



УКРАЇНА

(19) UA (11) 83457 (13) C2
(51) МПК (2006)
C02F 1/463
C02F 101/20 (2008.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ І ПРИСТРІЙ ДЛЯ ЕЛЕКТРОВИДІЛЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ З ТЕХНОЛОГІЧНИХ РОЗЧИНІВ І СТИЧНИХ ВОД

1

(21) 2003010557
(22) 21.01.2003
(31) 2002105675/12
(32) 04.03.2002
(33) RU
(46) 25.07.2008, Бюл.№ 14, 2008 р.
(72) ХАПЄМСКИЙ АРОН МІХАЙЛОВІЧ
(73) ХАПЄМСКИЙ АРОН МІХАЙЛОВІЧ
(56) RU 2071449, C02F 1/463, 1997
RU 2061659, C02F 1/463, 1996
SU 569545, C02B 1/02, C02C 5/12, 1977
SU 827406, C02F 1/46, 1981
(57) 1. Спосіб електровиділення важких металів з технологічних розчинів і стічних вод, що включає обробку розчинів в електрореакторі змінним трифазним електричним струмом промислової частоти, який **відрізняється** тим, що на обробку подають розчин, попередньо очищений від хрому-6 і великих вмістів важких металів, потім періодично пропускають його через шестиелектродний біполярний електрореактор, що містить два триелектродні пакети з можливістю підключення електродів кожного пакета до всіх трьох фаз змінного струму, який **відрізняється** тим, що підключення фаз трифазного струму здійснюють до одного з двох триелектродних пакетів.
3. Спосіб за п.1, який **відрізняється** тим, що підключення фаз трифазного струму здійснюють паралельно до двох триелектродних пакетів.
4. Спосіб за п.3, який **відрізняється** тим, що паралельне підключення фаз трифазного струму здійснюють до кожного з двох протилежно розміщених електродів.
5. Спосіб за п.3, який **відрізняється** тим, що паралельне підключення фаз трифазного струму здійснюють до кожного з двох електродів, що розташовані поруч.
6. Пристрій для електровиділення важких металів з технологічних розчинів і стічних вод, що містить електрореактор з нерухомими сталевими електродами, підключеними до трифазного електричного струму, у міжелектродному просторі яких розташований біполярний алюмінієвий електрод, який **відрізняється** тим, що електрореактор містить шість сталевих електродів, рівномірно розташованих по периферії зсередини електрореактора, що

2

утворюють два триелектродні пакети з можливістю підключення електродів кожного пакета до всіх трьох фаз змінного струму, при цьому біполярний алюмінієвий електрод виконаний нерухомим.
7. Пристрій за п.6, який **відрізняється** тим, що нерухомі сталеві електроди установлені з можливістю підключення фаз трифазного перемінного струму до одного з двох триелектродних пакетів.
8. Пристрій за п.6, який **відрізняється** тим, що нерухомі сталеві електроди установлені з можливістю підключення фаз трифазного перемінного струму паралельно до двох триелектродних пакетів.
9. Пристрій за п.8, який **відрізняється** тим, що три фази трифазного струму підключені паралельно до кожного з двох протилежно розташованих електродів.
10. Пристрій за п.8, який **відрізняється** тим, що три фази трифазного струму підключені паралельно до кожного з двох поруч розташованих електродів.
11. Пристрій за п.6, який **відрізняється** тим, що алюмінієвий біполярний електрод виконаний у вигляді знімного перфорованого контейнера, заповненого алюмінієвим чи дюралюмінієвим брухтом, при цьому сталеві електроди виконані без ізолюючих кожухів.
12. Пристрій за п.6, який **відрізняється** тим, що алюмінієвий біполярний електрод виконаний насипним у міжелектродному просторі без контейнера, при цьому кожний сталевий нерухомий електрод розміщений коаксіально у перфорованому ізолюючому кожусі з струмонепровідного матеріалу.
13. Пристрій за п.12, який **відрізняється** тим, що відстань між стінками сталевих електродів та ізолюючого кожуха складає 10-20 мм.
14. Пристрій за будь-яким із пп.11 або 12, який **відрізняється** тим, що розмір шматків алюмінієвого чи дюралюмінієвого брухту не менший за 10 мм.
15. Пристрій за п.11, який **відрізняється** тим, що перфорований контейнер виконаний із струмонепровідного термостійкого пластику.
16. Пристрій за п.11, який **відрізняється** тим, що перфорований контейнер розташований на від-

(13) C2

(11) 83457

(19) UA

стані не менше 40 мм від основних сталевих електродів.

17. Пристрій за будь-яким із пп.11 або 12, який **відрізняється** тим, що перфорований контейнер і ізолюючий кожух виконані з діаметром перфорації не більше 5 мм.

18. Пристрій за п.6, який **відрізняється** тим, що всі сталеві нерухомі електроди рівномірно розташовані по периферії всередині електроореактора на відстані не менше 40 мм від його стінки.

19. Пристрій за п.6, який **відрізняється** тим, що діаметр сталевих електродів складає 20-180 мм.

20. Пристрій за п.6, який **відрізняється** тим, що сталеві електроди виконані з вторинних трубопроводів чи суцільнометалевих циліндричних або інших вторинних виробів, наприклад рейок, таврових балок.

21. Пристрій за п.6, який **відрізняється** тим, що електроореактор виконаний циліндричним із конусним дном і зливним патрубком.

22. Пристрій за п.6, який **відрізняється** тим, що електроореактор виконаний із струмопровідного матеріалу, наприклад текстоліту, термічно стійкого склопластику, бетону, цегли.

Винахід відноситься, головним чином, до процесів очищення промислових стічних вод і, зокрема, до електрохімічних процесів їхньої обробки для видалення важких металів, таких як Fe, Cr-3, Cu, Zn, Cd та ін. Такі стічні вода утворюються, головним чином, на підприємствах хромових сполучень, кольорової металургії та підприємствах електрогальванічних покриттів.

Відома велика кількість надійних способів очищення стічної води від хрому-6 і важких металів, але жоден з них на сьогоднішній день непридатний для очищення великих (мільйони кубометрів у рік) об'ємів води.

Причиною цьому є низька продуктивність, наприклад, апаратів періодичної дії з необхідністю досить тривалого витримування потоку води в зоні реакції, неможливість виконання й експлуатації цих апаратів розмірами більш 100м², велика дорожнеча застосовуваних реагентів, наприклад, у іонообмінній технології надзвичайна складність способу, що робить його технологічно недосконалим щодо безперервності і безаварійності експлуатації, наприклад, у мембранній технології ультрафільтрації. Хімічні способи очищення стічних вод, крім всього іншого, неприйнятні до використання через вторинне забруднення води, що унеможлиблює її повернення назад у виробництво. Як правило, жоден із способів очищення води не пропонує утилізації виділених шламових забруднень.

