



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

Gintautas Burba

**Elektrokoaguliacijos metodo taikymas CrO_4^{2-} , Pb^{2+} , Ni^{2+}
ir Zn^{2+} jonams iš pramoninių nuotekų valyti**

Baigiamasis magistro darbas

Vadovas

Doc. dr. Nijolė Dukštienė

Kaunas, 2015

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS
FIZIKINĖS IR NEORGANINĖS CHEMIJOS KATEDRA

TVIRTINU

Katedros vedėja

Prof. dr Ingrida Ancutienė

**Elektrokoaguliacijos metodo taikymas CrO_4^{2-} , Pb^{2+} , Ni^{2+}
ir Zn^{2+} jonams iš pramoninių nuotekų valyti**

Baigiamasis magistro darbas

Studijų programa Chemijos inžinerija (kodas 621H81004)

Darbą atliko

Gintautas Burba

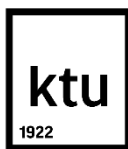
Vadovas

Doc. dr. Nijolė Dukštienė

Recenzentas

Prof. dr. Algirdas Šulčius

Kaunas, 2015



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Gintautas Burba

Studijų programa Cheminė technologija ir inžinerija (kodas 612H81001)

Baigiamojo darbo „Elektrokoaguliacijos metodo taikymas CrO_4^{2-} , Pb^{2+} , Ni^{2+}
ir Zn^{2+} jonams iš pramoninių nuotekų valyti“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

2015 m. gegužės mėn. 19 d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano **Gintauto Burbos** baigiamasis darbas tema „Elektrokoaguliacijos metodo taikymas CrO_4^{2-} , Pb^{2+} , Ni^{2+} ir Zn^{2+} jonams iš pramoninių nuotekų valyti“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena darbo dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymu nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(studento vardas ir pavardė, įrašyti ranka)

(parašas)

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
Prof. dr. E.Valatka

Dekano įsakymas Nr. ST17-F-02-3
2015 m. balandžio mėn. 16 d.

Suderinta:
katedros vedėjas
Prof. dr. Ingrida Ancutienė

2015 m. vasario mėn. 6 d.

MAGISTRO BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS

Išduota studentui **Gintautui Burbai**

1. Darbo tema: Elektrokoaguliacijos metodo taikymas CrO_4^{2-} , Pb^{2+} , Ni^{2+} ir Zn^{2+} jonams iš pramoninių nuotekų šalinti.

2. Darbo tikslas ir uždaviniai: ištirti elektrokoaguliacijos metodo taikymo galimybes CrO_4^{2-} , Pb^{2+} , Ni^{2+} ir Zn^{2+} valymui iš vandeninių tirpalų.

1. Nustatyti optimalias elektrokoaguliacijos proceso sąlygas atskirų jonų ir jų mišinių modeliniuose tirpaluose.

2. Ištirti jonų adsorbcijos kinetiką ant koagulianto paviršiaus.

3. Pasiūlyti principinę elektrokoaguliacijos proceso schemą ir technologines rekomendacijas

3. Darbo sudėtinės dalys:

3.1. Lentelių sąrašas

3.2. Paveikslų sąrašas

3.3. Įvadas

3.4. Literatūros apžvalga.

3.2. Eksperimento metodika.

3.3. Rezultatai ir jų aptarimas.

3.4. Technologinės rekomendacijos.

3.5. Išvados.

3.6. Bibliografinių nuorodų sąrašas.

3.7. Priedai

Užduoties išdavimo data 2015 m. vasario mėn. 2 d.

Užbaigto darbo pateikimo terminas 2015 m. gegužės 19 d.

Vadovas: Doc. dr. Nijolė Dukštienė
(vardas, pavardė)

Užduotį gavau: Gintautas Burba
(studento vardas, pavardė)

2015-02-02_____

(parašas, data)

2015-02-02_____

(parašas, data)

Burba Gintautas. Elektrokoaguliacijos metodo taikymas CrO_4^{2-} , Pb^{2+} , Ni^{2+} ir Zn^{2+} jonams iš pramoninių nuotekų šalinti. Magistro baigiamasis darbas / vadovė doc. dr. Nijolė Dukštienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, fizikinės ir neorganinės chemijos katedra.

Kaunas, 2015. ___ psl.

SANTRAUKA

Magistro baigiamajame darbe tirtas Cr(VI), Pb^{2+} , Ni^{2+} ir Zn^{2+} valymas elektrokoaguliacijos būdu iš galvaninio cecho nuotekų modelinių tirpalų. Literatūros apžvalgoje aptarti nuotekų valymo metodai, elektrokoaguliacijos proceso teoriniai pagrindai, jo privalumai ir trūkumai bei taikymas įvairių nuotekų valymui. Pirmajame rezultatu ir jų aptarimo skyriuje ištirta elektrolizės trukmės ir srovės tankio įtaka atskirų jonų valymui iš modelinių tirpalų atrinktos optimalios proceso sąlygos, paskaičiuotos energijos ir elektrodo medžiagos sąnaudos. Modelinių tirpalų, kurių sudėtyje yra po vieną valomą joną optimaliomis proceso sąlygomis pasiekti išvalymo laipsniai: Zn^{2+} – 99,6 %, Ni^{2+} ~100%, Pb^{2+} ~100% ir Cr(VI) – 89,5 %.

Ekperimentinių kinetinių kreivių analizei buvo pritaikyti įvairūs matematiniai adsorbcijos kinetikos modeliai. Cr(VI) ir Pb^{2+} jonų adsorbciją tinkamiausiai aprašo pseudo antrojo laipsnio kinetinis modelis, Ni^{2+} – pseudo pirmojo laipsnio, o Zn^{2+} – adsorbcijai aprašyti netiko nei vienas iš analizei taikytų modelių.

Antrame rezultatu aptarimo skyriuje ištirti metalų jonų mišinių valymo dėsninumai. Pasiūlytos optimalios sąlygos.

Modelinių mišinių tirpaluose, kurių sudėtis yra

- Zn^{2+} 120–203 mg/l,
- Ni^{2+} 100–280 mg/l,
- Pb^{2+} 6–16 mg/l
- Cr(VI) 13–16 mg/l.

~100 % išvalymo laipsnis pasiektas esant 25 mA/cm² srovės tankiui ir elektrolizės trukmei nuo 60 iki 90 minučių.

Darbo pabaigoje pasiūlytos elektrokoaguliacijos proceso principinė schema ir technologinės rekomendacijos Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ir Cr(VI) valymui iš galvaninio cecho nuotekų.

Burba Gintautas. CrO₄²⁻, Pb²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ Ions Removal from Industrial Wastewater by Electrocoagulation Process. Master's thesis / supervisor doc. dr. Nijolė Dukštienė; Kaunas university of technology, Faculty of chemical technology, Department of physical and inorganic chemistry.

Kaunas, 2015. ___ p.

SUMMARY

In this master's thesis the removal of Zn²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ and Cr(VI) ions from galvanic plant wastewaters by electrocoagulation method was studied. Alternative technologies, electrocoagulation process operation and its advantages are discussed in the literature review. Firstly the results of electrolysis time and current density influence were analyzed and discussed. The optimal process conditions, energy and electrode material consumption for solution containing one removable metal ion was selected. While treating solutions containing one metal ion these removal efficiencies had been reached: Zn²⁺ – 99.6%, Ni²⁺ ~100%, Pb²⁺ ~100% and Cr(VI) – 89.5%~100%. Evaluation results showed that kinetic curves adapt one of the following kinetic models: pseudo first, pseudo second and Elovich.

Model mixture solutions contain:

- Zn²⁺ 120 – 203 mg/l,
- Ni²⁺ 100 – 280 mg/l,
- Pb²⁺ 6 – 16 mg/l
- Cr(VI) 13 – 16 mg/l.

100 % removal efficiency was reached when applied current density was 25 mA/cm² and electrolysis duration was between 60 and 90 minutes In the end of this work technological recommendations for galvanic wastewater treatment of Zn²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ and Cr(VI) metal ions using electrocoagulation process were proposed.

