

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

С.В.Горобец, О.Ю.Горобец, И.Ю.Гойко, Т.П.Касаткина

¹Национальный университет пищевых технологий, ул. Владимирская 68, Киев, 01033, Украина, gor@nuft.kiev.ua ;

Соединения шестивалентного хрома Cr (VI) (хромовая кислота и ее соли) применяются при химической обработке (травление, пассивирование) поверхности стальных изделий и изделий из медных сплавов, оцинкованных и окадмированных стальных изделий, при электрохимической обработке (анодировании) изделий из алюминия, при электрополировке стальных изделий, а также в гальваническом производстве, большую часть покрытий которого, имеющих защитные свойства, составляют покрытия из хрома [1]. В промывных стоках предприятий машиностроения содержится до 600 мг/л $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ [2]. При производстве строительных материалов, которые используют портландцемент (например, для асбестовых, бетонных и железобетонных изделий), так же происходит насыщение сточных вод ионами Cr (VI) [3]. Сточные воды всех этих производств могут быть как однокомпонентными, например хромсодержащими, так и многокомпонентными, содержащими ионы хрома, меди, цинка, кадмия, никеля, железа [4]. Они составляют серьезную экологическую угрозу, особенно хромсодержащие, так как хром является высокотоксичным и известен как канцерогенный и мутагенный токсин для человека [1]. На данный момент существует множество методов очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов (химический, механический, физико-химический, биологический и др.). Внимание исследователей все более привлекают физико-химические методы очистки сточных вод. Однако, существующие физико-химические методы очистки сточных вод гальванических производств являются многостадийными, дорогостоящими, так как требуют применения большого количества реагентов [4]. В связи с этим все большее распространение получает высокоградиентная магнитная сепарация с использованием сорбентов, в том числе биосорбентов с магнитными метками [5].

Ранее нами были проведены эксперименты по интенсификации сорбции ионов меди биосорбентом (дрожжами *Saccharomyces cerevisiae* 1968) при замене механического перемешивания на магнито-гидродинамическое перемешивание (МГДП), основанное на введении в раствор стальных элементов, на которые воздействует постоянное магнитное

поле (МП) [6]. Результаты показали, что при извлечении ионов меди из раствора происходит заметная интенсификация процесса сорбции из-за интенсивного перемешивания дрожжей, которое возникает вблизи стальных элементов в МП [7-9] .

В данной работе, для хромсодержащих сточных вод, нами исследовались интенсификации процесса восстановления Cr (VI) в растворе в МП, за счет МГДП электролитов в окрестности стальных элементов в МП. Также нами были проведены исследования комбинированного метода восстановления Cr (VI) в растворе с помощью стальных элементов и за счет сорбции ионов хрома биомассой дрожжей (*Saccharomyces cerevisiae* 1968) в сочетании с МГДП.

Для исследования использовали раствор K_2CrO_4 с pH 2 и исходной концентрацией Cr (VI) 100 мг/л. Раствором заполняли стеклянную кювету с насадкой. Насадка состояла из 40 одинаковых элементов – стальных стержней из углеродистой стали (ГОСТ 1050 – 88) диаметром 525 мкм, длиной 3000 мкм, равномерно расположенных в объеме кюветы с помощью немагнитного держателя, не реагирующего с раствором. Расстояние между отдельными элементами насадки составляло три диаметра отдельного элемента насадки, с учетом того, что на больших расстояниях, при данных параметрах системы, скорость потока, а значит и интенсивность процесса перемешивания снижается (рис.1).

