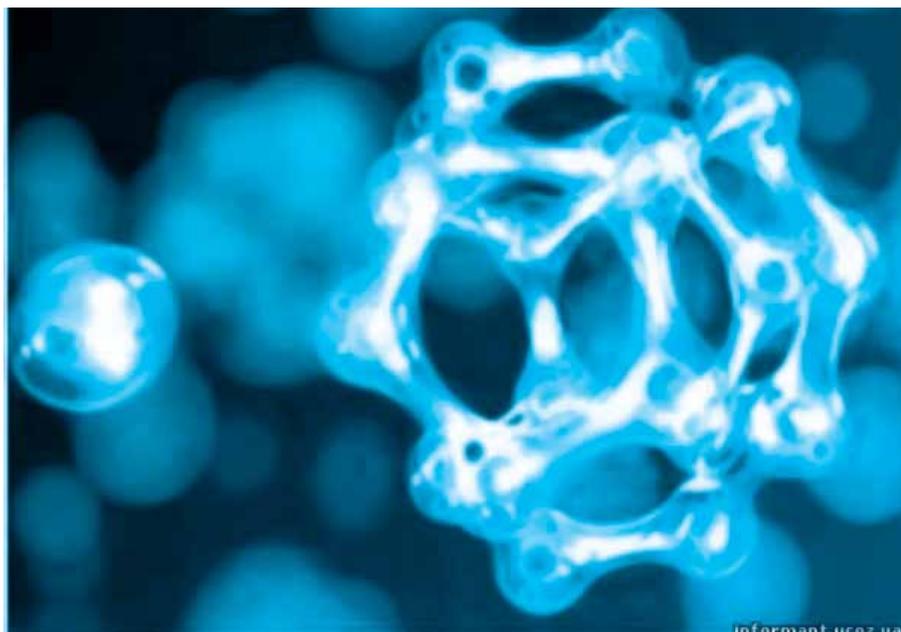


ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИОННОЕ извлечение ИОНОВ ЦИНКА ИЗ ПРОМЫВНЫХ СТОКОВ

гальванического ПРОИЗВОДСТВА

Изучена возможность применения электрокоагуляционного способа водочистки гальваностоков от ионов цинка с использованием алюминиевых анодов. Установлены оптимальные значения проведения электрокоагуляционного процесса в статических условиях, используемые в дальнейшем для разработки и конструирования электрокоагулятора для обработки гальваностоков. Эффективность электрокоагуляционного метода очистки сточных вод от ионов цинка составила не менее 98 %, удельные затраты электроэнергии 0,25 кВт·ч/м³.



Введение

Реагентный метод очистки промывных стоков гальванического производства, используемый на ряде предприятий Иркутской области, в частности на «Релейном» заводе, на гальваническом участке ОАО «ВостСибэлемент», несмотря на ряд преимуществ перед другими способами водочистки, имеет существенные недостатки. Так, применение реагентов для вывода ионов токсичных тяжелых металлов из стоков приводит к увеличению общего соледержания очищенной воды и затрудняет ее использование в замкнутых системах водоснабжения; кроме того, реагентный метод не позволяет снизить содержание отдельных ионов тяжелых металлов до нормы ПДК. Приоритетными методами обезвреживания сточных вод (СВ) от ионов тяжелых металлов являются физико-химические, включающие в себя

Е.Г. Филатова*, кандидат технических наук, доцент, докторант кафедры химии и пищевой технологии им. Тутуриной, ФГБОУ ВПО Иркутский государственный технический университет

А.А. Соболева, аспирант, ФГБОУ ВПО Иркутский государственный технический университет

электрохимические и сорбционные способы обработки стоков. Одним из наиболее перспективных методов обезвреживания СВ от ионов тяжелых металлов является безреагентное электрохимическое коагулирование. К основным преимуществам этого метода относятся компактность и простота эксплуатации установки для осуществления процесса электрокоагуляции, отсутствие потребности в реагентах, получение шлама с хорошими структурно-механическими свойствами, возможность использования на предприятиях замкнутой системы водоснабжения. Кроме того, высокий бактерицидный эффект электрического тока снижает расход реагентов на обеззараживание воды. Теоретические и практические вопросы электрохимической очистки СВ, в том числе и метод электрокоагуляции с использованием железных электродов, довольно

