

Данный текст является русскоязычной версией опубликованной на английском языке статьи и представлен в авторской редакции только на данном сайте!

UDC 628.16.087

Doi: 10.31772/2587-6066-2019-20-4-497-501

For citation: Shestakov I. Y., Vasilyeva Y. A. Water cleaning from metal ions by electrochemical treatment by using the diaphragm using of a diagram electrolyzer for cleaning sewage from hexavalent chromium. *Siberian Journal of Science and Technology*. 2019, Vol. 20, No. 4, P. 497–501. Doi: 10.31772/2587-6066-2019-20-4-497-501

Для цитирования: Шестаков И. Я., Васильева Е. А. Использование диафрагменного электролизёра для очистки сточных вод от шестивалентного хрома // Сибирский журнал науки и технологий. 2019. Т. 20, № 4. С. 497–501. Doi: 10.31772/2587-6066-2019-20-4-497-501

WATER CLEANING FROM METAL IONS BY ELECTROCHEMICAL TREATMENT BY USING THE DIAPHRAGM USING OF A DIAGRAM ELECTROLYZER FOR CLEANING SEWAGE FROM HEXAVALENT CHROMIUM

I. Y. Shestakov¹, Y. A. Vasilyeva²

¹Reshetnev Siberian State University of Science and Technology

31, Krasnoyarsky Rabochy Av., Krasnoyarsk, 660037, Russian Federation

²JSC “Academician M. F. Reshetnev “Information Satellite Systems”

52, Lenin St., Zheleznogorsk, Krasnoyarsk region, 662972, Russian Federation

E -mail: yakovlevish@mail.ru

In the production of space rocket technology, electrochemical processes are used, as a result there is pollution of sewage by metal ions. The strict requirements of environmental authorities do not allow sewage, containing metal ions with concentration exceeding the maximum permissible values, to be discharged directly into reservoir or sewers. The greatest difficulties are caused by the purification of water from hexavalent chromium. The proposed methods for purifying from hexavalent chromium, electrocoagulation method, galvanocoagulation method, sorption methods, combined methods, have some disadvantages, such as: significant energy consumption, significant consumption of soluble metal anodes, passivation of the anodes, need for large excesses of reagent (iron salts), large amounts of precipitate and the complexity of its dehydration, high cost and scarcity of sorbents, high consumption of reagents for the regeneration of sorbents, and others. This work shows equipment for experiments, including a diaphragm electrolyzer with a coaxial arrangement of electrodes. Formulas for calculating the chromium ions flux due to migration and diffusion are presented. The difference between the calculated amperage from the practical one is 25 %, and the theoretical degree of purification from the real one is 4 %, which confirms the effectiveness of the proposed cleaning method. The concentration of chromium anions was determined by atomic absorption spectroscopy. The degree of purification of water from chromium ranged from 84 to 96 %. The highest degree of purification (96 %) was obtained with an electrolysis duration of 29 min.

Keywords: *electroplatings wastes, hexavalent chromium, diaphragm electrolyzer, electrochemical effect, direct current.*

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИАФРАГМЕННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЁРА ДЛЯ ОЧИСТКИ
СТОЧНЫХ ВОД ОТ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМА**

¹Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева
Российская Федерация, 660037, г. Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31

²АО «Информационные спутниковые системы» имени академика М. Ф. Решетнева»
Российская Федерация, 662972, г. Железногорск Красноярского края, ул. Ленина, 52

E-mail: yakovlevish@mail.ru

В производстве ракетно-космической техники применяются электрохимические процессы, в результате которых происходит загрязнение сточных вод ионами металлов. Строгие требования органов охраны окружающей среды не позволяют сбрасывать непосредственно в водоемы или канализацию сточные воды, содержащие ионы металлов, концентрация которых превышает предельно допустимые значения. Наибольшие трудности вызывает очистка воды от шестивалентного хрома. Предлагаемые методы очистки от хрома шестивалентного – метод электрокоагуляции, метод гальванокоагуляции, сорбционные методы, комбинированные методы – имеют недостатки, такие как значительный расход электроэнергии и металлических растворимых анодов, пассивация анодов, необходимость больших избытков реагента (солей железа), большие количества осадка и сложность его обезвоживания, дороговизна и дефицит сорбентов, большой расход реагентов для регенерации сорбентов и др. В работе показано оборудование для проведения опытов, включающее диафрагменный электролизёр с коаксиальным расположением электродов. Представлены формулы для расчёта потока ионов хрома под действием миграции и диффузии. Отличие расчётной силы тока от практической составляет 25 %, теоретической степени очистки от реальной – 4 %, что подтверждает эффективность предложенного способа очистки. Концентрацию ионов хрома определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Степень очистки воды от хрома составила от 84 до 96 %. Наибольшая степень очистки (96 %) получена при продолжительности электролиза 29 мин.