TURINYS

TURINYS.....	7
LENTELIŲ SĄRAŠAS.....	8
PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS.....	10
ĮVADAS.....	12
1. LITERATŪROS APŽVALGA	13
1.1. Pasaulinių vandens išteklių teršimas sunkiaisiais metalais	13
1.2. Sunkiaisiais metalais užterštų nuotekų valymo metodai	14
1.3. Elektrocheminiai metalų jonų iš nuotekų šalinimo metodai	17
1.4. Elektrokoaguliacija.....	19
1.4.1. Metalų jonų valymas elektrokoaguliacijos metodu.....	22
2. EKSPERIMENTO METODIKA	24
2.1. Naudotos medžiagos.....	24
2.2. Aliuminio plokštelių ir laikiklio gamyba	24
2.3. Elektrocheminiai tyrimai	25
2.4. Principinė darbo schema.....	25
2.5. Nuosėdų ir tirpalo analizė.....	26
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	28
3.1. Metalų jonų valymo iš modelinių tirpalų tyrimo rezultatai ir jų apibendrinimas.....	28
3.1.1. Metalų jonų šalinimas iš modelinių tirpalų	28
3.1.2. Elektrokoaguliacijos proceso pabaigoje gautų nuosėdų ir tirpalo analizė	34
3.1.3. Metalų adsorbcijos ant koagulianto paviršiaus kinetinio modelio parinkimas	36
3.2. Metalų jonų mišinių valymo iš modelinių tirpalų tyrimo rezultatai ir jų apibendrinimas..	41
3.2.1. Optimalios metalų jonų mišinių valymo iš modelinių tirpalų sąlygos.....	44
4. TECHNOLOGINĖS REKOMENDACIJOS	47
IŠVADOS.....	49
BIBLIOGRAFINIŲ NUORODŲ SĄRAŠAS	50
PRIEDAI	53

LENTELIŲ SĄRAŠAS

1 lentelė. Leidžiamas sunkiųjų metalų kiekis, $\mu\text{g/l}$	14
2 lentelė. Reakcijos vykstančios Metalas (III)/ H_2O sistemoje ir jų pusiausvyros konstantų reikšmės [21,22]	21
3 lentelė. Tiriamajame darbe naudotos medžiagos	24
4 lentelė. Elektrodo cheminė sudėtis %.....	24
5 lentelė. Tiriamajame darbe naudoti modeliniai tirpalai.....	27
6 lentelė. Aliuminio elektrocheminės oksidacijos reakcijos konstantos	29
7 lentelė. Pagal Faradėjaus dėsnį apskaičiuota aliuminio jonų koncentracija mg/l	29
8 lentelė. Pagal Faradėjaus dėsnį apskaičiuota hidroksido jonų koncentracija mg/l	30
9 lentelė. Srovės tankio įtaka nikelio jonų išvalymo laipsniui, sunaudotos energijos kiekiui ir aliuminio elektrodo sąnaudoms	32
10 lentelė. Srovės tankio įtaka cinko jonų išvalymo laipsniui, sunaudotos energijos kiekiui ir aliuminio elektrodo sąnaudoms	33
11 lentelė. Srovės tankio įtaka švino jonų išvalymo laipsniui, sunaudotos energijos kiekiui ir aliuminio elektrodo sąnaudoms	33
12 lentelė. Srovės tankio įtaka chromo (VI) jonų išvalymo laipsniui, sunaudotos energijos kiekiui ir aliuminio elektrodo sąnaudoms	33
13 lentelė. Švino, Nikelio, Cinko, Cr(VI) jonų valymo iš modeliųjų tirpalų optimalios sąlygos.....	33
14 lentelė. Nikelio jonų adsorbcijos kinetikos tyrimo rezultatai.....	38
15 lentelė. Cinko jonų adsorbcijos kinetikos tyrimo rezultatai	39
16 lentelė. Švino jonų adsorbcijos kinetikos tyrimo rezultatai	40
17 lentelė. Chromo(VI) jonų adsorbcijos kinetikos tyrimo rezultatai	41
18 lentelė. Aliuminio elektrocheminės oksidacijos konstantos metalų jonų mišinių tirpaluose	42
19 lentelė. Srovės tankio įtaka nikelio jonų išvalymo laipsniui, sunaudotos energijos kiekiui ir aliuminio elektrodo sąnaudoms modeliniuose mišiniuose	44
20 lentelė. Srovės tankio įtaka cinko jonų išvalymo laipsniui, sunaudotos energijos kiekiui ir aliuminio elektrodo sąnaudoms modeliniuose mišiniuose	45
21 lentelė. Srovės tankio įtaka švino jonų išvalymo laipsniui, sunaudotos energijos kiekiui ir aliuminio elektrodo sąnaudoms modeliniuose mišiniuose	45
22 lentelė. Srovės tankio įtaka Cr(VI) jonų išvalymo laipsniui, sunaudotos energijos kiekiui ir aliuminio elektrodo sąnaudoms modeliniuose mišiniuose	46

23 lentelė. Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ir Cr(VI) jonų optimalios valymo sąlygos iš modelinių mišinių tirpalų	46
24 lentelė. Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cr(VI) jonų valymo iš nuotekų technologiniai parametrai.....	48

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

1 pav. Elektrokoaguliacijos proceso principinė schema [15].....	19
2 pav. Metalų jonų valymo taikant elektrokoaguliacijos metodą schema. 1 – ampermetras, 2 – voltmetras, 3 – srovės šaltinis, 4 – magnetinė maišyklė, 5 – termostatas, 6 – termometras, 7 – elektrolizierius; 8 – elektrodai, 9 – analizuojamas tirpalas	26
3 pav. Aliuminio anodo poliarizacijos kreivės 1 – fono elektrolite, 2 – fono elektrolite turinčiame 250 mg/l cinko jonų, 3 – fono elektrolite turinčiame 20 mg/l Cr(VI) jonų, 4 – fono elektrolite turinčiame 250 mg/l nikelio jonų, 5 – fono elektrolite turinčiame ~100 mg/l švino jonų potencialo skleidimo greitis 5 mV/s, T – 293K	28
4 pav. Elektrolizės trukmės įtaka metalų jonų koncentracijai modeliniuose tirpaluose, kai srovės tankis (a) $j_a = 10 \text{ mA/cm}^2$ ir (b) $j_a = 20 \text{ mA/cm}^2$: 1 – tirpale, turinčiame 250 mg/l Ni^{2+} , 2 – tirpale, turinčiame 250 mg/l Zn^{2+} , 3 – tirpale, turinčiame – 100 mg/l Pb^{2+} , 4 – tirpale, turinčiame 20 mg/l Cr(VI) jonų.....	30
5 pav. Srovės tankio įtaka metalo jonų valymo greičiui kai elektrokoaguliacijos trukmė (a) $\tau = 10 \text{ min}$ ir (b) $\tau = 40 \text{ min}$: 1 – tirpale, turinčiame 250 mg/l nikelio jonų, 2 – tirpale, turinčiame 250 mg/l cinko jonų, 3 – tirpale, turinčiame 100 mg/l švino jonų, 4 – tirpale, turinčiame 20 mg/l Cr(VI) jonų.....	31
6 pav. Difraktograma: 1,3 – smailės atitinkančios $\text{Al}(\text{OH})_3$ (PDF 04-015-4775), (PDF 01-077-9946); 2 – smailės atitinkančios $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ (PDF 04-010-0376)	34
7 pav. Valymo koaguliacijos metodu gautu nuosėdų DSK analizė	35
8 pav. Dalelių pasiskirstymo tirpale histograma	35
9 pav. Elektrolizė trukmės įtaka nikelio jonų koncentracijai modeliniuose tirpaluose: 1 – 5 mA/cm^2 , 2 – 10 mA/cm^2 , 3 – 15 mA/cm^2 , 4 – 20 mA/cm^2 , 5 – 25 mA/cm^2 , 6 – 30 mA/cm^2	37
10 pav. Elektrolizė trukmės įtaka cinko jonų koncentracijai modeliniuose tirpaluose: 1 – 5 mA/cm^2 , 2 – 10 mA/cm^2 , 3 – 15 mA/cm^2 , 4 – 20 mA/cm^2 , 5 – 25 mA/cm^2 , 6 – 30 mA/cm^2	38
11 pav. Elektrolizė trukmės įtaka švino jonų koncentracijai modeliniuose tirpaluose: 1 – 5 mA/cm^2 , 2–10 mA/cm^2 , 3–15 mA/cm^2 , 4–20 mA/cm^2 , 5–25 mA/cm^2 , 6–30 mA/cm^2	39
12 pav. Elektrolizė trukmės įtaka Cr(VI) jonų koncentracijai modeliniuose tirpaluose: 1 – 10 mA/cm^2 , 2 – 20 mA/cm^2 , 3 – 25 mA/cm^2 , 4 – 30 mA/cm^2	40
13 pav. Aliuminio anodo poliarizacijos kreivės 1 – fono elektrolite, 2 – 1 mišinyje, 3 – 2 mišinyje, T – 293K.....	41
14 pav. Elektrolizė trukmės įtaka metalų jonų koncentracijai pirmo modelinio mišinio tirpale, kai srovės tankis (a) $j_a = 20 \text{ mA/cm}^2$ ir (b) $j_a = 25 \text{ mA/cm}^2$ mišinio sudėtis: 1 – 280 mg/l nikelio jonų, 2 – 253 mg/l cinko jonų, 3 – 11 mg/l švino jonų, 4 – 12,7 mg/l Cr(VI) jonų.....	42