*Адрес для корреспонденции: efila@list.ru

полно рассмотрены во многих фундаментальных трудах отечественных и зарубежных ученых [1-5]. На протяжении многих лет метод электрокоагуляции с использованием алюминиевых электродов применялся как способ электрохимического ввода в обрабатываемую жидкость коагулянта — гидроксида алюминия. Несмотря на значительное количество работ по электрокоагуляционной технологии водоочистки многие вопросы остаются нерешенными — авторы высказывают свои предположения о механизме электрокоагуляционного процесса, но единого механизма на сегодняшний день нет. Пока отсутствуют обоснованные рекомендации по применению электрокоагуляционного метода для очистки различных видов промышленных СВ, а многие из действующих установок имеют существенные недостатки.

Целью работы являлось определение оптимальных условий проведения электрокоагуляционного метода водоочистки от ионов цинка с использованием алюминиевых анодов в статических условиях, используемых в дальнейшем для разработки и конструирования электрокоагулятора для обработки гальваностокков.

Материалы и методы исследования

Технические показатели и параметры работы электрокоагуляционной установки, используемой нами для проведения эксперимента в статических условиях: объем установки 100 см³; площадь алюминиевых электродов 8 см²; расстояние между электродами 1 см; плотность тока 1,56 мА/см²; сила тока 12,5 мА; напряжение 12 В. Электрокоагуляционную обработку СВ

В.И. Дударев,
доктор технических наук, профессор кафедры
общеобразовательных дисциплин, ФГБОУ ВПО Иркутский государственный технический университет

Е.А. Анциферов,
кандидат химических наук, доцент кафедры химии и пищевой технологии им. Тутуриной, ФГБОУ ВПО Иркутский государственный технический университет

проводили в течение 35 мин, однако оптимальное время проведения процесса составило 10 мин.

В качестве объекта исследования использовали модельные СВ с содержанием ионов цинка от 2,1 до 19,0 мг/л и промывные СВ цеха гальванопокрытий Иркутского Релейного завода (рН 2, содержание ионов цинка 8,1 мг/л). Концентрацию ионов цинка в растворах определяли спектрофотометрическим методом [6].

Активность образовавшегося в результате электрокоагуляции гидроксида алюминия значительно выше, чем полученного реагентным путем коагулянта. Гидроксид алюминия сорбирует на своей поверхности ионы тяжелых металлов. Величину сорбции ионов токсичных тяжелых металлов рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{(c_{исх} - \tilde{n}_{равн})}{\Delta m_{Al}} \cdot V,$$

где $c_{исх}$ — исходная концентрация ионов цинка в СВ, мкг/мл; $\tilde{n}_{равн}$ — остаточная концентрация ионов цинка в СВ, мкг/мл; V — объем раствора электролита в электролитической ячейке, мл; Δm_{Al} — изменение массы алюминиевого анода, соответствующее конкретному промежутку времени проведения процесса электрокоагуляции, мг.

В табл. 1 приведены данные по изменению массы алюминиевого анода при электрокоагуляционной обработке воды в нейтральной среде.

На рис. 1 представлена зависимость растворения алюминиевого анода от кислотности среды, полученная экспериментально при электрокоагуляции модельных СВ.

Таблица 1

Изменение массы алюминиевого анода

Время электрокоагуляции, мин	Теоретическое Δm_{Al} , мг	Выход по току, %	Практическое Δm_{Al} , мг (для рН 6,5÷8,0)
5	0,34	40	0,13
10	0,68		0,26
15	1,02		0,39
20	1,36		0,52
25	1,70		0,65
30	2,04		0,78
35	2,38		0,91

