

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИИ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ СТОКОВ

Е.С. Мельник,

Л.Д. Пляцук, д-р техн. наук, профессор

Сумский государственный университет, г. Сумы

В статье рассмотрены основные принципы, характеризующие механизм электрокоагуляции. Проанализированы современные концепции теоретического обоснования процесса электрокоагуляции металлосодержащих сточных вод. Представлена разработанная математическая модель процесса очистки хромосодержащих стоков в электрокоагуляторе с растворимым перфорированным анодом.

Ключевые слова: электрокоагуляция, хромосодержащие стоки, механизм реакции.

У статті розглянуті основні принципи, що характеризують механізм електрокоагуляції. Проаналізовані сучасні концепції теоретичного обґрунтування процесу електрокоагуляції металовмісних стічних вод. Представлена розроблена математична модель процесу очищення хромовмісних стоків в електрокоагуляторі з розчинним перфорованим анодом.

Ключові слова: електрокоагуляція, хромовмісні стоки, механізм реакції.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы, несмотря на снижение темпов роста промышленности, существенно обострились проблемы, связанные с загрязнением воды тяжелыми металлами. Одними из наиболее опасных являются соединения Cr(VI). Попадая в окружающую среду и распространяясь по прилегающим территориям, оксиды хрома способны вызывать резкое нарушение экологического равновесия.

Разработка современных систем водоочистки является одной из первоочередных задач на пути обеспечения экологической безопасности.

На наш взгляд, наиболее прогрессивным направлением в технологии водоочистки хромосодержащих сточных вод является метод электрокоагуляции.

Авторами был разработан проточный электрокоагулятор [1] с перфорированным анодом, показавший высокую эффективность очистки, однако для внедрения данного аппарата в промышленное использование необходимо не только знание физико-химических процессов, происходящих в электрокоагуляторе, но и возможность их моделирования и прогнозирования.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Целью данной статьи является физико-математическое моделирование процессов электрокоагуляции, а также определение преобладающих электро- и гальванохимических реакций, проходящих в реакторе с растворимым анодом.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Электрокоагуляция как метод превращения примесей коллоидной степени дисперсности до грубодисперсного состояния основывается на множестве физико-химических процессов, протекающих как на электродах электрокоагулятора, так и в очищаемом растворе под воздействием электрического тока.

Механизм электрокоагуляции весьма сложен и характеризуется рядом взаимосвязанных процессов:

- электростатическим взаимодействием коллоидных частиц за счет дальнедействующих сил притяжения, возникающих при наложении электрического поля;

- электрохимическим взаимодействием частиц при изменении их заряда или толщины двойного электрического поля за счет изменения физико-химических свойств раствора в межэлектродном объеме или приэлектродных слоях электрокоагулятора;

- электролитическим взаимодействием частиц при введении в раствор потенциалобразующих ионов металла за счет электрохимического растворения электродов;

- гидродинамическим слипанием частиц за счет увеличения числа их столкновений при движении очищаемой жидкости в электрокоагуляторе;

- увеличением числа столкновений частиц, приводящих к их слипанию, за счет повышения локальных концентраций частиц в межэлектродном объеме электролизера [2].

Из вышесказанного следует, что во время протекания сточной воды через межэлектродное пространство электролизера происходят электролиз воды, поляризация частиц, электрофорез, окислительно-восстановительные процессы, а также взаимодействие продуктов электролиза друг с другом.

Для очистки промышленных сточных вод, содержащих высокоустойчивые хромистые загрязнения, проводят электролиз с применением растворимых стальных анодов, что позволяет переводить хром в менее токсичную трехвалентную форму.

В настоящее время существуют две основные концепции теоретического обоснования механизма коагуляции, обусловленной введением положительных многозарядных ионов железа и алюминия, гидролизующихся в воде с образованием гидроксидов и других промежуточных реакций:

- специфическая сорбция многозарядных ионов (Fe^{3+} , Fe^{2+} и др.) на частицы с последующим изменением заряда её поверхности, что приводит к коагуляции;

- образование малорастворимых соединений ионов металла с компонентами, которые взаимодействуют с коллоидными, имеющими противоположный заряд энергии.