Ключевые слова: гальваностоки, шестивалентный хром, диафрагменный электролизёр, электрохимическое воздействие, постоянный ток.

Введение. В связи с постоянно растущим ужесточением требований к нормам содержания концентрации вредных веществ (в частности, к веществам первого класса опасности – шестивалентному хрому) в промышленных стоках (в частности, в гальваностоках) интерес к различным способам очистки был актуален всегда.

В производстве деталей летательных аппаратов применяются гальванические технологии, в результате которых образуются гальваностоки гальванических цехов, загрязнённые ионами металлов. Требования органов охраны окружающей среды не позволяют сбрасывать непосредственно в водоемы или канализацию гальваностоки, содержащие хром в высокой концентрации, например, в виде хромовой кислоты, хроматов металлов и т. п. Кроме того, хром является дорогостоящим металлом и его извлечение из хромсодержащих гальваносточков является желательным и с экономической точки зрения. Уже длительное время существует потребность в экономичном и эффективном способе удаления хрома из сточных промышленных вод и его последующей регенерации [1–7].

В настоящее время существует большое количество способов очистки промышленных вод от хрома – механические, химические, электрические, физические, биологические, комбинированные и др. Предлагаемые методы очистки от хрома шестивалентного – метод электрокоагуляции, метод гальванокоагуляции, сорбционные методы, комбинированные методы – имеют свои недостатки, такие как большой расход электроэнергии, значительный расход металлических растворимых анодов, пассивация анодов, необходимость

использования реагента (солей железа), образование большого количества осадка и сложность его последующего обезвреживания, дороговизна и дефицитность сорбентов, использование реагентов для регенерации сорбентов и др. [8; 9]. Сотрудники СибГУ им. М.Ф. Решетнева разработали комбинированный способ очистки воды от анионов и катионов, в том числе от хрома шестивалентного [10; 11]. Однако предложенный способ требует длительного отстаивания воды (8–10 ч), что не всегда возможно в производственных условиях. Поэтому разработка эффективного способа очистки воды от хрома шестивалентного является актуальной проблемой.

Диафрагменные электролизёры применяются для изменения активной реакции и окислительно-восстановительного потенциала среды [12]. В этой работе отмечено, что при использовании диафрагменного электролизёра вследствие миграции ионов шестивалентного хрома из катодных камер концентрация их в катодите уменьшается. Однако в дальнейшем это явление не исследовалось с целью применения для очистки воды от ионов хрома.

Описание работы. На рис. 1 представлена экспериментальная установка, с помощью которой проводили очистку воды от шестивалентного хрома.

Методика экспериментов была аналогична описанной в статье [13]. Отличие заключается в том, что количество отверстий в малой ёмкости увеличено и очищали воду гальванического цеха, взятую из ванны с промывной водой, следующей за ванной хромирования с хромсодержащим раствором при производстве (нанесении покрытий) деталей летательных аппаратов.

На основании расчётов, приведённых в статье [13], время проведения электролиза равно 29 мин. При этом степень очистки должна быть равна 100%.

Степень очистки вычисляли по формуле:

$$Y = \left(\frac{C_o - C_k}{C_o} \right) 100, \quad (1)$$

где C_o , C_k – начальная и конечная концентрации удаляемого иона металла, мг/л.

$$Y = \left(\frac{7,0 - 0,29}{7,0} \right) * 100 \% = 96 \%$$

где C_o $[\text{CrO}_4]^{2-} = 7,0$ мг/л; C_k $[\text{CrO}_4]^{2-} = 0,29$ мг/л.

Результаты опытов представлены на рис. 2.



