Т.И. ХАЛТУРИНА А.Г. БОБРИК

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ГАЛЬВАНОКОАГУЛЯЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ ЦВЕТНЫХ И ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ, ПРИ РЕЦИРКУЛЯЦИИ ЧАСТИ ОСАДКА

INTENSIFICATION OF PURIFICATION OF SEWAGE WATER-GENERATION MANUFACTURING ENTERPRISES OF METALLURGY ENTERPRISES AND MACHINE-BUILDING COMPLEX CONTAINING IONS OF CHROM, COPPER, NICKEL AND ZINC

Представлены результаты экспериментальных данных по интенсификации процесса гальванокоагуляционной очистки сточных вод, содержащих ионы шестивалентного хрома, меди, никеля и цинка. Проведены исследования рециркуляции части осадка при введении его после обработки гальванокоагуляционного модуля для улучшения и ускорения процессов седиментации в последующем вертикальном отстойнике. Показаны результаты с помощью рентгенофазового и термогравиметрического анализа при изучения свойств и состава осадка, образующегося при гальванокоагуляционном извлечении ионов Cr₂O₇²⁻, Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ из сточных вод с использованием гальванопары Fe - активированный уголь (АУ). Данные свойств и состава осадка стоков, содержащих ионы цветных и тяжелых металлов, актуальны для разработки технологии его утилизации, так как позволяют решать проблемы снижения техногенного воздействия на окружающую среду.

Ключевые слова: интенсификация, гальванокоагуляция, ионы Cr₂O₇²⁻, Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, планирование эксперимента, математические модели, рециркуляция, осадок, термограмма, дифрактограмма.

введение

Промышленные сточные воды многих предприятий металлообработки в большей или меньшей степени загрязнены высокотоксичными ионами цветных и тяжелых металлов, такими как ионы цинка, меди, хрома, никеля и железа. В сточных водах практически никогда не содержатся загрязнения только одного вида, так как стоки поступают общим потоком на очистные сооружения. Для снижения техногенного воздействия на окружающую среду имеет место необходимость рассматривать варианты бессточных систем водопользования с максимально возможным сокращением расхода свежей воды на промывку деталей [1], а также разработка высокоэффективных технологий [2–6], что является весьма актуальным.

Цель исследования:

1) интенсифицировать процесс гальванокоагуляционной обработки совместного стока, в котором The article presents the results of experimental data on the intensification of the process of galvanic coagulation treatment of sewage containing hexavalent chromium, copper, nickel and zinc ions. There were righteous investigations into the recycling of a part of the sediment upon its introduction after the treatment of the galvanocoagulation module, to improve and accelerate sedimentation processes in a subsequent vertical settler. Results are shown using X-ray phase and thermogravimetric analysis to study the properties and composition of the sediment formed during galvanic coagulation recovery of $Cr_{2}O_{7}^{2-}$, Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ions from wastewater with the use of galvanocarp Fe-activated carbon (AC). These properties and composition of the sludge of effluents containing ions of non-ferrous and heavy metals is relevant for the development of technology for its utilization, since it allows solving problems of reducing the technogenic impact on the environment.

Key words: intensification, galvanocoagulation, ions $Cr_2O_7^{2-}$, Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , precipitation, recirculation, sediment, thermogram, diffractogram.

находятся ионы Cr₂O₇ ²⁻,Cu²⁺, Ni²⁺ и Zn²⁺, при использовании рециркуляции части осадка;

2) определить состав образующегося осадка для его утилизации.

Технологическая схема очистки сточных вод, содержащих ионы цветных и тяжелых металлов, при рециркуляции части осадка представлена на рис. 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование процесса очистки сточных вод, содержащих ионы тяжелых и цветных металлов, путем гальванокоагуляционной обработки при использовании гальванопары: Fe – активированный уголь, проводилось в следующих условиях концентрации загрязнений усредненного стока, мг/дм³: $Cr_2O_7^{-2} = 65$, $Cu^{2+} = 84$, $Zn^{2+} = 10$, $Ni^{2+} = 12$, $Na^+ = 56$, $K^+ = 1,58$, $SO_4^{-2} = 247,6$, общее солесодержание – 476,2. Ферритизацию проводили при добавлении рас-



Рис.1. Технологическая схема очистки сточных вод, содержащих ионы цветных и тяжелых металлов, при рециркуляции осадка:

усреднитель; 2 – насосная станция; 3- гальванокоагулятор; 4 – насос для рециркуляции осадка; 5 – вертикальный отстойник; 6 – камера хлопьеобразования; 7 – шламонакопитель; 8 –фильтр-пресс; 9 – насос подачи осадка; 10 – насос для перекачки промывной воды; 11 – резервуар для воды после промывки фильтра; 12 – фильтр с плавающей загрузкой;
13 – резервуар чистой воды; 14 – насос технической воды; 15 – резервуар промывной воды; 16 – насос промывной воды

твора NaOH до величины pH 7,8–8,2 для отделения осадка. Процесс очистки осуществляли с применением рециркуляции части осадка гальванокоагуляционной обработки стоков. Ввод рециркулируемого осадка проводили после гальванокоагуляции.

