

УДК 628.16.087:504.05

Т. К. Акчурин, А. В. Савченко, Г. П. Губаревич, В. Т. Фомичев, А. П. Губаревич

Волгоградский государственный технический университет

ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ПРОМЫВНЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Проведены исследования влияния импульсного тока на снижение содержания ионов железа (II), железа (III), цинка, хрома (III) и хрома (VI) при электрокоагуляционной очистке промывных сточных вод гальванического цинкования и хромирования. Показано влияние переменного тока с обратным импульсом различной длительности и амплитуды на выход по току дисперсного цинка. Обоснованы изменения технологической схемы очистки цинк-хромсодержащих сточных промывных вод электрокоагуляцией.

К л ю ч е в ы е с л о в а: электрокоагуляция, нестационарный электролиз, очистка сточных вод, импульсный ток.

Введение

Радикальным решением проблемы сохранения природных ресурсов от влияния промышленности является создание и внедрение безотходных технологических процессов. Исключение сброса в водные объекты загрязняющих веществ с промышленными стоками можно осуществить за счет разработки и внедрения оборотных или полностью замкнутых систем водопользования отдельных производств.

Основная масса промышленных стоков не может быть сброшена в городскую систему канализации или в водоем без предварительной очистки на локальных очистных сооружениях [1, 2].

Учитывая современную тенденцию контроля экологического воздействия промышленных стоков на окружающую среду, становится необходимым исследование технологических методов очистки загрязненной воды, позволяющих свести к минимуму вредное воздействие либо замкнуть поток воды в технологическом цикле.

Использование электрического тока для очистки сточных вод

Определенным перспективным резервом в очистке сточных вод является использование электрического тока [3, 4].

Электрообработка при правильном сочетании с другими способами позволяет успешно очищать сточные воды от примесей различного состава и дисперсности [5, 6].

Среди наиболее эффективных методов использования электрического тока для очистки воды можно считать электрокоагуляцию [7, 8]. Метод электрокоагуляции позволяет исключить расход реагентов, использовать воду после очистки далее в обороте. Кроме того, электрокоагуляционные установки занимают незначительные площади.

Одним из направлений в разработке электрокоагуляторов является использование для их питания импульсного тока [9, 10].

Проведены исследования процесса электрокоагуляционной очистки водных растворов Fe (III), Fe (II), Cr (VI), Zn (II) с использованием импульсного тока различной частоты для снижения нагрузки на окружающую среду.

Метод электрокоагуляции в нестационарном режиме позволяет при использовании дополнительных устройств успешно решать проблему извлечения металлов из промывных вод гальванических производств.

В процессах электрокоагуляции с целью перевода ионов Cr (VI) в состояние ионов Cr (III) в качестве генератора ионов-восстановителей используется постоянный ток. Снять приэлектродные диффузные ограничения возможно заменой постоянного тока на импульсный.

Проведены исследования с модельными растворами оксида Cr (VI) концентрации 150 мг/л и оксида Fe (III) с концентрацией 5 мг/л.

Для получения сопоставимых результатов исследовались процессы на постоянном и импульсных токах (рис. 1).