Рис. 1. Экспериментальная установка:

1 – ёмкость из фторопласта; 2 – катод (нержавеющая сталь 12Х18Н10Т); 3 – фторопластовый стакан (малая ёмкость) с отверстиями; 4 – диафрагма из брезентовой ткани; 5 – анод из графита; 6 – источник постоянного тока, 7 – мультиметр.

Fig. 1. Experimental installation:

1 – fluoroplast y caus; 2 – Cathode (stainless steel 12X18H10T); 3 – fluoroplastic glass (small capacity) with holes; 4 – tarpaulin diaphragm; 5 – graphite anod; 6 – DC source; 7 – multimeter

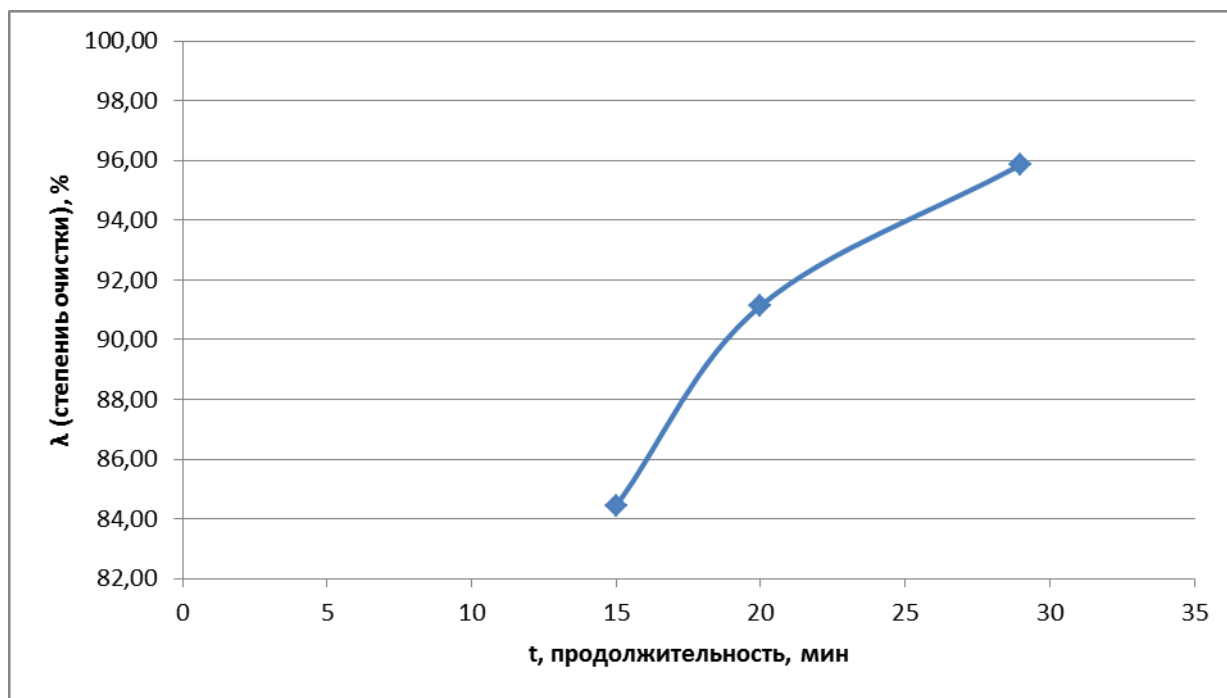


Рис. 2. Зависимость степени очистки от времени проведения электролиза

Fig. 2. Dependence of the degree of purification on the time of electrolysis

Таким образом, расхождение с расчётной степенью очистки составляет 4 %.

Для подтверждения правильности выбранной методики расчёта, изложенной в [13], необходимо сравнить значения расчётной (теоретической) $I_{\text{расч.}}$ и средней силы тока, измеренной в процессе электролиза (практической) $I_{\text{эксп.средн.}}$.

