

## СЕДИМЕНТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНЫХ ГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,  
пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина*

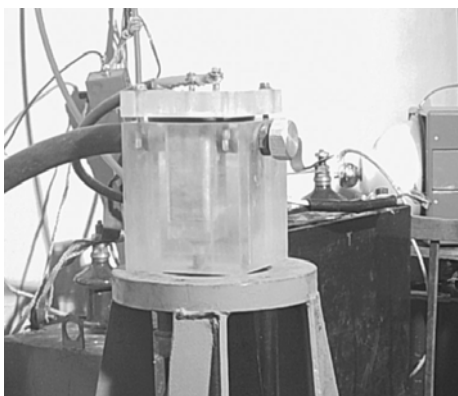
**Введение.** Сточные воды гальванических цехов содержат в своем составе ядовитые вещества (цианиды, медь, хром, кадмий, никель, цинк), концентрация которых в десятки тысяч раз превосходит предельно допустимые ПДК. Для ионов тяжелых металлов, содержащихся в гальванических стоках (ГС), не существует механизмов естественного самоочищения, в связи с чем они особенно опасны для окружающей среды. Поэтому проблеме очистки гальванических стоков во всех развитых странах уделяется особое внимание, так как от ее качества зависит экологическая безопасность окружающей среды.

Традиционной технологией, практически повсеместно применяемой для очистки гальванических стоков, является реагентная. По этой технологии из гальванических соков не удается удалить больше 90% солей тяжелых металлов. Практически 100% очистка гальваностоков от ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  достигнута применением электрокоагуляторов [1]. Но при этом способе очистки чрезвычайно велик расход электроэнергии.

Радикальное изменение процесса очистки ГС может быть достигнуто при комплексном воздействии на обрабатываемую жидкость ряда факторов. В [2, 3] рассмотрены результаты экспериментальных исследований очистки хромсодержащих гальваностоков в электроразрядных реакторах с металлической загрузкой.

Данная работа является продолжением исследований.

С целью интенсификации процесса очистки гальваностоков с использованием электроразрядных коагулянтов изучено влияние различных типов реакторов на свойства получаемых гидроксидов металлов (алюминия и железа), а также влияние природы и концентрации солей, содержащихся в гальваностоках, на седиментационные характеристики гидроксидов.



*Рис. 1. Реактор электроэрозионного диспергирования № 1*

Получение электроразрядных гидроксидов алюминия и железа осуществляли в трех различных камерах-реакторах: для реактора № 1 (рис. 1) длина камеры составляла  $5,6 \cdot 10^{-2}$  м, ширина слоя загрузки  $b$  варьировала от  $1,2 \cdot 10^{-2}$  до  $5,8 \cdot 10^{-2}$  м, высота загрузки  $h$  – от  $0,7 \cdot 10^{-2}$  до  $4,0 \cdot 10^{-2}$  м, индуктивность  $L$  варьировала от  $1,1 \cdot 10^{-6}$  до  $2,8 \cdot 10^{-6}$  Гн, напряжение  $U$  – от  $2,1 \cdot 10^3$  до  $7,1 \cdot 10^3$  В, емкость  $C$  – от  $0,25 \cdot 10^{-6}$  до  $2,7 \cdot 10^{-6}$  Ф; для реактора № 2 (рис. 2) длина камеры варьировала от  $1,5 \cdot 10^{-1}$  до  $5,0 \cdot 10^{-1}$  м,

ширина слоя загрузки  $b$  составляла  $1,5 \cdot 10^{-2}$  м, высота загрузки  $h$  – от  $1,3 \cdot 10^{-2}$  до  $2,5 \cdot 10^{-2}$  м, индуктивность  $L$  варьировала от  $1,2 \cdot 10^{-6}$  до  $1,5 \cdot 10^{-6}$  Гн, напряжение  $U$  – от  $4,5 \cdot 10^3$  до  $12,5 \cdot 10^3$  В, емкость  $C$  – от  $0,25 \cdot 10^{-6}$  до  $1,35 \cdot 10^{-6}$  Ф; для реактора № 3 (рис. 3) длина камеры варьировала от  $5,5 \cdot 10^{-2}$  до  $8,0 \cdot 10^{-2}$  м, высота загрузки  $h$  – от  $1,0 \cdot 10^{-2}$  до  $2,0 \cdot 10^{-2}$  м, индуктивность  $L$  варьировала от  $1,2 \cdot 10^{-6}$  до  $2,0 \cdot 10^{-6}$  Гн, напряжение  $U$  – от  $3,5 \cdot 10^3$  до  $9,2 \cdot 10^3$  В, емкость  $C$  составляла  $1,35 \cdot 10^{-6}$  Ф.