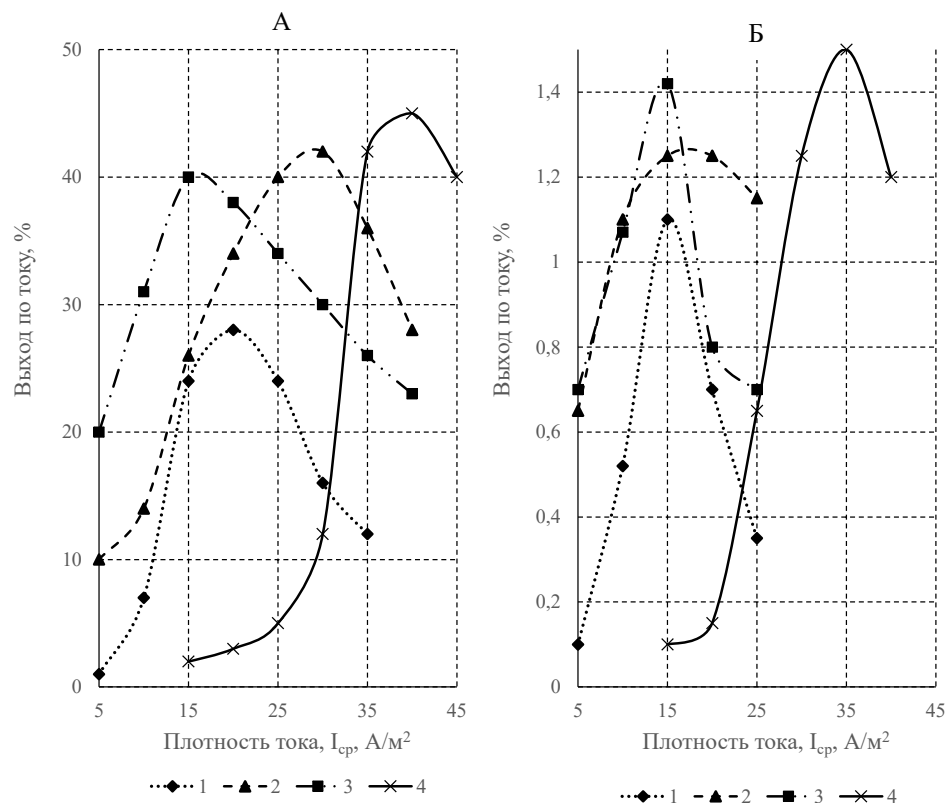


Рис. 1. Зависимость выхода по току ионов Cr (А) и Fe (Б) от плотности тока при электродиализе хромсодержащих сточных вод. Формы тока: 1 — постоянный ток; 2 — импульсный ток частотой 50 Гц; 3 — импульсный ток частотой 1000 Гц; 4 — импульсный ток частотой 510 Гц

Как видно из полученных данных, при работе электродиализатора на переменном токе выход по току как ионов Cr, так и ионов Fe при одинаковых плотностях тока практически в 2 раза больше выхода по току с применением постоянного тока.

Максимальный выход по току достигается с применением импульсного тока с частотой 510 Гц.

Полнота вывода ионов Cr (VI) из раствора определяется как некоторое стехиометрическое соотношение образующихся ионов Fe (II) и Cr (VI) [10]. Образование ионов Fe (II) больше этого стехиометрического значения может привести к окислению в ходе противоположного импульса. Таким образом, большая часть избыточных ионов Fe может окисляться, не участвуя в процессе восстановления хромат-ионов.

Если между разнополярными импульсами возникает временная пауза, то образующиеся ионы могут диффундировать за пределы приэлектродного слоя и более полно реагировать с ионами Cr (VI).

Таким образом использование импульсного тока позволяет с позиций экономических и технических более эффективно проводить процесс электрокоагуляционной очистки хромосодержащих промышленных стоков.

Использование периодического тока позволяет получать осадок цинка из промывных вод. Концентрация ионов Zn составляет около 1,5...4,0 г/л. Исходя из этого изучена возможность получения осадка цинка непосредственно из ванн улавливания.

При электроосаждении дисперсного цинка из электролита, имитирующего состав усредненной промывной ванны улавливания после цинкования в сульфатно-аммиачном электролите, установлено, что выход по току цинка падает с увеличением плотности тока, т. к. увеличивается выход по току водорода. Выход по току дисперсного цинка зависит от параметров самого тока. В результате проведенных исследований выявлено, что применение импульсного тока позволяет менять выход дисперсного цинка.

При всех изученных формах и параметрах периодического тока и при одинаковых плотностях тока выход по току дисперсного цинка несколько выше по сравнению с постоянным током (рис. 2).