Доза вводимого осадка была установлена ранее и показана авторами в работе [5], для процесса обезвреживания хромсодержащих сточных вод она составляла 6 % от обрабатываемого объема стока. Учитывая, что для исследований был взят совместный сток, содержащий ионы Cr₂O₇⁻², Cu²⁺, Ni²⁺ и Zn²⁺, возникла необходимость в определении оптимальных режимов процесса обезвреживания.

Для определения и обоснования основных технологических параметров процесса обезвреживания совместных сточных вод, содержащих ионы $Cr_2O_7^{-2}$, Cu^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} , было проведено ротатабельное планирование эксперимента по методу Бокса-Хантера. В качестве более значимых факторов, от которых зависит процесс очистки, были приняты следующие:

Х₁-доза рециркулируемого осадка, %;

Х₂-время контакта, мин.

Оценочными критериями являлись:

У₁– остаточная концентрация ионов $Cr_2O_7^{2^\circ}$, мг/дм³; У₂– остаточная концентрация ионов Cu^{2^+} , мг/дм³; У₃– остаточная концентрация ионов Ni²⁺, мг/дм³; У₄–остаточная концентрация ионов Zn²⁺, мг/дм³; У₂–объем осадка, %.

В табл. 1 приведены факторы и уровни варьирования.

Остаточные концентрации ионов $\operatorname{Cr}_2O_7^{2}$, Cu^{2+} , Ni²⁺ и Zn²⁺ в сточной воде были определены при помощи атомно-абсорбционного спектрометра 3300 производства фирмы Perkin-Elmer с пламенным атомизатором.

Обсчет полиномиальной модели, построенной по методу наименьших квадратов, позволил получить следующие уравнения регрессии:

Остаточные концентрации ионов Cr₂O₇²⁻:

 $Y_1 = 0,0354 - 0,00637 \cdot X_1 - 0,0012477 \cdot X_2 - 0,001277 \cdot X_2 - 0,00177 \cdot X_2$

 $-0,000212 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,000684 \cdot X_1^2 + 0,000096 \cdot X_2^2$.

Остаточные концентрации ионов Cu²⁺:

$$\begin{split} & \text{V}_2 = 0,063579 - 0,014895 \cdot \text{X}_1 - 0,002714 \cdot \text{X}_2 + 0,0006 \cdot \text{X}_1 \cdot \text{X}_2 + \\ & + 0,00066 \cdot \text{X}_1^2 - 0,00003 \cdot \text{X}_2^2. \end{split}$$

Таблица 1

Факторы	Интервал	-1,41	-1	0	+1	+1,41
Х ₁ доза осадка, % от Vст.вод	1	4,59	5	6	7	7,41
Х ₂ время, мин	2	7,18	8	10	12	12,82

Факторы и уровни варьирования

Остаточные концентрации ионов Ni²⁺: У₂ = 2,332+ 0,697335·X,- 0,85728·X₂+ 0,00018·X₁·X₂-

 $y_3 = 2,552 \pm 0,007535^{-1}x_1 = 0,05725^{-1}x_2 \pm 0,00015^{-1}x_1^{-1}x_2^{-1}$ = 0,05821·X₁²+0,0415·X₂².

Остаточные концентрации ионов Zn²⁺:

$$\begin{split} & \mathtt{Y}_4 = 0.34776 + 0.0564 \cdot \mathtt{X}_1 - 0.097235 \cdot \mathtt{X}_2 - 0.00018 \cdot \mathtt{X}_1 \cdot \mathtt{X}_2 - \\ & - 0.004314 \cdot \mathtt{X}_1^2 + 0.00453 \cdot \mathtt{X}_2^2. \end{split}$$

Объем осадка:

$$\begin{split} \mathbf{Y}_5 &= -92,6404 + 25,0793 \cdot \mathbf{X}_1 + 5,9104 \cdot \mathbf{X}_2 - 0,19 \cdot \mathbf{X}_1 \cdot \mathbf{X}_2 - \\ &- 1,91431 \cdot \mathbf{X}_1^2 - 0,2525 \cdot \mathbf{X}_2^2. \end{split}$$

Уравнения регрессии по остаточным концентрациям ионов Cr₂O₇⁻², Cu²⁺, Ni²⁺ и Zn²⁺ и по объему осадка были переведены в натуральный масштаб для получения графических зависимостей (рис. 2–4).

