

УДК 66.065.2

## СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД СЛОЖНОГО СОСТАВА РЕАГЕНТНЫМ И ГАЛЬВАНОКОАГУЛЯЦИОННЫМ МЕТОДАМИ

Попов В.Г., Тягунова В.Г., Диньмухаметова Л.С.

*ФГБОУ ВПО «Самарский государственный университет путей сообщения», филиал,  
Орск, e-mail: p\_v\_g@bk.ru*

В данной работе приведены результаты очистки промышленных стоков сложного состава от металлов и органических загрязнений с помощью двух методов: гальванохимического и широко используемого на практике реагентного. Очистка сточных вод гальванокоагуляцией с использованием железной стружки и кокса в качестве активной загрузки проводилась в опытах с разной величиной pH и ХПК исходной воды, а также временем ее обработки. Анализ величины ХПК очищенной воды показывает, что удаление органических примесей методом гальванокоагуляции достигается примерно на том же уровне, что при реагентном. Эффективность удаления металлов методом гальванокоагуляции значительно выше, кроме того, данный способ очистки понижает величину pH исходно щелочных стоков. Методом оптической микроскопии исследован гальванокоагуляционный шлам и показано, что он содержит частицы нескольких типов, в том числе магнитные формы соединений железа.

**Ключевые слова:** гальванокоагуляция, гальванопара, реагентная обработка, сточные воды, водоочистка, шлам, органические загрязнения

## COMPARISON OF CHEMICAL AND GALVANO-CHEMICAL TECHNIQUES FOR THE INDUSTRIAL COMPLEX WASTEWATER TREATMENT

Popov V.G., Tyagunova V.G., Dinmukhametova L.S.

*Samara State Transport University, branch, Orsk, e-mail: p\_v\_g@bk.ru*

This paper presents the results of treatment for the removal of metals and organic pollutants from industrial wastewater via two methods: galvanochemical technique and chemical treatment. Wastewater treatment by galvanochemical technique using iron filings and coke as galvanic couple was performed in experiments with different pH and COD value of water, as well as the time of treatment. Analysis COD value of treated water indicates that the removal of organic pollutants by galvanochemical technique achieved at approximately the same level as that for the chemical. Metal removal efficiency is much higher in the case of the galvanochemical method, moreover, this method reduces the pH value of initially alkaline waste. Optical microscopy was used to study the sludge, which is formed by galvanochemical treatment. It was found that it contains several types of particles, including magnetic form of iron compounds.

**Keywords:** galvanochemical treatment, galvanic couple, chemical treatment, wastewater, water purification, sludge, organic pollutants

На сегодняшний день большинство предприятий использует устаревшие технологии очистки производственных сточных вод с использованием реагентов, что не отвечает возрастающим требованиям по глубине изъятия загрязнений и утилизации образующихся осадков. Отмечается тенденция поступления в сточные воды промышленных предприятий трудноокисляемых органических соединений, изъятие которых не может быть реализовано в промышленности даже универсальным биологическим методом ввиду малых скоростей их разложения микроорганизмами. Результатом недостаточно эффективной очистки сточных вод является антропогенное загрязнение окружающей природной среды.

В этом плане практический и научный интерес представляет гальванокоагуляция – процесс очистки сточных вод, не требующий использования химических реа-

гентов, отходом которого являются осадки природной структуры на основе соединений железа [4, 6]. Суть метода заключается в пропускании загрязненных вод через гальванокоагулятор, содержащий активную загрузку в виде смеси анодной и катодной составляющей, в частности железной стружки и кокса. При переменном контакте гальванопар вследствие вращения коагулятора происходит растворение железной стружки и образуется ферропульпа, которая обладает сорбционными и ионообменными свойствами, а также является эффективным коагулянтот для органических примесей.

Следует отметить, что первоначально гальванокоагуляция рассматривалась и находила практическое применение на конкретных промышленных предприятиях в основном для очистки сточных вод от металлов [4]. Однако в последнее время процесс гальванокоагуляции все больше инте-

ресует исследователей, в том числе и для очистки сточных вод от органических загрязнений [3], особенно в сочетании с другими методами, наиболее перспективным из которых считается метод окисления органических загрязнений активными кислородными радикалами [1, 5].

