

А. А. Пивоваров, Ф. А. Чмиленко, Т. М. Деркач,  
А. Н. Куксенко, А. Н. Майструк

## ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ЦИАНИДСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД

*Предлагается проводить обезвреживание технологических растворов и промышленных сточных вод от токсичных соединений плазмохимической обработкой. Изучено разрушение в этих растворах цианидов.*

Цианид-ионы являются одним из наиболее токсичных компонентов промышленных сточных вод, их предельно допустимая концентрация ПДК при приеме в горкомканализацию составляет 0,1 мг/дм [1].

Для разрушения цианистых соединений в стоках используют различные методы: хлорирование [2], озонирование, электрохимическое окисление [3] и окисление в вихревом слое ферромагнитных частиц [4]. К биологическим методам относятся аэробнобиологический метод очистки с применением бактерий [5] и биохимическая очистка микрогрибками [6]. Кроме того применяют методы, основанные на обработке альдегидами, высокотемпературном сжигании и радиоллизе [7], ионообменные смолы [3]. Каждый из перечисленных методов обладает рядом недостатков, к основным из которых следует отнести использование значительного количества химических реагентов, необходимость утилизации токсичных промежуточных продуктов реакции, невысокая степень очистки. Так, озонирование целесообразно проводить только до остаточной концентрации цианидов 15-20 мг/дм<sup>3</sup>, что намного превышает ПДК. При очень высокой концентрации цианидов в воде требуется комбинированная очистка: электрохимическое окисление с последующим хлорированием [3].

Для разрушения цианид-ионов как в технологических растворах, так и в сточных водах нами предлагается использовать воздействие на раствор неравновесной плазмы. Предполагается, что первичным актом контактного действия неравновесной плазмы являются реакции образования ионов, возбужденных молекул растворителя и вторичных электронов. В результате такой обработки в растворе протекают окислительно-восстановительные процессы за счет генерации перекисных и надперекисных соединений, активных радикалов, приводящие к разрушению цианистых соединений. Известно, что пероксид водорода хорошо окисляет как простые, так и органические цианиды без образования токсичных промежуточных продуктов и сам быстро разлагается в присутствии соединений Cu[II], Ni[III], Cr[III] и др., которые катализируют окисление цианидов [8].

Показано, что процесс разрушения определяется продолжительностью воздействия плазмы на раствор. Содержание цианид-ионов определяли аргентометрически [9] в модельных растворах, содержащих KCN и KOH (1:2) в интервале концентраций цианидов от 0,01 до 1,74%, и спектрофотометрически [9] с барбитуровой кислотой и пиридином - для технологических растворов, содержащих комплексные соединения как одного, так и нескольких металлов - Au, Ag, Zn, Cu и др.

© А. А. ПИВОВАРОВ, Ф. А. ЧМИЛЕНКО, Т. М. ДЕРКАЧ, А. Н. КУКСЕНКО, А. Н. МАЙСТРУК, 1996

Спектрофотометрическая методика [9] оптимизирована, что позволило повысить ее чувствительность. В мерную колбу вместимостью 25 мл помещали анализируемую пробу, содержащую 0,3-5 мкг цианида, прибавляли 2 мл раствора хлорамина Т, взбалтывали и давали постоять 2 мин. Затем при непрерывном перемешивании добавляли 5 мл смеси реактивов, доводили до метки и давали постоять 10 мин. Измеряли оптическую плотность полученного раствора по отношению к раствору холостого опыта при 578 нм в кюветах с толщиной 1 см на фотоколориметре КФК-2 или спектрофотометре SPECORD M40. Содержание цианидов находили по градуировочному графику.

Пробы объемом 30 мл обрабатывали неравновесной плазмой при помощи устройства, представляющего собой разборный стеклянный реактор диаметром 34 и длиной 220 мм с наружной рубашкой водяного охлаждения [10]. Схема реактора представлена на рис. 1. В крышке реактора встроен патрубок 1 для установки подвижного металлического анода и вакуумной откачки газовой фазы (патрубок 4). В нижней части реактора встроен патрубок 2 для установки подвижного металлического катода. Электроды представляют собой стержни из стали 12Х18Н10Т диаметром 5 мм. Катод погружали в жидкость на глубину 5 мм. Анод находился на расстоянии 10 мм над поверхностью обрабатываемого раствора. Раствор не перемешивали. Вакуум на уровне  $1 \times 10^4$  Па обеспечивали стендовыми системами вакуумирования и контролировали манометром. Параметры процесса: величина тока -0,11 А; напряжение, в зависимости от состава раствора, изменялось от 400 до 800 В. Продолжительность плазмохимической обработки растворов изменялась от 0,25 до 30 мин.