Відома велика кількість електрокоагуляційних способів і пристроїв для очищення стічних вод від хрому і важких металів, у яких використовують постійний струм із щільністю на електродах не нижче 2,5А/дм² у нерухомих електролітичних комітках, які працюють періодично [патенти РФ №2039710, 1995р., №2045481, 1995р.].

Використання постійного електроструму для електрокоагуляції стічних вод має ряд недоліків, головними з яких є:

1. Необхідність застосування випрямних пристроїв великої потужності і великих втрат електроструму на це випрямлення;

2. Використання постійного струму в багатоелектродних пакетах з, як правило, малою міжелектродною відстанню (10мм), що приводить до нерівномірного зношування електродів, при якому матеріал анодів розчиняється, а на катодах спостерігається налипання продуктів електровідновлення. Наслідком цього є часті короткі замикання й аварійні простоя очисних систем для заміни елект-

родних пакетів, а також перетворення заміненних, частково вироблених пакетів у вторинні відходи. Нерівномірність зношування електродів при використанні постійного струму робить способи електрокоагуляції металів зі стічних вод мало технологічними навіть для невеликих гальванічних виробництв.

Щоб уникнути налипання осадів електрокоагуляції на катоді в деяких патентах пропонують застосувати катоди з рухомих електродів або змінювати їхню полярність [патенти США №4908109, №4917782, РФ 2045481, 1995р.]. Однак, при цьому питання періодичності зміни полярності практично ніяк не вирішені.

Відомі електрокоагуляційні способи і пристрої які придатні, головним чином, для очищення стічних вод від органічних сполук, барвників та олій. Для цього в них використовують змінний струм чи змінний з накладенням його на постійний струм [а.с. СРСР №929582, 1982, а.с. СРСР №981240, 1982].

Застосування змінного струму усуває нерівномірність зношення (розчинення) електродів, що характерно для способів і пристроїв для електрокоагуляції при постійному струмі, однак, ці способи не усувають недоліки останніх, викликані періодичністю процесів і невеликими об'ємами оброблюваних розчинів, що перешкоджають очищенню стічних вод у безупинному потоці.

Недоліком відомих способів також є використання в них непромислових частот, тобто частоти змінюються в періоді електрокоагуляції за величиною, або високі частоти (МГц) змінюються за амплітудою з позитивних до негативних імпульсів напруги різної тривалості і форми.

Наслідком цього є необхідність застосування спеціальних частотних генераторів, причому їх застосування для великих об'ємів води невідоме ні для апаратів електрокоагуляції періодичної дії, ні для апаратів очищення розчинів у безупинному потоці. Застосування частотних генераторів у таких електрокоагуляційних апаратах не поліпшує технічної і комерційної ефективності електрокоагуляції порівняно з використанням випрямлювачів при електрокоагуляції при постійному струмі через порівнянні втрати струму, як на випрямлення, так і на генерацію частот різної асиметрії.

Найбільш близьким аналогом, прийнятим за прототип, є спосіб очищення стічних вод від важких металів з використанням електрокоагулятора,

що працює на змінному струмі [патент РФ №2071449, C01F1/463, публ. 1997].

Спосіб складається з обробки розчинів у електроореакторі, який містить нерухомі і рухомі електроди з використанням трифазного змінного струму.

Пристрій, у якому здійснюється відомий спосіб, містить рухомий електрод з суцільнометалевого алюмінію або з насипного алюмінієвого брукхту, розташований у перфорованому контейнері. Рухомий електрод заземлений і розташований в міжелектродному просторі, утвореному нерухомими сталевими електродами, на які подаються дві фази трифазного струму.

У електроореактор будь-якої конструкції, що використовує даний принцип сполучення г нерухомих сталевих електродів з алюмінієвим рухомо встановленим електродом, заливають розчин, що вимагає очищення від важких металів і, почасти, від органічних сполук, і вмикують двофазне електроживлення нерухомих сталевих електродів. Через біполярність рухомого алюмінієвого електрода між ним і сталевими електродами встановлюється напруга, падіння якої на 1 см міжелектродного простору визначається величиною прикладеної до сталевих електродів напруги і величинами міжелектродних відстаней: фаза-рухомий електрод. Процес електрообробки розчинів у електроореакторі провадять доти, доки добором проб з розчину не визначать перевищення концентрації відокремлюваної речовини (важкого металу чи органічної речовини) щодо нормативно необхідному вмісту. Розчин з електроореактора далі подають на фільтр для відділення виділеного осаду з розчину, що очищається.

Сталеві електроди розташовують, по горизонталі в плані, один проти одного у випадку використання прямокутного електроореактора. У випадку використання циліндричного реактора всі периферійні сталеві електроди також орієнтовані паралельно по перетинах центральному сталевому електроду.

Електроживлення сталевих електродів, тобто падіння напруги між центральним і периферійним електродами одне й те ж, так, що всі периферійні електроди підключені паралельно до однієї й тієї ж фази електроструму. Для проведення процесу електрокоагуляції з 3-х фаз змінного струму одночасно використовують будь-які дві: 1-2, 2-3 або 1-3. А всі три фази трифазного струму використовують, наприклад, для насосів і двигунів.

Використання двох фаз перемінного струму має недолік неповного використання електрозабезпечення електроореактора трифазним струмом, унаслідок чого в процесі очищення спостерігаються непродуктивні втрати електроенергії, які знижують продуктивність пристрою через неповне використання електрозабезпечення.

В основу винаходу, що заявляється, поставлена задача створення способу безупинного виділення важких металів з малокоцентрованих щодо цих металів стічних вод і технологічних розчинів, які пройшли попереднє очищення від хрому-6 і великих вмістів важких металів іншими, менш енергозатратними способами, що дозволяє перероб-

ляти великі обсяги стічних вод за рахунок збільшення швидкості виділення важких металів, підвищити яку можливо створенням великих напруг (U) і витрат струму в розчині, який піддають очищенню, шляхом використання на електродах у процесі електрокоагуляції всіх трьох фаз трифазного змінного струму. Це створює можливість змінювати кількість струму в дуже широких межах без втрат, безпосередньо збільшуючи витрати струму і зменшуючи його втрати. Струм на розчин при цьому використовується цілком без утрат.

Задачею винаходу є також створення пристрою для електровиділення важких металів, здатного переробляти великі обсяги стічних і виробничих вод без збільшення невикористаних втрат електроенергії, що дасть змогу зменшити розміри очисних апаратів і збільшити число періодів їхнього використання в робочому режимі та збільшити продуктивність пристрою.