Анализ публикаций показывает, что большинство исследований по очистке от органических веществ методом гальванокоагуляции проводилось на искусственных растворах содержащих, как правило, один вид загрязнителя. Вывод же об эффективности этого метода в отношении стоков, характеризующихся сложным солевым фоном и содержащих не только органические вещества, но и другие загрязнители, может быть сделан при условии проведения исследований на реальных стоках. Целью данной работы было исследование возможности удаления из реальных промышленных стоков сложного состава органических загрязнений методом гальванокоагуляции и сравнение эффективности этого способа очистки и реагентного.

### Материалы и методы исследования

*Характеристика сточных вод.* Отличительной особенностью испытуемых сточных вод одного из промышленных предприятий Оренбургской области является их комплексный характер и сложный химический состав. Сточные воды отличаются непостоянством состава и образуются при смешивании отработанных эмульсий, масел, смазок, отработанных растворов ванн линии подготовки поверхности, стоков испытательных стендов и т.д. В состав стоков входят ионы тяжелых металлов, нефтепродукты, фосфаты, хлориды, поверхностно-активные вещества и т.д. Визуально исходная сточная вода – мутная, белого цвета жидкость.

*Реагентный метод очистки сточных вод.* Процедура реагентного способа очистки заключается в последовательном добавлении в сточные воды сначала раствора хлорного железа (из расчета 1 л раствора на 1 м<sup>3</sup> стоков), затем известкового молока (40 л на 1 м<sup>3</sup> стоков). Очищенные стоки представляют собой прозрачный бесцветный фильтрат, содержащий остаточные органические примеси в растворенном состоянии.

*Описание гальванокоагуляционной установки.* Исследования проводили на модульной установке на основе гальванокоагулятора барабанного типа, выполненного из стали. Диаметр коагулятора 426 мм, длина 1625 мм. Количество внутренних горизонтальных полок – 12. Скорость вращения барабана – 5 об/мин. Аппарат загружается стальной стружкой и коксом в массовом соотношении 4:1, общая масса загрузки 20 кг. Рабочий объем *V*, ограниченный нижней отметкой сливного отверстия, равен 43 л.

Время пребывания воды в коагуляторе *t* определяется по формуле

$$t = \frac{V}{q},$$

где *q* – объемный расход исходной сточной воды.

Поступление сточной воды из специального резервуара в гальванокоагулятор обеспечивалось насосом и контролировалось ротаметром, регулировка расхода осуществлялась краном. Отличительной методологической особенностью данного исследования являются значительные габариты испытательной установки и проточный режим ее работы, что в достаточной степени приближает условия испытаний к промышленным условиям.

Экспериментальные методы исследования. Суммарное содержание органических веществ в исходной и очищенной воде оценивали путем определения химического потребления кислорода (ХПК) ускоренным методом. Эффективность очистки сточных вод разными методами от органических загрязнений определяли по величине относительного изменения ХПК в соответствии с формулой

$$\eta = \frac{\text{ХПК}_1 - \text{ХПК}_2}{\text{ХПК}_1} \cdot 100\%,$$

где  $\text{ХПК}_1$  – величина ХПК исходной сточной воды;  $\text{ХПК}_2$  – величина ХПК сточной воды после очистки.

Величину рН воды определяли на рН-метре рН 3210. Исследование осадка методом оптической микроскопии производили на микроскопе МБИ-1, оснащенный цифровой камерой.

### Результаты исследования и их обсуждение

Промышленные сточные воды, используемые в данной работе, характеризуются непостоянством физико-химических характеристик в силу специфики стокообразования и стокоотведения. Данное обстоятельство позволяет оценить эффективность очистки при различных условиях. Экспериментальные исследования были проведены в виде серии четырех опытов с разными физико-химическими характеристиками исходной сточной воды (рН и величина ХПК) и условиями гальванокоагуляции (время пребывания воды в гальванокоагуляторе). Результаты исследований приведены в табл. 1.

