

Электроискровая очистка гальваностокотков от ионов тяжелых металлов в проточном реакторе

С. В. Петриченко, П. Л. Цолин, * А. Н. Ющишина

Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
г. Николаев, 54018, Украина, *e-mail: yushchishinaanna@gmail.com

Поступила в редакцию 12.12.2019

После доработки 26.12.2019

Принята к публикации 28.12.2019

Проведены исследования по очистке многокомпонентных гальваностокотков электроискровым методом с применением металлозагрузки (Fe, Al) и низковольтного (до 1000 В) оборудования. Показано, что степень очистки зависит от удельной энергии обработки, высоты металлозагрузки реактора и в меньшей мере от энергии импульса и скорости ее ввода в обрабатываемую среду. Концентрации тяжелых металлов (Ni^{2+} , Zn^{2+} , $\text{Cr}^{6+}+\text{Cr}^{3+}$, Cu^{2+} , Fe (У)) в обработанной воде существенно ниже значений их предельно допустимых концентраций, регламентируемых развитыми странами.

Ключевые слова: многокомпонентные гальваностокотки, электроискровая обработка, реактор с металлозагрузкой

УДК 537.528:628.32

DOI: 10.5281/zenodo.4045711

ВВЕДЕНИЕ

Коагуляционные методы очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов являются наиболее эффективными и применяемыми [1–5]. Реагентная коагуляция основана на процессах гидролиза солей многовалентных металлов (алюминия и железа), которые приводят к образованию высокодисперсных оксидов и гидроксидов этих элементов, способных активно адсорбировать примеси ионов тяжелых металлов из воды [1, 2]. В электрокоагуляционных методах очистки гальваностокотков адсорбционно активные гидроксиды железа или алюминия образуются при электроэрозии, электролитическом растворении стальных или соответственно алюминиевых анодов. При этом в электролизере могут происходить такие явления, как электролиз воды, поляризация частиц, электрофорез, окислительно-восстановительные процессы, взаимодействие продуктов электролиза друг с другом [3, 4]. Гальванокоагуляция заключается в пропускании загрязненных вод через гальванокоагулятор, содержащий активную загрузку в виде смеси анодной и катодной составляющей, например железной и алюминиевой стружки, железной стружки и кокса [5] и др.

Электроискровой разряд в реакторах, содержащих металлозагрузку, является эффективным способом получения коагуляционно активных оксидов и гидроксидов металлов [6–8] и предлагается в качестве альтернативы существующим методам очистки гальваностокотков. В работах [8, 9] показана принципиальная возможность очистки многокомпонентных гальваностокотков от ионов тяжелых металлов (Cr(VI) , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+}). При этом основное внимание было

направлено на расширение возможностей метода [6] за счет увеличения рабочего напряжения от 300–600 В до 3–15 кВ. Это позволило осуществить очистку концентрированных гальваностокотков, содержащих Cr(VI) до 1000 мг/дм³. Однако дальнейшее внедрение данного метода оказалось экономически нецелесообразным вследствие дороговизны и ограниченности ресурса высоковольтного оборудования, его повышенной опасности и низкой производительности процесса.

Цель данной работы – изучение влияния технологических параметров на эффективность процесса очистки многокомпонентных гальваностокотков в реакторах с металлозагрузкой с использованием низковольтного (до 1000 В) электрического оборудования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходным материалом для обработки были реальные сточные воды после различных операций гальванического производства, подаваемые на очистные сооружения машиностроительного предприятия (Государственное предприятие «Научно-производственный комплекс газотурбостроения «Зоря» – «Машпроект»», Украина). Состав гальваностокотков многокомпонентный, содержащий ионы (Cr(VI) , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+}).

В качестве материала металлозагрузки была выбрана смесь гранул железа и алюминия диаметром от 4 до 6 мм. Такой выбор был обусловлен следующими причинами:

- положительным результатом комплексной очистки воды от ионов тяжелых металлов при высоковольтных электрических разрядах в реакторах с гранулированной металлозагрузкой и применением указанных материалов [8];



Рис. 1. Лабораторная установка по очистке гальваностокков.