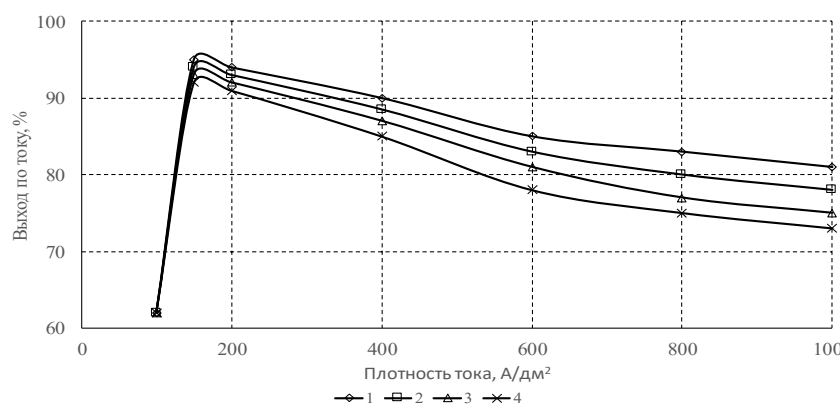


Рис. 2. Зависимость выхода по току дисперсного цинка от плотности тока из раствора состава: $1,5\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $5,0(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, температура электролита 40°C , формы тока: 1 — импульсный ток $\tau_{\text{пр}} = 10^{-3}$ с; 2 — пульсирующий ток $\tau_{\text{п}} = T/2$; 3 — периодический ток $I^{\text{пр}}/I^{\text{бпр}} = 2$; 4 — постоянный ток

При замене постоянного тока (кривая 4) на импульсный с длительностью импульса меньше, чем однополупериодный (кривая 2), увеличивается выход по току дисперсного металла вследствие выравнивания концентрации разряжающихся ионов у поверхности катода во время паузы.

При использовании тока с обратным импульсом происходит частичное растворение электроосажденного металла [11]. При электроосаждении дисперсного цинка периодическим током различных форм (см. рис. 1, кривые 1, 2, 3) выход по току металла при использовании периодического тока с обратным импульсом с $(I^{np}/I^{обp} = 2)$ ниже, чем при остальных формах, что связано с увеличением амплитудной плотности тока прямых импульсов при $i_{cp} = const$.

При плотности тока ниже 1 А/дм^2 и при $I^{np}/I^{обp} = 2$ (см. рис. 1) наблюдается растворение осадка.

Объектом исследования являлись промывные воды участка цинкования и хроматной пассивации гальванического цеха.

Экономическое обоснование инженерных мероприятий по охране водных ресурсов от загрязнений можно связать с определением предотвращенного ущерба, который наносится окружающей среде попаданием загрязненных сточных вод в водоемы и почву.

Для расчета эффективного электрокоагулятора проведены лабораторные исследования на модельных растворах и на реальных стоках.

Основными исходными параметрами для расчета приняты:

- производительность установки Q ($\text{м}^3/\text{ч}$);
- продолжительность обработки сточных вод t (ч);
- плотность тока на электродах i (А/м^2);
- удельное количество электричества G (А/м^3).

С использованием алгоритма [13, 14] составлена программа для расчета электрокоагулятора по очистке сточных вод. Расчет электрокоагулятора сводится к следующему:

1) полезный объем электролизера, м^3 :

$$V = Qt; \tag{1}$$

2) общая поверхность анодных пластин, м^2 :

$$S = \frac{V}{d_1 + \delta}, \tag{2}$$

где d_1 — расстояние между соседними электродами, δ — толщина одного электрода;

3) общее количество анодов в электролизере:

$$n_A = \frac{S_A}{S_1}, \tag{3}$$

где S_1 — поверхность одного анода, м^2 ;

4) общее количество электродов:

$$n = 2n_A + 1; \tag{4}$$

5) ширина блока электродов, м:

$$d_2 = 2nAd_1 + \delta(2n_A + 1); \tag{5}$$

6) ширина электролизера, м:

$$d = d_2 + 2d_3 = 2nAd_1 + \delta(2nA + 1) + 2d_3, \quad (6)$$

где d_3 — расстояние между крайними электродами и стенками электролизера;
 7) ширина электродов, м:

$$L = \frac{S_1}{2h_1}, \quad (7)$$

где h_1 — высота рабочей части электрода, погруженной в жидкость, м;
 8) высота электролизера, м:

$$H = h_1 + h_2 + h_3, \quad (8)$$

где h_2 — высота части электрода над уровнем жидкости, м; h_3 — расстояние от кромки аппарата до электродов, м;

9) общий объем электролизера, м³:

$$V_{\text{общ}} = dLH; \quad (9)$$

10) масса металла электродной системы электрокоагулятора, которая может быть использована при электролизе, т:

$$m = \gamma k f \delta n, \quad (10)$$

где γ — удельный вес электродной системы; k — коэффициент использования материала электродов; f — площадь одного электрода;

11) продолжительность работы электродной системы, сут:

$$T = \frac{106m}{24nQ}. \quad (11)$$

Результаты расчета и режимы работы производственной установки приведены в таблице.