Для вирішення поставленої задачі в способі для електровиділення важких металів з технологічних розчинів і стічних вод, який складається з обробки їх в електроореакторі змінним трифазним електричним струмом промислової частоти, відповідно до винаходу, оброблюваний розчин попередньо очищають від хрому-6 і великих вмістів важких металів, потім періодично пропускають через шестиелектродний біполярний електроореактор, що містить два триелектродні пакети, при цьому використовують усі три фази перемінного струму, які підключають до 3-х електродів чи паралельно до шести електродів, які утворюють два триелектродні пакети.

Для вирішення поставленої задачі у пристрої для здійснення даного способу, що містить електроореактор з нерухомими сталевими електродами, підключеними до трифазного електричного струму, у міжелектродному просторі яких розташований біполярний алюмінієвий електрод, відповідно до винаходу, електроореактор містить шість сталевих електродів, що утворюють два триелектродні пакети, з можливістю підключення електродів кожного пакета до всіх трьох фаз перемінного струму. Біполярний алюмінієвий електрод, при цьому, виконаний нерухомим. Біполярний електрод може бути виконаний у вигляді знімного перфорованого контейнера, заповненого алюмінієвим чи дюралюмінієвим брукхтом. Біполярний електрод з алюмінієвого або дюралюмінієвого брукхту може бути виготовлений без застосування перфорованого контейнера і утворюється в міжелектродному просторі насипним образом. У цьому випадку кожний із сталевих електродів коаксіально розміщений у перфорованому ізолюючому кожусі з діаметром перфорації не вище 5 мм для попередження електричних замикань. Відстань між стінками електрода та ізоляційного кожуха становить 10-20мм.

Сталеві нерухомі електроди рівномірно розташовані по периферії всередині електроореактора на відстані не менш 40мм від його стінки і виконані з вторинних трубопроводів чи суцільнометалевих циліндричних або інших вторинних виробів, наприклад, рейок, таврових балок.

Електроореактор виконаний циліндричним з конусним днищем і відповідним патрубком, із струмо-

непровідного матеріалу, у якості якого можуть бути застосовані, наприклад, текстоліт, термостійкий склопластик, бетон, цегла. Можливе використання й інших матеріалів.

Перфорований контейнер та ізолюючі кожухи сталевих електродів виконані з струмонепровідного термостійкого пластику, з діаметром перфорації не більше 5мм. Перфорований контейнер заповнений алюмінієвим чи дюралюмінієвим брухтом розміром не менше 10мм і розташований на відстані не менш ніж 40мм від сталевих електродів.

Підключення трифазного струму виконують до одного з двох триелектродних пакетів чи паралельно до двох триелектродних пакетів.

При паралельному підключенні фаз трифазного струму до двох триелектродних пакетів здійснюють поєднання з кожним з 2-х протилежно розміщених електродів.

Таким чином, усі шість електродів підключені до 3-х різних фаз 3-х фазного електроструму, утворюють два трикутники, які пересікаються і які вписані у внутрішній циліндр електроореактора. У кутах трикутників розташовані сталеві електроди. Нульову фазу, на відміну від прототипу, не використовують. Напругу на всі 3 фази (2 трикутники) подають незмінну, величина її становить використовувану підприємством величину (380В) у Росії, 480В у США чи інші, менші при малій кількості розчинів, що очищаються, і малих об'ємах електроореакторів).

Можливе паралельне підключення фаз трифазного струму до кожного з 2-х поруч розташованих електродів для збільшення площі перетину сталевих електродів, наприклад, при необхідності збільшення загального струму через розчин електроореактора.

Біполярний електрод не заземлений і не підключається до жодної з фаз трифазного перемінного струму.

Різнофазове струмопідведення до шести електродів створює дуже складну конфігурацію електричних полів, що перехрещуються в розчині в різних напрямках, на відміну від прототипу, у якому електричне поле є направленим від сталевих нерухомих електродів до рухомого алюмінієвого. Перехрещування електричних полів у розчині від електродів різної фази, а також великі напруги трифазного струму, створюють у розчині «ударні» електроструми великої сили, що призводить до високошвидкісного очищення розчинів від важких металів і деяких органічних речовин. Процес очищення при таких «ударних» умовах електрозабезпечення складає усього кілька хвилин, на відміну від часу очищення по відомому патенту, який складає 1-1,5 години.

Таким чином, головна перевага винаходу перед прототипом полягає в істотному збільшенні продуктивності очисних споруджень. Це, у свою чергу, приводить до зменшення розмірів очисних апаратів і збільшення числа періодів їхнього використання в робочому режимі. Використання великих потужностей електроструму в розчині, що очищається, на початку його очищення, не веде до збільшення витрати електроструму на очищення ім³ розчинів; навіть, навпаки, буде спостерігатися

деяке його зниження в результаті зниження розсіювання розчином тепла, внаслідок зниження часу перебування розчинів, що нагріваються електро-струмом, у електроореакторі.

У результаті знижуються невикорисні втрати електроенергії на нагрівання оброблюваних розчинів. Триелектродна система із сталі з біполярним електродом з алюмінієвого (дюралюмінієвого) брухту продовжує виділяти важкі метали з розчинів і при відключеннях електроенергії.

Суть винаходу розкрита у прикладі конкретного його виконання та графічних зображеннях, де:

на Фіг.1 зображена схема, здійснення способу електроподілення важких металів з технологічних розчинів і стічних вод;

на Фіг.2 - представлений пристрій для електроподілення важких металів з технологічних розчинів і стічних вод, загальний вигляд;

на Фіг.3 - те ж, вигляд Б;

на Фіг.4 представлено умовне позначення пакетів електродів при трифазному їхньому підключенні;

на Фіг.5 - сталевий електрод в ізолюючому кожусі;

на Фіг.6 - те ж, розріз А-А, на Фіг.5;

на Фіг.7 - те ж, розріз Б-Б, на Фіг.5.

Спосіб здійснюють так. Важкі метали з мало-концентрованих розчинів видаляються у вигляді ферито-хромітів і алюмінатів, а також гідрооксидів, що утворюються при розміщенні розчинів у трифазному перемінному електричному полі промислової частоти і напруги із силою струму, що змінюється по об'єму розчину в різних напрямках.

Спосіб здійснюється в пристрої, що містить циліндричний електроореактор 1, корпус 2 якого має конічне дно 3 і виконаний з матеріалу, який не пропускає електричний струм. Такими матеріалами є, наприклад, текстоліт, термостійкий склопластик, бетон, цегла. Можливе також застосування інших струмонепровідних матеріалів. По периферії електроореактора 1 із внутрішньої сторони нерухомо встановлені шість сталевих циліндричних електродів 4, у міжелектродному просторі яких розміщений біполярний алюмінієвий електрод. Нерухомі сталеві електроди 4 розташовані в кутах 2-х пересічних трикутників 21, 22 (Фіг.4) так, що кожен протилежний два електроди (4.1-4.4, 4.2-4.5, 4.3-4.6) приєднуються до однієї тієї ж фази трифазного струму.

