

УДК 541.183.628515

Л.С. Бянкина, Н.А. Васькова, И.Г. Хальченко

Дальневосточный государственный технический рыбохозяйственный университет
690087, г. Владивосток, ул. Луговая, 52б

**ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА
И МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ
ХИМИЧЕСКОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО
ПРОИЗВОДСТВА**

Изучены возможности очистки воды, полученной после гальванического производства, от тяжелых металлов методом электрофлотации с применением окисно-рутениевого титанового анода и морской воды в качестве дополнительного коагулянта, а также влияние модифицированных сорбентов на очистку гальваносток. Сделан вывод об адсорбционном методе как наиболее перспективном для очистки гальваносток от тяжёлых металлов.

Ключевые слова: сточные воды, гальваносток, тяжелые металлы, электрохимический и адсорбционный методы очистки.

L.S. Byankina, N.A. Vaskova, I.G. Khalchenko

**APPLICATION OF ELECTROCHEMICAL METHOD AND MODIFIED SORBENTS
FOR THE NEUTRALIZATION OF CHEMICAL POLLUTION OF WASTEWATER
FROM ELECTROPLATING PRODUCTION**

In this paper we explored the possibility of water purification obtained after electrolytic production of heavy metals by electroflotation with the use of ruthenium oxide-titanium anode, and sea water quality in the space of additional coagulant, and the effect of modified sorbents to clean up galvanic. Concluded that the adsorption method as the most-more promising for galvanic treatment of heavy metals.

Keywords: wastewater, galvanic, heavy metals, electro-chemical adsorption and purification methods.

Введение

Среди загрязнения различных видов окружающей среды химическое загрязнение природных вод имеет особое значение. Химическое загрязнение представляет собой изменение естественных химических свойств воды за счет увеличения содержания в ней вредных примесей как неорганической (минеральные соли, кислоты, щелочи, глинистые частицы), так и органической природы (нефть и нефтепродукты, органические остатки, поверхностно-активные вещества, пестициды). Основными неорганическими (минеральными) загрязнителями пресных и морских вод являются разнообразные химические соединения, токсичные для обитателей водной среды. К ним относятся соединения мышьяка, свинца, кадмия, ртути, хрома, меди, фтора, а также цианистые соединения, большинство из них попадает в воду в результате человеческой деятельности, например, гальваническое производство. Состав сточных вод гальванического производства зависит от технологических процессов, а концентрация загрязнений – от характера водопотребления и методов промывки деталей.

Ежегодно в сточных водах гальванических цехов теряется более 0,46 тыс. т меди, 3,3 тыс. т цинка, десятки тысяч тонн кислот и щелочей. Помимо указанных потерь соединения меди и цинка, выносимые сточными водами из очистных сооружений гальванического производства, оказывают весьма вредное влияние на экосистему. Отходы,

содержащие ртуть, свинец, медь, локализованы в отдельных районах у берегов, однако некоторая их часть выносится далеко за пределы территориальных вод. Установлено, что соединения меди и цинка даже при малых концентрациях (0,001 г/л) тормозят развитие, а при больших (более 0,004 г/л) вызывают токсическое воздействие на водную фауну. Тяжелые металлы поглощаются фитопланктоном, а затем передаются по пищевой цепи более высокоорганизованным организмам.

Кроме того, увеличивающиеся масштабы производства, а также повышение требований к качеству воды диктуют поиск всё более эффективных способов удаления загрязнений из природных и сточных вод, возврата очищенных стоков для повторного использования, что является экономически выгодным.

В настоящее время наиболее распространенным методом очистки стоков промышленных производств является реагентный метод, основанный на реакциях нейтрализации и окисления-восстановления. Ионы тяжелых металлов осаждаются в виде малорастворимых соединений (гидроксидов или основных карбонатов). Реагентный метод не обеспечивает достижения приемлемых значений ПДК для большинства ионов металлов в водоемах рыбохозяйственного назначения [1].

В последнее время заслуживает внимание электрохимический метод (метод электрофлотации) очистки гальваносточков.

Сущность электрофлотации заключается в образовании мелкодисперсных пузырьков газа (водорода и кислорода), равномерно распределяемых в объеме обрабатываемой воды при пропускании постоянного электрического тока через водный раствор. Газовые пузырьки, поднимаясь вверх, сталкиваются с дисперсными частицами загрязнений, прилипают к ним и затем флоатируют их на поверхность воды, образуя устойчивый пенный слой – флотошлам. Сюда же выносятся отдельные растворимые загрязнения, физически адсорбирующиеся на дисперсных частицах.