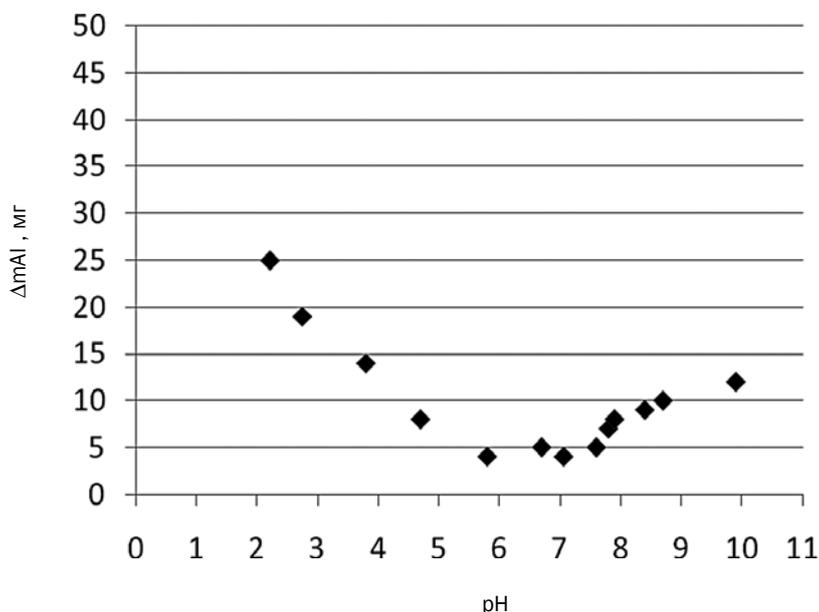


Рис. 1. Изменение массы алюминиевого электрода в зависимости от pH СВ.

Из рис. 1. видно, что при значении pH от 6,5 до 7,5 наблюдается минимальное растворение алюминиевого анода. Так как алюминий амфотерный металл, то в кислой и в щелочной среде помимо электрохимического наблюдается химическое растворение металла, поэтому выход по току может быть выше 40 %, а в отдельных случаях превышает 100 %.

Для определения максимальной величины сорбции ионов цинка электрокоагуляцию проводили при различных значениях pH от 2 до 10. Для этого готовили ацетатно-аммиачные буферные растворы и контролировали pH с помощью pH-метра «pH-340» по стандартной методике [7]. Температуру поддерживали с помощью термостата UTU-4, исследования проводили при температуре 298, 318 и 338 К. Перемешивание осуществляли при помощи магнитной мешалки. Условия перемешивания во всех опытах выдерживали постоянными.

Зависимость плотности тока от электродного потенциала алюминиевого анода была снята на потенциостате IPC PRO. При электрохимических измерениях использовали трехэлектродную ячейку, состоящую из вспомогательного электрода (платиновый), рабочего электрода (алюминиевый) и электрода сравнения (хлорсеребряного). Измерения проводили в потенциодинамическом режиме при постоянной температуре 298 К и скорости развертки 5 мВ/сек.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены кинетические кривые, отражающие зависимость величины сорбции ионов цинка от кислотности среды.

