

УДК 628.16.087

ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ОТ ИОНОВ НИКЕЛЯ

Филатова Е.Г., Соболева А.А., Дударев В.И., Помазкина О.И.

ФГБОУ ВПО Иркутский государственный технический университет, Иркутск, Россия
(664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83), info@istu.edu

В работе изучена возможность применения электрокоагуляционного метода очистки сточных вод от ионов никеля (II) с использованием алюминиевых анодов. В ходе выполненной работы установлено, что при значении $pH=7,6$ для удаления 1 г никеля из сточных вод расход алюминия составляет 3,4 г, а расход электричества – 10,1 А·ч. Определенное значение энергии активации $E_a=13,393$ кДж/моль свидетельствует о протекании процесса сорбции в диффузионной области, таким образом, скорость процесса зависит от перемешивания и концентрации ионов никеля (II) в растворе, и в меньшей степени зависит от температуры. Определена оптимальная плотность тока 1,6 мА/см² для проведения электрокоагуляционной очистки сточных вод от ионов никеля (II). Эффективность очистки сточных вод от ионов никеля (II) составила 77%, удельные затраты электроэнергии 0,9 Вт·с/см³.

Ключевые слова: электрокоагуляция, очистка сточных вод, ионы никеля (II).

ELECTROCOAGULATION WASTEWATER TREATMENT GALVANIC MANUFACTURE FROM NICKEL IONS

Filatova E.G., Soboleva A.A., Dudarev V.I., Pomazkina O.I.

FGBOU VPO Irkutsk State Technical University, Irkutsk, Russia (664 074, Irkutsk, Lermon-
tov Str., 83), info@istu.edu

In this paper we studied the possibility of using electrocoagulation method of sewage treatment from ions of nickel (II) with the use of aluminum anodes. In the course of the work established that at $pH = 7,6$ for 1 g of nickel removal from the wastewater flow rate of aluminum is 3,4 grams, and the consumption of electricity – 10,1 A·h. Certain value of the activation energy $E_a = 13,393$ kJ/mol indicates the occurrence of the sorption process in the diffusion region, so process depends from the rate of mixing, and the concentration of ions and nickel (II) in solution, and is less dependent on temperature. The optimum current density of 1,6 mA/cm² for electrocoagulation treatment of wastewater from nickel ions (II). The effectiveness of sewage treatment from ions of nickel (II) was 77%, the unit cost of electricity 0,9 W·s/cm³.

Keywords: electrocoagulation, wastewater treatment, nickel ions (II).

В настоящее время на большинстве предприятий в качестве основного метода очистки стоков гальванических производств от ионов тяжелых металлов, в том числе и никеля, используют реагентный метод. Суть метода сводится к образованию гидроксидов или солей тяжелых металлов, которые затем удаляют отстаиванием, фильтрацией

или другими способами разделения твердой и жидкой фаз. В качестве реагентов чаще всего используют щелочи (гидроксид натрия и калия), оксид и гидроксид кальция, карбонаты кальция, магния, натрия. Существенными недостатками реагентного метода очистки являются: дополнительное загрязнение стоков за счет внесения в них катионов и анионов реагентов; получение труднообезвоживаемого и не утилизируемого осадка. Одним из наиболее эффективных методов обезвреживания сточных вод от ионов тяжелых металлов является безреагентное электрохимическое коагулирование. Исследования в этом направлении успешно ведутся за рубежом [1-3] и в нашей стране [4-6]. 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.

В нашей работе была исследована возможность применения электрокоагуляционного метода очистки сточных вод от ионов никеля (II) с использованием алюминиевых анодов. Технические показатели и параметры работы установки, используемой для проведения процесса электрокоагуляции: объем установки – 100 см³, площадь алюминиевых электродов 8 см², напряжение на ячейки 12 В.

В качестве объекта исследования использовали модельные сточные воды с содержанием никеля от 14 до 50 мг/л. Концентрацию ионов никеля (II) в растворах определяли спектрофотометрическим методом анализа [7] с помощью диметилглиоксима.

Для определения максимального удаления ионов никеля (II) из сточных вод методом электрокоагуляции с использованием алюминиевых электродов прежде всего исследовали влияние кислотности среды. Хлопья образующегося в результате электрокоагуляции гидроксида алюминия сорбируют на своей поверхности ионы никеля. На рис. 1. представлена зависимость сорбции ионов никеля (II) от кислотности среды.