Объекты и методы исследований

Нами были изучены возможности очистки воды, полученной после гальванического производства, от тяжелых металлов методом электрофлотации с применением окисно-рутениевого титанового анода (ОРТА) и морской воды в качестве дополнительного коагулянта. Исследование состояло из нескольких этапов, после каждого из них отбиралась проба раствора для определения в нем содержания тяжёлых металлов. Исходная вода представляла собой прозрачную жидкость бледно-желтого цвета без ярко выраженного запаха с рН=6. Перед проведением электроокисления рН гальваносточной воды доводили до значения, равного 9, путём прибавления к ней раствора NaOH (10 г/л). При этом не наблюдалось никакого образования осадка. Затем к полученному раствору добавляли морскую воду так, чтобы содержание её составляло 35 % от объема исследуемой воды, и оставляли в состоянии покоя в течение 0,5 ч. В результате добавления морской воды в растворе появлялось небольшое белое помутнение. Полученный раствор подвергали электроокислению с ОРТА – железными электродами в течение 30, 60, 90 мин. Содержание тяжелых металлов в образцах исходной и обработанной воды определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Хитачи» 180-50. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Из полученных результатов видно, что исходная вода больше всего была загрязнена кадмием, хромом и цинком. После добавления 35 % морской воды и получасового отстаивания содержание всех присутствующих тяжелых металлов резко уменьшилось, и степень очистки составила примерно 84 % (Ni) – 99,6 % (Zn). Для свинца она составила 56,8 %. Таким образом, все присутствующие в исходной воде ионы тяжелых металлов, связавшись с компонентами морской воды, выделились в небольшой осадок.

Таблица 1
Table 1

Содержание металла, мг/кг	Исходная вода	Исходная вода + 35 % морской воды	Процент очистки	Время электроокисления, мин			Процент очистки
				30	60	90	
Cd	12,0	0,68	94,3	4,00	4,00	6,00	50
Pb	0,37	0,16	56,8	0,15	0,14	0,13	64,86
Ni	0,91	0,15	83,5	0,14	0,17	0,14	84,6
Cr	8,00	0,52	93,5	0,94	0,73	1,18	85,25
Cu	1,14	0,01	99,1	0,08	0,31	0,245	78,5
Zn	5,61	0,02	99,6	0,24	0,71	2,07	63,1
Fe	0,30	0,04	86,7	0,08	0,28	0,72	-140

Дальнейшее электроокисление исследуемой воды привело к тому, что содержание большинства металлов в воде несколько увеличилось. Время электроокисления существенно сказалось на увеличении содержания в воде Cd, Cr, Zn, и Fe, т.е. понижении процента очистки, и только процент очистки воды от свинца и никеля увеличился.

Такое изменение процента очистки воды в ходе её электроокисления, вероятно, можно объяснить следующим: поскольку электрообработке подвергалась вода, содержащая осадок, образовавшийся после добавления морской воды, то в процессе электроокисления и флотации произошло частичное разрушение соединений металлов, находящихся в коагуляте. Увеличение содержания железа в воде, очевидно, связано с несовершенством устройства электрофлотатора, которое приводит к коррозии железного катода при электролизе.

Кроме того, нами параллельно определялась степень биологического загрязнения воды в результате антропогенного воздействия при помощи одного из наиболее информативных и интегральных показателей, а именно: ХПК (химическое потребление кислорода). Этот показатель используется при контроле качества природных вод, исследовании сточных вод (до и после отчистки) и др. ХПК характеризует общее количество содержащихся в воде восстановителей (органических и неорганических), реагирующих с сильными окислителями. В качестве таких окислителей используют бихромат – перманганат – анионы отсюда и соответственно бихроматный и перманганатный методы определения ХПК. Применяя метод бихроматной окисляемости, возможно получение наиболее полного окисления органических соединений бихроматом калия. В данном случае мы и воспользовались этим показателем для определения степени отчистки гальваностоков после электрофлотации. В результате исследования гальваностоков на всех этапах очистки происходило изменение ХПК, а именно: значения ХПК изменились от 96 мгО₂/л (исходная гальваносточная вода) до 32 мгО₂/л практически на всех стадиях очистки независимо от времени. Это незначительное уменьшение ХПК говорит о низком содержании органических загрязнений в гальваностоках.

Вторым этапом нашего исследования являлось изучение влияния модифицированных сорбентов на очистку гальваностоков. Известно, что в настоящее время наиболее перспективным методом глубокой очистки природных и сточных вод является адсорбционный метод, который позволяет обеспечить высокую степень доочистки промышленных стоков. Он основан на селективном извлечении из сточных вод отдельных, загрязняющих веществ в сравнительно небольших концентрациях, когда извлечение примесей другими методами очистки экономически нецелесообразно или невозможно. Существует мнение, что сорбционный метод используют для удаления из воды не

только органических и элементарноорганических загрязнений, но и неорганических. Соединения тяжелых металлов весьма токсичны, препятствуют нормальным процессам в водоемах и часто делают воду непригодной для дальнейшего использования. Сорбция последних целесообразна из низкоконцентрированных растворов и обусловлена как физической сорбцией, так и хемосорбцией. Получение и применение модифицированных сорбентов позволяет значительно расширить возможности сорбционного метода [2].