Расчет и режимы работы электрокоагулятора

Показатель	Значение
Производительность, м ³ /час	2
Расстояние между электродами, мм	2...4
Материал анода	Ст3
Площадь одной электродной пластины, м ²	8...10
Суммарная площадь поверхности электродных пластин, м ² (всей поверхности)	7,97
Количество электродов (из них анодов), шт.	32(16)
Частота, Гц	50
Скважность импульсов	2
Удельный расход электроэнергии, кВт-ч/м ³	4,5
Температура обрабатываемого раствора, С	10...30
Длина электролизера, м	0,55
Ширина электролизера, м	0,45
Высота электролизера, м	1,5
Плотность тока, А/дм ²	100...150

Экологическая значимость предлагаемого метода

Современная унифицированная технология регенерации и очистки промывных вод должна предусматривать максимально быстрое и 100%-е извлечение ценных компонентов, получение в качестве конечного продукта регенерации и очистки промывных вод концентрированных растворов, извлекаемых металлов и технической воды, пригодных для повторного использования в гальванотехнике, включение регенерации в технологический процесс с целью создания безотходных технологий.

Переработка отработанного раствора проводится с целью получения товарных продуктов, которые могут быть использованы на предприятиях. Примером является переработка травильных растворов с целью получения окислов железа как сырья для получения пигментов, ферритов, строительных материалов [15, 16].

С позиции защиты окружающей среды необходимо сделать упор на разработку технологий, обеспечивающих более полный возврат соединений тяжелых металлов в гальванический процесс с замкнутым водооборотом [17—25]. Одновременно снимается сложнейшая проблема утилизации шламов.

Для решения вопроса утилизации шламов после электрокоагуляционной очистки предлагается традиционную технологическую схему нейтрализации сточных вод (рис. 3) изменить на схему (рис. 4), в основу которой положено разделение цинк-хромосодержащих стоков и проведение их очистки электрокоагуляционным методом. При отдельной очистке цинк- и хромосодержащих стоков выходными продуктами является порошок цинка и гидроокись хрома и условно «чистая» вода, используемая в обороте.

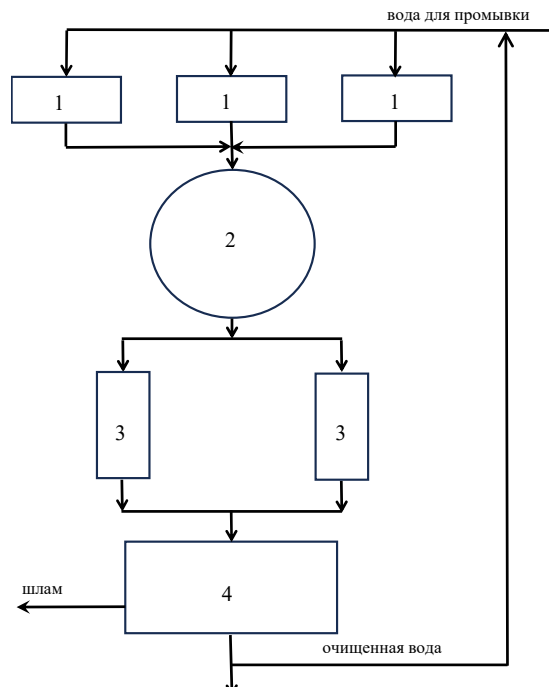


Рис. 3. Схема очистки промышленных сточных вод электрокоагуляцией: 1 — ванны промывки; 2 — накопитель; 3 — электрокоагуляторы; 4 — отстойник