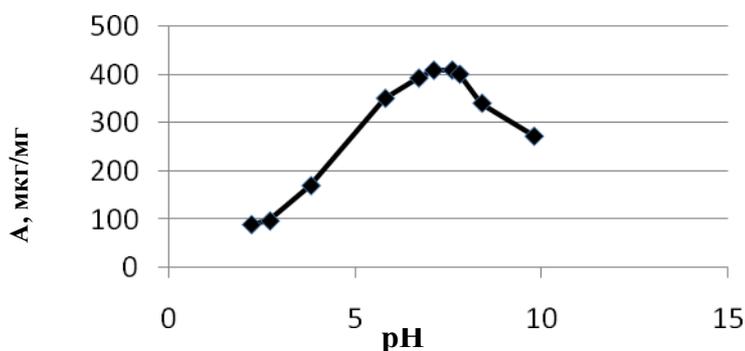
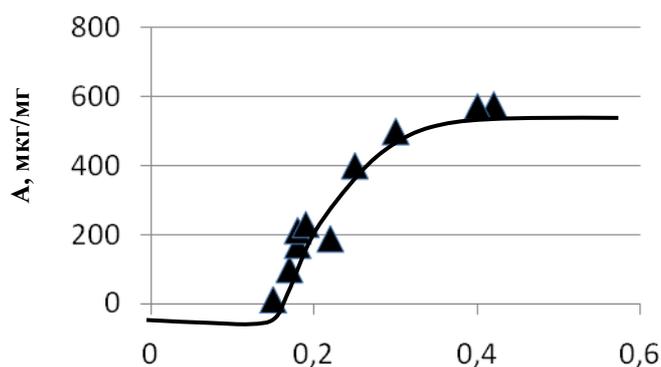


Рис. 1. Зависимость сорбции ионов никеля (II) от кислотности среды.

Из рис. 1 видно, что наилучшая величина сорбции отвечает pH = 7,1–7,6. Известно, что pH = 7 соответствует началу гидратообразования ионов никеля (II), чем, вероят-

но, можно объяснить максимальное удаление ионов никеля в полученном нами диапазоне рН. Известно, что удаления ионов тяжелых металлов, в том числе и никеля, из растворов при электрокоагуляции может происходить не только за счет гидратации и сорбции на поверхности гидроксида алюминия, но и за счет образования труднорастворимых гидроксокомплексов никеля и алюминия.

Для определения оптимального количества алюминия, которое было бы достаточно для соосаждения присутствующих в воде ионов никеля, изучено влияние концентрации ионов никеля на величину их сорбции (рис. 2).



Равновесная концентрация, мг/л

Рис. 2. Изотерма сорбции ионов никеля (II).

Из рис. 2 видно, что сорбция ионов никеля (II) возможна при концентрации никеля в сточных водах выше 0,15 мг/л. Таким образом, можно предположить, что данная концентрация 0,15 мг/л будет являться и порогом коагуляции. Максимальная величина сорбции ионов никеля (II) составляет 577 мкг на 1 мг алюминия, время проведения процесса электрокоагуляции – 5 минут. При дальнейшем введении процесса величина сорбции снижается и составляет 310 мкг на 1 мг алюминия, время электрокоагуляции – 10 минут. Нами установлено, при значении рН=7,6 и начальной концентрации 0,6 мкг/мл, для удаления 1 г никеля из сточных вод расход алюминия составляет 3,2 г, а расход электричества – 9,5 А/ч.

В работе также изучено влияние температуры на процесс электрокоагуляции. На рис. 3 представлены кинетические кривые сорбции ионов никеля хлопьями гидроксида алюминия.



Время, мин

Рис. 3. Кинетические кривые сорбции ионов никеля (II).

Из рис. 3 видно, что с ростом температуры сорбция ионов никеля уменьшается. Производная уравнения, определяющего изменение величины сорбции от времени, характеризует скорость адсорбции: $dA/dt = f'(t)$. Используя логарифмическую форму основного кинетического уравнения $lgV = lgk + n \cdot lgc$, строили зависимость $lgV = f(lgc)$ для исследуемых сорбентов. По величине отрезка, отсекаемого построенными прямыми, с осью ординат находили константу скорости. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Зависимость константы скорости от температуры

Температура, К	Уравнение зависимости	Константа скорости, k , мин ⁻¹	Коэффициент корреляции
298	$lgV = 1,896 + 1,661 lgc$	78,70	9,320
318	$lgV = 2,005 + 1,532 lgc$	101,16	9,301
338	$lgV = 2,171 + 1,293 lgc$	148,25	9,651

Известно, что точная зависимость константы скорости от температуры описывается уравнением Аррениуса: $k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$. Для нахождения энергии активации, используя логарифмическую форму $lnk = lnk_0 - \frac{E_a}{RT}$ уравнения Аррениуса, строили графическую зависимость $lnk = f(1/T)$ (рис. 4). Энергию активацию определяли по тангенсу угла наклона прямой $tga = -E_a/R$, отсюда $E_a = 13,393$ кДж/моль.

