

УДК 621.35;504

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО
ГАЛЬВАНОКОАГУЛЯЦИОННОГО МЕТОДА ДЛЯ ОЧИСТКИ
ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ СТОКОВ ОТ СОЕДИНЕНИЙ
ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМА**

© *К.Р. Таранцева, Пензенская государственная
технологическая академия (г. Пенза, Россия)*

© *А.Д. Николотов, ФГУП ФНПЦ “ПО “Старт им. М.В. ПРОЦЕНКО”
(г. Заречный, Пензенской области, Россия)*

© *А.А. Сергунов, ФГУП ФНПЦ “ПО “Старт им. М.В. ПРОЦЕНКО”
(г. Заречный, Пензенской области, Россия)*

**USING A MODIFIED METHOD FOR THE PURIFICATION
GALVANOKOAGULYATSIONNOGO ELECTROPLATING
WASTEWATER BY HEXAVALENT CHROMIUM COMPOUNDS**

© *K.R. Tarantseva, Penza State Technological Academy (Penza, Russia)*

© *A.D. Nikolotov, FGUP FNPC "PO "START name M.V. PROTSENKO"
(Zarechny, Penza region, Russia)*

© *A.A. Sergunov, FGUP FNPC "PO "START name M.V. PROTSENKO"
(Zarechny, Penza region, Russia)*

Показана возможность очистки стоков гальванического производства от ионов Cr^{+6} модифицированным гальванокоагуляционным методом.

Ключевые слова: модифицированная гальванокоагуляция, шестивалентный хром, сточные воды.

The possibility of galvanic production sewage treatment from ions of Cr^{+6} galvanokoagulyatsionnym modified method.

Key words: modified galvanokoagulyatsiya, hexavalent chromium, waste water.

E-mail: krtar@bk.ru

Гальванические производства наносят огромный вред окружающей среде [1]. Соединения шестивалентного хрома (хромовая кислота и её соли) применяются при нанесении хромовых покрытий, при химической обработке (травление, пассивирование), при электрохимической обработке (анодирование), при электрополировке стальных изделий.

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, дополнительного загрязнения сточных вод [2 – 5].

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 очищенный 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.

Одним из возможных вариантов очистки хромсодержащих сточных вод 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 (железо – медь).

Целью данной исследовательской работы является исследование модифицированного гальванокоагуляционного метода очистки гальванических стоков от ионов Cr^{+6} .

Методика эксперимента

Для исследования был взят исходный 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) (медным купоросом);
- 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 фенилантраниловой кислоты.

Результаты и их обсуждение

Результаты данного эксперимента приведены в таблице 1.

Таблица 1

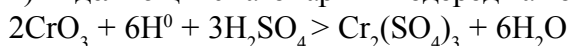
№ пробы	pH	Cr общ., г/л.	Cr ^{VI} , мг/л
1	4,60	0,1	0,094
2	3,88	0,18	0,153
3	4,64	0,094	0,0854
4	2,62	0,39	0,359

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

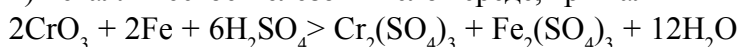
Альтернативным способом очистки хромсодержащих сточных вод является модернизированный гальванокоагуляционный метод очистки (МГКМО) хромсодержащих сточных вод, заключающийся в дозированном добавлении раствора серной кислоты (при этом реагенты-восстановители не вводятся).

Восстановителями шестивалентного хрома в очищаемых растворах могут являться:

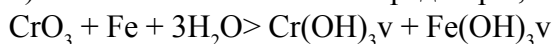
1) выделяющийся атомарный водород на поверхности стальной стружки:



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



3) металлическое железо в среде с pH, 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 МГКМО (исходный раствор содержал пятикратный избыток серной кислоты)

№ пробы	pH	Cr общ., г/л.	Cr ^{VI} , 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 МГКМО (исходный раствор содержал количество серной кислоты, согласно уравнению 2)

№ пробы	pH	Cr общ., г/л.	Cr ⁺³ , 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 превалирует 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 водорода 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 pH 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).

Таблица 4 – Состав хромсодержащих растворов после МГКМО (исходный раствор содержал количество серной кислоты, согласно уравнению 3)

№ пробы	pH	Cr общ., г/л.	Cr ⁺³ , 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

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.

Выводы

Таким образом, использование модифицированного МГКМО на стальной стружке, активированной сульфатом меди (II), с дозированным добавлением серной кислоты (согласно уравнению 3) 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., Лебедев Е.Л., Коростелева А.В. Анализ техногенного воздействия промышленных предприятий г. Пензы на гидросферу // *Экология и промышленность России*. – 2010. – № 12. – С. 40 – 45.

2. 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.

3. *Гальванические покрытия в промышленности : Справочник : В 2-х томах / Под ред. Шлугера*. – М. : Машиностроение, 1985. – II с.

4. Котик Ф.И. *Ускоренный контроль электролитов, растворов и расплавов : Справочник*. – М. : Машиностроение, 1978. – 191 с.

5. *Руководство по химическому и технологическому анализу воды*. – М. : Стройиздат, 1973. – 272 с.