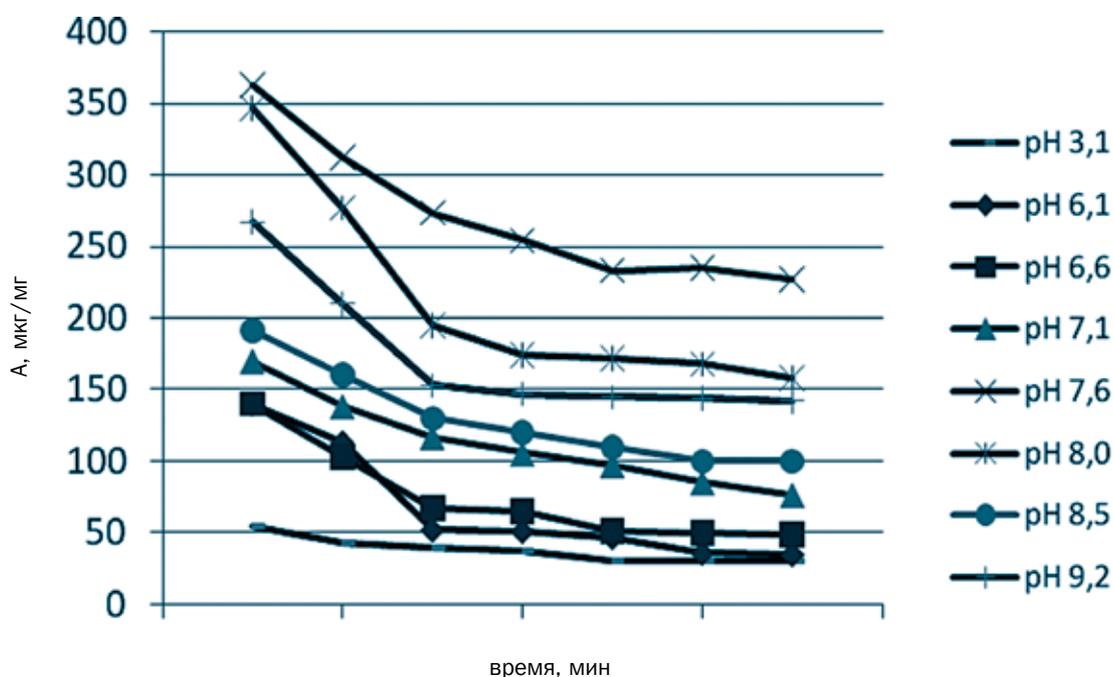


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции ионов цинка в зависимости от pH среды.

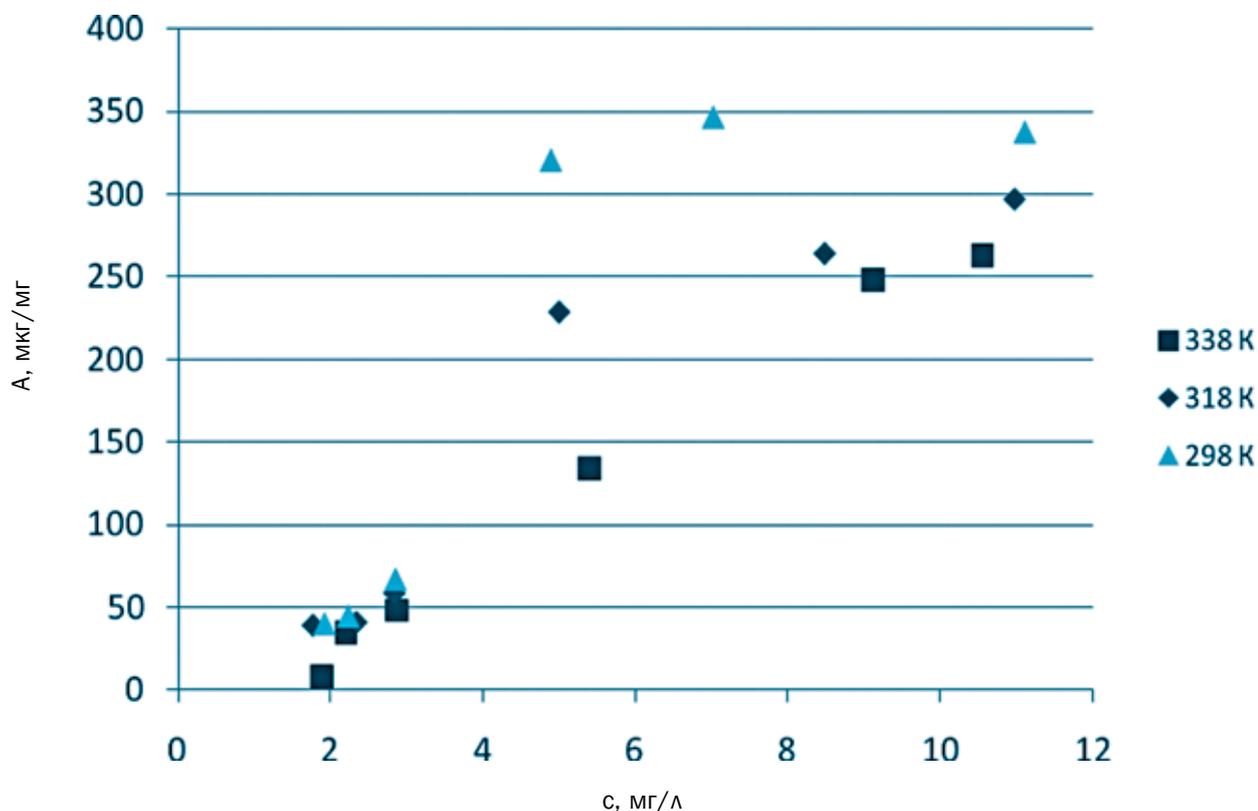


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов цинка при различных температурах.

