

УДК 628.349.087 + 661.875

В.А. Багрий, В.Я. Демченко, С.В. Ремез, С.Ю. Баштан

**ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИОННАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ
ОТ СОЕДИНЕНИЙ Cr^{6+}**

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев

Исследован процесс электрокоагуляционной очистки воды, содержащей хром, в зависимости от pH, концентрации Cr^{6+} , ионов металлов-примесей и соотношения $\text{Fe}^{2+}:\text{Cr}^{6+}$. Установлена верхняя граница концентрации хрома (150 мг/дм^3), при которой его остаточное содержание в воде не превышает ПДК на сброс комплекснооборудованных систем водоотведения. Показано, что присутствующие в воде ионы металлов-примесей при электрокоагуляции удаляются вместе с ионами хрома.

Ключевые слова: очистка воды, шестивалентный хром, электрокоагуляция.

Введение. Среди различных методов очистки вод, содержащих хром, наибольшее распространение получил метод электрокоагуляции [1 – 4]. Преимуществами электрокоагуляции по сравнению с другими [2], наиболее часто применяемыми способами очистки (гальванокоагуляция и реагентная обработка), являются простота осуществления и полное отсутствие дополнительной минерализации обрабатываемой воды, что позволяет использовать ее повторно в технологическом цикле [5]. Суть электрокоагуляционной очистки состоит в следующем. Генерируемые на аноде ионы Fe^{2+} восстанавливают Cr^{6+} до Cr^{3+} , при этом сами окисляются до Fe^{3+} . Основная часть хрома выводится в виде труднорастворимого $\text{Cr}(\text{OH})_3$, а оставшиеся в растворе ионы Cr^{6+} сорбируются на свежесформованном гидроксиде $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Учитывая значения pH начала гидратообразования трехвалентного железа (pH 3,5) и трехвалентного хрома (pH ~4), очистку воды, содержащей хром, проводят обычно при pH 4÷6 и сравнительно невысоких (до 20 мг/дм^3) концентрациях шестивалентного хрома [4]. На практике на очистку часто подают как

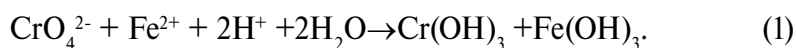
© В.А. Багрий, В.Я. Демченко, С.В. Ремез, С.Ю. Баштан, 2013

кислые, так и подщелоченные воды, содержащие, помимо хрома, примеси ионов других тяжелых металлов (цинка, меди, никеля, кадмия).

Цель данной работы – исследование процессов электрокоагуляционной очистки воды, содержащей хром, при повышенных (50 – 200 мг/дм³) концентрациях Cr⁶⁺

Методика эксперимента. Электрокоагуляционной очистке подвергали воду, содержащую от 30 до 200 мг/дм³ Cr⁶⁺. Для приготовления растворов использовали хромовый ангидрид CrO₃ и водопроводную воду. Опыты проводили в лабораторной электрокоагуляционной установке проточного типа. Анодами служили пластины низкоуглеродистой стали ст.3 размером 750×100 мм. Поляризацию электродов осуществляли от импульсного стабилизированного источника питания постоянного тока BVP 60V/15A. Концентрацию ионов железа в воде регулировали изменением величины тока и скорости прокачки воды. Остаточную концентрацию ионов хрома определяли атомно-абсорбционным методом [6].

Результаты и их обсуждение. В основе электрокоагуляционного метода очистки воды от Cr⁶⁺ лежит химическая реакция восстановления ионов хромата ионами двухвалентного железа



Теоретически, согласно (1), на восстановление 1 г хрома требуется 3,22 г железа. Однако, учитывая, что восстановление Cr⁶⁺ сопровождается подщелачиванием раствора, а выход по току растворения железа снижается с повышением pH [2] из-за пассивации поверхности анода хромат-ионами, на практике используют несколько больший избыток железа. Поскольку данные разных авторов [2 – 5] о влиянии pH на степень очистки значительно отличаются между собой, мы решили провести собственные исследования. Были приготовлены растворы, содержащие 30 мг/дм³ Cr⁶⁺, в диапазоне pH 3 – 7. Соотношение Fe²⁺: Cr⁶⁺ поддерживали равным соответственно 4 : 1 и 5 : 1 изменением величины тока на аноде от 6,4 до 8 А при постоянной скорости прокачки воды 1 дм³/мин. В начале эксперимента через электроды пропускали электрический ток без протока воды, содержащей хром, для наработки расчетного количества железного коагулянта на объем камеры электролизера, составляющий 1,4 дм³. После чего включали проток воды. Результаты эксперимента представлены в табл. 1.