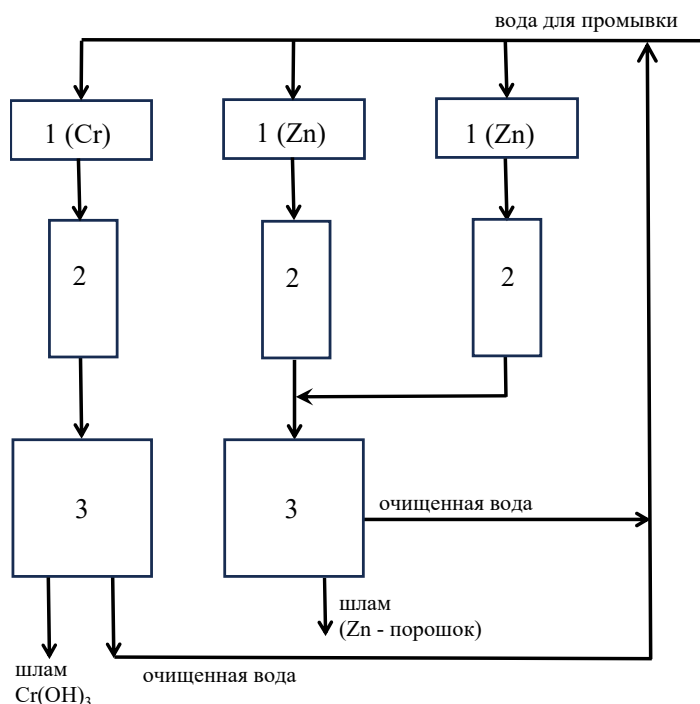


Рис. 4. Предлагаемая схема очистки промышленных сточных вод электрокоагуляцией: 1 — ванны промывки; 2 — электрокоагуляторы; 3 — отстойник

В схему (см. рис. 4) необходимо встроить дополнительный электрокоагулятор с аналогичными технологическими характеристиками и объемом, который соответствует объему промывных ванн в циклах хроматирования и цинкования. Предлагаемая схема позволяет утилизировать шламы, а предлагаемые токовые характеристики интенсифицируют процесс очистки промывных вод.

Выводы

1. Метод электрокоагуляции в нестационарном режиме позволяет при использовании дополнительных устройств успешно решать проблему извлечения ценных металлов, в данном случае цинка, из промывных вод гальванических производств.

2. Выход по току металлического цинка, ионов хрома и ионов железа зависит от форм применяемого тока.

3. Извлечение и регенерация металлов позволяет решать экологическую проблему загрязнения окружающей среды.

4. Использование электрокоагуляции в нестационарном токовом режиме позволяет экономить электроэнергию, значительно уменьшить расход воды на промывку, обеспечить ее повторное использование.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Волоник Г. И., Коробко М. А. Электрохимическая очистка воды. Хабаровск : ДВГУПС, 2002. 350 с.
2. Яковлев С. В., Карелин Я. А., Ласков Ю. В., Воронов Ю. М. Очистка производственных сточных вод. М. : Стройиздат, 1979. 320 с.