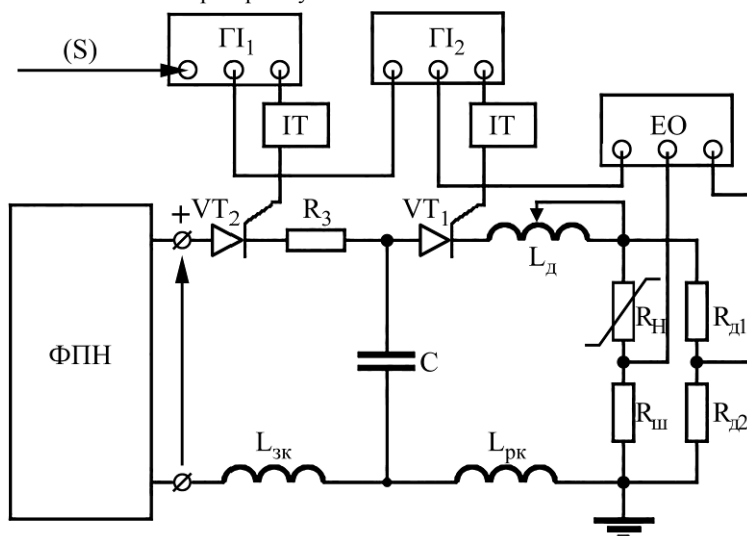


Рис. 2. Электрическая схема низковольтного источника разрядных токов.

- традиционным использованием [3, 4] стальных или алюминиевых электролитически растворимых анодов при реализации электрокоагуляционного метода очистки гальваностокков;

- наличием опыта по стабилизации пространственно распределенных разрядов в слое гранул из алюминия и железа с использованием низковольтного (до 1000 В) электрооборудования [10, 11].

На рис. 1 представлен внешний вид лабораторной установки по очистке гальваностокков.

Слой гранул металлозагрузки в форме прямоугольного параллелепипеда характеризовался следующими размерами: длиной (l) – расстояние между электродами, шириной (b), равной ширине электродов, и высотой (h), которую варьировали в зависимости от схемы реализации протока жидкости.

Расстояние между электродами выбирали таким образом, чтобы обеспечить стабильный пробой по самой короткой цепи контактов между гранулами от одного электрода к другому при заданной емкости конденсаторной батареи [10, 11] и оптимизировать фазовый состав электроэрозийных частиц [12].

Для реализации низковольтных электрических разрядов между гранулами металлозагрузки была выбрана двухтактная (заряд/разряд) электрическая схема на основе полупроводниковых коммутаторов (рис. 2).

Зарядный контур состоит из формирователя постоянного напряжения (ФПН), тиристора (VT_2), омического зарядного сопротивления (R_3), конденсаторной батареи (C), обладает собственной индуктивностью ($L_{зк}$). Формирователь постоянного напряжения был скомпонован из универсального источника питания УИП-1 (Таллинский завод измерительных приборов; до 600 В $\pm 0,5\%$, установленная мощность 1500 Вт) или последовательно подсоединенных масляного автотрансформатора, трансформатора и мостового диодного выпрямителя.

В состав разрядного контура входят силовой быстродействующий тиристор (VT_1), дополнительная переменная многосекционная катушка индуктивности ($L_д$), экспериментальный реактор – искровая нагрузка ($R_н$), низкоомный коаксиальный шунт ($R_ш$). Параллельно с искровой нагрузкой подключали делитель