На рис. 2,а представлены зависимости содержания KCN в модельных растворах от времени обработки плазмой. Их готовили разбавлением исходного раствора, содержащего 21% KCN и 42% KOH. Показано, что при низких концентрациях KCN (0,01-0,10%) полное обезвреживание достигается через 2-8 мин; при содержании цианида 0,3-1% это время составляет 30 мин; растворы с концентрацией KCN 1,3% за это же время обезвреживаются не полностью.

На рис. 2,б представлены аналогичные зависимости для технологических растворов. Растворы получали путем цианирования заданных количеств одного металла (Au, Ag, Cu, Zn, кривые 1-6), либо рудного концентрата, содержащего все указанные металлы (кривая 7).

Состав вышеназванных технологических растворов приведен в таблице. Из рис. 2,б видно, что для таких растворов время обработки, необходимое для полного разрушения цианид-ионов, зависит от состава. Чем он сложнее, тем большее время требуется для *полного* разложения цианидов. Изменяется и характер кривых. Расчеты показали [1], что кривые разрушения цианидов в модельных растворах описываются кинетическим уравнением первого порядка. Однако значения константы псевдопервого порядка изменяются во времени для каждой

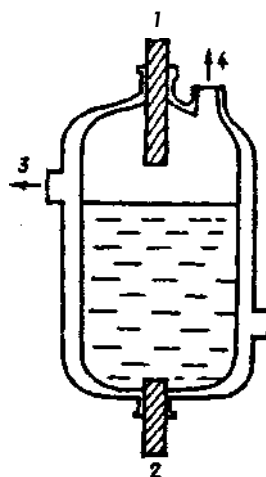


Рис. 1. Схема плазмохимического реактора: 1 - анод; 2 - катод; 3 - вода; 4 - к вакуум-насосу

исходной концентрации цианид-ионов. Это свидетельствует о сложном механизме реакции и, возможно, связано с тем, что разрушение цианистых соединений происходит на границе раздела фаз жидкость-газ и лимитируется стадией доставки цианид-ионов. Вывести полные кинетические уравнения, описывающие разложение цианидов на данном этапе работы, не представляется возможным. В случае технологических растворов - кинетические кривые имеют горизонтальные участки, появление которых может быть вызвано различной скоростью разложения свободного цианида и цианида, связанного в комплекс с металлом.

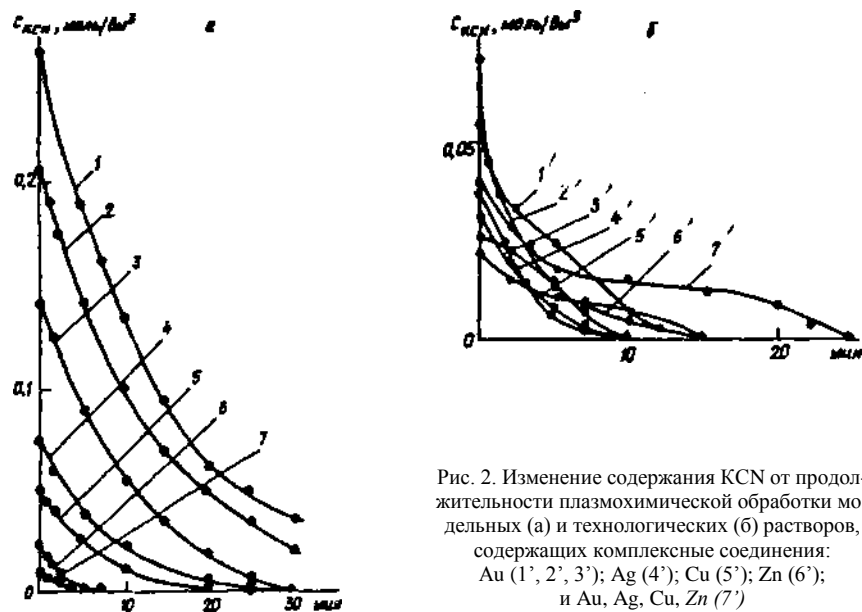


Рис. 2. Изменение содержания KCN от продолжительности плазмохимической обработки модельных (а) и технологических (б) растворов, содержащих комплексные соединения: Au (1', 2', 3'); Ag (4'); Cu (5'); Zn (6'); и Au, Ag, Cu, Zn (7')