15 pav. Elektrolizė trukmės įtaka metalų jonų koncentracijai antro modelinio mišinio tirpale, kai srovės tankis (a) $j_a = 20 \text{ mA/cm}^2$ ir (b) $j_a = 25 \text{ mA/cm}^2$ mišinio sudėtis: 1 – 253 mg/l nikelio jonų, 2 – 120 mg/l cinko jonų, 3 – 6 mg/l švino jonų, 4 – 16,3 mg/l Cr(VI) jonų.....43

16 pav. Elektrolizė trukmės įtaka metalų jonų koncentracijai trečio modelinio mišinio tirpale, kai srovės tankis (a) $j_a = 20 \text{ mA/cm}^2$ ir (b) $j_a = 25 \text{ mA/cm}^2$ mišinio sudėtis: 1 –100 mg/l nikelio jonų, 2 –135 mg/l cinko jonų, 3 – 16 mg/l švino jonų, 4 – 1,5 mg/l Cr(VI) jonų.....44

17 pav. Elektrokoaguliacijos technologinė schema: 1 – nuotekos iš cecho, 2 – įvadas pH reguliavimui, 3 – įvadas laidumo reguliavimui, 4 – mėginių paėmimas, 5– sklendė, 6 – siurblys, 7 – srovės šaltinis, 8 – voltmetras, 9 – ampermetras, 10 – elektrodų grandinė, 11 – elektrolizės vonia, 12 – oro padavimas, 13, 14 – filtrai, 15 – atskyrimo įrenginys, 16 – judantis griebtuvas 17 – nuosėdų pašalinimas, 18 – srautas atgal į technologinę liniją.....47

ĮVADAS

Chemijos pramonėje naudojami dideli kiekiai vandens, kuris išvalytas arba užterštas grąžinamas atgal į aplinką, kur patenka į gruntinius vandenis taip užteršdamas geriamojo vandens išteklius. Didžiausius sunkiųjų metalų kiekius į aplinką išmeta metalurgijos, odos perdirbimo, elektrochemijos, kompiuterių komponentų ir dažų gamyklos. Sunkieji metalai yra biologiškai neskaidomi ir kaupiasi gyvuliniuose ir augaliniuose audiniuose.

Pramoninių nuotekų, užterštų sunkiaisiais metalais, valymo procesą sudaro keletas stadijų. Kiekvienoje stadijoje gali būti taikomos skirtingos valymo technologijos. Nuotekų valymo metodai parenkami įvertinus nuotekų cheminę sudėtį, fizikochemines savybes, aplinkosauginius reikalavimus ir sveikatos higienos normas.

Nuotekos valomos cheminiais, fizikocheminiais, biologiniais ir elektrocheminiais metodais. Šiuo metu elektrocheminio valymo technologijos yra pakankamai efektyvios ir konkurencingos lyginant su kitomis technologijomis. Elektrocheminiais valymo metodais, nuotekos gali būti išvalomos iki gerokai mažesnių koncentracijų nei numatytos didžiausios leistinos teršalų koncentracijos.

Elektrokoaguliacijos metodas taikomas kalnakasybos, metalurgijos, naftos ir odos perdirbimo pramoninių nuotekų valymui. Šis metodas sėkmingai taikomas cinko, vario, kobalto, nikelio, arseno, chromo, švino jonų valymui iš nutekamųjų vandenų esant mažoms ppm ribose jų koncentracijoms.

Elektrokoaguliacijos proceso veikimui pakanka saulės baterijų sugeneruotos elektros energijos, todėl ši technologija vis dažniau pradeda taikyti tose vietose, kur nėra elektros tinklų infrastruktūros bet pakanka saulės energijos.

Šio darbo tikslas, ištirti elektrokoaguliacijos metodo taikymo galimybes Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ir $Cr(VI)$ jonų valymui iš pramoninių nuotekų.

Šiam tikslui pasiekti reikėjo išspręsti šiuos uždavinius:

1. Nustatyti optimalias elektrokoaguliacijos proceso sąlygas atskirų jonų ir jų mišinių modeliniuose tirpaluose;
2. Ištirti jonų adsorbcijos kinetiką ant koagulianto paviršiaus;
3. Pasiūlyti principinę elektrokoaguliacijos proceso schemą ir technologinės rekomendacijas.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Pasaulinių vandens išteklių teršimas sunkiaisiais metalais

Vanduo yra svarbiausia žaliava pasaulyje, reikalinga visai žemėje esančiai gyvybei palaikyti, augalams auginti, taip pat ir chemijos pramonės žaliavų ir produktų gamybai. Vykdamas ūkinę veiklą ir naudojant trąšas, pesticidus, herbicidus ir kitas chemines medžiagas, padedančias padidinti gaunamos produkcijos kiekį ar kokybę, gali būti užteršiami aplinkiniai vandens ištekliai.

Chemijos pramonėje naudojami dideli kiekiai vandens, kuris išvalytas arba užterštas, grąžinamas atgal į aplinką, kur patenka į gruntinius vandenis taip užteršdamas geriamojo vandens išteklius. Didžiausius sunkiųjų metalų kiekius į aplinką išmeta metalurgijos, odos perdirbimo pramonė, kompiuterių komponentų ir dažų gamyklos. Sunkieji metalai yra biologiškai neskaidomi ir kaupiasi gyvuliniuose ir augaliniuose audiniuose.

Šiuo metu pasaulio gyventojai susiduria su geriamojo vandens kokybės problema dėl jame esančių sunkiųjų metalų, kurių koncentracija viršija nustatytas normas. Paimtuose iš šulinių, esančių Terai mieste Nepale, mėginiuose arseno kiekiai buvo nuo 3 iki 1072 $\mu\text{g/l}$ ir smarkiai viršijo Pasaulinės sveikatos organizacijos nustatytą normą. Manoma, kad 6,9 % Nepalo gyventojų apsinuodiję arsenu [1]. Paviršinio vandens mėginių, paimtų Coyuni upės baseine Venesueloje, analizės rezultatai parodė didelę gyvsidabrio koncentraciją (4,6 $\mu\text{g/l}$), kuri viršija JAVGAA nustatytą 2 $\mu\text{g/l}$ koncentraciją [2]. Graikijoje, rytinėje Thessaly dalyje, kur gyvena daugiau nei 5000 gyventojų, geriamajame vandenyje užfiksuotos koncentracijos As (125 $\mu\text{g/l}$) ir Sb (21 $\mu\text{g/l}$) viršija nustatytas normas [3].

Vilniaus visuomenės sveikatos centro duomenimis, iš viso Lietuvoje per 2013 metus ištirtas 2767 šulinių vanduo. 32 % šulinių vanduo, neatitiko reikalavimų. Daugiausiai užterštų šulinių 2013 metais nustatyta Vilniaus apskrityje – čia net 43 % tirtų šulinių vanduo neatitiko reikalavimų. Panašūs rodikliai ir Šiaulių 40 % bei Panevėžio 37 % apskrityse. Šiek tiek mažiau užterštų šulinių buvo nustatyta Kauno 30 %, Tauragės 30 %, Alytaus 30 %, Marijampolės 27 % apskrityse, mažiausiai – Klaipėdos 16 %, Telšių 15 % ir Utenos 14 % apskrityse [4].