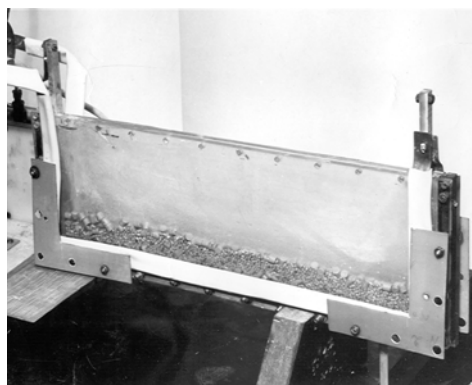


Рис. 2. Реактор электроэрозионного диспергирования № 2

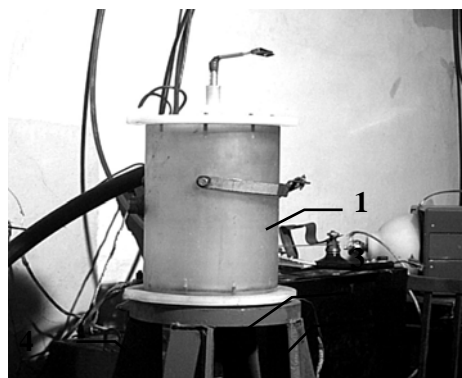


Рис. 3. Реактор электроэрозионного диспергирования № 3. 1 – высоковольтный анод; 2 – анод объемной электроискровой обработки; 3 – диэлектрические крышка и корпус; 4 – система прокачки рабочей жидкости

Исследования влияния характеристик электроразрядных реакторов на увеличение выхода гидроксидов различных металлов в электроразрядных процессах его получения проводились в каждом из реакторов по разным параметрам.

Реактор № 1 предназначался для исследования зависимостей от высоты и ширины слоя загрузки, реактор № 2 от высоты и длины, реактор № 3 – от геометрических свойств камеры и высоты слоя жидкости над загрузкой.

В табл. 1 представлены режимы получения электроразрядного гидроксида алюминия в водопроводной воде.

Таблица 1. Режимы получения электроразрядного гидроксида алюминия

№ образца	Напряжение, $10^3$ В	Емкость, $10^{-6}$ Ф	Количество импульсов	Разрядный промежуток, $10^{-3}$ м	Тип разрядной камеры	Толщина слоя загрузки, $10^{-3}$ м	Размер частиц загрузки, $10^{-3}$ м	Индуктивность, $10^{-6}$ Гн	Масса загрузки, $10^{-3}$ кг
1	4,5	1,35	1000	55	Реактор 1	8	4	2,0	210
2	Режим обработки, как в 1 + 100 импульсов с $U = 20000$ В и $C = 0,25 \cdot 10^{-6}$ Ф								
3	5	1,35	5000	500	Реактор 2	18	4	1,5	200
4	4,5	1,35	10000	55	Реактор 3	12	4	1,2	330
5	3,7	1,35	10000	50	Реактор 1	15	2,5	1,1	66
6*	4,5	1,35	10000	55	Реактор 3	12	4	1,5	330

\* Электроэрозионная обработка проводилась в сточной воде, остальные образцы получены при разряде в водопроводной воде

По данным седиментационного анализа рассчитаны радиусы образовавшихся частиц гидроксида алюминия (табл. 2) в соответствии с методикой, приведенной в [4]. Вычисления проводили, используя зависимость:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta u}{2(\rho - \rho_0) \cdot g}} \quad (1)$$

где  $r$  – радиус частицы, м;  $\eta$  – вязкость жидкости, Па·с;  $u$  – скорость седиментации частиц, м/с;  $\rho$  – плотность вещества частицы,  $\text{кг/м}^3$ ;  $\rho_0$  – плотность среды,  $\text{кг/м}^3$ ;  $g$  – ускорение свободного падения,  $\text{м/с}^2$ .