Изображенные на рис. 2–4 зависимости носят нелинейный характер, что позволяет найти оптимальные значения исследуемых параметров.

Для оптимизации процесса гальванокоагуляционной очистки совместного стока с использованием части рециркулируемого осадка были сделаны расчеты в программе МАТНLАВ для построения диаграмм в виде графиков линий уровня. Диаграммы процесса гальванокоагуляции показаны на рис. 5, 6.

Из рассмотренных моделей можно сделать вывод, что наилучший эффект очистки достигается по всем представленным в стоках ионам металлов $\operatorname{Cr}_2O_7^{2-}$, Cu^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} при времени контакта 10 мин и дозе рециркулируемого осадка 5 – 7 % от объема сточных вод. Контурные графики позволяют регулировать процесс обработки сточных вод с учетом минимизации оценочных критериев.

Гальванокоагуляционный метод очистки сточных вод от ионов цветных и тяжелых металлов основан на обработке в поле множества короткозамкнутых гальванопар, размещенных по всему объему очищаемой жидкости. В наших исследованиях при проведении гальванокоагуляции железная стружка является растворимым анодом, а катодной составляющей – углеродсодержащее вещество – акти-













Рис. 5. Зависимости остаточных концентраций исследуемых ионов от дозы рециркуляционного осадка и времени обработки, мг/дм³:

- а остаточная концентрация и
онов $\mathrm{Cr}_{2}\mathrm{O}_{7}^{\ 2\text{-}}$,
- б остаточная концентрация ионов Си²⁺,
- в остаточная концентрация ионов Ni²⁺,
- r– остаточная концентрация ионов $Zn^{2\scriptscriptstyle +}$

вированный уголь (в соотношении 4:1). Механизм гальванокоагуляционного обезвреживания сточных вод, содержащих ионы Cr₂O₇²⁻, Cu²⁺, Ni²⁺ и Zn²⁺, при использовании рециркуляции части осадка описывается следующим химическим уравнением:

$$Fe-2\bar{e}\rightarrow Fe^{2+}$$

На поверхности активированного угля возможно протекание нескольких сопряженных реакций:

$$\begin{array}{c} 2H_{2}O+O_{2}+4\bar{e}\rightarrow 4OH^{-};\\ 2H^{+}+2\bar{e}\rightarrow H_{2}^{\uparrow};\\ Cu^{2+}+2\bar{e}=Cu^{\circ}; \end{array}$$

Ni²⁺+2
$$\bar{e}$$
=Ni^o;
O₂+ 2H₂O +4 e=4OH⁻
Cr₂O₇²⁻+14H⁺+6 \bar{e} =2Cr³⁺+7H₂O

Обработанную жидкость подвергали нейтрализации раствором NaOH при одновременном барботировании сжатым воздухом. При этом происходило насыщение очищенных стоков кислородом воздуха и последующие окислительные процессы:

$$2 \text{ Fe}(\text{OH})_2 + 1/2O_2 = 2\text{Fe}(\text{OOH})^+ + H_2O_2$$

и дальнейшее образование магнетита:

 $2Fe(OOH)^++H+=FeOFe_2O_3\cdot 2H_2O$

Установлено, что добавление осадка после гальванокоагуляции снижает время обработки в гальванокоагуляционном модуле с 20 до 10 мин при высоком эффекте очистки, положительно влияет на кинетику седиментации осадка, способствуя укрупнению образовывающихся хлопьев, что приводит к увеличению их гидравлической крупности и значительному сокращению времени их осаждения.

В данной работе также были проведены исследования по изучению структуры и состава осадка с помощью рентгенофазового и термического анализа.

Регистрация рентгенограмм была выполнена на рентгеновском дифрактометре ShimadzuXRD7000, Япония (излучение CuK, монохроматор) в следующем режиме: диапазон от 5 до 70° по шкале 20, шагом 0,03°, скорость сканирования 1,5 град/мин. Результаты фазового анализа представлены на рис. 7, а, б.