Важной негативной особенностью очистки сточных вод реагентной обработкой является значительное повышение рН воды вследствие известкования. Такой результат наблюдается для всех опытов независимо от физико-химических свойств исходных стоков. Как известно из литературных источников, очистка методом гальванокоагуляции обладает тем преимуществом, что значение рН воды в результате обработки стремится к нейтральному значению. Результаты данных исследований подтверждают эту закономерность. Так, во II и III опыте после очистки методом гальванокоагуляции наблюдается некоторое снижение рН воды.

Как видно из данных табл. 1, относительное снижение величины ХПК в воде, очищенной реагентным способом, состав-

ляет 28,5, 41,6 и 34,7% в I, II и III опыте соответственно. Для очистки методом гальванокоагуляции аналогичный показатель составляет 26,4, 22,6 и 40%. Сравнение значений ХПК очищенной воды и эффективности очистки в I и III опытах позволяет сделать вывод о том, что оба метода дают сравнимые результаты по извлечению органических веществ из сточных вод. Значительно отличается эффективность очистки во II опыте: 41,6 и 22,6% для реагентного и гальванокоагуляционного методов соответственно. Было сделано предположение, что причиной низкой эффективности очистки методом гальванокоагуляции в данном случае является высокое значение pH исходных стоков. Это предположение было подтверждено путем проведения гальванокоагуляции данных исходных сточных вод, величина pH которых была скорректирована до 8,6 подкислением разбавленной серной кислотой. Обработанная таким образом вода имеет более низкое значение ХПК равное 914 мг О/л, что соответствует эффективности очистки 39,8%. Данное значение хорошо соответствует эффективности очистки исходных стоков реагентным способом (41,6%). Снижение pH исходной воды приводит и к улучшению фильтрационных свойств воды после гальванокоагуляции. Так, если во II серии опытов вода после гальванокоагуляции фильтруется плохо, фильтрат окрашен вследствие того, что через фильтровальную бумагу проникают мелкие частички ферропульпы, то гальванокоагуляция исходных стоков после корректировки pH позволяет получить пробу, которая хорошо фильтруется, при этом фильтрат прозрачный.

Таким образом, очистка методом гальванокоагуляции после соответствующей корректировки величины pH сточных вод позволяет добиться извлечения органических загрязнений практически на том же уровне, что и при реагентной обработке.

В обоих случаях вода после фильтрования прозрачная.

Анализ результатов работы гальванокоагулятора в разных режимах позволяет сделать вывод, что длительный контакт сточной воды с загрузкой не приводит к улучшению эффективности очистки стоков от органических загрязнений. Так, при расходе сточной воды 50 л/ч (I опыт) время пребывания воды в коагуляторе составляет 52 мин, при этом эффективность очистки всего 26,4%. Увеличение поступления стоков в III опыте до 150 л/ч (время пребывания 17 мин.) приводит к повышению эффективности до 40%. Для подтверждения вывода был проведен дополнительный, IV эксперимент, показывающий, что возможно и дальнейшее увеличение производительности работы установки. В частности, эффективность очистки 38% была получена даже на сточных водах с высоким ХПК при объемном расходе 200 л/ч (время пребывания 13 мин.).

Длительные наблюдения за работой гальванокоагулятора при различных условиях его работы позволили заметить, что признаком эффективной коагуляции органических загрязнений является насыщенный, темно-коричневый цвет образующейся ферропульпы. В этом случае ферропульпа хорошо осаждается и образует осадок темного цвета, который затем легко отфильтровывается. Фильтрат – практически прозрачная жидкость. Именно такие наблюдения были в опытах I и III. В случае если ферропульпа имеет светлые оттенки, как правило, хорошей степени очистки достигнуть не удастся.

С учетом этих фактов представляет интерес исследовать структуру ферропульпы методом оптической микроскопии. На рисунке представлена микрофотография осадка ферропульпы, полученной в результате гальванокоагуляционной обработки стоков и их отстаивания.