У залежності від об'ємів розчинів, що знезаражуються, і їхньої електропровідності, яка коливається в межах 1-4мсм/см, величина діаметру по перетину електродів має бути вибрана з інтервалу 20-180мм. Підключення електродів до струмоподілючих фаз блока електрозабезпечення 10 може здійснюватися будь-якими іншими способами, крім основного вищезазначеного. Наприклад, при необхідності збільшення пропускання загального струму через розчин електроореактора доцільно збільшити площу перетину сталевих електродів. Це можна зробити попарним підключенням до однієї і тієї ж фази двох сусідніх електродів, тобто 4.1-4.2; 4.3-4.4; 4.5-4.6, згідно Фіг.3, 4.

При необхідності зниження витрати струму можна навпаки відключити один із трикутників 21, 22 на Фіг.4, використовуючи тільки один з них.

Стічні води (чи напіввиробничі розчини), що очищаються від важких металів, через лійку 6 (Фіг.1) надходять у прийомний бак 7. У цей же бак 7 подають з бачків 8 необхідні для даної технології реагенти, зокрема, для нормалізації рН (звичайно рН для стічних вод дорівнює 7-8). Перемішування їх з вихідною водою здійснюють при цьому стисненим повітрям за допомогою вентиля 9. Після нормалізації необхідного рН у прийомному баку 7, розчин з нього переливають у електрореактор 1.

Після заповнення електрореактора 1 до необхідного об'єму включають його електроживлення трифазним струмом від блока електрозабезпечення 10. У ряді випадків доцільно здійснювати електроживлення через періодичний переривник електроструму. Витрати електроенергії на очищення ім³ розчину при цьому можуть бути знижені не менш ніж у 2 рази, якщо тривалість імпульсу і переривання однакові за часом.

Електрообробка в електрореакторі 1 розчинів (особливо стічних вод) для видалення важких металів, і зокрема (для малолетких) від органічних сполук, наприклад нафтомастил і барвників, провадиться в інтервалі часу 2-10хв., залежно від об'єму знешкодженого розчину. При наявності органічної фази в розчині утворюється накіпна піна, яка піднімається догори в електрореакторі весь час до кінця електрообробки. Процес обробки закінчують, як тільки розчин досягне температури 100°C.

Процес очищення розчинів від важких металів контролюють добором проб через вентиль 11 (Фіг.1) з бічного відгалуження зливного патрубку 12. Проби перед аналізом піддають фільтрації. По мірі витрати алюмінію в електрореакторі міжелектродний простір поповнюють новою порцією алюмінієвого брукху. Попередні порції алюмінію осідають, звільняючи місце для нового завантаження. Алюміній (дюралюміній) витрачається в процесі очищення розчинів від важких металів цілком, до кінця.

Після закінчення процесу знешкодження електрореактор 1 звільняють від пульпи через засувку 13. Пульпу спрямовують на фільтрацію переважно через вакуум-фільтр 14 (Фіг.1), і далі в проміжний бак-накопичувач 15. Осад 16 з поверхні фільтра 14, алюмінатів, феритів, гідроксидів і гідросолей важких металів відправляють на переробку як напівфабрикат для кольорової і чорної металургії, а також у хімічні виробництва. Очищену воду 17 використовують повторно в основному виробництві або відправляють в проміжну штучну водойму, що містить флору, яка засвоює солевміст лужних і лужноземельних металів і аніони кислот (натрій, SO_4^{2-} , NO_3^{-} , калій, кальцій тощо).

При наявності в розчинах, що очищаються, органічної фази, наприклад, барвників, часто виникає потреба у їхньому окислюванні чи в знебарвленні розчинів після фільтрації у фільтрі 14. З цією метою бачки 8 мають відповідні окислювачі: озон, кисень, гідроперекис, піролюзит, ферати натрію тощо. Бачки 8 з окислювачами в цьому випадку

з'єднані з прийомним баком 7 і з накопичувачем 15, який має перемішувальний пристрій. Якщо окислювання органічної фази при цьому супроводжується додатковим випаданням осаду, то з накопичувача 15 розчин з осадом знову завертають на фільтр 14.

Виконання пристрою необов'язково повинно бути виконаним згідно Фіг.1. Апарати 1-15 можуть бути розташовані, наприклад, по горизонталі, тобто на одному рівні або будь-яким іншим чином. У цьому випадку необхідно передбачити транспортування розчину між апаратами за допомогою насосів.

Пристрій електрореактора 1 більш детально проілюстрований на Фіг.2-7.

Електрореактор 1 являє собою циліндр із зовнішнім корпусом 2 і днищем 3. Корпус 2 виконаний із склопластику, текстоліту чи іншого пластику, конструктивно стійкого при температурах до 120°C, або цегли чи бетону.

По периметру внутрішньої стінки на відстані від неї не ближче 40 мм розташовані шість змінних, сталевих циліндричних електродів 4 (4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6). Можливе виготовлення їх з відпрацьованих трубопроводів чи суцільнометалевих циліндричних або інших вторинних виробів, зокрема рейок, таврових балок.

По одному з варіантів (Фіг.2, 3) у міжелектродному просторі на відстані не ближче 40мм від електродів 4 розташовують пластиковий термостійкий контейнер 5 на всю глибину електрореактора 1 до конусного днища 3. Контейнер 5 має отвори діаметром 5мм. Контейнер заповнюють алюмінієвим (чи дюралюмінієвим) брукхотом з розмірами шматків не менш 10мм.

По іншому варіанту біполярний електрод з алюмінієвого чи дюралюмінієвого брукхоту може бути виготовлений без застосування перфорованого контейнера 5, при цьому брукхот розміщують в міжелектродному просторі насипним чином. У цьому випадку для попередження електрозамикань кожний із шести сталевих електродів 4 встановлений в ізолюючому перфорованому пластиковому трубчастому кожусі 23 з діаметром отворів 5мм (Фіг.5-7). Відстань між стінками електрода 4 і зазначеного кожуха 23 становить 10-20мм.

Нижня частина електрореактора, що є днищем 3, виконана у вигляді конуса, у центрі якого є патрубок 12 для випуску очищеної пульпи з осадами важких металів, заліза й алюмінію, які заміщають важкі метали, що виділяються. Патрубок 12 має відвідну трубку з вентилем 11 для відбирання проб при контролі ступеня очистки розчинів. У середині над патрубком розташована сталева сітка 18 з діаметром отворів не більш 3мм для того, щоб перешкодити влученню шматків залишкового алюмінію в подальшу транспортну систему очистки за технологією, представленою на Фіг.1.