Таблица 1. Степень очистки воды от Cr^{6+} при различных значениях рН исходного раствора и соотношения ионов железа и хрома

рН исходной воды	$\text{Fe}^{2+} : \text{Cr}^{6+} = 4 : 1$		$\text{Fe}^{2+} : \text{Cr}^{6+} = 5 : 1$	
	рН очи- щенной воды	Концентрация Cr^{6+} , мг/дм ³	рН очищен- ной воды	Концентрация Cr^{6+} , мг/дм ³
3	5,5	0,1	5,85	0,003
4	6,83	0,01	7,6	0,0015
5	7,37	0,011	8,2	0,0018
6	7,8	0,011	8,2	0,006
7	—	—	8,5	0,02

Из приведенных в указанной таблице данных следует, что, за исключением результатов для растворов с рН исходной воды 3 и соотношением $\text{Fe}^{2+} : \text{Cr}^{6+} = 4 : 1$, степень очистки воды от хрома значительно превышает ПДК (0,1 мг/дм³) на сброс в комплекс сооружений систем водоотведения [7]. Более высокая степень очистки при соотношении $\text{Fe}^{2+} : \text{Cr}^{6+} = 5 : 1$ объясняется большим избытком ионов железа и несколько повышенным значением рН очищенной воды, которое зависит от исходного и при электрообработке увеличивается, согласно (1), в среднем на 2,5 единицы. Несколько более высокая по сравнению с другими остаточная концентрация хрома при рН 7 может быть обусловлена недостатком ионов железа в растворе из-за снижения выхода по току растворения железа вследствие пассивации стального анода хромат-ионами [2]. Изменение рН исходного раствора в диапазоне 4÷6 практически не влияет на степень очистки воды при обоих исследованных соотношениях ионов железа и хрома. Наивысшая степень очистки достигается при рН исходного раствора 3 и 4 и соотношении $\text{Fe}^{2+} : \text{Cr}^{6+} = 5 : 1$.

Учитывая изложенное, электрокоагуляционную очистку воды с повышенными концентрациями ионов хрома (50; 100; 150 и 200 мг/дм³) проводили при соотношении $\text{Fe}^{2+} : \text{Cr}^{6+} = 5 : 1$. рН исходного раствора определяли количеством растворенного CrO_3 . Расчетную концентрацию ионов железа задавали изменением скорости протока при постоянной величине тока, равной 12 А. Результаты экспериментов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты электрокоагуляционной очистки воды при различных концентрациях Cr^{6+}

Концентрация Cr^{6+} в исходной воде, мг/дм ³	Скорость протока воды, дм ³ /мин	рН исходной воды	рН электрообработанной воды	Концентрация Cr^{6+} в очищенной воде, мг/дм ³
50	1,0	5,7	8,7	0,02
100	0,5	5,6	8,6	0,03
150	0,33	3,5	8,5	0,1
200	0,25	3,0	8,3	3,0

Как видно из данных табл. 2, концентрация Cr^{6+} в исходной воде неодинаково влияет на степень ее очистки. Так, при 50 и 100 мг/дм³ степень очистки воды значительно ниже ПДК (0,1 мг/дм³) на сброс, при 150 мг/дм³ остаточная концентрация равна ПДК, а при 200 мг/дм³ существенно ее превышает, что подтверждается визуальными наблюдениями. В случае исходной концентрации 50 и 100 мг/дм³ очищенная вода имеет вид гомогенного с белым оттенком раствора. При концентрации 150 мг/дм³ в очищенной воде появляются хлопья коагулянта, а при 200 мг/дм³ – целые агломераты хлопьев. Можно предположить, что с ростом концентрации ионов железа ухудшаются условия коагуляции, а сама коагуляция происходит раньше, чем ионы Fe^{2+} проконтактируют с Cr^{6+} . Таким образом, на очистку следует подавать воду, содержащую не более 150 мг/дм³ Cr^{6+} . При превышении этой концентрации ее необходимо разбавлять, желательнее до концентрации ≤ 100 мг/дм³.

При изучении влияния ионов металлов-примесей на процесс электрокоагуляционной очистки были приготовлены три раствора, содержащие 100 мг/дм³ Cr^{6+} (табл. 3). К первому добавили 15 мг/дм³ Cu^{2+} , ко второму – 15 мг/дм³ Ni^{2+} , а к третьему – по 15 мг/дм³ каждого из ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} . Добавки вводили в виде хлоридов соответствующих металлов. Соотношение $\text{Fe}^{2+} : \text{Cr}^{6+} = 5 : 1$ поддерживали заданной величиной тока, равной 12 А, и скоростью протока воды – 0,5 дм³/мин.