Из рис. 2. видно, что наилучшей величине сорбции для извлечения ионов цинка отвечает рН 7,6. Это связано, очевидно, с тем, что при рН 6,8 начинается гидратообразование указанных ионов, а при рН > 7,8 – растворение $Al(OH)_3$. Кроме того, при рН 6,0÷7,5 происходит наименьшее растворение алюминиевого анода (рис. 1). Мы считаем, что удаление ионов тяжелых металлов из растворов при электрокоагуляции может происходить не только за счет сорбции и гидратации, а также за счет образования трудно растворимых комплексных соединений тяжелых металлов с алюминием.

Таким образом, при значении рН 7,6 зафиксированы минимальные расходы алюминия и электроэнергии – 3,2 г алюминия для удаления 1 г цинка при расходе электричества 9,5 А·ч. Все дальнейшие опыты по определению оптимальных условий для извлечения ионов цинка вели при рН 7,6.

Известно, что в кислой среде адсорбируются преимущественно анионы. Сорбция катионов Zn^{2+} на гидроксиде $Al(OH)_3$ начинается при значениях рН выше, чем 6 и 7 [8]. Все дальнейшие опыты проводили при оптимальном значении рН 7,6. На рис. 3. представлены полученные изотермы при температурах 298, 318 и 338 К.

Из рис. 3. видно, что сорбция ионов цинка на гидроксиде алюминия с повышением

Таблица 2

Уравнение изотермы сорбции Лэнгмюра и константа сорбционного равновесия

Температура, К	Уравнение изотермы сорбции Лэнгмюра	Предельная адсорбция A_{∞}		Константа сорбционного равновесия K	Свободная энергия Гиббса ΔG , кДж/моль
		ммоль/г	мкг/мг		
298	$c/A = 0,1529c + 0,0133$	6,5	427,7	11496	-23,165
318	$c/A = 0,1695c + 0,0156$	5,9	385,8	10865	-24,570
338	$c/A = 0,1889c + 0,0198$	5,3	346,6	9540	-25,750

Таблица 3

Термодинамические показатели сорбции

Интервал температур, К	Изменение энтальпии ΔH , кДж/моль	Изменение энтропии ΔS , Дж/моль·К
298-318	-2,22	70,3
318-338	-5,81	59,0

температуры снижается, при этом сорбция возможна при концентрации цинка выше, чем 1,0 мг/л. Мы предполагаем, что эта концентрация будет являться и порогом коагуляции. Известно, что изотермы, полученные при адсорбции растворенных веществ на гидроксидах $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$, имеют ступенчатый характер, что объясняется увеличениями доступности внутренней поверхности сорбента вследствие пептизации гидроксидов; при этом сорбируемость ионов тяжелых металлов будет тем выше, чем сильнее ассоциированы ионы, образующие мицеллу.

Установлено, что адсорбция истинно растворенных веществ на гидроксидах $Al(OH)_3$ описывается изотермами Лэнгмюра и Фрейндлиха, причем вначале может иметь место хемосорбция, а затем полислоидная адсорбция [9]. Уравнение изотермы сорбции Лэнгмюра адекватно для описания процесса достижения предельного значения сорбции:

$$A = A_{\infty} \frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c},$$

где A — A_{∞} текущая величина адсорбции, ммоль/г; A_{∞} — предельная величина адсорбции, ммоль/г; K — константа адсорбционного равновесия; c — концентрация раствора, ммоль/л.

Для удобства производимых вычислений разделили концентрацию раствора на левую и правую часть выражения, получили уравнение прямой линии в координатах $c/A = f(c)$:

Из графической линейной зависимости

$$\frac{c}{A} = \frac{c}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} K},$$

по величине отрезка прямой, пересекающей с осью ординат, определяли предельную адсорбцию A_{∞} , а по тангенсу угла наклона прямой — константу адсорбционного равновесия K , значения которых представлены в табл. 2.

Свободную энергию Гиббса рассчитывали по формуле

$$-\Delta G = R \cdot T \cdot \ln K,$$

где ΔG — энергия Гиббса, кДж/моль; R — газовая постоянная, Дж/моль·К; T — температура реакции, К; K — константа сорбционного равновесия. Вычисленные значения энергии Гиббса в интервале температур 298–338 К представлены в табл. 2.