Vandens kokybės normas yra nustačiusi Pasaulinė Sveikatos Organizacija, tačiau kiekviena valstybė turi savo normas, kurios yra reglamentuotos tos valstybės įstatymais. Pirmoje lentelėje pateikiamos įvairių organizacijų nustatytos sunkiųjų metalų normos.

1 lentelė. Leidžiamas sunkiųjų metalų kiekis, µg/l

Sunkieji metalai	PSO *	JAVGAA**	EAAK*	LHN****
Stibis	20	6	5	5
Arsenas	10	10	10	10
Kadmis	3	5	5	5
Chromas	50	100	50	50
Varis	2000	1300	2000	2000
Geležis		300	200	200
Švinas	10	15	10	10
Manganas	100	50	50	50
Gyvsidabris	6	2	1	1
Nikelis	70			20
Sidabras		100		
Talis		2		
Uranas	30	30	20	
Cinkas		500	5000	

**(PSO) Pasaulinė sveikatos organizacija;*

***(JAVGAA) Jungtinių Amerikos Valstijų gamtos apsaugos agentūra;*

****(EAAK) Europos aplinkos apsaugos komisija;*

*****(LHN) Lietuvos higienos norma HN 24 : 2003.[5].*

Nedideli sunkiųjų metalų kiekiai yra reikalingi žmogaus organizmui, tačiau pastoviai gaunamas per didelis šių elementų kiekis sulėtina organizmo fizinį ir protinį vystymąsi, padidina Alzheimerio ir Parkinsono ligų tikimybę. Apsinuodijimas kadmiu sukelia kepenų ligas, chromas sukelia skrandžio vėžį [8,9].

1.2. Sunkiaisiais metalais užterštų nuotekų valymo metodai

Metalų apdirbimo pramonės įmonėse vykstančių procesų metu, nuotekos teršiamos sunkiaisiais metalais. Ypač stipriai užterštos nuotekos susidaro elektrocheminių procesų metu. Nusodinant nikelio, chromo, cinko ir kitų metalų dangas iš elektrolitų tirpalų nusodinami ne visi metalų jonai, todėl dalis jų patenka į nuotekas. Gyvsidabris, švinas ir kai kurie kiti sunkieji metalai bei radioaktyvieji elementai į nuotekas gali patekti iš atmosferos ar kitų šaltinių, tačiau paprastai tokiu būdu patenka labai nedideli jų kiekiai [6,8,9].

Pramoninių nuotekų, užterštų sunkiaisiais metalais, valymo procesą sudaro keletas stadijų: kietosios fazės atskyrimas, pirminis valymas ir giluminis valymas. Kiekvienoje stadijoje gali būti taikomi skirtingi valymo būdai ir valymo įrenginiai. Nuotekų valymo technologiniai metodai parenkami įvertinus nuotekų sudėtį, technologines išlaidas ir gamtosauginius reikalavimus.

Reagentinis metodas – tai labai paplitęs pramoninių nuotekų, užterštų sunkiaisiais metalais, valymo metodas. Šio metodo esmė – tirpių medžiagų pavertimas netirpiomis vykstant cheminėms

reakcijoms, pridodant į valomą tirpalą reikiamų reagentų, išsiskiriančių į nuosėdas kartu su šalinamais sunkiaisiais metalais [6].

Apie 75 % nuotekų, susidarantių galvaninių procesų metu, valoma reagentinio nusodinimo metodu. Reagentai gali būti įvairūs: sulfidai, karbonatai, hidroksidai arba įvairios sudėties jų kombinacijos. Lyginant su kitais pramoninių nuotekų valymo metodais, šis metodas išsiskiria paprastumu ir ekonomiškumu [6].

Minimalus įvairių metalų hidroksidų tirpumas yra pasiekiamas nuotekų pH vertėms esant nuo 8,0 iki 11,0. Nėra tokios pH vertės, kuriai esant visų sunkiųjų metalų jonai, reaguodami su hidroksido jonais, virstų netirpiaisiais metalų hidroksidais. Geležis, manganas, cinkas, varis, nikelis, kobaltas reagentinio nusodinimo metu praktiškai visada yra surišami į netirpius hidroksidus. Tačiau gyvsidabrio, kadmio ir švino jonų nusodinimas, ypač nuotekose, esant organinių kompleksadarių, yra lėtas ir sudėtingas. Kartais prieš reagentinį nusodinimą nuotekos yra veikiamos chloru, siekiant suardyti organinius junginius su metalais sudarančius organinius kompleksus [6].

Reagentinio sunkiųjų metalų iš nuotekų šalinimo metodo pagrindiniai privalumai:

- metalų kiekis nuotekose sumažinamas iki leistinos koncentracijos;
- metodas palyginti su kitais nuotekų valymo metodais yra paprastas;
- naudojami pigūs reagentai;
- universalus - galima išvalyti ne tik sunkiuosius metalus, bet ir fosforo bei azoto junginius, geležies ir mangano jonus;
- įrenginius nesudėtinga eksploatuoti;
- gali būti išvalomi dideli nuotekų kiekiai;
- išvalymo efektyvumas siekia 99,5%.

Projektuojant reagentinio sunkiųjų metalų šalinimo įrenginius, reikia atsižvelgti į metodo trūkumus: didelės reagentų sąnaudos ir papildomai naudojami reagentai reikiamam pH palaikyti, reagentų sąnaudos praktikoje, lyginant su teoriniais skaičiavimais, gali būti viršijamos iki 3 kartų.

Adsorbiniame metode kaip sorbentai gali būti naudojami aktyvintoji anglis, pjuvenos sintetiniai sorbentai, gamybinės atliekos. Valant nuotekas kaip sorbentas dažniausiai pasirenkama aktyvintoji anglis, kiti sorbentai naudojami rečiau [6].

Adsorbicinis nuotekų valymo metodas, naudojant aktyvintąją anglį, dažniausiai taikomas spalvą suteikiantiems organinių junginių teršalams šalinti. Tačiau ši technologija taip pat gali būti sėkmingai taikoma ir sunkiųjų metalų koncentracijai nuotekose mažinti. Nuotekos valomos reaktoriuose statinėmis sąlygomis arba maišant aktyvintąją anglį su valomomis nuotekomis. Panaudota aktyvintoji anglis gali būti regeneruojama kaitinant arba naudojant cheminius

reagentus. Terminė regeneracija yra pranašesnė, nes iš aktyvintosios anglies pašalinami ir iš nuotekų adsorbuoti organiniai teršalai [6,10].

Pagrindiniai adsorbicinio sunkiųjų metalų iš nuotekų šalinimo metodo privalumai:

- regeneruotos aktyvintosios anglies sorbentas gali būti naudojamas pakartotinai;
- išvalytas vanduo gali būti naudojamas pakartotinai.

Tai yra brangus metodas dėl aukštos kokybiškų sorbentų kainos. Gamtiniai sorbentai gali būti naudojami tik kai kurioms priemaišų rūšims šalinti, esant ribotoms jų koncentracijoms.

Sunkiesiems metalams iš nuotekų valyti gali būti taikomas ir biologinis valymo metodas. Šis metodas remiasi aktyviosios biocenozės, kurioje esančių mikroorganizmų gyvybinei veiklai palaikyti reikalingi sunkieji metalai, naudojimu. Biologinio sunkiųjų metalų šalinimo įrenginius paprastai sudaro bioreaktoriai, su jame esančia selektyviųjų mikroorganizmų biocenoze ir papildomi oro valymo įrenginiai bei bioreaktoriuje išvalytų nuotekų skaidrinimo įrenginiai. Bioreaktoriai gali būti tiek aerobiniai, tiek anaerobiniai, priklausomai nuo veikliųjų mikroorganizmų grupių rūšies. Kai kuriais atvejais, priklausomai nuo į bioreaktorių tiekiamų nuotekų sudėties, reikia į bioreaktorių papildomai tiekti trūkstamas maistines medžiagas. Biologinės nuotekų valymo sistemos yra jautrios toksinių medžiagų poveikiui, taigi šio metodo taikymą riboja bendrosios sunkiųjų metalų ir kitų kenksmingų medžiagų koncentracijos nuotekose [6].