Рис. 6. Зависимость остаточного объема осадка от дозы рециркуляционного осадка и времени обработки



Рис. 7. Дифрактограммы осадка сточных вод, содержащих ионы Сг⁶⁺, Си²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺: а – при 450 °С; б – при 800 °С

По полученным дифрактограммам можно сделать вывод о том, что исследуемый осадок находится в аморфной фазе, содержание которой составляет до 90 %.

Химический состав осадка был определен по данным рентгеноспектрального анализа. Рентгеновские спектры показали элементный состав в процентном соотношении, что подтверждает механизм процесса гальванокоагуляционного обезвреживания.

Термический анализ проводили на синхронном термическом анализаторе SDTQ600, совмещенном с ИК-Фурье спектрометром Nicolet380 с TGA/FT-IR интерфейсом (приставка для анализа газовой фазы). Комплекс позволял одновременно получать данные дифференциально-термического и термогравиметрического анализа и состав выделяющейся газовой фазы. Съемку термограмм осуществляли при нагревании со скоростью 20 К/мин в атмосфере воздуха до 900 °C, скорость продувки воздуха составляла 50 мл/мин. Съемку ИК-спектров осуществляли непрерывной серией сканов в течение съемки термограммы в диапазоне волновых чисел от 400 до 4000 см⁻¹. Далее проводили обработку серии сканов в программе Omnic 7 с построением временной зависимости оптической плотности выделяющихся газов. Результаты данного анализа в виде термограммы приведены на рис. 7.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) основан на определении температуры, при кото-

рой нагреваемый образец претерпевает какие-либо превращения (физические или химические), сопровождающиеся тепловым эффектом. Термогравиметрия (ТГ) определяет изменение массы образца в зависимости от температуры и времени, которое происходит по заданной температурной программе и в заданной газовой атмосфере [7].

Полученная термограмма указывает, что при нагревании образца осадка в диапазоне температур 50-170 °С происходит удаление воды, т. е. дегидратация с эндотермическим эффектом при 105 °C. Выделение воды, возможно, обусловлено разложением оксигидратных форм железа, входящих в состав пробы. Примерное содержание воды, выделившейся на этой стадии, составляет 10,3 %. При дальнейшем нагревании в диапазоне 200-400 °С происходит дальнейшая дегидратация и выделение углекислого газа. Данный процесс сопровождается выделением тепла (экзотермический эффект при 296 °C), которое может быть связано со сгоранием углерода, входящего в состав пробы. При этом произошла потеря массы – 5,8 %. При дальнейшем нагревании в области температур 400-550 °C происходит образование углекислого газа с выделением тепла (экзотермический эффект при 493 °C) – масса углерода, вступившего в реакцию, составляет 5 %. При последующем нагревании выделения газообразных продуктов не происходит.



Рис. 8. Термограмма осадка, проведенная на синхронном термическом анализаторе SDTQ600, совмещенном с ИК-Фурье спектрометром Nicolet380 с TGA/FT-IR



Рис. 9. Термограмма осадка, проведенная с помощью дифференциально-термического анализа на приборе NETZSCH STA 449 F1

Определение состава осадка также было проведено с помощью дифференциально-термического анализа 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).

Термограмма представлена на рис. 9.

Как видно из термограммы (рис. 8), эндоэффект при t=132,4 °C показывает удаление слабосвязанной воды. Эндотермический эффект при t = 408,0 °C связан с наличием в образце FeOOH. Термический эффект при t = 356,2 °C характерен для магнетита FeO·Fe₂O₃ и малогидратированного оксида хрома (Cr₂O₂·H₂O). При дальнейшем увеличении температуры наблюдается полиморфное превращение α -Fe₂O₃ в γ -Fe₂O₃, а также возможно образование феррита хрома (FeO·Cr₂O₂). Эффект при t = 488,6 ^oC свидетельствует о горении углерода [8]. Термогравиметрические кривые (ТГ) показывают, что все основные тепловые эффекты сопровождаются изменением массы образца осадка в зависимости от температуры, при этом его остаточная масса составляет 70,85 %.

Данные исследований по определению состава осадка термическим и рентгенофазовым методами показывают, что в большей мере осадок содержит оксигидратные соединения железа, играющие основную роль в процессе очистки стоков. На дифрактограмме следы дополнительных соединении ферритов металлов трудно идентифицировать.

Наличие углерода в составе осадка объясняется механическим разрушением активированного угля

в процессе обработки при проведении гальванокоагуляционной очистки.