Из данных табл. 2 видно, что значения константы сорбционного равновесия значительно больше единицы, что свидетельствует о смещении равновесия процесса сорбции в сторону прямой реакции. Силу сорбционного взаимодействия целесообразно оценивать уменьшением свободной энергии ΔG при сорбции вещества в определенных стандартных условиях. Из полученных экспериментальных данных установлено, что сила сорбционного взаимодействия уменьшается с ростом температуры. При повышении температуры происходит старение коагулянта, т.е. самопроизвольно начинает

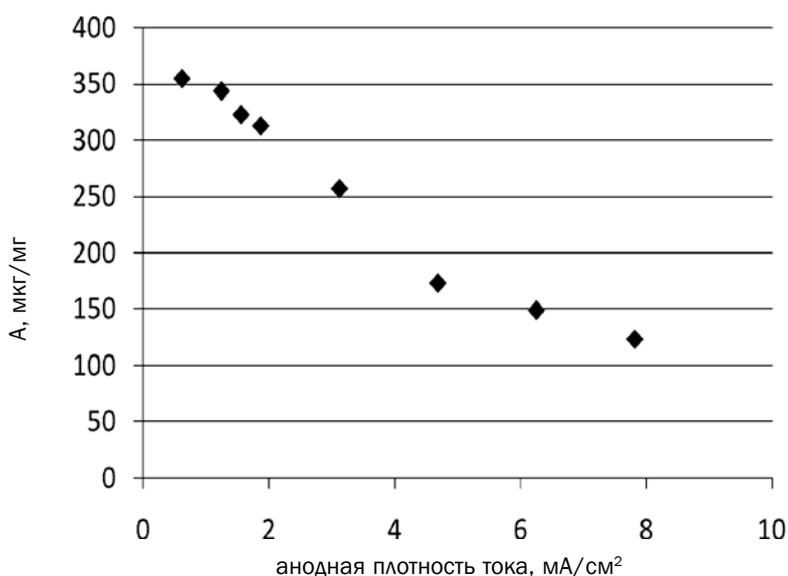


Рис. 4. Зависимость сорбируемости ионов цинка от плотности тока.

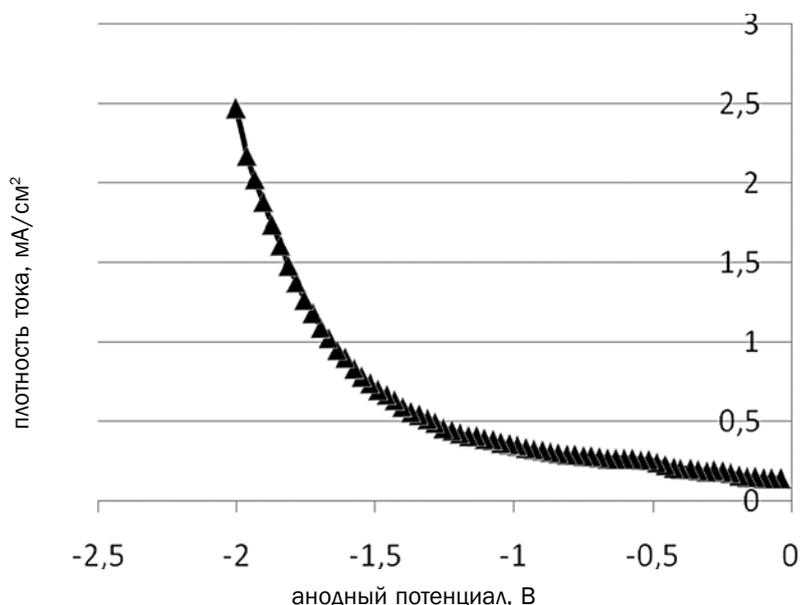


Рис. 5. Поляризационная кривая растворения алюминия.