Крім електродів 4 і контейнерів 5 у міжелектродному просторі електрореактора бажано розмістити датчик промислового рН-метра (рН=2-10), датчик температури (до 110°C, трубку-барботер стиснутого повітря). Для контролю об'єму води чи суспензії, що заливається і електрообробляється, електрореактор 1 має також рівнемір. Зазначені

прилади контролю технології на Фіг.1-4 не показані.

Електрореактор містить електроізолюючу декоративну кришку 19 із усіма необхідними отворами для підключення електродів 4 до пульта електроживлення 10 (Фіг.1), і для підключення вищевказаних датчиків контролю (рН, Т, барботер, трубопровід циркуляції, рівнемір) до реєструвальних приладів. На декоративній кришці 19 виконане оглядове вікно 20. Діаметр і висота електрореактора розраховуються залежно від необхідної продуктивності знешкодження (очистки) вихідної води від важких металів, у тому числі від хрому-3 (міді, цинку, нікелю, олова тощо), крім марганцю-2. (Від останнього також можна позбутися, якщо підняти рН розчину до значення $\text{pH} \geq 10$). Основою для розрахунків можуть служити такі цифри. Спадання напруги в міжелектродному просторі на 1 см шляху повинне становити не менше 3,1В/см. Щільність струму на 1 см^2 поперечного розрізу будь-якого сталевго електрода повинна бути не менш $0,027\text{ A/cm}^2$. Крім того, розміри електрореактора і їхнє число розраховуються на основі необхідної продуктивності по оброблюваній воді та обліку електрозабезпечення щодо напруги U і сили струму I для виділення важких металів з оброблюваної води. Для успішного виділення важких металів протягом декількох (2-10) хвилин необхідно мати на увазі, що спадання напруги на 1 см міжелектродних відстаней 4.1-4.2; 4.1-4.6; 4.2-4.3 (Фіг.3, 4) не повинно бути меншим, ніж 3,1В/см.

Щільність струму на поперечному розрізі кожного електрода також не повинна бути нижче 270 A/m^2 . Оперуючи цими даними, а також наявними в розпорядженні, наданими даним підприємством граничними напругою і силою струму, розраховують габарити кожного електрореактора і їхнє число, з урахуванням продуктивності по знешкодженні від важких металів води.

Підключення шести електродів до пульта електроживлення 10 (Фіг.1) виконують так, щоб трифазним струмом жились паралельно тільки по 3 електроди (4.1, 4.3, 4.5 і 4.2, 4.4, 4.6). Шестиелектродна система на Фіг.3, 4 унаслідок цього являє собою два перевернутих пересічних трикутники

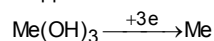
21, 22. При цьому до однієї тієї ж фази трифазного струму підключаються протилежно розташовані по відношенню один до одного електроди, тобто згідно Фіг.3, 4 до тих самих фаз підключаються електроди 4.1-4.4; 4.2-4.5; 4.3-4.6. Це не виключає й інших способів підключення. При потребі, можливо, наприклад, підключення, при якому до однієї й тієї ж фази трифазного струму підключаються поруч розташовані електроди: 4.1-4.2, 4.3-4.4, 4.5-4.6.

При такому включенні можливе збільшення сили струму в міжелектродному просторі між протилежними парами електродів.

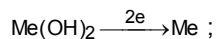
При необхідності велику силу струму, що створюється в електрореакторі на шести електродах, можна знизити, якщо трифазний електрострум підключити тільки до трьох електродів одного з двох трикутників. Розташовуваний у контейнері (чи насипним чином) міжелектродного простору алюмінієвий (дюралюмінієвий) брутх виконує в електрореакторі роль біполярного електрода, на якому відбувається виділення важких металів з негативним окислювально-відновними потенціалами, таких як Cr^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} тощо, тобто таких, що наближаються за знаком і величиною до алюмінію. Виділення металів з $E > 0$, тобто електропозитивних, подібно міді, у значній мірі забезпечується сталевими активними електродами.

Хіміко-теоретичні передумови й обґрунтування технології виділення важких металів зі стічних вод.

Основною передумовою є різниця у величинах редокс-потенціалів, необхідних для відновлення іонної форми різних металів у металеву, тобто для переходів



де $\text{Me} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}^{3+}$, і для переходів



де $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Cd}, \text{Co}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}$ і ін., що супроводжують кольорову металургію. Ці окислювально-відновні потенціали для зазначених металів наведені в таблиці 1.

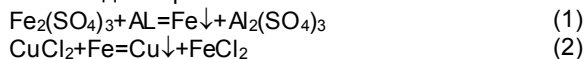
Таблиця 1

«Нормальні окислювально-відновні редокс-потенціали ($E_{0,v}$)»

Електронний перехід	$E_{0,v}$	Електронний перехід	$E_{0,v}$
K^+/K	-2,925	$\text{SbO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}/\text{Sb}$	-0,675
Ca^+/Ca	-2,87	Fe^{2+}/Fe	-0,44
Na^+/Na	-2,713	Cd^{2+}/Cd	-0,402
Mg^{2+}/Mg	-2,37	Ni^{2+}/Ni	-0,23
Al^{3+}/Al	-1,66	Sn^{2+}/Sn	-0,140
Mn^{2+}/Mn	-1,19	Pb^{2+}/Pb	-0,126
$\text{HSnO}_2 + \text{H}_2\text{O}/\text{Sn}$	-0,91	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}/\text{Cr}(\text{OH})_3$	-0,13
$\text{SiO}_2 + 4\text{H}^+/\text{Si}$	-0,86	Fe^{3+}/Fe	-0,036
Zn^{2+}/Zn	-0,763	$2\text{H}^+/\text{H}_2$	0,0
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}/\text{S}$	-0,75	Cu^2+/Cu	+0,337
Cr^{3+}/Cr	-0,74	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+/\text{S}$	+0,36
$\text{AsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}/\text{As}$	-0,68	$1/2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+/\text{Cr}^{3+}$	+0,66
		Hg^{2+}/Hg	+0,85

Більша кількість стічних вод, що вимагають очищення перед вторинним використанням чи випуском у навколишнє середовище, представлено металами, наведеними по redox-потенціалах у таблиці 1. Будь-які інші метали, як правило, містяться в стічних водах у розчиненій формі або в незмірно менших кількостях, ніж зазначені в таблиці 1, або мають redox-потенціали, що знаходяться в інтервалі величин від Zn до Cu. Таким чином, електрохімічне виділення Zn і Cu завжди буде супроводжуватися одночасним виділенням цих незазначених металів, наприклад, Mo, V, W, що осаджуються разом з Cu і Zn в умовах електрохімічної обробки утримуючих їхніх розчинів.