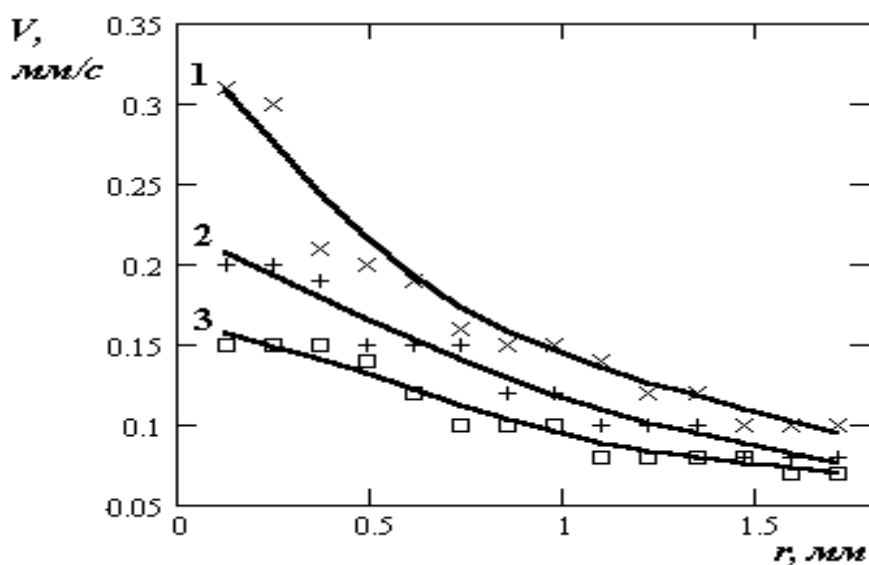


Рис.1. Зависимость скорости потока V раствора в окрестности элемента насадки от расстояния r от поверхности насадки: 1 – на 1-ой минуте эксперимента после включения магнитного поля; 2 – на 3-ей минуте; 3 – на 5-ой минуте, соответственно.

Значение pH раствора довели до 2 с помощью добавления азотной кислоты. При этом значении pH дрожжи не теряют жизнеспособности [10], а скорость потоков жидкости в окрестности элементов насадки достаточна для интенсивного перемешивания раствора (рис.2). Кювету с насадкой помещали в постоянное МП напряженности 240 кА/м и выдерживали от 1 до 15 минут. Исследования проводили в МП направленном как параллельно, так и перпендикулярно относительно осей стержней, которые составляют насадку.

Контрольные эксперименты проводили с тем же раствором K_2CrO_4 с насадкой, но без МП. Остаточное количество Cr (VI) в растворе определяли дифенилкарбозидным методом [11].

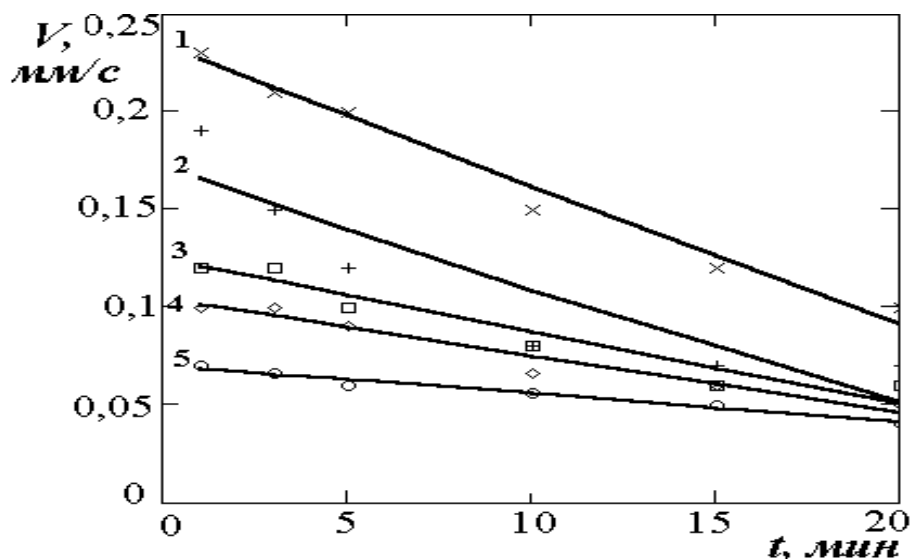


Рис.2. Зависимость скорости потоков жидкости в окрестности отдельных элементов насадки V от времени при различных pH раствора: 1– pH 1; 2– pH 1,5; 3 – pH 2; 4 – pH 3; 5 – pH 5.

Результаты исследования процесса восстановления ионов хрома (VI) показали, что в МП за 6 минут восстанавливалось в растворе 100% ионов хрома (VI). При этом контрольные эксперименты показали, что без магнитного поля восстановление 100% ионов хрома (VI) происходило за 10 минут.

На рис.3 показан процесс восстановления Cr (VI) с помощью стальных элементов в растворе без МП (кривая 1) и под влиянием МП (кривая 2). Из рисунка видно, что МП

значительно интенсифицирует процесс восстановления ионов хрома (VI) в первые минуты эксперимента.