Atvirkštinis osmosas ir ultrafiltracija. Tai filtravimo procesai, vykstantys naudojant pusiau laidžias membranas, esant didesniai nei osmosiniam slėgiui. Membranos sulaiko nuotekose esančius teršalus. Sunkiųjų metalų šalinimo iš nuotekų efektyvumas atvirkštinio osmoso ir ultrafiltracijos procesų metu siekia 97-99 % [6].

Membraninių metodų taikymo sunkiesiems metalams iš nuotekų šalinti privalumai:

- itin aukštas išvalymo efektyvumas šalinant iš nuotekų tiek sunkiuosius metalus, tiek ir kitus teršalus;
- galimybė išvalytą vandenį grąžinti į technologinį procesą pakartotinai naudoti;
- galimybė atskirti sunkiuosius metalus.

Metodo trūkumai:

- būtinas parengtinis nuotekų valymas, kurio metu iš nuotekų pašalinami tepalai, aktyviosios paviršiaus medžiagos, tirpikliai, organinės medžiagos;
- didelė membranų kaina;
- sudėtingas neautomatizuotų sistemų eksploatavimas;
- negalima teršalų šalinti selektyviai;
- membranų jautrumas, keičiantis į įrenginius patenkančių nuotekų savybėms.

1.3. Elektrocheminiai metalų jonų iš nuotekų šalinimo metodai

Pirmąjį kartą elektros naudojimas nutekamųjų vandenų valymui buvo pasiūlytas 1889 metais Anglijoje [11]. Elektrolizės naudojimas sodrinant mineralus užpatentuotas 1904 metais “Elmore” [12]. Elektrokoaguliacijos metodas naudojant aliuminio ir geležies elektrodus, buvo užpatentuota 1909 metais Amerikoje [13]. Pirmąjį kartą elektrokoaguliacijos metodas buvo pritaikytas geriamojo vandens valymui 1946 metais Jungtinėse Amerikos Valstijose [14]. Pirmosios geriamojo ar nuotekinio vandens valymo technologijos, naudojant elektrocheminius metodus, XIX a. 5-e dešimtmetyje nebuvo paplitusios pasaulyje dėl didelės elektros energijos kainos. Nuolatinis pramonės tobulėjimas ir šių metodų tyrinėjimas padėjo sukaupti pakankamai informacijos elektrocheminio valymo technologijų plėtrai. Didelę įtaką šių technologijų paplitimui turėjo tinkamo vartoti vandens poreikis ir elektros energijos kainos mažėjimas. Pasaulyje yra daug bendrovių (Eco-Tec, SnowPure, Arun Electrochemical systems, Electro-Chemical Devices, Pure Water Group ir t.t), siūlančių elektrochemines technologijas nuotekų ir vandens valymui odos, tekstilės, naftos perdirbimo gamylose, elektrocheminių gamybų įmonėse. Šiuo metu elektrocheminio valymo technologijos yra pakankamai tobulos ir konkurencingos kitoms technologijoms, kadangi yra efektyvesnės ir gali veikti periodinio ir nuolatinio veikimo režimu. Elektrocheminiais metodais galima ženkliai sumažinti cinko, vario, kadmio, nikelio, kobalto, arseno jonų koncentracijas. Kai kuriais atvejais nuotekos išvalomos iki gerokai mažesnių koncentracijų nei numatytosios didžiausios leistinos koncentracijos.

Elektroflotacijos metodas pradėtas taikyti gana neseniai. Po valymo, nuotekos gali būti grąžinamos atgal į procesą, o vertingus komponentus galima rekuperuoti. Elektroflotacijos proceso metu priemaišos iš nuotekų šalinamos susidariusių dujų burbuliukų pagalba. Dujų burbuliukai susidaro vandens elektrolizės metu (3), naudojant netirpius elektrodus. Anodo paviršiuje išsiskyręs deguonis (1), o ant katodo paviršiaus išsiskyręs vandenilis (2) sudaro dujų burbuliukus. Kildami į paviršių burbuliukai flotuoja daleles, esančias nuotekose. Šie įrenginiai gali būti nuolatinio arba periodinio veikimo.

Reakcijos, vykstančios vandens elektrolizės procese (1,2,3):

Ant anodo paviršiaus



Ant katodo paviršiaus



Suminė reakcija



Elektroflotacijos metodo taikymo sunkiesiems metalams iš nuotekų šalinti pagrindiniai privalumai:

- nedidelės reagentų sąnaudos;
- eksploataavimo paprastumas;
- įranga užima nedidelį plotą, gali veikti periodinio arba nuolatinio veikimo režimu;
- prireikus išvalytą vandenį galima naudoti kitų procesų metu;
- galimybė iš nuotekų išvalyti riebalus ir tepalus;
- suderinamas su kitais metodais;

Metodo trūkumai:

- 30% efektyvumas, šalinant iš nuotekų druskų tirpalus;
- brangūs anodai;
- būtinybė skiesti koncentruotas nuotekas;
- didelės energijos sąnaudos;
- vandenilio dujų išmetimai bei didelis susidarančio dumblo tūris.

Elektroflotacijos metodas pramonėje taikomas lengvoms koloidinėms sistemoms, emulsinėms alyvoms, jonams, dažams, rašalui ir pluoštams iš vandens šalinti.

Elektrodializės metodu jonai atskiriami iš nuotekų, filtruojant juos per pusiau laidžias atrankias membranas. Tekant tirpalu elektros srovei tarp dviejų polių, katijonai pernešami prie neigiamo krūvio elektrodo, o anijonai prie teigiamo krūvio elektrodo. Dažniausiai tokiuose nuotekų valymo įrenginiuose naudojamas paketas iš anijonitinių ir katijonitinių membranų [6].

Elektrodializės metodo taikymo sunkiesiems metalams iš nuotekų šalinti privalumai:

- aukštas nuotekų išvalymo efektyvumas;
- iki 60 % išvalyto vandens gali būti grąžinama į procesą;
- galimybė pakartotinai naudoti vertingus komponentus, pašalintus iš nuotekų;
- bereagentis procesas arba naudojamas nedidelis cheminių reagentų kiekis;
- paprastos konstrukcijos įranga.

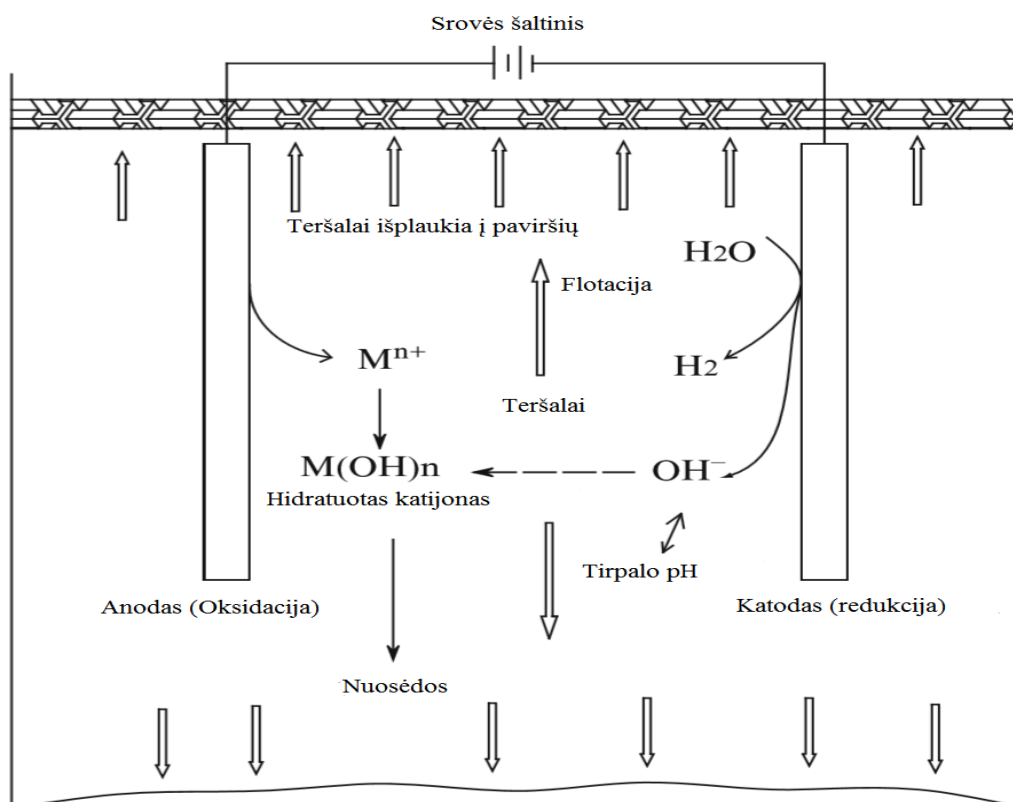
Metodo trūkumai: būtinas parengtinis nuotekų valymas, didelės elektros energijos sąnaudos, brangios membranos, įrangos jautrumas nuotekų savybių pokyčiui.