Исследования по кинетике осаждения гидроксидов выполняли визуальным и фотометрическим методами. Измерения проводили сразу же после электроразрядного получения гидроксида.

Таблица 2. Результаты седиментационного анализа

№ образца	1	2	3	4	5	6
Радиус частиц, мкм	20,3	21,5	21,7	24,6	20,1	40,6

Как следует из таблиц, размер частиц электроразрядного гидроксида алюминия в основном определяется энергией в импульсе и мало зависит от количества импульсов, геометрической формы разрядной камеры, массы и толщины слоя загрузки.

Увеличение размера частиц электроразрядного гидроксида алюминия при его получении в сточной воде обусловлено, по-видимому, участием ионов растворенных солей в формировании частиц гидроксида. Аналогичное влияние концентрации электролита (NaCl) на максимальный размер агрегатов в коллоидном растворе  $Al(OH)_3$  описано в [4]. С увеличением концентрации электролита размер хлопьев коагулята сначала, как правило, возрастает, а затем уменьшается.

Результаты исследований влияния солей металлов на седиментационные характеристики и размер частиц электроразрядного гидроксида алюминия представлены в табл. 3. Опыты проводили в водных растворах солей сульфатов меди и цинка, моделирующих содержание сточных вод.

Добавление солей металлов в рабочую среду при получении электроразрядного гидроксида алюминия увеличивает примерно от 2 до 3 раз размер его частиц по сравнению с чистой водной средой (см. табл.2). Причем в случае сульфатов меди и цинка природа катиона соли оказывает относительно слабое влияние на метрические характеристики частиц гидроксидов.

Большая концентрация соли, как это отмечалось ранее на примере хлорида натрия, сначала увеличивает агрегаты частиц, а затем приводит к уменьшению их размера. Эта тенденция наблюдается и для сульфата цинка.

Таблица 3. Режимы получения и результаты седиментационного анализа электроразрядного гидроксида алюминия, выработанного в разрядной камере РЭД2, в растворах солей

№ образца	Напряжение, $10^3$ В	Емкость, $10^{-6}$ Ф	Количество импульсов	Разрядный промежуток, м	Толщина слоя загрузки, $10^{-3}$ м	Размер частиц загрузки, $10^{-3}$ м	Исходная концентрация, $10^{-3}$ кг/м <sup>3</sup>	Масса загрузки, кг	Радиус частиц сразу после обработки, $10^{-6}$ м	Радиус частиц через 2 часа, $10^{-6}$ м	Радиус частиц через сутки, $10^{-6}$ м
Сульфат меди (гидроксид алюминия)											
1	8,2	0,25	30000	0,5	30	3	1000	0,3	39,43	39,27	38,43
Сульфат цинка (гидроксид алюминия)											
2	7,7	0,25	10000	0,5	30	3	300	0,3	91,40	89,77	–
3	7,7	0,25	20000	0,5	30	3	1000	0,3	54,93	–	76,26

Сохранение размеров частиц через сутки после получения гидроксида свидетельствует о медленных процессах кристаллизации, что согласуется с данными других исследователей (кристаллизация обнаруживается только в промежутке времени от 4 до 5 недель после образования гидроксида, полученного химическим методом в растворе сульфата алюминия) [5].

Аналогичные исследования проведены для электроразрядного гидроксида железа.

В табл. 4 представлены результаты экспериментальных исследований по получению электроразрядного гидроксида железа в растворах солей металлов в воде. Согласно данным подтверждается влияние солей металлов в рабочей среде на размеры образующихся хлопьев аморфного гидроксида железа. Причем сохраняются те же закономерности, что при электроразрядном гидроксида алюминия – добавление соли вначале увеличивает размер частиц гидроксида, а затем при последующем увеличении концентрации растворенной соли происходит уменьшение размера образующихся частиц.