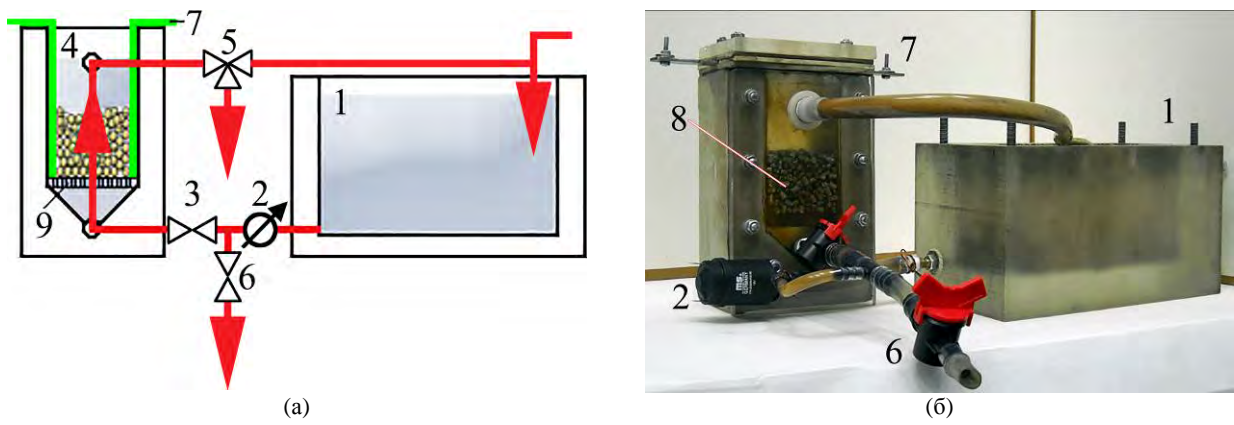


Рис. 3. Гидравлическая схема (а) и внешний вид реактора (б).

напряжения ($R_{д1}$, $R_{д2}$). Контур обладает собственной индуктивностью (L_{PK}).

Регистрацию разрядного тока и напряжения на межэлектродном промежутке осуществляли осциллографом OWON XDS 3202E, используя делитель и шунт собственного изготовления.

Экспериментальный реактор 4 (рис. 3а) был выполнен в форме прямоугольного полого параллелепипеда с плоскими стальными электродами 7, перфорированным днищем 9 и призмобразной полостью под ним. Бак 1 заполняли гальваностоками. Запорный вентиль 6 устанавливали в позицию «закрыто». При включенном насосе 2 вентилем 3 устанавливали необходимую объемную скорость протока жидкости. Обрабатываемая жидкость поступала в реактор, проходя через отверстия перфорированного днища, далее через слой металлозагрузки 8 (рис. 3б), в которой с заданной частотой формировались многоканальные искровые разряды между металлическими гранулами. После этого через штуцер в зависимости от положения вентилей 5 обработанные гальваностоки сливали в емкость для последующего анализа либо возвращали на повторный цикл обработки.

Определение содержания тяжелых металлов в исходной и обработанной воде выполняли согласно действующим нормативным документам Министерства охраны окружающей среды Украины [13–16]. Водородный показатель (рН) исходных гальваностоков и обработанной жидкости измеряли иономером I-160 М.

Эффективность процесса очистки гальваностоков изучали, варьируя удельную энергию обработки, величину запасенной энергии, параметры импульсов, высоту металлозагрузки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор диапазона варьирования параметров и схем обработки основывался на следующих допущениях. Варьирование *удельной энергии* осуществляли с учетом данных, приведенных в [8, 9, 17], которые относятся к очистке высококонцентрированных растворов ионов тяжелых металлов (от 8500 мг/дм^3 – общее содержание

тяжелых металлов и до $600 \text{ мг/дм}^3 \text{ Cr}^{6+}$ соответственно) высоковольтными электрическими разрядами в реакторах с гранулированной металлозагрузкой в колонном электрокоагуляторе. Данные относятся как к очистке многокомпонентной смеси ионов тяжелых металлов реальных гальваностоков, так и к однокомпонентным модельным растворам [9]. Удельные энергозатраты в рассматриваемых случаях зависели от концентрации загрязнителей и составляли до нескольких сотен кДж/дм^3 . В работе [6] при концентрациях ионов до 30 мг/дм^3 энергозатраты покомпонентной очистки электроискровым способом составляли 18 кДж/дм^3 .