3. *Феофанов В. А., Давыдов Г. И., Чилиева Л. И.* Очистка сточных вод методом гальванокоагуляции. Алма-Ата : Казмеханобор, 1991. 53 с.
4. *Халтурина Т. И., Курилина Т. А.* Гальванокоагуляционное обезвреживание сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов // Известия вузов. Строительство. 2009. № 9. С. 77—83.
5. *Sprynsky M.* Solid — liquid — solid extraction of metals (Cr, Cu, Cd, Ni and Pb) in aqueous systems of zeolite — sewage sludge // Journal of Hazardous Materials. 2009. Vol. 161. Pp. 1377—1383.
6. *Чантурия В. А., Соложенкин П. М.* Гальванохимические методы очистки техногенных вод: Теория и практика. М. : Академкнига, 2005. 204 с.
7. *Brown P. A., Gill S. A., Allen S. A.* Metal removal from wastewater using peat // Water Research. 2000. Vol. 34, No.16. Pp. 3907—3916.
8. *Яковлев С. В., Краснобородько И. Г., Рогов М. С.* Технология электрохимической очистки воды. Л. : Строиздат, 1987. 320 с.
9. *Винник А. Ф., Бойко А. В., Слюсарская Т. В.* Некоторые вопросы теории и практики импульсного электролиза / Прикладная электрохимия: Теория, технология и защитные свойства гальванических покрытий // Казань : Казанский химико-технологический ин-т., 1991. С. 31—35.
10. *Костин Н. А., Кублановский В. С., Заблудовский В. А.* Импульсный электролиз. Киев : Наукова думка, 1989. 168 с.
11. *Вурдова Н. Г.* Особенности процесса электродиализа в условиях импульсного питания ячейки // Градостроительство. Волгоград : ВолГАСА, 1996. С. 81—82.
12. *Невский А. В., Пылаева Г. А., Чесноков В. В., Лазюк О. В.* Экологическая безопасность продуктов переработки отходов гальванических производств // Гальванотехника и обработка поверхности. 1996. Т. 4. № 2. 1996. С. 38—42.
13. *Найденко В. В., Кулакова А. П., Скирдов И. В.* Методы оптимального проектирования систем очистки сточных вод // Водоснабжение и сантехника. Техника. 1984. № 1.
14. *Фомичев В. Т., Паршина Е. А., Вурдова Н. Г.* Некоторые технологические решения по экологическим проблемам гальванического производства // Материалы международной науч.-практ. конф. «Надежность и долговечность строительных материалов». Волгоград : ВолГАСА, 1998. С. 64—67.
15. *Дырова Е. А.* Очистка промышленных стоков электрокоагуляцией в нестационарном режиме // Межвуз. сб. науч. тр. «Очистка природных и сточных вод». Ростов-н/Д : 1997. С. 80—81.
16. *Зырянов М. Н.* О поведении токсичных тяжелых металлов гальванических осадков при их утилизации в промышленности строительных материалов // Гальванотехника и обработка поверхности. 1992. Т. 1. С. 99—101.
17. *Смирнов Д. Н., Генкин В. Е.* Очистка сточных вод в процессе обработки металлов. М. : Металлургия, 1989. 196 с.
18. *Фомичев В. Т., Губаревич Г. П., Савченко А. В.* Очистка хромосодержащих вод электродиализом в нестационарном режиме // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия : Строительство и архитектура. 2020. Вып. 1(78). С. 190—195.
19. *Pesko A. M., Chen H. Y.* Theory and applications periodicheskiy electrolysis // Modern Aspects of Electrochemistry. 1989. No. 19. Pp. 251—258.
20. *Sarradzin J.* Le developpement industriel contemporain des membranes échangeuses d'ions // Bull. Union Physics. 1986. Vol. 80. No. 688. Pp. 1427—1447.
21. *Shestakov K. V., Lazarev S. I., Selivanov Y. T., Khokhlov P. A.* Mathematical Description and Method of Calculating the Technological Parameters of an Electrodialysis Apparatus for Chemical Industrial Wastewater Treatment // Chemical and Petroleum Engineering. 2020. Vol. 56. No. 1-2. Pp. 53—58.
22. *Marder L., Sulzbach G. O., Bernardes A. M., Zoppas J. Ferreira* Removal of cadmium and cyanide from aqueous solutions through electrodialysis // Journal of the Brazilian Chemical Society. 2003. Vol. 14. No. 4. Pp. 610—615.
23. *Al-Saydeh S. A., El-Naas M. H., Zaidi S. J.* Copper removal from industrial wastewater: A comprehensive review // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2017. Vol. 56. Pp. 35—44.

24. Khan S. A., Khan S. B., Kamal T., Asiri A. M. Recent development of chitosan nanocomposites for environmental applications // *Recent Patents on Nanotechnology*. 2016. Vol. 10. No. 3. Pp. 181—188.

25. Shrestha R., Ban S., Devkota S. Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021. Vol. 9. No. 4. Pp. 105688.

© Акчурин Т. К., Савченко А. В., Губаревич Г. П., Фомичев В. Т., Губаревич А. П., 2023

Поступила в редакцию
в ноябре 2023 г.