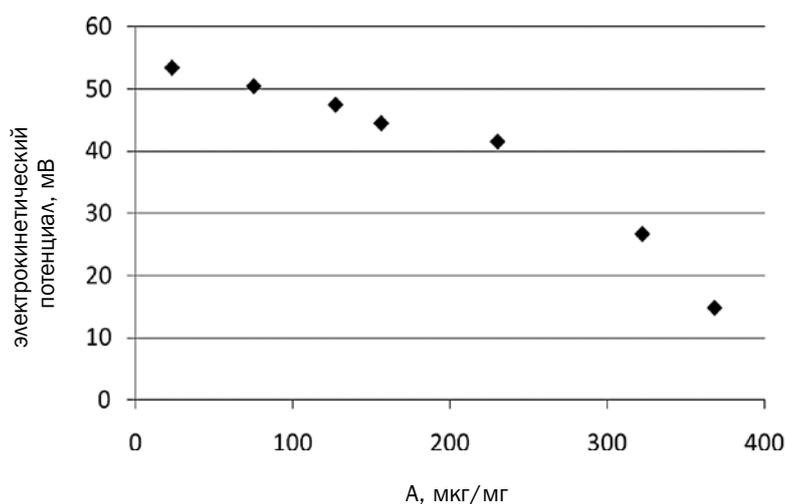


Рис. 6. Зависимость электрокинетического потенциала гидроксида алюминия от величины сорбции ионов цинка.

протекать процесс, направленный в сторону увеличения пассивности системы в отношении поверхностных явлений.

Изменение энтальпии сорбции определяли из экспериментальной зависимости константы равновесия сорбции от температуры в соответствии с уравнением Вант-Гоффа:

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2} \right)$$

Изменение энтропии вычисляли по формуле $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$. Полученные значения изменения энтальпии и энтропии представлены в *табл. 3*.

Положительное значение энтропии в исследуемом интервале температур свидетельствует о том, что в ходе сорбционного процесса увеличивается число молей газообразных веществ, а также о необратимости поверхностных процессов при данных условиях.

На процесс электрокоагуляции значительное влияние оказывает плотность тока. На *рис. 4* представлена зависимость величины сорбции от плотности тока.

Из *рис. 4* видно, что максимальной величины сорбции ионов цинка отвечает плотность тока 0,625 мА/см². При его дальнейшем увеличении наблюдается снижение величины сорбируемости. Это связано с тем, что при повышении плотности тока возрастают поляризационные явления и пассивация электродов, что приводит к возрастанию напряжения и потерям электроэнергии на побочные процессы. Наступление пассивного состояния алюминиевого анода связано с образованием на его поверхности оксидной пленки. На потенциостате IPC PRO были сняты зависимости плотности тока от электродного потенциала алюминиевого анода.

Из полученной поляризационной кривой видно, что при работе при малых анодных плотностях тока даже при $E=0$ В не происходит пассивации алюминиевого электрода. При оптимальной плотности тока 0,625 мА/см² проведения электрокоагуляционного процесса величина E -потенциала алюминиевого анода имеет значение около -1,43 В. При этом следует учитывать, что поверхность твердых тел, в том числе и алюминия, не бывает совершенно гладкой и непосредственно измеренная величина ее не соответствует истинной поверхности. Поэтому поверхность алюминиевого электрода, на которой протекает электродная реакция, в несколько раз больше, чем измеренная, т.е. действительная плотность тока будет в соответствующее число раз меньше, чем 0,625 мА/см².

Вероятный механизм сорбционного осаждения ионов тяжелых металлов с нашей точки зрения заключается в следующем. В результате электрокоагуляционного процесса в СВ

Таблица 4

Основные показатели эффективности водоочистки

Сточные воды	Содержание ионов цинка до очистки, мг/л	Содержание ионов цинка после очистки, мг/л	Эффективность очистки, %	Удельные затраты электроэнергии, кВт·ч/м ³
Модельные сточные воды, содержащие Zn ²⁺	19,1	2,4	87,4	0,1
Промывные сточные воды цеха гальванопокрытий, содержащие Zn ²⁺	8,1	0,16	98,0	0,25

образуется коллоидный раствор, состоящий из коллоидных частиц. Образующиеся коллоидные частицы имеют положительный заряд, который был определен экспериментально [10], размеры частиц определяли с помощью турбидиметрического метода анализа [11]. Размеры образующихся наноразмерных частиц цинка изменялись от 120 до 134 нм в зависимости от концентрации электролита.

Известно, что устойчивость коллоидных систем характеризуется электрокинетическим потенциалом (ζ -потенциалом). Для алюминия существует значение pH, при котором система находится в изоэлектрическом состоянии — это область значений pH 6,8–7,9, в которой преобладают незаряженные гидроксокомплексы Al(OH)₃. Значение ζ -потенциала определяли по скорости перемещения частиц дисперсной фазы в электрическом поле [10]. На рис. 6. представлена экспериментально полученная зависимость электрокинетического

потенциала гидроксида алюминия от величины сорбции ионов цинка.