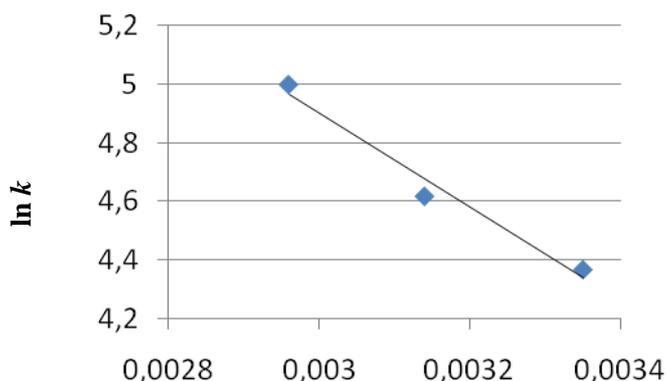
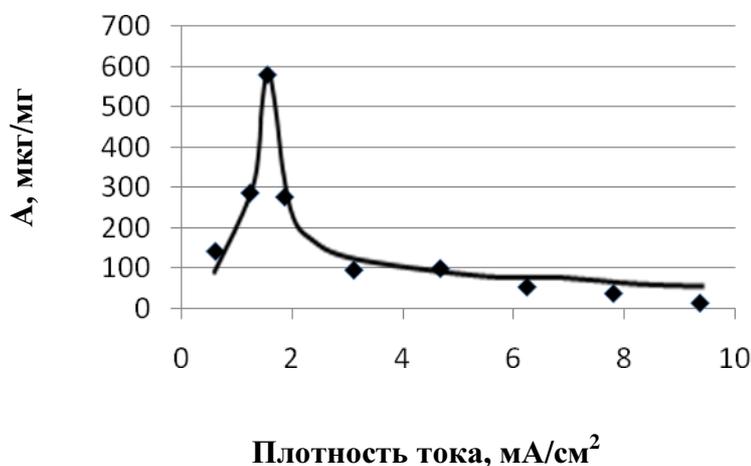


Рис. 4. Логарифмическая форма уравнения Аррениуса.

Полученное значение энергии активации свидетельствует о протекании процесса сорбции в диффузионной области. Таким образом, скорость процесса зависит от перемешивания и концентрации ионов никеля (II) в растворе и в меньшей степени зависит от температуры. Известно, что с увеличением скорости движения сточной воды увеличивается количество растворенного анодного материала, предотвращается образование на нем оксидных пленок и осадков, уменьшается поляризация и расход электроэнергии. Такой эффект объясняется тем, что при увеличении скорости воды в электродном пространстве электролитической ячейки происходит вынос хлопьев гидроксида алюминия, уменьшается толщина диффузионного приэлектродного слоя, а также резко сокращается газонакопление в сточной воде.

На процесс электрокоагуляции значительное влияние оказывает плотность тока. Нами было исследовано влияние плотности тока на сорбцию ионов никеля (II), полученные результаты представлены на рис. 5.

**Рис. 5. Зависимость сорбции от плотности тока.**

Из рис. 5 видно, что максимальная величина сорбции ионов никеля на хлопьях гидроксида алюминия отвечает плотности тока 1,6 мА/см², при дальнейшем увеличении плотности тока наблюдается снижение величины сорбции ионов никеля (II). Дело в том, что с повышением 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.

С помощью турбидиметрического метода анализа [8] были определены средние размеры частиц, образованных в результате процесса электрокоагуляции сточных вод, содержащих ионы никеля (II) разной концентрации от 0,34 до 2,47 мкг/мл. Размеры образующихся коллоидных частиц в результате процесса электрокоагуляции оказались практически одинаковыми: 140–144 нм.

Определено значение ζ -потенциала по скорости перемещения частиц дисперсной фазы в электрическом поле [8]. При $pH = 7,6$ значение ζ -потенциала, образующегося в результате электрокоагуляции ионов никеля (II), коллоидного раствора составило 11,7 мВ.