Вместо этого для изучения возможности сорбции тяжелых металлов, содержащихся в сточных водах гальванопроизводства, мы брали природные алюмосиликаты и модифицированные на их основе сорбенты.

Адсорбцию проводили на массе сорбента, равной 1 г, в объеме гальваносточной воды 100 мл в течение 0,5 ч. После отфильтровывания сорбента в исследуемом растворе определяли содержание тяжелых металлов.

Изучаемыми сорбентами были цеолит с размером зерна менее 0,25 мм и модификаты на его основе, а также вермикулит с размером зерна 0,2-0,315 мм и его модификаты. Результаты анализа представлены в табл. 2.

Таблица 2
Table 2

Содержание металла, мг/кг	Исходная вода	Сорбенты							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Cd	12,0	20,0	13,0	18,0	10,0	52,0	14,0	14,0	0,02
Pb	0,37	0,06	0,01	0,05	0,03	0,075	0,09	0,07	0,05
Ni	0,91	0,61	0,45	0,40	0,18	0,18	0,38	0,15	0,01
Cr	8,00	3,53	2,11	2,71	2,5	1,31	1,44	1,72	1,25
Cu	1,14	0,87	0,14	0,13	0,01	0,03	0,01	0,02	0,01
Zn	5,61	13,7	8,06	7,94	1,94	0,61	4,53	2,08	0,03
Fe	0,30	2,5	0,30	0,54	0,15	0,25	0,12	0,19	52,0

Примечание. 1 – цеолит; 2 – цеолит + 3 % хитозана; 3 – цеолит + FeCl_3 + $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ хитозана; 4 – цеолит + 3 % хитозана + FeCl_3 + $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; 5 – вермикулит; 6 – вермикулит + 3 % хитозана (чистый); 7 – вермикулит + 3 % хитозана (грязный); 8 – вермикулит (0,05-0,2 мм) + FeCl_3 + $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Результаты и их обсуждение

Анализ полученных результатов показывает, что нельзя из исследуемых сорбентов однозначно выбрать тот, на котором адсорбция всех присутствующих в гальваностоках металлов была бы оптимальной. Наиболее лучшим из представленных адсорбентов для тяжелых металлов (кроме железа) является вермикулит (0,05-0,2 мм), модифицированный FeCl_3 + $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Увеличение содержания железа в воде, где присутствовал этот сорбент, очевидно, вызвано частичным растворением солей железа с его поверхности. Все сорбенты неплохо адсорбируют свинец, медь, никель, хром. Кадмий очень хорошо адсорбируется на вермикулите + FeCl_3 + $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и незначительно – на цеолите + 3 % хитозана + FeCl_3 + $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, а все остальные сорбенты наоборот загрязняют воду кадмием. Наилучшим сорбентом для цинка явился также вермикулит (0,05-0,2 мм), модифицированный FeCl_3 + $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, а для железа – вермикулит, модифицированный 3 % хитозана (чистый).

В результате исследований мы пришли к следующим выводам:

1) достаточно полная очистка сточных вод гальванопроизводства достигается при использовании в качестве коагулятора морской воды;

2) метод электрофлотации с использованием анода, модифицированного благородным металлом для очистки гальваностокосов от тяжёлых металлов, можно считать менее эффективным, в отличие от наиболее перспективного метода для этого вида сточных вод, а именно: адсорбционный метод, который позволяет обеспечить высокую степень доочистки промышленных стоков и возврата очищенных вод для повторного их использования, что является экономически выгодным.

Список литературы

1. Чантурия В.А. Гальванохимические методы очистки техногенных вод: Теория и практика [Текст] / В.А. Чантурия, П.М. Соложенкин. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. – 204 с.

2. Жамская Н.Н. Очистка сточных вод гальванических и пищевых предприятий [Текст]: моногр. / Н.Н. Жамская, Л.С. Бянкина, С.В. Малкова. – Владивосток, Дальрыбвтуз, 2006. – 97 с.

Сведения об авторах: Бянкина Людмила Степановна, кандидат химических наук, доцент, e-mail: lbyankina@mail.ru;

Васькова Наталья Алексеевна, кандидат медицинских наук, доцент, e-mail: natalyvaskov@yandex.ru;

Хальченко Ирина Григорьевна, старший преподаватель, e-mail: khalch@mail.ru.