Необходимо отметить, что обе концепции теоретически и экспериментально недостаточно обоснованы. Однако многочисленными экспериментами доказано, что скорость коагуляции значительно выше при формировании малорастворимых соединений. Можно предположить преимущественное влияние адгезионного механизма взаимодействия противоположно заряженных поверхностей частиц и гидроксидов. Исходя из этого, процесс электрокоагуляции можно разделить на следующие стадии:

- генерация ионов металла на поверхности электрода;
- миграция ионов металла с поверхности в объем раствора;
- образование малорастворимых соединений металла с компонентами раствора;

- адгезия коллоидных частиц примесей и образовавшихся малорастворимых соединений [3].

В общем виде реакция выглядит следующим образом: под действием тока в прикатодной области очищаемых стоков вследствие электролиза молекул воды происходит смещение рН стоков в щелочную область, что способствует растворению металла. В результате поступления в воду требуемого количества катионов железа понижается устойчивость отрицательно заряженных коллоидов, так

как уменьшается толщина диффузионного слоя коллоидальной частицы и понижается z – потенциал.

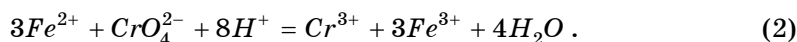
Второй этап коагуляции сводится к химическому процессу образования нерастворимых гидроксидов металлов, их кристаллизации с последующим формированием хлопьев, способных флокулировать грубодисперсные примеси хрома. Процесс хлопьеобразования в электрокоагуляторах протекает достаточно интенсивно, что объясняется положительным влиянием электрофореза на взаимное укрупнение зародышей частиц гидроксидов и перемешиванием воды выделяющимися на катодах пузырьками водорода. Полученные таким образом хлопья являются хорошими коллекторами и адсорбентами для осаждения гидроксидов хрома [4].

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

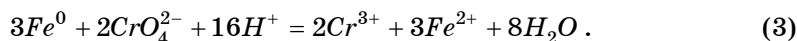
В результате растворения стальных анодов вода обогащается катионами железа (II) по реакции



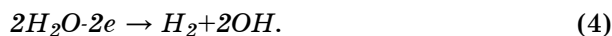
Катионы железа (II) под действием растворенных в воде примесей переходят в катионы железа (III), восстанавливая при этом шестивалентный хром до трехвалентной формы



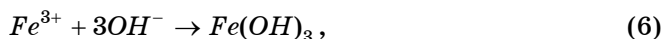
Одновременно протекает химическая реакция восстановления шестивалентного хрома



На катоде происходит выделение газообразного водорода, выполняющего роль флотирующего газа по реакции



Ионы гидроксидов, выделяющиеся на катоде, связываются в электролите ионами хрома и железа с образованием соответствующих нерастворимых осадков:



Исходя из вышеприведенных химических реакций конечная концентрация ионов железа и шестивалентного хрома может быть рассчитана по формулам:

$$C_{Fe^{3+}}^{вых} = \frac{0}{j} \sum^n g_{Fe^{3+}}^{вых} , \quad (8)$$

$$C_{CrO_4^{2-}}^{вых} = \frac{\sum_0^n g_{CrO_4^{2-}}^{вых}}{j}, \quad (9)$$

где $g_{Fe^{3+}}^{вых}$ – массовый поток ионов Fe^{2+} на выходе из электрокоагулятора, г/час;

$g_{CrO_4^{2-}}^{вых}$ – массовый поток ионов CrO_4^{2-} на выходе из электрокоагулятора, г/час;

j – скорость протока, л/час.

В случае разработанной авторами [1] конструкции электрокоагулятора j определяется:

$$j = j_{гор} + j_{верт}, \quad (10)$$

$j_{гор}$ – горизонтальная составляющая потока, л/ч;

$$j_{гор} = j \cdot \left(\frac{\alpha_{верт}}{\alpha_{верт} + \alpha_{гор}} \right), \quad (11)$$

$j_{верт}$ – вертикальная составляющая потока, л/ч;

$$j_{верт} = j \cdot \left(1 - \left[\frac{\alpha_{гор}}{\alpha_{гор} + \alpha_{верт}} \right] \right), \quad (12)$$

где $\alpha_{верт}$ – коэффициент сопротивления вертикальному направлению движению потока;

$\alpha_{гор}$ – коэффициент сопротивления горизонтальному направлению движению протока.