Авторам работ [3, 4] удалось снизить энергозатраты электрокоагуляционного метода очистки от ионов никеля, меди, цинка и железа при исходных концентрациях $15\text{--}20 \text{ мг/дм}^3$ до значений 1 кДж/дм^3 . Эффективность очистки в этих экспериментах составляла 77–98%, а в водном растворе оставались ионы металлов, концентрация которых соизмерима со значениями концентраций этих ионов в реальных заводских гальваностоках. При этом авторами подчеркивается тот факт, что сорбция, например ионов никеля, из сточных вод возможна при его концентрации выше $0,15 \text{ мг/дм}^3$, что соответствует порогу коагуляции этого иона.

Учитывая вышеизложенные данные, а также величины концентраций ионов тяжелых металлов в исследуемом гальваностоке (табл. 1), были выбраны два значения для варьирования удельной энергии обработки ($W_{уд.}$) – 130 и 65 кДж/дм^3 .

Для выбора значения *энергии в импульсе* ($W_{имп.}$) использовали данные по электроискровому способу получения высокодисперсных порошков металлов и сплавов [11]. Как было показано, данный процесс может быть реализован с частотами следования импульсов (f) до нескольких кГц при использовании конденсаторных батарей емкостью от 10 до 120 мкФ. Для проведения исследований выбрали емкость,

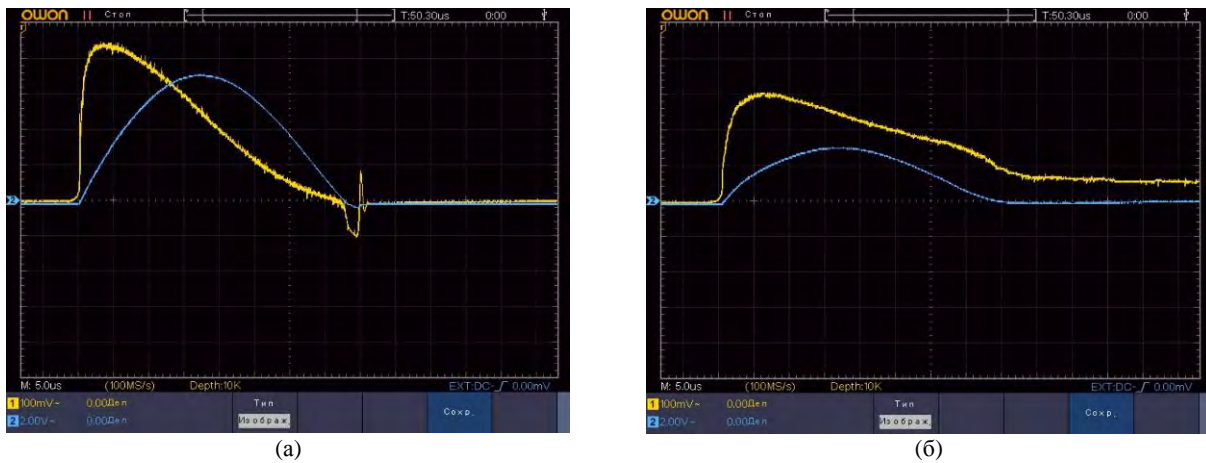


Рис. 4. Осциллограммы разрядного тока (синяя кривая) и напряжения на межэлектродном промежутке (желтая кривая) при $\eta_w \sim 0,95$ (а) и $\eta_w \sim 0,8$ (б).

Таблица 1. Результаты очистки гальваносток в зависимости от различных технологических параметров

Параметр варьирования	№ образца	Значение варьируемого параметра	Концентрация ионов тяжелых металлов, мг/дм ³				pH	Цвет
			Ni ²⁺	Zn ²⁺	Cr ⁶⁺ +Cr ³⁺	Cu ²⁺		
Исходный гальваносток	0	–	1,20	0,26	1,27	0,06	7,448	желтоватый
Удельная энергия, кДж/дм ³	1	130	0,03	0	0,0002	0,003	7,336	бесцветный
	2	65	0,054	0,028	0,0023	0,01	8,189	бесцветный
Продолжительность импульса, мкс	3	38	0,02	0	0,0002	0,003	7,335	бесцветный
	4	200	0,02	0	0,0002	0,003	7,330	бесцветный
Запасаемая энергия в импульсе, Дж	7	4,5	0,03	0	0,0002	0,003	7,336	бесцветный
	8	5,5	0,025	0,042	0,0017	0,005	7,964	бесцветный
Высота металлозагрузки	5	h	0,03	0	0,0002	0,003	7,336	бесцветный
	6	h/2	0,146	0,15	0,0026	0,015	7,842	бесцветный