Известно, что поток растворенных частиц в электролизёре состоит из трёх слагаемых [14; 15]:

$$N_i = \underbrace{-Z_i \cdot U_i \cdot F \cdot C_i \cdot \nabla \Phi}_{\text{миграция}} - \underbrace{D_i \cdot \nabla C_i}_{\text{диффузия}} + \underbrace{C_i \cdot v}_{\text{конвекция}},$$

где N_i – поток компонента i , моль/(см² с); Z_i – заряд иона в единицах заряда протона; U_i – подвижность компонента i , см²моль/(Дж с); F – постоянная Фарадея, Кл/моль; C_i – концентрация компонента i , моль/см³; $\nabla \Phi$ – напряжение между электродами, В; D_i – коэффициент диффузии, см²/с; ∇C_i – градиент концентрации, моль/см³.

Третьим слагаемым пренебрегаем, так как режим электролиза стационарный и, соответственно, конвективная составляющая ничтожно мала.

После подстановки данных поток миграции будет равен:

$$-Z_i \cdot U_i \cdot F \cdot C_i \cdot \nabla \Phi = 7,655 \cdot 10^{-10} \frac{\text{моль}}{\text{с} \cdot \text{см}^2}.$$

Диффузионная составляющая определится:

$$D_i \cdot \nabla C_i = 26,77 \cdot 10^{-11} \frac{\text{моль}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}}$$

Таким образом, поток ионов хрома будет равен: $N_i = 10,3 \cdot 10^{-10}$ моль/с·см². Сила тока при этом составит:

$$I_{\text{расч}} = N_i \cdot F \cdot S = 993950 \cdot 10^{-10} \frac{\text{А}}{\text{см}^2} \cdot 323,106 \text{ см}^2 = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ А} = 0,032 \text{ А}$$

Среднее значение силы тока при электролизе за 29 мин. составила: $I_{\text{эксп. средн.}} = 0,043 \text{ А}$.

Заключение. Наибольшая степень очистки (96 %) получена при продолжительности электролиза 29 мин. Процесс проводили при напряжении 50 В.

Отличие расчётной силы тока от практической составляет около 25 %, теоретической степени очистки от реальной – 4 %, что подтверждает эффективность предложенного способа очистки и правильности методики расчёта.

Требуется проведение дальнейших экспериментов с последующим практическим опробованием в производственных условиях с увеличенной скоростью протекания электрохимических реакций с целью сокращения времени электролиза.

References

1. Khalemskiy A. M. [Toxic industrial sewage treatment of chrome compounds, arsenic, and organic substances by electrocoagulation and ferrate methods]. *Ekologiya proizvodstva. Metallurgiya i mashinostroenie*. 2006, No. 3(4), P. 15 (In Russ.).
2. Zvyagintseva A. V., Boldyreva O. N. [Sewage neutralization of galvanizing room is one of environmental safety methods]. *Mashinostroitel'*. 2003, No. 2, P. 48–52 (In Russ.).
3. Skovronek E. [Sewage treatment in galvanotechnics]. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*. 2002, Vol. 10, No. 4, P. 55–61.
4. Verbol' S. V., Zapariy M. M., Kozlov V. V. [Method of galvanic sewage treatment]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*. 2001, P. 7–8.

5. Stuart F. E. Electronic water purification progress report on the electronic coagulator – a new device which gives promise of unusually speedy effective results. *Water Sewage*. 1946, No. 84, P. 24–26.
6. Bonilla C. F. Possibilities of the electronic coagulator for water treatment. *Water Sewage*. 1947, No. 85, P. 21–45.
7. Chen G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*. 2004, No. 38, P. 11–41.
8. Yakovlev S. V., Krasnoborod'ko I. G., Rogov V. M. *Tekhnologiya elektrokhimicheskoy ochistki vody* [Technology of water electrochemical purification]. Leningrad, Stroyizdat Publ., 1987, P. 312.
9. Rogov V. M., Filipchuk V. L. *Elektrokhimicheskaya tekhnologiya izmeneniya svoystv vody* [Electrochemical technology of change in water properties]. L'vov, Vishcha shkola Publ., 1989, P. 128.
10. Shestakov I. Ya., Raeva O. V. *Sposob ochistki vody i vodnykh rastvorov ot anionov i kationov* [Water and water solutions treatment of anions and cations]. Patent RF, No. 2519383, 2014.
11. Shestakov I. Ya., Raeva O. V. [Water treatment of metal ions by AC electrochemical action during air barbotage and follow coagulation and sedimentation]. *Vestnik SibGAU*. 2014, No. 2(54), P. 148–154.
12. Pas'ko O. A., Semenov A. V., Smirnov G. V., Smirnov D. G. *Bytovoy diafragmennyy elektrolizer* [Common diaphragm electrolyzer]. Patent RF, No. 2344996, 2006.
13. Dobosh D. *Elektrokhimicheskie konstanty* [Electrochemical constants]. Moscow, Mir Publ., 1980, P. 365.
14. Shestakov I. Ya., Vasilyeva E. A., Remizov I. A. [Water purification from chromium ions in a diaphragm electrolyzer]. *Vestnik SibGAU*. 2016, Vol. 17, No. 2, P. 498–501 (In Russ.).
15. Newman J. *Elektrokhimicheskie sistemy* [Electrochemical systems]. Moscow, Mir Publ., 1977, P. 245–249.