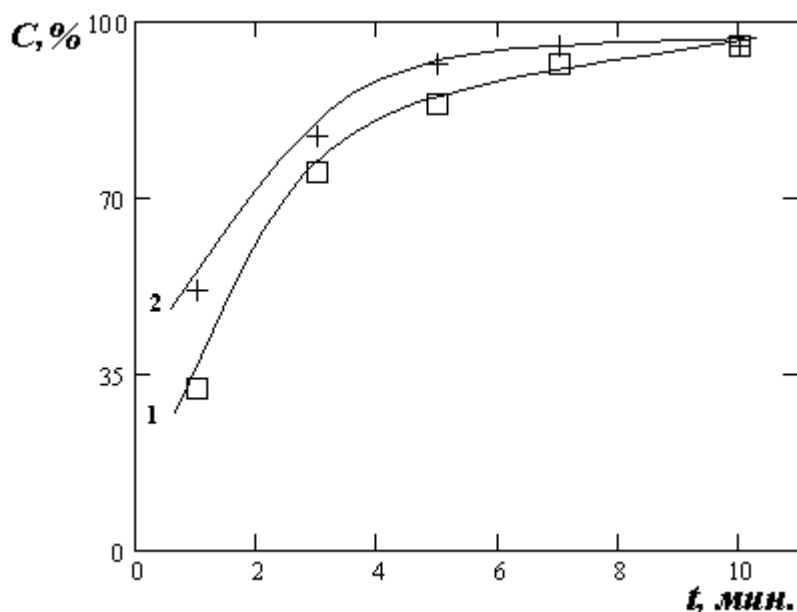


Рис.3. Влияние магнитного поля на процесс восстановления ионов шестивалентного хрома: 1 – без МП; 2 – с МП.

Также нами были проведены аналогичные эксперименты по исследованию процесса сорбции Cr (VI) биомассой дрожжей в МП. В раствор вводили дрожжи *S. cerevisiae* 1968 в количестве 0,1 г абсолютно сухого вещества на 100 мл. Результаты показали, что как при параллельно, так и при перпендикулярно направленном МП из раствора извлекалось за одну минуту около 100 % ионов хрома (VI) за счет комбинированного процесса восстановления с помощью стальной насадки и сорбции дрожжами. Контрольные эксперименты показали, что без МП за счет процесса восстановления и биосорбции извлекалось около 89 % ионов хрома (VI) в течении 1 мин и около 100 % в течении 5 минут. Сравнение результатов интенсивности комбинированного процесса сорбции Cr (VI) дрожжами и без дрожжей без МП показан на рис.4.

По полученным результатам, вычтя процент восстановления хрома с помощью стальных элементов, получена кривая (рис.5), которая характеризует извлечение Cr (VI) только дрожжами *S. cerevisiae* 1968.

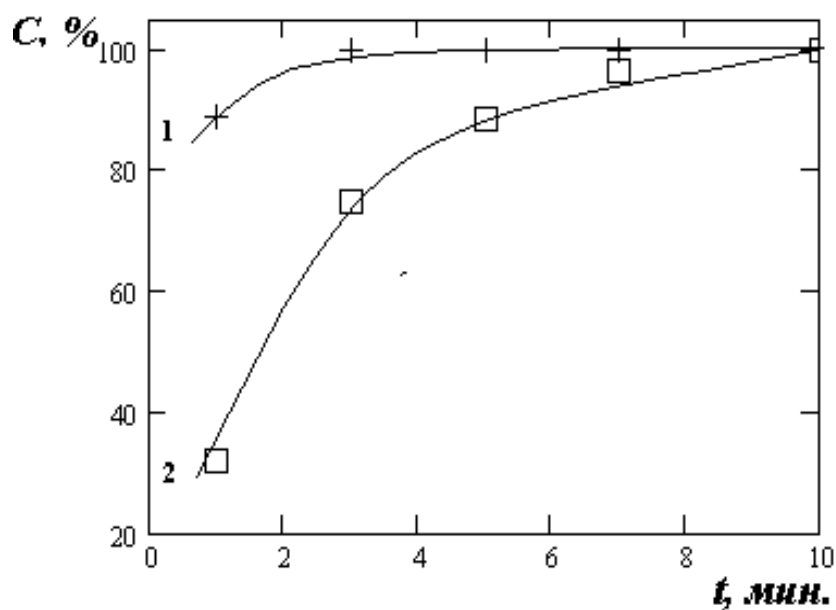


Рис. 4. Комбинированный метод извлечения из раствора ионов шестивалентного хрома за счет процесса восстановления и биосорбции без МП (1) и только процесса восстановления (2) без МП.