В общем виде

$$g_{вых} = g_{вх} - g_{прореаг}, \quad (13)$$

где $g_{вх}$ – массовый поток ионов на выходе из электрокоагулятора, г/час;

$g_{прореаг}$ – массовый поток прореагировавших ионов, г/час;

$g_{прореаг}$ рассчитывается как

$$g_{прореаг} = g_{э/x} + g_{г/x}, \quad (14)$$

где $g_{э/x}$ – количество CrO_4^{2-} , расходующегося в результате электрохимической реакции, г/час;

$$g_{э/x} = k_{Fe^{2+}} \cdot I_n \cdot \alpha_1 \cdot \left(\frac{M_{CrO_4^{2-}}}{3M_{Fe^{2+}}} \right), \quad (15)$$

где α_1 – коэффициент реакции (2), характеризующий степень превращения CrO_4^{2-} ;

$k_{Fe^{2+}}$ – электрохимический эквивалент Fe^{2+} , равный 1,042 г/А·ч;

$M_{CrO_4^{2-}}$ - молярная масса CrO_4^{2-} ;

$3M_{Fe^{2+}}$ - молярная масса Fe^{2+} ;

I_n - сила тока на n -м участке токоподвода (анода), А.

Для учёта влияния сопротивления электрода можно условно принять, что токоподвод разделен на $n = 20$ частей. Ток подаётся сверху, т.о. в первой точке $n=0$. Закон изменения тока по длине токоподвода можно записать в виде

$$I_n = I - \frac{1}{20} \cdot n \cdot I, \quad (16)$$

$g_{z/x}$ - количество CrO_4^{2-} , расходующегося в результате гальванохимической реакции, г/час;

$$g_{z/x} = g_{CrO_4}^{ex} \cdot \alpha_2, \quad (17)$$

где α_2 - коэффициент реакции (3), характеризующий степень превращения CrO_4^{2-} в Cr^{3+} ;

Т. к. по реакции (3) образуется Fe^{2+} , то необходимо учесть расход CrO_4^{2-} по химической реакции (2):

$$g_{CrO_4}^{ex} \cdot \alpha_1 \cdot \left[\frac{3M_{Fe^{2+}}}{2M_{CrO_4^{2-}}} \div \frac{3M_{Fe^{2+}}}{M_{CrO_4^{2-}}} \right] = \frac{1}{2} g_{CrO_4^{2-}}^{ex} \cdot \alpha_1. \quad (18)$$

Окончательное выражение для расчёта массового потока ионов CrO_4^{2-} на выходе из электрокоагулятора, имеет вид:

$$g_{CrO_4^{2-}}^{6yx} = g_{CrO_4^{2-}}^{ex} - 0,72205 \cdot I \cdot \alpha_1 - g_{CrO_4^{2-}}^{ex} \cdot \alpha_2 - \frac{1}{2} g_{CrO_4^{2-}}^{ex} \cdot \alpha_1, \quad (19)$$

где $g_{CrO_4^{2-}}^{6yx}$ - массовый поток CrO_4^{2-} после обработки в аппарате, г/час;

$g_{CrO_4^{2-}}^{ex}$ - массовый поток CrO_4^{2-} перед обработкой в аппарате, г/час;

$g_{CrO_4^{2-}}^{ex}$ рассчитывается как:

$$g_{CrO_4^{2-}}^{ex} = C_{CrO_4}^{ex} \cdot j_{горизонт}, \quad (20)$$

где $C_{CrO_4}^{ex}$ - начальная концентрация CrO_4^{2-} , г/л;

Расчёт массового потока ионов Fe^{3+} :

$$g_{Fe^{3+}}^{6yx} = g_{Fe^{3+}}^{ex} + k_{Fe^{2+}} \cdot I \cdot \alpha_1 + g_{CrO_4^{2-}}^{ex} \cdot \alpha_1 \cdot \left[\frac{M_{Fe^{2+}}}{M_{CrO_4^{2-}}} \right], \quad (21)$$

где $g_{Fe^{3+}}^{вых}$ - выходящий массовый поток Fe^{3+} , г/час;

$g_{Fe^{3+}}^{вх}$ - входящий массовый поток Fe^{3+} , г/час;

$g_{Fe^{3+}}^{вх}$ рассчитывается как:

$$g_{Fe^{3+}}^{вх} = C_{Fe^{3+}}^{вх} \cdot j_{гор}, \quad (22)$$

где $j_{гор}$ - горизонтальная составляющая протока, л/час;

