ст.3) пластинчатые электроды толщиной 5 мм. Активное сечение реактора – 66x56 мм. Толщина металлозагрузки составляла 50 мм, а ее вес – 720 г. Электроды и металлозагрузка опирались на диэлектрическую прокладку с отверстиями диаметром 2 мм. Суммарное сечение отверстий составляло ~5% активной площади реактора. Между перфорированной прокладкой и дном реактора оставляли технологический зазор высотой 10 мм. Для работы в проточном режиме реактор был оснащен входным и выходным отверстиями.

В экспериментах на низковольтной установке обрабатывали модельный раствор с содержанием хромового ангидрида CrO_3 – 38,5 мг/л (рекомендуемая концентрация подаваемого на очистные сооружения раствора хрома или в пересчете на Cr^{6+} – 20 мг/л).

На высоковольтной установке обрабатывали как модельные растворы с концентрацией CrO_3 – 38,5 и 270 мг/л, так и сточную воду, отобранную со сливных колодцев ванн хромирования с концентрацией в пересчете на Cr^{6+} ~ 40 мг/л.

При выполнении исследований с целью очистки частиц металлозагрузки от ржавчины перед экспериментом ее предварительно обрабатывали в проточной воде электрическими разрядами с суммарной энергией 50–100 кДж в течение 5–10 мин.

Обрабатываемый раствор заливали в реактор до уровня, превышающего высоту металлозагрузки на несколько миллиметров. При этом его объем в высоковольтном реакторе – 0,25 л, в низковольтном – 0,12 л.

Режимы электроразрядной обработки представлены в таблице. После обработки раствор сливали в чистую посуду, отстаивали в течение 1,5–2,0 часов, декантировали с осадка и выполняли химический анализ содержания хрома колориметрическим методом с дифенилкарбазидом [7].

Результаты экспериментов по очистке воды от хрома

U, кВ	C, мкФ	E, Дж	n	E_{Σ} , кДж	V, л	$[\text{Cr}^{6+}]$, мг/л	ΔE , кДж/г	m_p , мг	$m_p/V \cdot [\text{Cr}^{6+}]$	$[\text{Cr}^{6+}]_{\text{ост.}}$, мг/л	$[\text{Cr}^{3+}]_{\text{ост.}}$, мг/л
Высоковольтная установка											
17	0,5	72	10	0,72	0,25	20	144	72	14,4	0	0
17	0,5	72	5	0,36	0,25	20	72	36	7,2	0	0
17	0,2	29	5	0,145	0,25	20	29	14,5	2,9	0,22	0
17	0,2	29	6	0,174	0,25	20	35	17,4	3,5	0,08	0
17	0,2	29	7	0,203	0,25	20	41	20,3	4,1	следы	0
17	0,2	29	8	0,232	0,25	20	47	23,2	4,6	0	0
17	0,2	29	50	1,45	0,25	140	41	145	4,1	2,6	0
17	0,2	29	55	1,6	0,25	140	46	160	4,6	0,09	0
17	0,2	29	10	0,29	0,25	40	29	29	2,9	0,31	0
17	0,2	29	15	0,435	0,25	40	44	44	4,4	0,05	0
17	0,2	29	20	0,58	0,25	40	58	58	5,8	0	0
Низковольтная установка											
0,55	33	5	10	0,05	0,12	20	21	5,0	2,1	0,24	0
0,55	33	5	15	0,075	0,12	20	31	7,5	3,1	следы	0
0,55	33	5	20	0,1	0,12	20	42	10,0	4,2	0	0

Результаты и обсуждение

Результаты выполненных экспериментов приведены в таблице. Видно, что в модельном растворе с концентрацией хрома 20 мг/л очистка до норм ПДК при использовании высоковольтного реактора происходит при удельных энергозатратах 35–41 кДж/г. Расход материала металлозагрузки при этом составляет 3,5–4,1 грамма железа на 1 грамм удаляемого хрома.