1.4. Elektrokoaguliacija

Europoje ir Pietų Amerikoje pramoninių nuotekų, kuriose yra metalų, valymui dažniau taikoma elektrokoaguliacijos technologija. Šiaurės Amerikoje elektrokoaguliacijos būdu valomos popieriaus, kalnakasybos, metalo apdirbimo pramonės nuotekos. Elektrokoaguliacijos technologija taip pat pritaikyta naftos produktų, dažų, fluoro pašalinimui, cheminio poliravimo ir praplovimo vonių nuotekų valymui.

Elektrokoaguliacija yra sudėtingas procesas, susidedantis iš trijų pagrindinių, vienu metu lygiagrečiai vykstančių procesų:

- 1) elektrocheminės-cheminės stadijos. Šio proceso metu elektrochemiškai tirpstant aliuminio arba geležies elektrodai susidaro koloidinės dalelės;
- 2) Tirpale esantys metalo jonai vykstant fiziko-cheminiams procesams prisijungia prie koloidinių dalelių. Emulsijų skaidymo, suspensijų ir teršalų destabilizavimo stadija.
- 3) Stambių agregatų, dribsnių ir nuosėdų susidarymas. Susidariusios nuosėdos iš tirpalo pašalinamos jas nusodinant sedimentacijos būdu arba filtruojant.



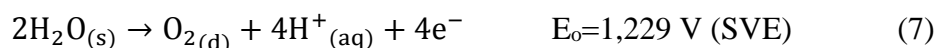
1 pav. Elektrokoaguliacijos proceso principinė schema [15]

Elektrokoaguliacijos mechanizmas vykstantis tirpale priklauso nuo tirpalo savybių: tirpalo pH, laidumo, temperatūros ir koncentracijos. Valymui, dažniausiai kaip elektrodai naudojami

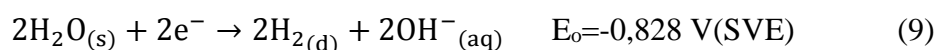
aliuminis arba geležis dėl sąlyginai mažos šių metalų kainos. Elektrolizės metu tirpstant Al arba Fe anodui vyksta oksidacijos reakcijos (4,5,6) [16]:



Lygiagrečiai ant anodo gali vykti deguonies išsiskyrimo reakcija:



Ant katodo:



Aluminio ir geležies jonų koncentracija tirpale priklauso nuo srovės stiprio ir tirpalo pH. Didinant srovės tankį, aliuminio ir geležies jonų koncentracija didėja tiesine priklausomybe, bet esant dideliems srovės tankiams aliuminio ir geležies elektrodo tirpimo efektyvumas pradeda mažėti [17]. Elektrokoaguliacijos proceso metu, tirpstant elektrodai, vyksta elektrocheminis ir korozijos procesas, todėl ištirpusi aliuminio elektrodo masė yra didesnė nei apskaičiuota pagal Faradėjaus dėsnį.

Elektrocheminiame procese susidarę Al^{3+} ir Fe^{3+} jonai tuoj pat reaguoja su tirpale esančiais OH^{-} jonais. Aliuminio ir geležies jonų cheminės reakcijos su OH^{-} jonais ir susidarančių produktų sudėtis detaliai aprašyti literatūroje [15,18,19,20]. Pagal šiuos tyrimus, elektrocheminiu būdu gautų metalų jonai gali hidrolizuotis netoli anodo ir sudaryti įvairios sudėties reakcijų produktus. Pagrindiniai parametrai, kurie turi įtakos vienos ar kitos cheminės sudėties junginių susidarymui, yra bendra metalo koncentracija, tirpalo pH, $[\text{OH}^{-}]/[\text{Me}]$ santykis ir pašalinių elektrolitų sudėtis. 2 lentelėje parodytos reakcijų pusiausvyros konstantos aliuminio ir geležies jonų reakcijose su H_2O .

Pagrindinės cheminės medžiagos, kurios susidaro tirpale, priklausomai nuo naudojamo metalo, yra aliuminio arba geležies hidroksidai. Tačiau tirpale esantys Al^{3+} arba Fe^{2+} ir Fe^{3+} jonai, esant tam tikram tirpalo pH, dalyvauja polimerizacijos reakcijose ir gali sudaryti įvairius kompleksinius junginius.

2 lentelė. Reakcijos vykstančios Metalas (III)/H₂O sistemoje ir jų pusiausvyros konstantų reikšmės [21,22]

Pusiausviros lygtis	Pusiausvyros konstanta
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	148
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$	$1,35 * 10^{-7}$
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}^+$	$1,0 * 10^{-6}$
$2\text{Fe}(\text{OH})_2^+ \leftrightarrow \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$	28
$\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	$1,0 * 10^{-5}$
$\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	$6,34 * 10^{-11}$
$\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	$1,84 * 10^{-16}$
$\text{Al}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	$1,26 * 10^{-24}$

Kai elektrokoaguliacijos procesui naudojami aliuminio elektrodai, tirpalo pH esant nuo 4 iki 9 susidaro: $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}$ aliuminio junginiai. Šie junginiai turi didelį teigiamą krūvį ko pasėkoje vyksta elektrocheminio neutralizavimo ir susigrupavimo reakcijos. Esant tirpalo pH >10 susidaro $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Šis jonas yra vyraujantis tirpale, todėl koaguliacijos greitis labai sumažėja. Tirpale kurio pH <3 vyrauja Al^{3+} jonai, kurie nepasižymi koaguliacinėmis savybėmis [23]. Todėl tirpalo, kuris valomas elektrokoaguliacijos metodu, pH yra labai svarbus proceso parametras lementis elektrocheminę ir cheminę koaguliacijos kinetiką ir turi būti palaikomas pastovus.

Elektrokoaguliacijos proceso greitis taip pat priklauso nuo valomo tirpalo elektrinio laidumo. Didėjant tirpalo elektriniam laidumui, mažėja įtampa tarp elektrodų elektrolizės vonioje, o tai mažina energijos sąnaudas [24,25].

Elektrokoaguliacijos metu vykstant elektrolizei vyksta šalutinės reakcijos: ant anodo paviršiaus skiriasi deguonies o ant katodo paviršiaus susidaro vandenilio dujos. Elektrolizės metu susidariusių dujų burbuliukai susikabina su pakibusiomis tirpale dalelėmis ir iškyla į paviršių – susiformuoja teršalų sluoksnis. Lygiagrečiai, susidarant H₂ dujoms, padidėja OH⁻ jonų koncentracija tirpale ir padidėja tirpalo pH, Tačiau literatūroje teigiama [15], kai valomo tirpalo pH daugiau už 9, išvalyto vandens pH sumažės. Valomo tirpalo neutralizacija vyksta dėl šių šalutinių reakcijų:



Teršalų valymo efektyvumas, naudojant aliuminio elektrodą, geriausias esant nedideliems nukrypimams nuo neutralaus pH [15]. Naudojant geležies elektrodus tekstilės ir dažų gamybos

pramonės nutekamųjų vandenų valymui nustatyta, kad valant iš šarminių tirpalų buvo pasiekti geresni valymo rezultatai [15].