Відповідно до наведеного в табл. 1 ряду redox-потенціалів варто очікувати, що при не занадто низьких рН > 3 кожний попередній елемент у металевому вигляді буде витіснений у гідроксид наступний, що перебуває в іонній формі. Наприклад, металевий алюміній буде витіснений залізо-2 з його сульфатних розчинів, а металеве залізо буде витіснено мідь-2 з розчинів його солей.



Усі без винятку метали в таблиці 1 з $E_{0,v} < 0$ будуть руйнувати дихромати-іони, сприяючи перетворенню хрому-6 у хром-3 відповідно до реакції

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} \quad (3)$$

Від хрому-3 далі можна звільнитися вже за допомогою металевого алюмінію.

Якщо через таку гетерогенну систему з металами, розміщеними в розчинах, пропускати електричний струм, то всі процеси витіснення з розчину металами з великим redox-потенціалом $|E|$ іонів металу з меншим $|E|$ будуть прискорюватися зі збільшенням щільності струму на металах-електродах, що витісняють.

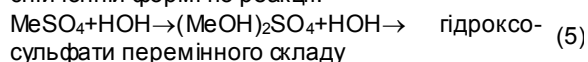
При використанні для цього перемінного струму на електродах буде відбуватися безліч процесів, головними з яких буде відновлення іонів, що витісняються, і розчинення металу електродів (перехід їх в іонний стан). Змінний струм сприяє також руйнуванню в розчині молекулярних утворень, що мають полярно-дипольну структуру, наприклад, органічних сполук.

Припустимо, що є деякий сірчаноокислий розчин, який містить в іонній формі всі елементи табл.1, тобто важкі метали, крім, природно, легких - Mg і Al. Розчини сульфатів цих важких металів і Cr_2O_7 розглянути переважніше, тому що більша кількість стічних вод утворена ними. Якщо в розчині таких сульфатів помістити електроди з алюмінію чи його сплавів з магнієм (дюралюмінію) і пропустити по них через розчин перемінний струм, то на електродах, у першу чергу, буде відбуватися процес цементації іонів важких металів, відповідно до реакції:



Метали, що витісняються, які утворюються в субатомній формі, завдяки перемінному струму, не виділяються у металевому вигляді, а утворюють гідроксоколі аж до гідроксидів, типу $(\text{MeOH})\text{SO}_4$; $[\text{Me}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$ і MeOOH ; $\text{Me}(\text{OH})_3$, де Me-3.

При цьому, вільна кислота, що міститься в розчинах, витрачається на взаємодію із субатомним металом, від чого рН розчинів підвищується по періоду цього процесу. Алюміній і магній дюралевих біполярних електродів також не утворюють сульфатів в іонній (розчиненій) формі по реакції (1; 2), а виділяються у вигляді гідроксосульфатів перемінного складу. Підвищення рН у цих випадках приводить далі до гідролізу всіх сульфатів у первісній іонній формі по реакції:



сульфати перемінного складу тобто з утворенням тих же гідроксосульфатів (Me-2).

Таким чином, в результаті такої електрохімічної обробки тільки з застосуванням (дюр)алюмінієвих електродів буде спостерігатися випадання в осад дуже об'ємних, пластівчастих аквакомплексів гідроксосульфатів загальної формули



як продуктів осаду алюмогідроксосульфатів з гідроксосульфатами важких металів, в тому числі хромом і залізом. Процес осаду супроводжується адсорбцією на поверхні високзарядних гідроксосульфатів (завдяки Al-3, Cr-3 і Fe-3) розчинених солей важких металів, що утворюють дифузійний адсорбційний шар на цій поверхні, орієнтований до поверхні переважно негативно зарядженими сульфат-аніонами. З цієї причини електрокоагуляція на змінному струмі, одночасно з виділенням важких металів в осад, приводить і до видалення сірки з розчинів. Осади від розчинів відокремлюються звичайною фільтрацією, наприклад на вакуум-фільтрах і/чи гравійно-піщаних.

У пропонованому винаході використовується трифазний змінний струм, що припускає триелектродну електролітичну комірку, у якій як основні електроди використовуються сталеві циліндричні стрижні чи вторинний брукт сталевих трубопроводів. Алюмінієвий біполярний електрод розміщують в міжелектродному просторі у вигляді засипного (алюмінієвим бруктом) перфорованого контейнера чи насипним чином між сталевими електродами без контейнера. Унаслідок цього на поверхні сталевих електродів не буде відбуватися цементация тільки Cr-3 і Zn, але цементуватися будуть усі наведені у таблиці 1 наступні за залізом метали. Процес цей буде супроводжуватися виділенням у розчин іонів Fe-2 за аналогією з реакцією (2). Через присутність в стічних водах заліза-3 і хрому-3, при наявності іона Fe-2 відбувається утворення феритів і хромітів заліза Fe_3O_4 і FeCr_2O_4 , нездатних до аквакомплексотворення гідрофобних опадів, правильної регулярної кристалічної структури з дуже низькою розчинністю. Крім великої кількості осаду магнетиту FeFe_2O_4 і хроміту в осад випадають ферито-хроміти інших металів зі ступенем окислювання-2 із загальною формулою MeFe_2O_4 і MeCr_2O_4 , де як метал виступають іони важких металів із ступенем окислювання-2: Zn, Cu, Ni і т.д., а також Mg і Ca. На біполярному електроді цементуються Zn і Cr-3, але утворення ферито-хромітів сприяє переважному зсуву реакції утворення гід-

рокоосульфатів убік алюмініатів важких металів, також кристалізованих разом з ферито-хромітами.

Якщо у вихідних очищуваних розчинах відсутнє залізо-3, то при електроочистній обробці необхідно здійснювати аерацію (барботажа повітря) розчинів чи навмисно додавати в них солі заліза-3.

Слід відзначити ще одну особливість, характерну для розчинів на відміну від води. При пропусканні через них змінного електричного струму, розчини, що містять електропровідні розчинені речовини, нагріваються швидше, ніж чиста вода.

Відповідно до закону Джоуля-Ленца $Q=I^2Rt$ вт год. (7)

Відповідно до закону тепловбирання для нагрівання розчину на $\Delta T=T_{\text{кінц.}}-T_{\text{поч}}$

$Q=mc\Delta T$ (8)

Рівняння (7) та (8) зрівнюються при пропусканні електроструму через рідкі електропровідники так, що

$I^2Rt=mc\Delta T$ (9)

де I - сила струму,

R - опір розчину,

m - маса розчину,

t - час електронагрівання,

c - теплоємність розчину,

$T_{\text{поч.}}, T_{\text{кінц.}}$ - початкова і кінцева температури розчину.

З рівності (9) виходить, що

$t=mc(T_{\text{кінц.}}-T_{\text{поч.}})/I^2R$ (10)

Де $I^2R=IU$ - потужність електроореактора.