Из проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Интенсификация гальванокоагуляционной очистки стоков, содержащих ионы Cr⁶⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, путем рециркуляции осадка в дозе 5 – 7 % от объема стоков позволяет сократить время проведения обработки сточных вод, улучшить процесс отстаивания за счет образования более крупных, быстро осаждающихся хлопьев.

2. Показаны результаты с помощью рентгенофазового и термогравиметрического анализа при изучении свойств и состава осадка, образующегося при гальванокоагуляционном извлечении ионов Cr₂O₇²⁻, Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺из сточных вод с использованием гальванопары Fe – активированный уголь (АУ). Данные свойств и состава осадка стоков, содержащих ионы цветных и тяжелых металлов, актуальны для разработки технологии его утилизации, так как это позволяет решать проблемы снижения техногенного воздействия на окружающую среду.

3. Построенные математические модели могут быть использованы для автоматизации работы установок, применяемых для очистки сточных вод и управления процессом обезвреживания ионов цветных и тяжелых металлов с минимальными оценочными критериями.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Урецкий Е.А. Ресурсосберегающие технологии в водном хозяйстве промышленных предприятий. Брест, 2007. 396 с. 2. Халтурина Т.И., Курилина Т.А., Хакимов Д.Ф., Чурбакова О.В. Очистка сточных вод гальванического производства от ионов Cu2+, Ni2+ и Zn2+// Известия высших учебных заведений. Строительство. 2012. № 1. С. 77–83.

3. Курилина Т.А., Халтурина Т.И. Гальванокоагуляционное обезвреживание сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов // Известия вузов. Строительство. 2009 С. 77–83.

 Халтурина Т.И., Курилина Т.А., Хакимов Д.Ф., Чурбакова О.В. Исследование процесса гальванокоагуляции сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов, состава и структуры осадка // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2013. № 1 (72). С. 88–92.

5. Халтурина Т.И., Чурбакова О.В., Бобрик А.Г. Интенсификация процессов очистки сточных вод гальванического производства предприятий машиностроительного профиля // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2016. №4 (111). С. 178–186.

6. Зайцев Е.Д. Совершенствование метода гальванокоагуляции вредных примесей в сточных водах промышленных предприятий // Известия вузов. Цветная металлургия. 2002. № 2. С. 69–75.

Об авторах:

ХАЛТУРИНА Тамара Ивановна

кандидат химических наук, профессор, профессор кафедры инженерных систем зданий и сооружений Сибирский Федеральный Университет Инженерно-строительный институт 660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 82, тел. +7 (902)961-55-51 E-mail: thal1965@yandex.ru

БОБРИК Анастасия Геннадьевна

аспирант кафедры инженерных систем зданий и сооружений Сибирский Федеральный Университет Инженерно-строительный институт 660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 82, тел. +7 (923)271-99-34 E-mail: j.a.r.o.k@mail.ru 7. Уэндланд У. Термические метода анализа. М.: Мир, 1978. 396 с.

8. Иванова В.П., Касатов Б.П., Красавина Т.Н., Розинова Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. М.: Недра, 1974. 399 с.

KHALTURINA Tamara I.

PhD in Chemical Science, Professor of the Department of engineering systems of buildings and constructions, Siberian Federal University School of engineering and contraction 660041, Russia, Krasnoyarsk, Svobodny Prospect 82, tel. +7 (902)961-55-51 E-mail: thal1965@yandex.ru

BOBRIK Anastasiya G.

Post-graduate student of the Department of engineering systems of buildings and constructions Siberian Federal University School of engineering and contraction 660041, Russia, Krasnoyarsk, Svobodny Prospect 82, tel. +7 (923)271-99-34 E-mail: j.a.r.o.k@mail.ru

Для цитирования: Халтурина Т.И., Бобрик А.Г. Интенсификация процесса гальванокоагуляционной обработки сточных вод, содержащих ионы цветных и тяжелых металлов, при рециркуляции части осадка // Градостроительство и архитектура. 2018. Т.8, №2. С. 27-34. DOI: 10.17673/Vestnik.2018.02.5.

For citation: *Khalturina T.I., Bobrik A.G.* Intensification of purification of sewage water-generation manufacturing enterprises of metallurgy enterprises and machine-building complex containing ions of chrom, copper, nickel and zinc // Urban Construction and Architecture. 2018. V.8, 2. Pp. 27-34. DOI: 10.17673/Vestnik.2018.02.5.