Сравнивая результаты исследований по гидроксидам алюминия и железа, нетрудно заметить, что для последнего размеры образующихся частиц в некоторых случаях от 2 до 4 раз превышают аналогичные значения для гидроксида алюминия.

Таблица 4. Режимы получения и результаты седиментационного анализа электроразрядного гидроксида железа в растворах солей

№ образца	Напряжение, $10^3$ В	Количество импульсов	Разрядный промежуток, $10^{-3}$ м	Толщина слоя загрузки, $10^{-3}$ м	Размер частиц загрузки, $10^{-3}$ м	Исходная концентрация, $10^{-3}$ кг/м <sup>3</sup>	Масса загрузки, кг	Радиус частиц сразу после обработки, $10^{-6}$ м	Радиус частиц через 2 часа, $10^{-6}$ м	Радиус частиц через сутки, $10^{-6}$ м
Вода (железная металлозагрузка)										
1	13,2	4000	500	10	3	–	0,7	14,70	–	220,00
Сульфат меди (железная металлозагрузка)										
2	13,2	4000	500	10	3	300	0,7	71,11	268,00	248,50
Сульфат меди (железная металлозагрузка)										
3	13,2	12000	500	10	3	1000	0,7	156,00	152,00	162,00
Сульфат цинка (железная металлозагрузка)										
4	13,2	3200	500	10	3	300	0,7	331,49	320,65	311,79
5	13,2	10000	500	10	3	1000	0,7	78,69		70,34
6	13,2	30000	500	10	3	3000	0,7	38,63	41,68	41,68
калий двуххромовокислый (железная металлозагрузка)										
7	13,6	4000	500	10	3	300	0,7	252,2	283,8	–
8	13,6	8000	500	10	3	300	0,7	255,5	259,5	–
Модельный сток (аналог реального)										
9	12,5	24000	500	20	4	1000	0,8	161,8	161,8	–
Реальный сток, разведенный трижды										
10	10,0	45000	500	20	4	3000	0,8	108,9	101,1	–

Это связано с тем, что ориентация и плотность упаковки частиц в коагуляционных структурах могут быть неодинаковыми в разных участках. Как показано в [6], для солей гидроксида железа имеются, по крайней мере, две группы частиц, отличающихся по механическим свойствам. Это явление связано, вероятно, со способностью аннотометрических частиц гидроксида железа к построению тактоидов – агрегатов с ясно выраженной периодичностью расположения первичных частиц.

Таким образом, исследования показывают, что свойства электроразрядных гидроксидов алюминия и железа зависят не только от энергетических параметров их получения, но и состава водной среды. Это следует учитывать в тех технологических процессах, где предусмотрено совмещение стадий получения электроразрядного коагулянта и одновременной очистки гальваностокков.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Назарян М.М., Ефимов В.Т. Электрокоагуляторы для очистки промышленных стоков. Харьков, 1983.
2. Зубенко А.А., Юцишина А.Н. Исследование свойств электроразрядного гидроксида алюминия // Электронная обработка материалов. 2001. № 6. С. 60–65.
3. Зубенко А.А., Юцишина А.Н. Очистка хромсодержащих стоков в электроразрядных реакторах с металлической загрузкой // Там же. 2002. № 4. С. 77–79.
4. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М., 1975.
5. Бабенков Д.Е. Очистка воды коагулянтами. М., 1977.
6. Ефремов И.Ф. Периодические коллоидные структуры. Л., 1971.

Поступила 04.10.04

## Summary

The properties of electrical discharge aluminium hydroxide and iron hydroxide have been investigated. On the basis of sedimentation technique the particle size of these materials has been accounted. It was shown that the parameter dependent on obtaining of the coagulants. So the presence of copper, chromium and zinc salts in water solution is result to increasing of the radii particles of the materials. Apart from this sedimentation behavior of coagulants are also changed. Obtaining facts are needed to take into account on processes of purification of galvanic pollution by electrical discharge coagulant method.