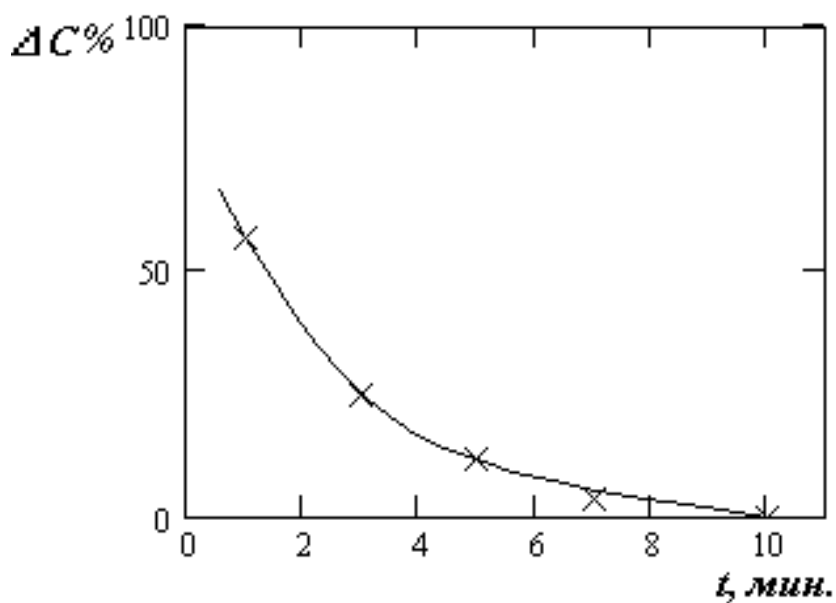


Рис.5. Вклад биосорбции ионов хрома дрожжами из раствора при комбинированной очистке без магнитного поля.

Контрольные эксперименты, проведенные в институте микробиологии и вирусологии НАНУ при традиционном использовании механического перемешивания с

такой же исходной концентрацией, показали, что дрожжи *S. cerevisiae* 1968 сорбировали до 15 % Cr (VI) за 3 часа.

Таким образом, для сточных вод, которые содержат только ионы Cr (VI), рекомендуется восстанавливать Cr (VI) из раствора с помощью стальных элементов в постоянном МП. Однако, при очистке многокомпонентных сточных вод оправдано применение комбинированного метода извлечения Cr (VI), т.е. сорбцией дрожжами и одновременного восстановления Cr (VI) с помощью стальных элементов в МП, т.к. в МП происходит интенсификация процесса восстановления и процесса сорбции дрожжами *S. cerevisiae* 1968 ионов меди [6] и хрома (VI) за счет МГДП. Кроме того, известно, что биосорбенты, такие как дрожжи *S. cerevisiae* способны эффективно аккумулировать металлы, которые относятся к различным группам элементов [12], что в сочетании с МГДП, как показано на примере сорбции ионов меди [6] и хрома, значительно ускоряет процесс извлечения ионов тяжелых металлов из растворов. Это особенно актуально для гальванических производств, которые из-за высоких концентраций ионов тяжелых металлов в сточных водах применяют многостадийную очистку с использованием различных методов. Данная работа предлагает значительную интенсификацию способов очистки от ионов тяжелых металлов, таких как биосорбция, цементация с помощью постоянных магнитных полей, которые создают эффект МГДП растворов в окрестности стальных элементов.

1. Биологическая очистка хромсодержащих промышленных сточных вод / Под ред. Квасникова Е.И., Серпокрьлова Н.С.: Киев «Наукова думка», 1990.
2. **Смирнов Д.Н., Генкин В.Е.** Очистка сточных вод в процессах обработке металлов. М., 1989.
3. **Матяшев В.Г., Степаненко О.Н., Приверт Н.С.** и др. Очистка сточных и оборотных вод от соединений шестивалентного хрома // Экотехнология и ресурсосбережения. – 2003. – №1.
4. **Баглай С.В., Козявина О.А., Савин А.Б.** и др. Биохимическая очистка промышленных сточных вод // Экология и промышленность России. – 2002. – № 3 .
5. **Churchill S.A., Walters I.V., Churchill P.F.** // J. Environ. Eng. – 1995. – 121.

6. **Gorobets S., Gorobets O., Kasatkina T.** et al. Intensification of the process of sorption of copper ions by yeast of *saccharomyces cerevisiae* 1968 by means of a permanent magnetic field // JMMM, – 2003
7. **Gorobets Yu., Gorobets S.** Formation of stationary flows of liquid in vicinity of ferromagnetic packing in constant magnetic field // Magnetohydrodynamics. – 2000. – № 3.
8. **Gorobets S., Gorobets O., Bandurka N.** Stationary flows of liquid in the vicinity of the small ferromagnetic particles in constant homogeneous magnetic field // The Physics of Metals and Metallography. – 2001. – Vol. 92, Suppl. 1.
9. **Gorobets S., Gorobets O.** Unidirectional mass transfer effect in electro-lytes in the vicinity of a chain of iron balls in a PMF // Magnetohydrodynamics. – 2002. – v.38, №4.
10. **Нагаев В.В., Шулаев М.В, Сироткин А.С.** и др. Разработка биосорбционной технологии очистки хромсодержащих сточных вод // Хим.пром-ть. – 1998. – №3.
11. **Лурье Ю.Ю.** Аналитическая химия промышленных сточных вод, Москва, 1984..
12. **Drapeau A.I., Laurence R.A., Haebec P.S.** et.al. Bio-accumulation de metaux lourds chez certain microorganismes // Sci. et techn. – 1983. – 16, № 4.