З рівності (10) маємо, що за умови прикладання однієї і тієї ж потужності $I^2R=IU$ до води і розчинів, нагріти розчини на ΔT можна швидше за менший час, ніж воду, тільки в тому випадку, якщо теплоємність розчину буде нижчою за теплоємність води $C=4,180\text{ Дж/грам}$.

Дослідження практичних розчинів шкіряного виробництва (хром-3), гальванічних виробництв (хром-6), а також промислових вод друкованих плат (Cu) свідчать про зниження їхньої теплоємності до $1,5\text{ Дж/грам}$. Унаслідок цього швидкість їхнього розігрівання може бути знижена в порівнянні зі швидкістю нагрівання води в однакових умовах у $1,5-2,5$ рази.

Приклади

Приклад 1 (таблиця 2)

У електроореактор (ЕР), конструктивно виконаний як показано на Фіг.2, 3, обсягом 12л заливали стічні води шкіряного заводу, що містять хром-3, а також органічні реагенти і барвники для обробки натуральної шкіри (таблиця 2)

Таблиця 2

№ п/п	Початк. Вміст Cr-3, мг/дм ³	pH початк.	Температура T°С _{поч.}	Сила струму, I _{поч.} , А	Час ел. обр. хв.	Сила струму, I _{кінц.} , А	pH кінц.	Кінцевий вміст хрому, мг/дм ³
1	85	3,6	30	52	1,25	60	5,5	3*
3	25,5	3,4	31	35	3,8	20	7-8	<1*

*На експрес - апараті з нижньою межею визначення (чутливістю) у 1 мг/дм^3 .

Робоча напруга трифазного струму становила 380В. При цьому струм підводили тільки до одного трикутника (Фіг.3, 4), тобто до трьох електродів із шести. Перед вмиканням ЕР у розчин додавали 10мл аміачної води з вмістом 28% NH_3 для нейтралізації надлишкової кислоти (зі зміною pH від $\text{pH}_{\text{поч.}}$ до $\text{pH}_{\text{кінц.}}$ у таблиці 2). Процес електрообробки закінчували при досягненні температури розчину 100°C . Через наявність у розчині органічної фази вона в процесі обробки утворювала шапку піни, що піднімалась догори, а при охолодженні осідала у вигляді осаду, який осаджувався разом з хромом-3.

Аналіз кінцевих розчинів, наведених у таблиці 2, як і у всіх інших прикладах, проводився паралельно в незалежних лабораторіях. В усіх випадках

(приклади 1-5) паралельні незалежні іспити показали результати, що на 1-2 порядки нижче наведених у таблицях 2-7.

Приклад 2 (таблиця 3)

Об'єкт досліджень - стічна вода шкіряного виробництва, що містить Cr-3. Дослідження проводили на лабораторному ЕР місткістю 25 дм^3 . Як електроди використовувалися сталеві труби діаметром 34мм і довжиною 480мм. Кількість електродів - 6шт. Електроди були вставлені в пластмасові перфоровані труби. Напруга становила 380В. Електропровідність розчину - $2,66\text{ мСм/см}$. У таблиці 3 представлені результати іспитів стічної води шкіряного виробництва на лабораторному ЕР-0,025.

Таблиця 3

Час, хв.	Сила струму, А	Температура, °С	pH, од.pH	Вміст хрому(3+), мг/дм ³
0	100	60	7,31	4,8
2	45	95	-	0,34

Приклад 3

Об'єкт досліджень - стічна вода шкіряного виробництва, що містить Cr-3, як у прикладі 2, але з більш низьким змістом Cr-3 і з більш низькою електропровідністю, ніж у прикладі 2.

Дослідження проводилися на лабораторному ЕР місткістю 25 дм^3 . Як електроди використовувалися сталеві труби діаметром 34мм і довжиною 480мм. Кількість електродів - 3шт. Електроди вставлені в пластмасові перфоровані труби. Між-

електродна відстань (сторона рівностороннього трикутника) - 195мм. Напруга – 380В. Електропровідність розчину - 2,1мСм/см., рН=7,74. Вміст Сг-3 після електровиділення зменшився з 0,06мг/дм³ до 0,02мг/дм³.

Приклад 4 (таблиці 4, 5)

Об'єкт досліджень - стічна вода після травлення друкованих плат. Хімічний склад вихідної води наведений у таблиці.4

Таблиця 4

РН	Cu ²⁺	Fe _{заг.}	Сухий залиш.	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Al ³⁺	NH ₄ ⁺	Zn ²⁺	Nr*	Ag ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
од.рН	мг/дм ³											
8,0-9,5	10-120	менше 0,1	1000-1500	300-500	до 200	менш 0,01	50-100	менш 0,01	не ви-явл.	не ви-явл.	0,015	0,003

Дослідження проводилися на лабораторному ЕР місткістю 25дм³. Як електроди використовувалися сталеві труби діаметром 34мм і довжиною 480мм. Кількість електродів - 6шт. Електроди були вставлені в пластмасові перфоровані труби.

Напруга – 380В тривалість проведення виділення металів - 7хв. до температури 85°С. Струм

збільшувався з 36А до 53А. Величина рН зменшилася з 8,99 до 8,62од. рН. Електропровідність - 2,3мСм/см. Початкова концентрація міді - 11,4мг/дм³, після електровиділення і фільтрації - 0,30мг/дм³. Результати іспитів представлені в таблиці 5.

Таблиця 5

Час, хв.	Сила струму, А	Температура, °С	рН, од. рН	Вміст міді, мг/дм ³
0	36	20	8,99	11,4
7	53	82	8,62	0,30

Приклад 5 (таблиця 6)

Те ж, що й у прикладі 4, час проведення процесу - 10хв. До температури 85°С. Струм збільшувався з 30А до 80А. Величина рН зменшилася з 9,5 до 9,3од. рН, початковий вміст міді - 120мг/дм³, електродів 3шт.

Таблиця 6

Час, хв.	Сила струму, А	Температура, °С	РН, од. рН	Вміст міді, мг/дм ³
0	30		9,5	120
10	80	85	9,3	8,48

Приклад 6 (таблиця 7)

Об'єкт досліджень - стічна вода після травлення друкованих плат.

Топити проводилися на промисловому ЕР місткістю 450дм³. Як електроди використовувалися сталеві труби діаметром 34мм і довжиною 830мм. Кількість електродів - 3 і 6 шт. Електроди вставлені в пластмасові перфоровані труби. Міжелектродна відстань (сторона рівностороннього трикутника) - 200мм. Довжина електродів - 830мм, робоча до-

вжина електродів з урахуванням об'єму води, використаного для іспитів, 500мм.

