

**УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ГАЛЬВАНОКОАГУЛЯЦИОННОГО
МЕТОДА ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД
ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА
ОТ СОЕДИНЕНИЙ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМА**

- © *К.Р. Таранцева, Пензенский государственный технологический университет (г. Пенза, Россия)*
- © *А.А. Сергунов, ФГУП ФНПЦ «ПО «Старт им. М.В.Проценко» (г. Заречный, Пензенской области, Россия)*
- © *А.Д. Николотов, ФГУП ФНПЦ «ПО «Старт им. М.В.Проценко» (г. Заречный, Пензенской области, Россия)*

**IMPROVEMENT OF GALVANOKOAGULYATIONNOGO
TREATMENT METHOD OF ELECTROPLATING OF HEXAVALENT
CHROMIUM**

- © *K.R. Tarantseva, Penza State Technological University (Penza, Russia)*
- © *A.A. Sergunov, FGUP FNPC «PO «START name M.V. Procenko» (Zarechny, Penza region, Russia)*
- © *A.D. Nikolotov, FGUP FNPC «PO «START name M.V. Procenko» (Zarechny, Penza region, Russia)*

Рассмотрен усовершенствованный гальванокоагуляционный метод очистки сточных вод гальванического производства от значительных количеств соединений шестивалентного хрома.

Ключевые слова: шестивалентный хром, сточные воды, гальванокоагуляция.

Considered an improved method galvanokoagulyatsionny wastewater from electroplating significant amounts of hexavalent chromium.

Key words: hexavalent chromium, waste water, galvanokoagulyatsiya

Широко применяемый реагентный метод очистки сточных вод промышленных предприятий не удовлетворяет по ряду причин, в том числе из-за громоздкости оборудования, значительного расхода реагентов, невозможности возврата в оборотный цикл очищенной воды из-за повышенного содержания солей [1, 2].

Альтернативным методом очистки сточных вод от соединений шестивалентного хрома является гальванокоагуляционный метод. Данный метод основан на использовании эффекта гальванического элемента железо-кокс (в соотношении 4:1) (железная стружка, железные опилки) или железо-медь, помещённого в очищаемый раствор. За счёт разности электрохимических потенциалов железо является анодом и переходит в раствор без наложения тока от внешнего источника. Кокс или медь в гальванопаре являются катодом [3–6].

Данный метод совмещает одновременно восстановление шестивалентного хрома до трехвалентного и одновременное извлечение соединений трехвалентного хрома в виде нерастворимого осадка. Однако существенные огра-

ничения накладываются тем, что невозможно извлекать соединения шестивалентного хрома из сточных вод с концентрацией хрома (+6) более 200 мг/л.

Одним из возможных вариантов очистки хромсодержащих сточных вод в концентрации шестивалентного хрома более 200 мг/л является использование активированного железа, на поверхности которого имеется множество гальванопар, образованных железом и металлом, имеющим более положительный стандартный потенциал (например, медь), вместо смеси железо-кокс, а также дозированное введение раствора серной кислоты в объем гальванокоагулятора.

В данной работе исследовано влияние различных активаторов на стальную стружку и количество введенной серной кислоты.

Методика эксперимента

В качестве тестового раствора использовали хромсодержащий раствор с содержанием хромового ангидрида 0,2 г/л. Раствор выдерживали в контакте с обезжиренной стальной стружкой (смесь Ст 20, Ст 25, Ст 30), активированной в четырех вариантах:

- раствором серной кислоты;
- стальные стружки, смешанные с медными стружками 4:1, активированные раствором серной кислоты;
- раствором сульфата меди (II);
- раствором хлорида олова (II).

Исходный хромсодержащий раствор контактировал со стальной стружкой в течение 30 минут. Суммарное содержание хрома (в зависимости от концентрации) определялось объемным методом, основанным на окислении хрома (III) в (VI) персульфатом аммония в присутствии катализатора – ионов серебра, с дальнейшим титрованием образовавшегося хромата солью Мора в присутствии фенилантрапиновой кислоты.

Результаты и их обсуждение

Результаты данного эксперимента приведены в таблице 1.

Таблица 1

№ пробы	pH	Cr общ., г/л.	Cr ⁺⁶ , мг/л
1	4,60	0,1	0,094
2	3,88	0,18	0,153
3	4,64	0,094	0,0854
4	2,62	0,39	0,359

Из данных таблицы 1 следует, что общепринятым гальванокоагуляционным методом эффективно очистить данные хромсодержащие сточные воды не удается.

Альтернативным способом очистки хромсодержащих сточных вод является гальванокоагуляционный метод очистки с использованием дозированного добавления раствора серной кислоты в объем гальванокоагулятора (при этом реагенты-восстановители не вводятся).

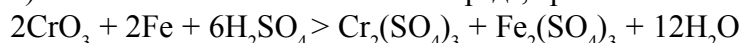
Восстановителями шестивалентного хрома в очищаемых растворах могут являться:

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ГАЛЬВАНОКОАГУЛЯЦИОННОГО ...

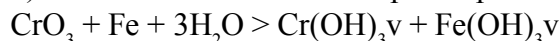
1) выделяющийся атомарный водород на поверхности стальной стружки:



2) металлическое железо в кислой среде, при наличии избытка кислоты:



3) металлическое железо в среде с рН близкой к нейтральной:



Первые две реакции протекают при наличии достаточного количества свободной серной кислоты в растворе. Результаты данного эксперимента приведены в таблицах 2, 3.