При увеличении концентрации хрома в модельном растворе до 140 мг/л удельные затраты на удаление хрома возрастают до 46 кДж/г, а удельный расход железа в этом случае равен 4,6.

При очистке сточных вод гальванического участка с концентрацией хрома 40 мг/л удельные энергозатраты составляют 44 кДж/г, а расход металлозагрузки – 4,4.

При использовании низковольтного реактора очистка модельного раствора происходит при удельных энергозатратах – 31 кДж/г и удельном расходе железа – 3,1. Уменьшение величины удельного расхода металла, по-видимому, связано с тем, что с понижением энергии разряда размер диспергируемых частиц металлозагрузки уменьшается, а следовательно, возрастает общая адсорбционная поверхность коагулянта.

Таким образом, сравнивая результаты электроразрядного способа очистки хромсодержащих сточных вод с электролизным, можно сделать вывод о значительном (более, чем в два раза) снижении удельных энергозатрат – от 83–110 кДж/г для электролизного до 31–46 кДж/г для электроразрядного. При этом удельный расход материала металлозагрузки остается таким же – 3,0–5,0.

Заключение

Применение электроразрядного способа очистки хромсодержащих стоков позволяет более чем в два раза снизить удельные энергозатраты по сравнению с электролизным методом.

Обозначения

U – начальное напряжение емкостного накопителя, кВ; C – емкость накопителя, мкФ; E – запасаемая энергия одиночного импульса, Дж; n – количество импульсов в цикле обработки воды; E_{Σ} – суммарная энергия в цикле обработки воды, кДж; V – объем обрабатываемой воды, л; $[Cr^{6+}]$ – исходная концентрация хрома в обрабатываемой воде, мг/л; ΔE – удельные затраты электрической энергии на удаление 1 г хрома, кДж/г; $m_p = E_{\Sigma}/\Delta Fe$ – расчетный расход металлозагрузки, г; ΔFe – экспериментальная величина удельной энергозатраты на эрозию металлозагрузки, при использовании Ст.3, численно равная ~10 кДж/г; $[Cr^{6+}]_{ост.}$, $[Cr^{3+}]_{ост.}$ – остаточная концентрация шести- и трехвалентного хрома в обработанной воде, мг/л.

ЛИТЕРАТУРА

1. Назарян М.М., Ефимов В.Т. Электрокоагуляторы для очистки промышленных стоков. Харьков, 1983.
2. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды. Ч.2 / Под ред. Л.А. Кульского и др. Киев, 1980.
3. Гвоздев В.Д., Ксенофонтов Б.С. Очистка производственных сточных вод и утилизация осадков. М., 1988.
4. Макаров В.М., Беличенко Ю.П., Галустов В.С., Чуфаровский А.И. Рациональное использование и очистка воды на машиностроительных предприятиях. М., 1988.
5. Фоминский Л.П. Некоторые аспекты электроэрозионного способа получения окиси алюминия // Электронная обработка материалов. 1980. № 1. С. 45–48.
6. Ладыхов-Роев Ю.П., Ткаченко В.Ф., Левченко В.Ф. Исследование электрической эрозии и диспергирования материалов в среде при разрядно-импульсных технологиях // Электрический разряд в жидкости и его применение в промышленности. Ч.2, Николаев, 1988, С.206.
7. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. Ю.Ю. Лурье. М., 1973.

Поступила 05.02.02

Summary

The results of researches on clearing of chrome containing of wastewater by an electrodischarge method are represented. The experiments were carried out on low-voltage (up to 550 W) and high-voltage (up to 17 kW) installations. The principle of clearing of water from hexavalent chrome is based on its reducing by bivalent iron ions which are generated under electrical discharge between metallic particles in an aqueous medium with further precipitation of the chrome (III) ions and iron hydroxides. It has been shown, that the investigated method allows to achieve the concentration of chrome in water that is not exceeding of values of marginal concentration. Thus energy efficiency of the given method is lower in 2 times in comparison with electrolysis one at identical consumption of coagulant.