Из рис. 6. видно, что между величиной сорбции ионов цинка и электрокинетическим потенциалом существует почти линейная зависимость — чем ниже значение ζ -потенциала, тем больше величина сорбции.

С учетом обработки результатов всех проведенных исследований были рассчитаны основные показатели эффективности водоочистки — это содержание ионов цинка до и после очистки, эффективность очистки и удельные затраты электроэнергии (табл. 4). Конечное содержание ионов цинка при электрокоагуляционной очистке определяли после отстаивания воды.

Заключение

При значении кислотности среды pH 7,60 зафиксирован минимальный расход алюминия и электричества — для удаления 1 г цинка требуется 3,2 г алюминия и 9,5 А·ч электроэнергии.

Для определения оптимального количества алюминия, которое было бы достаточно для соосаждения присутствующих в воде ионов токсичных тяжелых металлов, была установлена оптимальная концентрация ионов цинка в растворе — 9,8 мг/л. Рекомендуемая плотность тока для электрокоагуляционного извлечения ионов цинка из СВ составила 0,625 мА/см².

При изучении влияния температуры на сорбционную способность гидроксида алюминия установлено, что с ростом температуры сорбционная способность уменьшается. Полученные изотермы сорбции удов-



летворительно описываются уравнениями Лэнгмюра и Фрейндлиха.

Эффективность электрокоагуляционной очистки промывных СВ цеха гальванопокрытий от ионов цинка в статических условиях составила 98,0 %, удельные затраты электроэнергии 0,25 кВт·ч/м³.

Литература

1. Яковлев С.В. Технология электрохимической очистки воды / С.В. Яковлев, И.Г. Краснобородько, В.М. Рогов. Л.: Стройиздат, 1987. 312 с.
2. Кульский Л.А. Очистка воды электрокоагуляцией / Л.А. Кульский, П.П. Строкач, В.А.Слипченко, Е.И.Сайгак. Киев.: Будівельник, 1978. 326 с.
3. Ковалев В.В. Теоретические и практические аспекты электрохимической обработки воды / В.В. Ковалев, О.В. Ковалева. Кишинэу.: Молдавский госуниверситет, 2003. 175 с.
4. Dohpalir K. Wyniri Badan had elertor onyulacia zawiesin // Wodzie das Woda technika sanitarna. 1971. № 10. V. 342-346.

Ключевые слова: электрокоагуляция, гальваносток, алюминевые аноды, ионы цинка

5. Филатова Е.Г. Электрохимическая коагуляция ионов тяжелых металлов в связи с проблемой загрязнения и очистки сточных вод / Е.Г. Филатова, А.А. Соболева, В.И. Дударев, Е.А. Анциферов // Водочистка. 2012. № 8. С. 22-28.
6. Марченко. З.И. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 270 с.
7. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2-х ч. (часть 2). М.: Дрофа, 2004. 384 с.
8. Бабенков Е.Д. Очистка сточных вод коагулянтами. М.: Наука, 1977. 356 с.
9. Кульский Л.А. Теоретическое обоснование технологии очистки воды. Киев.: Наукова думка, 1968, 239 с.
10. Воюцкий С.С. Практикум по коллоидной химии и электронной спектроскопии / С.С. Воюцкий, Р.М. Панич. М.: Химия, 1974. 224 с.
11. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1989. 463 с.



E.G. Filatova, A.A. Soboleva, V.I. Dydarev, E.A. Antsiferov

ELECTROCOAGULATING EXTRACTION OF ZINC IONS FROM WASTE WATER OF GALVANIC INDUSTRY

The availability of an electrocoagulating method of water treatment of galvanic wastewater from zinc ions using aluminum anodes was studied. Optimal parameters of the electrocoagulating process under static conditions were found out and applied for electrocoagulator development. Efficiency of the electrocoagulating method of galvanic wastewater treatment from zinc ions is not less than 98% and electrical unit cost is kWh/m³.

Key words: electrocoagulation, galvanic waste water; aluminum anodes, zinc ions.