соответствующую середине диапазона – 65 мкФ. Зарядное напряжение определяли экспериментально. Для этого сначала установили зарядное напряжение (U_0), которое соответствует экстремуму относительного энерговыделения в межэлектродном промежутке реактора диспергирования к запасенной энергии конденсаторной батареи:

$$\eta_w = \frac{W_{имп}}{W_0} = \frac{\int_0^{\tau_1} i(t)u(t)dt}{W_0},$$

где $W_{имп}$ – энергия, которая выделяется в межэлектродном промежутке реактора в течение одного разрядного импульса, Дж; $W_0 = C \cdot U_0^2 / 2$ – энергия, запасенная конденсаторной батареей к началу разряда, Дж; τ_1 , $i(t)$ и $u(t)$ – продолжительность разряда, разрядный ток (временная зависимость) и напряжение на межэлектродном промежутке (временная зависимость) соответственно, вычисленные по результатам осциллографирования (рис. 4).

Дальнейшее повышение зарядного напряжения способствует переходу разряда в техни-

чески и технологически неприемлемый колебательный режим. Максимальное значение η_w может достигать 0,9–0,95, однако для повышения степени адаптивности регулирования уровня зарядного напряжения в контексте технологических задач данной работы выбранная величина η_w не превышала значений 0,8–0,85. Значения энергии в импульсе в этом диапазоне варьировались от 3,6 до 4,5 Дж соответственно.

Одной из важнейших характеристик высоковольтного электрического разряда является **продолжительность импульса**, изменение которой при фиксации энергии в единичном импульсе приводит к перераспределению между соотношением количества материала гранул, перешедших из твердого состояния в газообразное или жидкое. Наблюдается перераспределение микро- и нанопорошка, образующегося в жидкости металла по дисперсности, морфологии и другим характеристикам, которое сопровождается изменением его коагуляционных свойств. При этом изменяются и характеристики формирующейся между гранулами электроразрядной плазмы. Обработку