$C_{Fe^{3+}}^{вх}$ - входящая концентрация Fe^{3+} , г/литр;

Расчёт конечных концентраций ионов трехвалентного хрома $C_{Cr^{3+}}^{вых}$, г/л:

Если

$$\frac{C_{Cr^{3+}}^{общ}}{3M_{Cr^{3+}}} > \frac{C_{OH^-}}{M_{OH^-}}, \quad \text{то} \quad C_{Cr^{3+}}^{вых} = C_{Cr^{3+}}^{общ} - 3 \frac{C_{OH^-}}{M_{OH^-}}, \quad (23)$$

если

$$\frac{C_{Cr^{3+}}^{общ}}{3M_{Cr^{3+}}} < \frac{C_{OH^-}}{M_{OH^-}}, \quad \text{то} \quad C_{Cr^{3+}}^{вых} = C_{Cr^{3+}}^{общ} - 3 \frac{PP_{Cr(OH)_3}}{(C_{OH^-})^3}, \quad (24)$$

где M_{OH^-} - молярная масса OH^- ;

$M_{Cr^{3+}}$ - молярная масса Cr^{3+} ;

$C_{Cr^{3+}}^{общ}$ - общая концентрация ионов Cr^{3+} в электрокоагуляторе после восстановления ионов шестивалентного хрома, г/л;

$C_{Cr^{3+}}^{общ}$ рассчитывается как:

$$C_{Cr^{3+}}^{общ} = C_{Cr^{3+}}^{вх} + (C_{CrO_4^{2-}}^{вх} - C_{CrO_4^{2-}}^{вых}) \cdot \left[\frac{M_{Cr^{3+}}}{M_{CrO_4^{2-}}} \right] = C_{Cr^{3+}}^{вх} + 0,442828(C_{CrO_4^{2-}}^{вх} - C_{CrO_4^{2-}}^{вых}), \quad (25)$$

где $C_{Cr^{3+}}^{вх}$ - начальная концентрация Cr^{3+} , г/л;

C_{OH^-} - концентрация анионов OH^- , г/л;

$PP_{Cr(OH)_3}$ - произведение растворимости $Cr(OH)_3$, $PP_{Cr(OH)_3} = 6,3 \cdot 10^{-21}$.

C_{OH^-} рассчитывается как:

$$C_{OH^-} = \frac{k_{OH^-} \cdot I \cdot \eta_m}{j}, \quad (26)$$

где k_{OH^-} - электрохимический эквивалент OH^- , равный 0,634 г/А·ч;

η_m - выход по току катодной реакции, определяется экспериментальным путем.

ВЫВОДЫ

Приведенные соотношения соответствуют физической модели процесса, адекватно описывают процессы, протекающие в предложенном авторами электрокоагуляторе [1], позволяют прогнозировать и моделировать необходимую степень очистки хромсодержащих сточных вод.

SUMMARY

PHYSIC-MATHEMATICAL DESIGN OF ELEKTROKOAGULATION PROCESS OF CHROME CONSISTED FLOWS

E.S. Melnik, L.D. Plyatsuk

Sumy State University, Sumy

Basic principles, characterizing the mechanism of elektrokoagulation, are considered in the article. Modern conceptions of theoretical ground of elektrokoagulation process of metal consisted flows are analysed. The developed mathematical model of process of cleaning of chrome consisted flows in elektrokoagulyator with the soluble perforated anode is presented.

Key words: *elektrokoagulation, chrome consisted flows, mechanism of reaction.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заявка № а 2009 00337 України МПК (2006) С 02 F1/463 Электрокоагулятор для очищення стічних вод / Л.Д. Пляцук, О.С. Мельник (Україна); Заявл. 19.01.2009.
2. Яковлев С.В. Технология электрохимической очистки воды / С.В. Яковлев, И.Г. Краснобородько, В.М.Рогов. – Л.: Стройиздат, 1987. – 312 с.
3. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство / Под редакцией проф. В.Н. Кудрявцева. - М.: Производственно-издательское предприятие "Глобус", 1998.-302 с.
4. Воловник Г.И. Теоретические основы очистки воды / Г.И. Воловник, Л.Д. Терехов. Часть 1. – Хабаровск: Издательство ДВГУПС, 2000. –167 с.

Поступила в редакцию 6 ноября 2009 г.