Напруга – 380В, тривалість проведення процесу - від 8 до 22хв. (до температури 60°С). Струм змінювався від 50А до 95А. Величина рН зменшилася від 8,88 до 8,52од. рН. Електропровідність стічної води складала - 2,18мСм/см. Початкова концентрація міді - 21,4мг/дм³, Вміст міді після електрокоагуляції і фільтрації - від 0,36 до 2,4мг/дм³. Результати іспитів представлені в таблиці 7.

Таблиця 7

Час, хв.	Сила струму, А	Температура, °С	РН, од. рН	Вміст міді, мг/дм ³
0	50	4	8,88	21,4
8-22	100	60	8,5	від 0,36 до 2,4

Таким чином, використання запропонованих способу і пристрою для електровиділення важких металів з технологічних розчинів і стічних вод дозволяє досягти наступного технічного результату:

1. Прискорення процесу очищення, за рахунок збільшення швидкості виділення важких металів, унаслідок створення великих напруг і витрат струму в розчині, що очищається, унаслідок використання на електродах у процесі електровиділення

металів всіх трьох фаз трифазного перемінного струму промислової частоти;

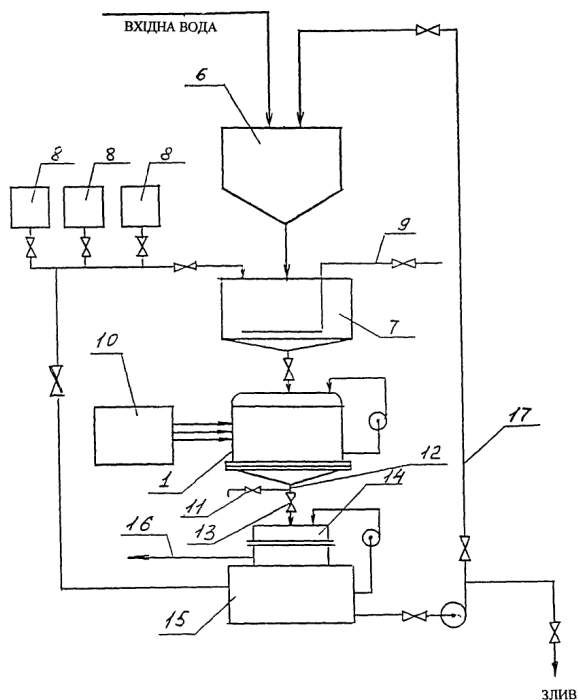
2. Збільшення продуктивності пристрою, зменшення розмірів очисних апаратів і збільшення числа періодів їхнього використання в робочому режимі;

3. Зниження невиробничих втрат електроенергії на нагрівання оброблюваних розчинів;

4. Можливість перероблення великих об'ємів стічних і виробничих вод без збільшення втрат електроенергії;

5. Трьохелектродна система (однопакетна чи двопакетна) зі сталі з біполярним електродом з алюмінієвого (дюралюмінієвого) брухту продовжує виділяти важкі метали з розчинів і при відключеннях електроенергії;

6. Спосіб дозволяє циклічно завернути оброблену воду на повторне очищення в той же електрореактор;

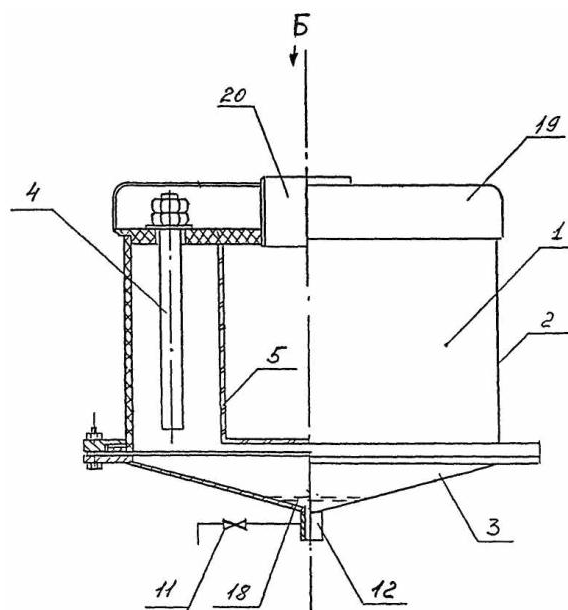


ФІГ. 1

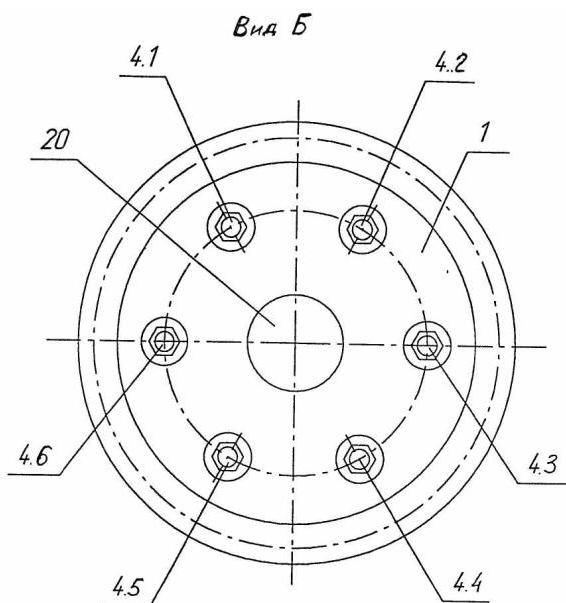
7. Дозволяє одержувати опади феритохромітів, алюмінієвих і гідроксолей важких металів з високою швидкістю фільтрації;

8. Виключається вторинне забруднення води очисними реагентами;

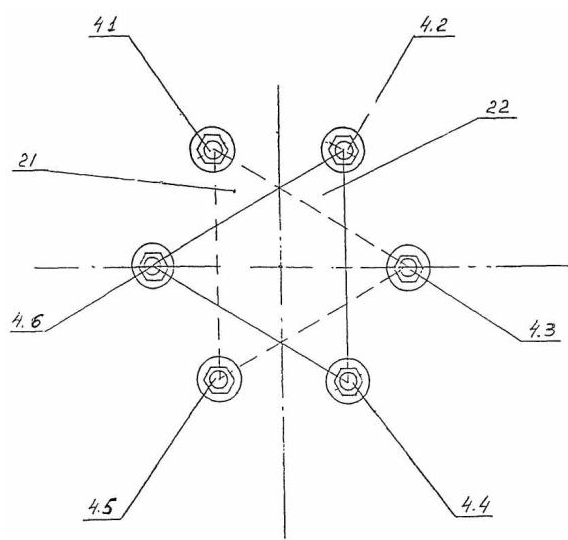
9. Осад електрохімічної обробки утворює концентрат кольорових і чорних металів, придатний для вторинної переробки в металургії і хімії.



ФІГ. 2



ФІГ. 3



ФІГ. 4