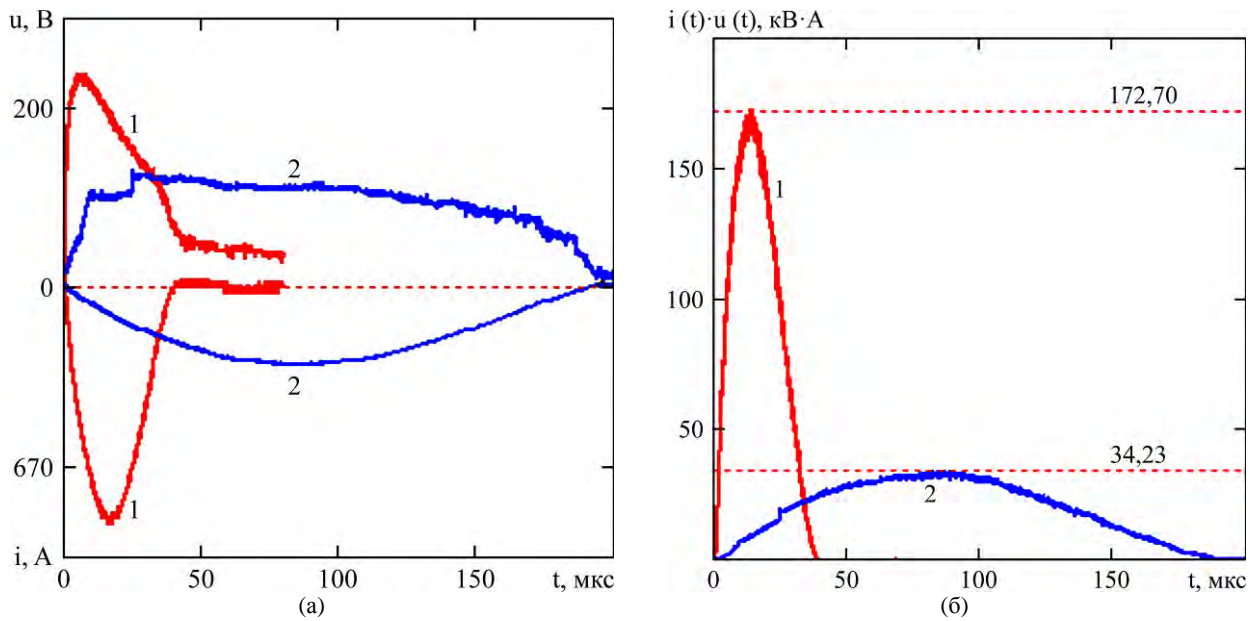


Рис. 5. Временные зависимости напряжения на межэлектродном промежутке реактора и разрядного тока (а) и мощность, выделяемая на электроискровой нагрузке (б).

Таблица 2. Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов в стоках, сбрасываемых промышленными предприятиями в городскую канализацию по разным странам

Город и/или страна	Ni^{2+} , мг/дм ³	Zn^{2+} , мг/дм ³	Хром, мг/дм ³	Cu^{2+} , мг/дм ³	Fe (Y) , мг/дм ³
США	2,38	1,48	$-(\text{Cr}^{3+})$	2,07	–
Европейский союз	0,5	0,5	0,5 (Cr^{3+})	0,5	–
Австрия	0,5	2,0	0,5 (Cr^{3+})	0,5	–
Германия	0,5	2,0	$-(\text{Cr}^{3+})$	0,5	3,0
Николаев, Украина	–	0,035	0,04 (Cr^{6+})	0,04	0,7
Москва, Россия	0,5	2,0	1,0 (Cr^{3+})	0,5	3,0
Минск, Беларусь	0,44	5,0	2,5 (Cr^{3+})	1,0	3,3

гальваностокос осуществляли в двух режимах: короткими мощными импульсами (продолжительность 38 мкс) и длительными импульсами (продолжительность до 200 мкс) меньшей мощности (рис. 5). Удельная энергия обработки в обоих случаях оставалась постоянной и составляла 130 Дж/дм³.

Важным технологическим фактором обработки гальваностокос в реакторах с металлозагрузкой является высота последней, которую в данном исследовании варьировали от h до $h/2$. Электрические параметры при этом выбирали на основе лучшего результата ($W_{\text{уд.}} = 130 \text{ Дж/дм}^3$; продолжительность импульса – 38 мкс; $W_{\text{имп.}} = 4,5 \text{ Дж}$).

Влияние различных технологических параметров на результаты очистки гальваностокос представлено в табл. 1. Предельно допустимые концентрации исследуемых металлов в гальваностокос для разных стран представлены в табл. 2.

Анализ и сопоставление данных этих таблиц позволяют сделать следующие выводы. Проточная очистка гальваностокос до норм

предельно допустимой концентрации (ПДК) электроискровым способом с использованием гранулированной металлозагрузки и низковольтного (до 1000 В) источника разрядных токов возможна, технологически реализуема, высоко результативна по степени очистки.

Достигнутая степень очистки гальваностокос в случае умеренных концентраций ионов тяжелых металлов по содержанию тяжелых металлов (Ni^{2+} , Zn^{2+} , $\text{Cr}^{6+} + \text{Cr}^{3+}$, Cu^{2+} , Fe (Y)) выше иногда на несколько порядков по сравнению с нормами ПДК по сбросу в канализацию развитых стран мира. Пороговых значений не обнаружено. Основное влияние на степень очистки гальваностокос в условиях корректного выбора параметров разрядного импульса оказывают удельная энергия обработки, которая при умеренных концентрациях загрязнителей может быть меньше 65 кДж/дм³ (18 кВт·ч/м³), и высота металлозагрузки. Другие варьируемые технологические параметры могут служить либо инструментом масштабирования, либо способами регулирования режимов работы электрооборудования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования по очистке многокомпонентных гальваностокков электроискровым методом с применением металлозагрузки (Fe, Al) и низковольтного (до 1000 В) оборудования. Показано, что степень очистки зависит от удельной энергии обработки, высоты металлозагрузки реактора и в меньшей мере от энергии импульса и скорости ее ввода в обрабатываемую среду. Значения концентраций тяжелых металлов (Ni^{2+} , Zn^{2+} , $\text{Cr}^{6+} + \text{Cr}^{3+}$, Cu^{2+} , Fe (Σ)) в обработанной воде существенно ниже значений их ПДК, регламентируемых развитыми странами.