Таблица 2 – Состав хромсодержащих растворов после гальванокоагуляционного метода очистки с дозированным добавлением раствора серной кислоты (исходный раствор содержал пятикратный избыток серной кислоты)

№ пробы	рН	Cr общ., г/л.	Cr ⁺⁶ , мг/л
1	3,10	0,618	0,29
2	3,14	0,643	0,29
3	3,32	0,583	0,27
4	3,40	0,347	0,22

Таблица 3 – Состав хромсодержащих растворов после гальванокоагуляционного метода очистки с дозированным добавлением раствора серной кислоты (исходный раствор содержал количество серной кислоты согласно уравнению 2).

№ пробы	рН	Cr общ., г/л.	Cr ⁺⁶ , мг/л
1	4,24	0,43	0,203
2	4,08	0,49	0,230
3	3,99	0,40	0,220
4	3,59	0,67	0,340

Согласно данным, приведенным в таблицах 2 и 3, очевидно, что при наличии достаточного количества свободной серной кислоты идет восстановление Cr⁺⁶ до Cr⁺³, причем при большом избытке серной кислоты преобладает восстановление хрома по уравнению 1, и в данном варианте оказываются более эффективными стальные стружки, активированные раствором сульфата меди (II) и хлорида олова (II) (см. позиции 3 и 4).

При наличии в растворе серной кислоты, согласно уравнению 2, восстановление хрома протекает за счет атомарного водорода (уравнение 1) и за счет металла стружки (уравнение 2).

Причем наименее эффективной является стружка, активированная солями олова. Связано это с тем, что на олове высокое перенапряжение во-

дорода, и восстановление Cr^{+6} в данном случае по уравнению 1 затруднительно (см. позицию 4 табл. 3). Вместе с тем следует отметить, что наличие количества серной кислоты, согласно уравнению 2, приводит к образованию в растворе продуктов гидролиза солей железа и хрома с образованием нерастворимых соединений, которые могут быть удалены фильтрованием.

Так как в пробе 1 (чистая стальная стружка) и первая и вторая реакция протекают с достаточной скоростью, происходит большой расход кислоты, что приводит к увеличению рН и, как следствие, более быстрому образованию осадка и уменьшению содержания Cr^{+6} и Cr общего в исходном растворе (см. позицию 1 табл. 3).

При наличии в растворе серной кислоты, согласно уравнению 3, восстановление хрома протекает преимущественно по уравнению 3, при этом наблюдается обильное образование объемных железо- и хромсодержащих осадков, причем наиболее эффективной оказалась стальная стружка, активированная сульфатом меди (II), где после 30-минутной выдержки раствор содержит низкие концентрации Cr^{+6} и более низкие концентрации Cr^{+3} (см. позицию 3 табл. 4).

Относительно высокие концентрации Cr^{+6} в пробах 1 (стальная стружка) и 2 (стальная стружка + медная стружка) говорят о пассивации поверхности стали и ее низкой эффективности, т.к. протекание реакции по уравнению 1 и 2 затруднительно.

Таблица 4 – Состав хромсодержащих растворов после гальванокоагуляционного метода очистки с дозированным добавлением раствора серной кислоты (исходный раствор содержал количество серной кислоты согласно уравнению 3).

№ пробы	рН	Cr общ., г/л.	Cr^{+6} , мг/л
1	3,0	0,36	68
2	2,88	0,39	100
3	3,78	0,059	0,049
4	2,77	0,51	0,14

Выводы

Таким образом, использование гальванокоагуляционного метода очистки с дозированным добавлением серной кислоты (согласно уравнению 3) с использованием стальной стружки, активированной сульфатом меди (II), позволяет эффективно очищать хромсодержащие стоки от ионов Cr^{+3} , Cr^{+6} , при этом:

- 1) не происходит дополнительной минерализации очищаемых стоков (в отличие от реагентного способа);
- 2) образующиеся коллоидные частицы на своей поверхности дополнительно адсорбируют посторонние ионы и органические вещества;
- 3) образующийся железо-, хромсодержащий шлам является малотоксичным, что упрощает его утилизацию;
- 4) щелочного агента на доочистку (в случае необходимости) затрачивается значительно меньше.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Таранцева К.Р., Красная Е.Г., Коростелева А.В., Лебедев Е.Л. Анализ техногенного воздействия промышленных предприятий г. Пензы на гидросферу // *Экология и промышленность России*. – 2010. – № 12. – С. 40–45.
2. Таранцева К.Р., Николотов А.Д., Сергунов А.А. Использование модифицированного гальванокоагуляционного метода для очистки гальванических стоков от соединений шестивалентного хрома // *XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс*. – Пенза : Пенз. гос. технол. акад., 2012. – № 2. – С. 196–200.
3. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) тяжелых металлов и мышьяка в почвах (Дополнение № 1 к перечню ПДК и ОДК № 6229-91): *Гигиенические нормативы*. – М. : Информационно-издательский центр Госкомсанэпиднадзора России. – 8 с.
4. *Гальванические покрытия в промышленности : Справочник : В 2-х томах / Под ред. Шлугера*. – М : Машиностроение, 1985.
5. Котик Ф.И. *Ускоренный контроль электролитов, растворов и расплавов : Справочник*. – М. : Машиностроение, 1978. – 191 с.
6. *Руководство по химическому и технологическому анализу воды*. – М. : Стройиздат, 1973. – 272 с.