Antrosios emulsijų skaidymo, suspensijų ir teršalų destabilizavimo stadijos mechanizmas taikant elektrokoaguliacijos procesą aprašomas:

- Anodo oksidacijos metu tirpale padidėja elektrolitų koncentracija todėl spaudžiamas dvigubasis difuzinis sluoksnis.
- Anodo tirpimo metu tirpale atsiranda priešjonių, kurie neutralizuoja jonogenų, esančių nuotekose, krūvį. Šių priešjonių dėka sumažėja elektrostatinės dalelių tarpusavio stūmos jėgos ir veikiant stipresnėms Van der Waals traukos jėgoms prasideda koaguliacija.
- Susidariusių nuosėdų sluoksnis veikia kaip kempinė ir savyje uždaro į kompleksus nesusijungusias daleles.

1.4.1. Metalų jonų valymas elektrokoaguliacijos metodu

Elektrokoaguliacijos metodas tinkamas daugeliui metalų jonų valyti, todėl gali būti pritaikytas įvairiose pramonės srityse. Odos perdirbimo pramonėje naudojami dideli kiekiai chromo junginių, kurie užteršia nutekamuosius vandenius. Valant chromo junginius elektrokoaguliacijos metodu pasiekiamas virš 99 % išvalymo laipsnis taip pat išvalomi įvairūs dažai [28, 30].

Galvaninių cechų nuotekose esančius sunkiuosius metalus šalinant elektrokoaguliacijos metodu pasiekiamas virš 99 % išvalymo laipsnis [29,9]. Jei išvalyto tirpalo metalų jonų koncentracijos viršija nustatytas normas jis gali būti grąžintas atgal į cechą tolimesniam naudojimui, kaip praplovimo tirpalas.

Tankiai apgyvendintose teritorijose susiduriama su gruntinio vandens užterštumu nikelio, arseno, chromo ir kitų metalų jonais. Naudojant elektrokoaguliacijos procesą vandenyje esančių metalų jonų kiekį galima sumažinti iki leistinų normų [31,32].

Rūgštinių akumuliatorių gamybos įmonėse į nuotekas patekusius švino jonus valant elektrokoaguliacijos metodu, pasiekiamas 98 % išvalymo laipsnis [33].

Elektrokoaguliacijos procesas yra paprastas, efektyvus ir nereikalaujantis papildomų reagentų valymo metodas.

Elektrokoaguliacijos proceso privalumai:

- 1) Išvalytas vanduo tampa bekvapiu ir bespalviu;
- 2) Puikiai valo mažiausias koloidines daleles kadangi tekanti elektros srovė paspartina koaguliaciją;

- 3) Ant elektrodų susidarę dujų burbuliukai iškelia teršalus į paviršių kur jie nesunkiai koncentruojami ir pašalinami;
- 4) Elektrokoaguliacijos metu nenaudojami papildomi chemikalai, todėl nereikalingas papildomas valymas;
- 5) Nesudėtinga ir lengvai valdoma technologinė įranga todėl maži eksploatacijos kaštai;
- 6) Iš elektrokoaguliacijos metu susidariusių nuosėdų lengva pašalinti vandenį nes jų pagrindą sudaro metalų oksidai ir hidroksidai;
- 7) Ši technologija priskiriama prie mažai dumblo sukuriančių technologijų.

Elektrokoaguliacijos proceso veikimui pakanka saulės baterijų sugeneruotos elektros energijos, todėl ši technologija vis dažniau pradedama taikyti tose vietose kur nėra elektros energijos tinklų infrastruktūros bet pakanka saulės energijos.

Nors elektrokoaguliacijos technologijos tyrinėjamos jau gana ilgai, tačiau dar nėra pilnai aprašytas reaktorių modeliavimas ir sistemos eksploatavimas. Šios informacijos stoka lemia daugybę elektrokoaguliacijos proceso metu vykstančių fizikocheminių reiškinių. Literatūroje aprašomas šios technologijos naudojimas valant konkrečią medžiagą. Ištirtos vienos medžiagos optimalios valymo sąlygos negali būti pritaikytos visų tipų reaktoriams projektuoti ir teršalams valyti [26].

2. EKSPERIMENTO METODIKA

2.1. Naudotos medžiagos

3 lentelė. Tiriamajame darbe naudotos medžiagos

Medžiaga	CAS Nr.	Formulė	Gamintojo šalis
Distiliuotas vanduo		H ₂ O,	
Kalio chloridas	7447-40-7	KCl, a.g.	Čekija
Nikelio chloridas	7791-20-0	NiCl ₂ ·6H ₂ O, g.	Rusija
Švino nitratas	10099-74-8	Pb(NO ₃) ₂ , g.	Rusija
Cinko sulfatas	13986-24-8	ZnSO ₄ ·7H ₂ O, g.	Rusija
Kalio chromatas	7789-00-6	K ₂ CrO ₄ , a.g.	Rusija
Kalio hidroksidas	1310-58-3	KOH, a.g.	Čekija
Azoto rūgštis	7697-37-2	HNO ₃ ,	Lenkija
Vandentiekio vanduo			

Čia g. – grynas; a.g. – analitiškai grynas.

2.2. Aliuminio plokštelių ir laikiklio gamyba

Aliuminio plokštelės buvo gaminamos iš senų elektronikos įrenginiuose naudojamų aliuminių aušintuvų, skirtų perdirbti. Aliuminio aušintuvas buvo supjaustytas naudojant viengalvės pjovimo stakles (Elumatec, Vokietija). Plokštelių matmenys: plotis 3 cm, aukštis 4,5 cm, darbinis aukštis 2 cm, plokštelės vienos pusės plotas 6 cm², bendras dviejų naudojamų plokštelių plotas 24 cm². Laikiklis pagamintas iš tekstolito, sutvirtinimui naudoti nerūdijančio plieno varžtai ir veržlės.

Aliuminio plokštelių sudėtis (4 lentelėje) nustatyta rentgeno spinduliuotės fluorescensine analize, naudotas Bruker X-ray S8 Tiger WD spektrometras su Rh vamzdeliu. Anodinė įtampa U_a iki 60 kV, o srovės stipris I iki 190 mA. Analizė atlikta naudojant SPECTRA Plus QUANT EXPRESS metodą.

4 lentelė. Elektrodo cheminė sudėtis %

Al	Si	Mg	Fe	Cl	Ca	Na	K	S
98,3392	0,5853	0,4477	0,1985	0,1096	0,1000	0,0626	0,0341	0,0292
Mn	Ga	Ti	V	Zn	P	Ni	Cu	Zr
0,0260	0,0133	0,0100	0,0095	0,0089	0,0089	0,0088	0,0079	0,0005

Aliuminio plokštelės paruošimo etapai:

- Šlifavimo popieriumi nuvalomos oksidinės plėvelės ir kitos priemaišos;
- Gausiai plaunama distiliuotu vandeniu;
- Panardinama į stiklinę su 10 %, 45 °C KOH tirpalu ir laikoma 90 sekundžių;
- Gausiai plaunama distiliuotu vandeniu;
- Prieš tyrimą plokštelė nusausinama;
- Pasveriami 0,0001 g tikslumu analitinėmis svarstyklėmis (Kern 770, max – 220 g, d – 0,0001 g,);