ЛИТЕРАТУРА

- Кульский Л.А. *Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды в двух частях*. Киев: Наукова думка, 1980. Ч. 2. 630 с.
- Запольский А.К., Баран А.А. *Коагулянты и флокулянты в процессах очистки сточных вод*. Ленинград: Химия, 1987. 226 с.
- Филатова Е.Г., Соболева А.А. *Международный научно-исследовательский журнал*. 2012, (5), 127–128. <http://dx.doi.org/10.18454/IRJ.2227-6017>.
- Дударев В.И. Помазкина О.И. *Современные проблемы науки и образования*. 2012, 2. <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=5860>.
- Соложенкин П.М., Небера В.П., Зубулис А. *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2003, (6), 201–205.
- Левченко В.Ф. *Проблемы машиностроения*. 1992, **38**, 78–86.
- Ющишина А.Н., Зубенко А.А., Петриченко Л.А., Малюшевская А.П. и др. *ЭОМ*. 2005, (3), 46–50.
- Хайнацкий С.А., Зубенко А.А., Смалько А.А., Крещенко В.А. и др. *ЭОМ*. 2005, (6), 53–58.
- Хайнацкий С.А., Зубенко Л.А., Петриченко А.А., Смалько А.А. и др. *ЭОМ*. 2005, (6), 47–52.
- Щерба А.А., Супруновская Н.И., Петриченко С.В. *Динамические процессы в электроразрядных установках*. Киев: Про Формат, 2017. 459 с.
- Петриченко С.В., Листовский Д.Е., Кускова Н.И. *ЭОМ*. 2016, **52**(2), 8–13.
- Захарченко С.Н., Кондратенко И.П., Перекос А.Е., Залуцкий В.П. и др. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2012, (6/5), С. 66–72.
- МВВ № 081/12-0178-05 «*Поверхневі, підземні та зворотні води. Методика виконання вимірювань масової концентрації нікелю фотокolorиметричним методом*».
- МВВ № 081/12-0173-05 «*Поверхневі, підземні та зворотні води. Методика виконання вимірювань масової концентрації цинку фотокolorиметричним методом (0,005–1,0 мг/дм³)*».
- МВВ № 081/12-0114-03 «*Поверхневі, підземні та зворотні води. Методика виконання вимірювань масової концентрації хрому загального, хрому (VI) та хрому (III) екстракційно-фотокolorиметричним методом з дифенілкарбазидом*».
- КНД 211.1.4.035-95 «*Методика екстракційно-фотометричного визначення міді з діетилдитіокарбаматом свинцю в поверхневих та стічних водах*».
- Назарян М.М., Ефимов В.Т. *Электрокоагуляторы для очистки промышленных стоков*. Харьков: Вища школа, 1983. 144 с.

Summary

Studies of the purification of multicomponent galvanic effluents by the electrospark method using metal loadings (Fe, Al) and low-voltage (up to 1000 V) equipment have been carried out. It is shown that the degree of cleaning depends on the specific energy of processing, the height of metal loading of the reactor, and practically does not depend on the energy of the pulse and the speed of its input into the liquid being processed. The concentrations of heavy metals (Ni^{2+} , Zn^{2+} , $\text{Cr}^{6+} + \text{Cr}^{3+}$, Cu^{2+} , Fe (Σ)) in the treated water are significantly lower than their maximal permissible concentration values regulated by developed countries.

Keywords: multicomponent galvanic effluents, electrospark method, reactor with metal loading