Вероятный механизм сорбционного осаждения ионов никеля (II) заключается в следующем. В результате электрокоагуляционного процесса в сточных водах, содержащих ионы никеля (II), при $pH = 7,1 \div 7,6$ образуется коллоидный раствор, состоящий из коллоидных частиц. Приведем наиболее вероятную запись строения мицеллы гидроксида алюминия $Al(OH)_3$:



При проведении электрокоагуляционного процесса нами было установлено, что величина pH в ходе процесса увеличивается, следовательно, гидроксид-ионы будут присутствовать в растворе в избытке. Из строения мицеллы видно, что сорбция ионов никеля (II) происходит за счет того, что эти ионы входят в состав адсорбционного и диффузного слоя мицеллы, причем именно ионы никеля (II) вызывают коагуляцию электролита. Результаты атомно-абсорбционного анализа показали, что в осадке (электрокоагуляционном шламе) присутствуют ионы никеля, что подтверждает наше предположение, что именно ионы никеля вызывают коагуляцию.

Гидроксиды тяжелых металлов оказывают взаимное влияние на полноту очистки. Были проведены опыты электрокоагуляционной очистки модельных сточных вод, содержащих Ni-Cu и содержащих Ni-Cu-Zn. Время электрокоагуляционной обработки сточных вод – 10 минут. Рассчитаны важнейшие показатели эффективности метода электрокоагуляции, к которым относятся удельная нагрузка на ион a , эффективность очистки воды \mathcal{E} и удельные затраты электроэнергии p , определяемые по формуле:

$$p = \frac{I \cdot U \cdot \tau}{W},$$

где U – напряжение на ячейки, В; W – объем обрабатываемой воды, $см^3$. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Основные показатели эффективности очистки

Состав сточных вод	Величина сорбции ионов никеля А, мкг/мг	Выход металла Al по току η , %	Удельная нагрузка на ион а, г/г	Эффективность очистки Э, %	Удельные затраты электроэнергии р, Вт·с/см ³
Ni	310	40	3,2	77	0,9
Ni-Cu	70	90	14	71	
Ni-Cu-Zn	100	61	10	68	

Из данных табл. 2 следует, что чем меньше выход алюминия по току, тем больше величина сорбции ионов никеля, и наоборот. При совместном присутствии в сточных водах Ni-Cu и Ni-Cu-Zn идет увеличение нагрузки на ион алюминия и снижение эффективности очистки по никелю.

Выводы

1. Установлена возможность применения электрокоагуляционного метода очистки сточных вод от ионов никеля (II) с использованием алюминиевых анодов.
2. В ходе выполненной работы установлено, что при значении рН=7,6 для удаления 1 г никеля из сточных вод расход алюминия составляет 3,4 г, а расход электричества – 10,1 А/ч.
3. Определена оптимальная плотность тока 1,6 мА/см² для проведения электрокоагуляционной очистки сточных вод от ионов никеля (II).
4. Эффективность электрокоагуляционной очистки сточных вод от ионов никеля (II) составила 77%, удельные затраты электроэнергии 0,9 Вт·с/см³.

Список литературы

1. Отаке Сигэо, Дзяпан фудосайэнсу, Jar Food Sci. – 1975. – № 7. – С. 58–64.
2. Сакуран Хидэ. Электрохимическая очистка сточных вод от тяжелых металлов // РРМ. – 1978. – № 9. – С. 51–60.
3. Hills MR Methodes clectrolytiguss pour letraitement des laux usins. – Gerres et laux, 1970. – Vol. 23. – № 64.
4. Кульский Л.А., Строкач П.П., Слипченко В.А., Сайгак Е.И. Очистка воды электрокоагуляцией. – Киев : Будівельник, 1978.

5. Ковалев В.В., Ковалева О.В. Теоретические и практические аспекты электрохимической обработки воды. – Кишинев : Изд-во Молдав. госун-та, 2003.
6. Селицкий Г.А. // Водоснабжение и канализация. – 2009. – № 4. – С. 72-78.
7. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. – М. : Мир, 1971. – 270 с.
8. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М. : Химия, 1989. – 463 с.

Рецензенты

Чикин А.Ю., д.т.н., профессор факультета технологии и предпринимательства ФГБОУ ВПО «Восточно-Сибирская государственная академия образования», г. Иркутск.

Корчевин Н.А., д.х.н., профессор, зав. кафедрой химии Иркутского государственного университета путей сообщения, г. Иркутск.