Библиографические ссылки

1. Халемский А. М. Очистка токсичных промстоков от соединений хрома, мышьяка и органических веществ электрокоагуляционным и ферратным способами // *Экология производства. Metallurgy and machine building*. 2006. № 3(4). С. 15.
2. Звягинцева А. В., Болдырева О. Н. Нейтрализация сточных вод гальванического цеха – одно из направлений обеспечения экологической безопасности // *Машиностроитель*. 2003. № 2. С. 48–52.
3. Сковронек Е. Обработка сточных вод в гальванотехнике // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2002. Т. 10, № 4, С. 55–61.
4. Верболю С. В., Запарий М. М., Козлов В. В. Способ очистки гальваносток // *Экология и промышленность России*. 2001. С. 7–8.
5. Stuart F. E. Electronic water purification progress report on the electronic coagulator – a new device which gives promise of unusually speedy effective results // *Water Sewage*. 1946. No. 84. P. 24–26.
6. C. F. Bonilla, Possibilities of the electronic coagulator for water treatment // *Water Sewage*. 1947. No. 85. P. 21–45.
7. Chen G. Electrochemical technologies in wastewater treatment // *Separation and Purification Technology*. 2004. No. 38. P. 11–41.
8. Яковлев С. В., Краснобородько И. Г., Рогов В. М. *Технология электрохимической очистки воды*. Л. : Стройиздат, 1987. 312 с.

9. Рогов В. М., Филипчук В. Л. Электрохимическая технология изменения свойств воды. Львов : Вища школа, 1989. 128 с.
10. Пат. № 2519383 Российская Федерация. Способ очистки воды и водных растворов от анионов и катионов / И. Я. Шестаков, О. В. Раева ; опубл. 10.06.2014, Бюл. № 16. 3 с.
11. Шестаков И. Я., Раева О. В. Очистка воды от ионов металлов электрохимическим воздействием переменным током при барботировании воздухом с последующей коагуляцией и отстаиванием // Вестник СибГАУ. 2014. № 2(54). С. 148–154.
12. Пат. Российская Федерация, № 2344996, С 02 F 1/46. Бытовой диафрагменный электролизер / О. А. Пасько, А. В. Семенов, Г. В. Смирнов, Д. Г. Смирнов ; опубл. 01.2006, Бюл. № 4. 8 с.
13. Шестаков И. Я., Васильева Е. А., Ремизов И. А. Очистка воды от ионов хрома в диафрагменном электролизёре // Вестник СибГАУ. 2016. Т. 17, № 2. С. 498–501.
14. Добош Д. Электрохимические константы. Справочник для электрохимиков. М. : Мир, 1980. 365 с.
15. Ньюмен Дж. Электрохимические системы. М. : Мир, 1977. С. 245–249.

© Shestakov I. Y., Vasilyeva Y. A., 2019

Shestakov Ivan Yakovlevich – Dr. Sc., professor; Reshetnev Siberian State University of Science and Technology. E-mail: yakovlevish@mail.ru.

Vasilyeva Evgeniya Alexandrovna – process engineer; JSC “Academician M. F. Reshetnev “Information Satellite Systems”. E-mail: evgen_vasilyeva@mail.ru.

Шестаков Иван Яковлевич – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры электронной техники и телекоммуникаций; Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева. E-mail: yakovlevish@mail.ru.

Васильева Евгения Александровна – инженер-технолог; АО «Информационные спутниковые системы» имени академика М. Ф. Решетнева». E-mail: evgen_vasilyeva@mail.ru.