**Таблица 1**

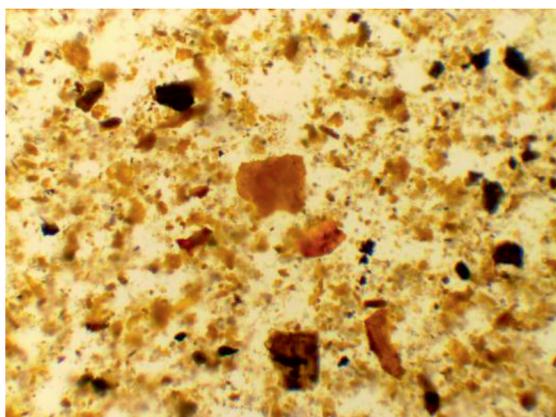
Результаты очистки сточных вод от органических загрязнений реагентной обработкой и методом гальванокоагуляции

Номер опыта	Характеристики сточной воды		Реагентный метод очистки		Гальванокоагуляционный метод очистки		
	pH	ХПК (мг О/л)	pH	ХПК (мг О/л)	расход (л/ч)	ХПК (мг О/л)	pH
I	9,3	2661	11,9	1900	50	1958	–
II	10,7	1520	11,9	887	50	1175	10,3
III	9,3	1584	11,9	1056	150	952	8,8
IV	9,6	4356	–		200	2693	–

Таблица 2

Сравнение эффективности очистки сточных вод от металлов

Металл	Среднее содержание в сточной воде (мг/л)	Содержание в воде после реагентной обработки (мг/л)	Содержание в воде после гальванокоагуляции (мг/л)	Нормативные требования (мг/л)
медь	0,645	0,029	0,009	0,01
железо	6,95	0,9	0,44	0,2



Оптическая микрофотография осажденной ферропульпы

Как видно из рисунка, ферропульпа представляет собой смесь частиц разных форм окисей железа. Сложный фазовый состав шлама, получаемого в результате гальванокоагуляции, хорошо известен по литературным данным [6]. В нашем случае по данным оптической микроскопии визуально различимы два типа частиц, отличающиеся цветом, причем частицы черного цвета являются магнитными формами оксидов железа – при поднесении магнита к препарату можно наблюдать движение этих частиц. Реакцию частиц гальваношлама на магнитное поле можно наблюдать и для макрокопической пробы воды после гальванокоагуляции – в том месте, куда поднесен постоянный магнит, образуется ступок частиц ферропульпы. Визуально видимые на микрофотографии частицы светлых, оранжево-желтых оттенков реакции на магнитное поле не проявляют.

Наличие магнитных форм оксидов железа, в частности магнетита, важно для эффективной очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов [2]. Считается, что при дополнительной аэрации воды после гальванокоагуляции (2-й этап обработки), катионы металлов внедряются в кристаллическую решетку магнетита, в результате чего образуются ферриты данных металлов. Возможны и другие механизмы. Результаты наших исследований подтверждают эффективность метода гальванокоагуляции для

удаления тяжелых металлов из сточных вод. Данные анализов содержания металлов в очищенной воде приведены в табл. 2.

Анализ данных табл. 2 позволяет заключить, что гальванокоагуляция исходных сточных вод (опыт III) позволяет получить более низкое содержание меди в воде по сравнению с реагентной обработкой, при этом удовлетворяющее нормативным требованиям. По эффективности извлечения железа метод гальванокоагуляции также имеет преимущество по сравнению с реагентным, но уровень нормативных требований в условиях данных экспериментов не достигается. С учетом относительно небольшой разницы, оптимизация условий проведения 2-го этапа обработки должна позволить получить нормативное содержание железа в очищенной воде.

### Выводы

На основании совокупности данных изложенных в этой работе можно сделать следующие выводы:

1. Метод гальванокоагуляции позволяет получить извлечение органических загрязнений из сточных вод сложного состава примерно на том же уровне, что и реагентный метод, при этом не происходит вторичного загрязнения вод анионной частью применяемых реагентов.

2. Для эффективного удаления органических загрязнений методом гальванокоагуляции необходимо подкисление исходных щелочных стоков с целью корректировки величины pH.