Ссылка для цитирования:

Эколого-экономическое обоснование электрокоагуляционной очистки промывных сточных вод / Т. К. Акчурин, А. В. Савченко, Г. П. Губаревич, В. Т. Фомичев, А. П. Губаревич // *Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета*. Серия: Строительство и архитектура. 2023. Вып. 5(93). С. 101—110.

Об авторах:

Акчурин Талгат Кадимович — советник РААСН, канд. техн. наук, проф., проф. каф. строительных материалов и специальных технологий, Волгоградский государственный технический университет (ВолгГТУ). Российская Федерация, 400074, г. Волгоград, ул. Академическая, 1; info@vgasu.ru; Scopus ID: 57190967539

Савченко Алексей Владимирович — канд. техн. наук, доц., доц. каф. математических и естественнонаучных дисциплин, Волгоградский государственный технический университет (ВолгГТУ). Российская Федерация, 400074, г. Волгоград, ул. Академическая, 1; savtchenko2@mail.ru

Губаревич Галина Павловна — канд. техн. наук, доц., доц. каф. математических и естественнонаучных дисциплин, Волгоградский государственный технический университет. Российская Федерация, 400074, г. Волгоград, ул. Академическая, 1; ggubarevich@mail.ru

Фомичев Валерий Тарасович — д-р техн. наук, проф., проф. каф. математических и естественнонаучных дисциплин, Волгоградский государственный технический университет. Российская Федерация, 400074, г. Волгоград, ул. Академическая, 1; valerifomiche@yandex.ru

Губаревич Александр Павлович — магистрант каф. энергоснабжения, теплотехники, теплогазоснабжения и вентиляции, Волгоградский государственный технический университет. Российская Федерация, 400074, г. Волгоград, ул. Академическая, 1; gap-vlg2001@mail.ru

Talgat K. Akchurin, Aleksei V. Savchenko, Galina P. Gubarevich, Valeriy T. Fomichov, Aleksandr P. Gubarevich

Volgograd State Technical University

ECOLOGICAL AND ECONOMIC JUSTIFICATION OF ELECTROCOAGULATION TREATMENT OF WASTEWATER

Studies have been conducted of the influence of pulsed current on reducing the content of iron (II), iron (III), zinc, chromium (III) and chromium (VI) ions during electrocoagulation treatment of wastewater from galvanizing and chromium plating. The effect of alternating current with a reverse pulse of various durations and amplitudes on the current output of dispersed zinc is shown. Changes in the technological scheme for purifying zinc-chromium-containing wastewater by electrocoagulation are substantiated.

Key words: electrocoagulation, non-stationary electrolysis, wastewater treatment, pulsed current.

For citation:

Akchurin T. K., Savchenko A. V., Gubarevich G. P., Fomichov V. T., Gubarevich A. P. [Ecological and economic justification of electrocoagulation treatment of wastewater]. *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo arhitekturno-stroitel'nogo universiteta. Seriya: Stroitel'stvo i arhitektura* [Bulletin of

Volgograd State University of Architecture and Civil Engineering. Series: Civil Engineering and Architecture], 2023, iss. 5, pp. 101—110.

About authors:

Talgat K. Akchurin — Candidate of Engineering Sciences, Professor, Volgograd State Technical University (VSTU). 1, Akademicheskaya st., Volgograd, 400074, Russian Federation; info@vgasu.ru; Scopus ID: 57190967539

Aleksei V. Savchenko — Candidate of Engineering Sciences, Docent, Volgograd State Technical University (VSTU). 1, Akademicheskaya st., Volgograd, 400074, Russian Federation; savtchenko2@mail.ru

Galina P. Gubarevich — Candidate of Engineering Sciences, Docent, Volgograd State Technical University. 1, Akademicheskaya st., Volgograd, 400074, Russian Federation; ggubarevich@mail.ru

Valeriy T. Fomichov — Doctor of Engineering Sciences, Professor, Volgograd State Technical University (VSTU). 1, Akademicheskaya St., Volgograd, 400074, Russian Federation, valerifomiche@yandex.ru

Aleksandr P. Gubarevich — Master's Degree student, Volgograd State Technical University (VSTU). 1, Akademicheskaya st., Volgograd, 400074, Russian Federation; gap-vlg2001@mail.ru