Согласно полученным данным результаты очистки воды по хрому в присутствии металлов-примесей коррелируют с таковыми по чистому хрому (см. табл. 2). Одновременно происходит очистка и от других ионов металлов-примесей. Степень очистки воды по хрому и металлам-примесям превышает ПДК на сброс, а в некоторых случаях и ПДК на

питьевую воду. Следует отметить, что присутствие посторонних ионов не только не мешает осаждению других металлов-примесей (пример с никелем), но и способствует их более полному удалению (пример с медью).

Таблица 3. Электрокоагуляционная очистка воды, содержащей хром, в присутствии ионов металлов-примесей

Концентрация ионов металлов-примесей в исходной воде, мг/дм ³	рН воды		Концентрация Cr ⁶⁺ в очищенной воде, мг/дм ³	Концентрация ионов металлов-примесей в очищенной воде, мг/дм ³
	исходной	очищенной		
100 Cr ⁶⁺ и 15 Cu ²⁺	5,7	8,45	0,05	0,02
100 Cr ⁶⁺ и 15 Ni ²⁺	5,9	8,15	0,03	0,05
100 Cr ⁶⁺ и 15 (Cu ²⁺ и Ni ²⁺ + Zn ²⁺ и Cd ²⁺)	5,7	8	0,02	Cu ²⁺ – 0,001 Ni ²⁺ – 0,056 Zn ²⁺ – 0,07 Cd ²⁺ – 0,025

Выводы. Показана эффективность электрокоагуляционной очистки воды от шестивалентного хрома в широких диапазонах значений рН, концентраций Cr⁶⁺ и в присутствии ионов металлов-примесей. Установлены оптимальные условия проведения процесса, позволяющие очистить воду до норм ПДК на сброс в комплекс сооружений систем водоотведения.

Резюме. Досліджено процес електрокоагуляційної очистки хром-вмісної води в залежності від рН, концентрації іонів шестивалентного хрому, вмісту металів-домішок і співвідношення Fe²⁺ : Cr⁶⁺. Встановлено верхню межу концентрації Cr⁶⁺ (150 мг/дм³), при якій залишкова концентрація не перевищує ГДК на скид в каналізацію. Показано, що присутні в воді іони металів-домішок при електрокоагуляції повністю видаляються разом з іонами хрому.

V.A. Bagrii, V.Ya. Demchenko, S.V. Remez, S.Yu. Bashtan

ELECTROCOAGULATION WATER TREATMENT FROM COMPAUNDS OF HEXAVALENT CHROMIUM

Summary

The process of electrocoagulation treatment of chromium-containing water, depending on the pH, concentration of hexavalent chromium ions, the metal content of impurities and the ratio $Fe^{2+}: Cr^{6+}$ is studied. It is established of upper limit of concentration ions Cr^{6+} (150 mg/dm³) in which residual concentration not exceed MPC to discharge into the sewage. It is shown that ions present in water of impurities in metals at electrocoagulation process removed with chromium ions.

Список использованной литературы

- [1] *Селицкий Г.А.* // Водоснабж. и канализация. – 2009. – №4. – С.72 – 78.
- [2] *Виноградов С.С.* Экологически безопасное гальваническое производство /Под ред. В.Н. Кудрявцева. – [Изд. 2-е, перераб. и доп.]. – М.: Глобус, 2002. – 352 с.
- [3] *Амирханова Н.А., Шарипова Л.П., Шарипова С.Н., Саянова В.В.* // Тез. докл. Межреспубл. научн.-техн. конф. "Экол. пробл. в области гальванотехники" (Киев, 22 – 26 апреля 2004 г.). – Киев, 2004. – С 102 – 107.
- [4] *Виноградов С.С., Анопольский В.Н., Кругликов С.С. и др.* Сравнение технологических особенностей электро- и гальванокоагуляционных методов очистки стоков: Дискуссия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.galvanicrus.ru/eco/electro_and_galvanocoagulation.php
- [5] *Селицкий Г.А.* Электрокоагуляционный метод очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов // Обзор. информ. ЦНИИцветмет экономики и информации – М., 2009. – Вып.2. – 24 с.
- [6] *Хавезов И., Цалев Д.* Атомно-абсорбционный анализ. – Л.: Химия, 1983. – 144 с.
- [7] *Правила* приймання стічних вод підприємств у систему каналізації м. Києва. – К., 2003. – С.10 – 11.

Поступила в редакцию 21.11.2012 г.