3. Метод гальванокоагуляции более эффективно удаляет металлы из сточных вод по сравнению с реагентным.

4. Простое аппаратное оформление, использование в качестве расходных материалов отходов металлообработки, отсутствие вторичного загрязнения делает метод гальванокоагуляции перспективным для очистки сточных вод сложного состава.

### Список литературы

1. Гончарук В.В. Гальванокоагуляция в предочистке дренажных вод свалок твердых бытовых отходов / В.В. Гончарук, М.Н. Балакина, Д.Д. Кучерук, И.Я. Пищай // Химия и технология воды. – 2010. – Т. 32, № 4. – С. 428–437.
2. Ковалева О.В. Комбинированные физико-химические методы обработки техногенных сточных вод:

дис. ... доктора хабилитат химических наук: [специальность] 145.01 Экологическая химия / Ковалева Ольга Викторовна; Акад. наук Молдовы, Ин-т химии. – Кишинэу, 2016. – 242 с.

3. Назаров В.Д. Очистка промышленных стоков от нефтепродуктов и тяжелых металлов/ В.Д. Назаров, К.К. Барикин, С.В. Фурсов// Вестник СГАСУ. Градостроительство и архитектура. – 2014. – № 3(16). – С. 60–64.

4. Соложенкин П.М. Теоретические аспекты и практическое использование гальванохимического процесса в очистке техногенных вод / П.М. Соложенкин, В.П. Небера, А. Зубулис // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2003. – № 6. – С. 201–205.

5. Хандархаева М.С. Интенсификация процессов гальванохимического окисления токсичных органических загрязнителей: диссертация ... кандидата технических наук: 05.23.04 / Хандархаева Марина Сергеевна; [Место защиты: Иркут. гос. техн. ун-т]. – Улан-Удэ, 2009. – 148 с.

6. Чантурия В.А. Гальванохимические методы очистки техногенных вод. Теория и практика / В.А. Чантурия, П.М. Соложенкин. – Москва: Академкнига, 2005. – 205 с.

### Referenses

1. Goncharuk V.V. Galvanokoaguljacija v predochistke drenaznyh vod svalok tverdyh bytovyh othodov / V.V. Gon-

charuk, M.N. Balakina, D.D. Kucheruk, I.Ja. Pishhaj // Himija i tehnologija vody. 2010. T. 32, no. 4. pp. 428–437.

2. Kovaleva O.V. Kombinirovannye fiziko-himicheskie metody obrabotki tehnogennyh stochnyh vod: dis. ... doktora habilitat himicheskix nauk: [specialnost] 145.01 Jekologicheskaja himija / Kovaleva Olga Viktorovna; Akad. nauk Moldovy, In-t himii. Kishinjeu, 2016. 242 p.

3. Nazarov V.D. Ochistka promyshlennyh stokov ot nefteproduktov i tzhzhelyh metallov/ V.D. Nazarov, K.K. Barykin, S.V. Fursov// Vestnik SGASU. Gradostroitelstvo i arhitektura. 2014. no. 3(16). pp. 60–64.

4. Solozhenkin P.M. Teoreticheskie aspekty i prakticheskoe ispolzovanie galvanohimicheskogo processa v oчитке tehnogennyh vod / P.M. Solozhenkin, V.P. Nebera, A. Zubulis // Gornyj informacionno-analiticheskij bjulleten (nauchno-technicheskij zhurnal). 2003. no. 6. pp. 201–205.

5. Handarhaeva M.S. Intensifikacija processov galvanohimicheskogo okislenija toksichnyh organicheskix zagrjaznitelej: dissertacija ... kandidata tehniceskix nauk: 05.23.04 / Handarhaeva Marina Sergeevna; [Mesto zashhity: Irkut. gos. tehn. un-t]. Ulan-Udje, 2009. 148 p.

6. Chanturija V.A. Galvanohimicheskie metody oчитki tehnogennyh vod. Teorija i praktika/ V.A. Chanturija, P.M. Solozhenkin. Moskva: Akademkniga, 2005. 205 p.