#### Состав модельных и технологических растворов

Раствор	$C_{\text{KCN}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{KCN}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	Металл	$C_m$ , мг/дм <sup>3</sup>	$k$ , мин <sup>-1</sup>
1	0,27	0,62	-	-	0,07
2	0,20	0,47	-	-	0,10
3	0,14	0,33	-	-	0,14
4	0,08	0,18	-	-	0,23
5	0,04	0,10	-	-	0,34
6	0,02	0,04	-	-	0,56
7	0,01	0,02	-	-	0,72
8, 1'	0,086	0,148	Au	2860	-
9, 2'	0,057	0,098	Au	710	-
10, 3'	0,032	0,055	Au	1430	-
11, 4'	0,037	0,064	Ag	1420	-
12, 5'	0,022	0,038	Cu	1000	-
13, 6'	0,027	0,047	Zn	640	-
14, 7'	0,039	0,067	Au, Ag, Cu, Zn	-	-

\* Соответственно 140, 100, 300 и 60 мг/дм<sup>3</sup>.

Таким образом, показана возможность плазмохимического обезвреживания цианид-ионов в промышленных стоках и технологических растворах до уровня ПДК и ниже.

*A. A. Pivovarov, F. A. Chmilenko, T. M. Derkach, A. N. Kuksenko, A. N. Maystruk*  
PLASMOCHEMICAL DECONTAMINATION OF CYAN-CONTAINING  
WASTEWATER

**Summary**

It is proposed to remove toxic compounds from process solutions and industrial wastewater by plasma-chemical treatment.

It is shown that the treatment of cyanic process solutions and industrial wastewater with non-equilibrium plasma makes it possible to decrease the concentration of cyanide ions in diem to the maximum permissible value and lower values.

.State University, Dnepropetrovsk

1. *Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнений (СанПиН № 4630-88 г).* - Ввел. 04. 07. 88.
2. *Кофман В. Я.* // Цвет, металлы. - 1986. - № 11. - С. 91 - 94.
3. *Металлургия благородных металлов* // Под ред. Л. В. Чугаева. - М.: Metallurgy, 1987. 432 с.
4. *Пат. Россия N 1303560, МКИ С 02 F1/78.* Способ очистки цианосодержащих сточных вод / Н. Б. Сократова, В. Н. Дружинина, Г. Я. Алибеков и др. - Оpubл. 07. 04. 87, Б юл. № 14.
5. *Whitlock / I, Mudder T. I. II Fundam. and Appl. Bichydromet Proc 6 Int Sympos. Bichedromet (Vancouver. Aug. 21 - 24. 1985).* - Amsterdam e. a., 1986. - P. 327 - 339.
6. *Пат. Россия N1468871, МКИ С 02 F 3132.* Способ биохимической очистки вод от цианидов / С. С. Тимофеева, В. З. Краева, Э. А. Толоса. - Оpubл. 30. 03. 89, Б юл. № 12.
7. *Меретуков М. А., Орлов А М.* Metallurgy благородных металлов. - М.: Metallurgy, 1991. - 416 с.
8. *Cierzatowich R., Pawlowski L., Smuikanmka E. II.* Effluent and Water Treat J. - 1986. - 26, N 1. - P. 26-31.
9. *Лурье Ю. Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. - М.: Химия, 1984. 447 с.
10. *Пивоваров А. А., Приданцев В. Ф., Мельников Ю. Н. и др. II Плазмотехнология-93.* - Запорожье, 1993. - С. 235 - 239.
11. *Еремин Е. Н.* Основы химической кинетики. - М.: Высш. шк., 1976. - 375 с.

Днепропетр. ун-т

Поступила 12. 07. 95

УДК 628.16.067

Н. В. Николаев

МОНОБЛОК-ОСВЕТИТЕЛЬ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ  
В СИСТЕМАХ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ

*Рассмотрен процесс осветления воды поверхностных источников в системах сельскохозяйственного водоснабжения на моноблочных осветлителях непрерывного действия с контактной коагуляцией и двухступенчатым радиальным фильтрованием, работающих при постоянном напоре с убывающей скоростью в направлении фильтрационного потока. Показана*

© н. В. НИКОЛАЕВ, 1996