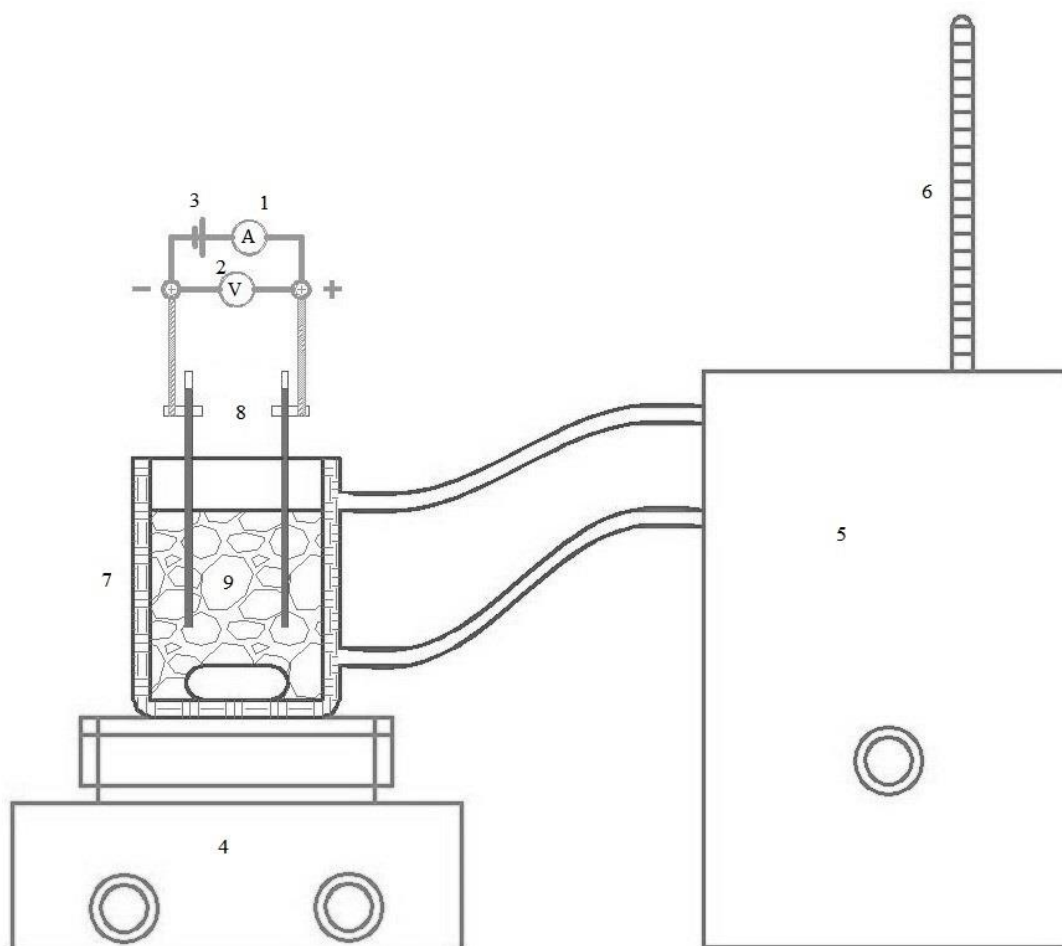
2.3. Elektrocheminiai tyrimai

Elektrocheminiai matavimai buvo atlikti potenciostatu/galvanostatu Autolab PGSTAT12 (Ecochemie, Olandija) naudojant įprastinę trijų elektrodų termostatuojamą celę JSE. Eksperimentiniams duomenims gauti ir apdoroti buvo naudojama GPES[®] 4.9 kompiuterinė programa. Lyginamasis elektrodas – Ag|AgCl|KCl(sot). Pagalbinis elektrodas – platinos viela (geometrinis paviršiaus plotas apie 15 cm²). Darbinis elektrodas buvo naudojamos aliuminio plokštelės kurios darbinio paviršiaus plotas 1 cm². Linijinio skleidimo poliarizacijos kreivės sudarytos nuo E_{st} skleidžiant į anodinę potencialų sritį iki 1,4 V. potencialo skleidimo greitis 5 mV/s.

2.4. Principinė darbo schema

Elektrokoaguliacijos principinė darbo schema laboratorinėmis sąlygomis pavaizduota 2 paveiksle.

Paruoštos aliuminio plokštelės (8) montuojamas į laikiklį ir darbinė dalis panardinama į 150 ml tūrio valomą tirpalą (9). Anodui tiekiami nustatyto stiprio srovė iš srovės šaltinio (B5-49, Rusija) (3). Anodinės srovės tankis keistas nuo 5 iki 30 mA/cm². Pastovi 20 °C valomo tirpalo temperatūra palaikoma termostatu (U7[°], Rusija)(5). Vieno eksperimento trukmė 90 minučių. Tirpalas maišomas naudojant magnetinę maišyklę (MM3M, Rusija) (4). Iš valomo tirpalo nustatytais laiko intervalais (5, 10, 15, 25, 40, 60, 90 minučių) paimami 5 ml mėginiai, kurie nufiltruojami ir saugomi tyrimams.



2 pav. Metalų jonų valymo taikant elektrokoaguliacijos metodą schema. 1 – ampermetras, 2 – voltmetras, 3 – srovės šaltinis, 4 – magnetinė maišyklė, 5 – termostatas, 6 – termometras, 7 – elektrolizierius; 8 – elektrodai, 9 – analizuojamas tirpalas

2.5. Nuosėdų ir tirpalo analizė

Elektrokoaguliacijos procese susidariusios nuosėdos buvo tiriamos rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės (RSDA) metodu, analizė atlikta D8 Advance (Bruker AXS, Vokietija) difraktometru. Analizės metu naudota CuK_α spinduliuotė, detektoriaus judėjimo žingsnis – $0,02^\circ$. Analizė atlikta intervale $2\theta = 3-90^\circ$, matuojant intensyvumą $6^\circ/\text{min}$ greičiu. Anodinė įtampa $U_a=40 \text{ kV}$, o srovės stipris $I=40 \text{ mA}$.^I

Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK), analizė buvo atlikta NETZSCH DSC 214 kalorimetru. Analizė buvo atliekama azoto aplinkoje, pradinė temperatūra 20°C , temperatūra didinama $10^\circ\text{C}/\text{min}$ iki 400°C temperatūros.^{II}

^I Dėkoju Tadiui Dambrauskui už atliktą analizę

^{II} Dėkoju dr. Agnei Bankauskaitei už atliktą analizę

Tirpalo dalelių dydis ir pasiskirstymas nustatytas lazeriniu granuliometru CILAS 1090 LD 0,04–500 µm intervale. Dispersinė terpė vanduo, o kietos medžiagos kiekis suspensijoje 13–15 %. Dalelių dispergavimo ultragarsu trukmė 100 s. Matavimo trukmė 15 s.^{III}

Tirpalų pH išmatuotas prieš ir po eksperimento, universaliu jonometu 3B – 74 (Rusija). Naudoti stiklo (ECL 63-07) ir sidabro chloridinis (3VL-1M1) elektrodai. Siekiant gauti tikslesnius rezultatus buvo atlikti keli tirpalo pH matavimai.

Tirpalų elektrinis laidumas išmatuotas prieš ir po eksperimento. Elektrinio laidumo nustatymui naudotas InoLab pH / Kondic 720 (Vokietija).

Chromo kiekis nustatytas spektrometru HELIOS EPSILON (JAV). Cr(VI) kiekis nustatytas gradavimo grafiko metodu. Gradavimo grafikas sudarytas prie $\lambda = 370$ nm bangos ilgio.

Ni²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, koncentracijos nustatytos atominiu absorbciniu spektrofotometru Perkin Elmer AANALYST 400. Koncentracija nustatyta gradavimo grafiko metodu, prie analitinio bangos ilgio ($\lambda_{Ni^{2+}} = 341,4$, $\lambda_{Zn^{2+}} = 213,86$ ir $\lambda_{Pb^{2+}} = 217,00$.)^{IV}

Darbe naudotų modelinių tirpalų sudėtis, pH ir elektrinis laidumas pateiktas (5 lentelė).

5 lentelė. Tiriamajame darbe naudoti modeliniai tirpalai

Parametras	1 tirpalas	2 tirpalas	3 tirpalas	4 tirpalas	5 tirpalas	6 tirpalas	7 tirpalas
					1 mišinys	2 mišinys	3 mišinys
pH	7,66	7,05	7,7	2,6	1,95	1,95	1,9
Elektrinis laidumas	4,45	4,03	3,77	4,95	8,51	8,34	8,15
Ni ²⁺ mg/l	250	-	-	-	280	253	100
Zn ²⁺ mg/l	-	250	-	-	203	120	135
Cr(VI) mg/l	-	-	20	-	0,013	0,016	0,0016
Pb ²⁺ mg/l	-	-	-	100	0,011	0,006	0,016
Ca ²⁺ mg/l	33,1	33,1	33,1	33,1	33,1	33,1	33,1
Mg ²⁺ mg/l	12,1	12,1	12,1	12,1	12,1	12,1	12,1
K ⁺ mg/l	1048,96	1048,96	1079,04	1048,96	1079,04	1079,04	1079,04
SO ₄ ²⁻ mg/l	-	367,08	-	-	367,08	220,25	220,25
NO ₃ ⁻ mg/l	-	-	-	171,44	171,44	141,52	171,44
Cl ⁻ mg/l	1253,42	951,04	951,04	951,04	1253,42	1253,42	1071,99

^{III} Dėkoju Taduui Dambrauskui už atliktą analizę

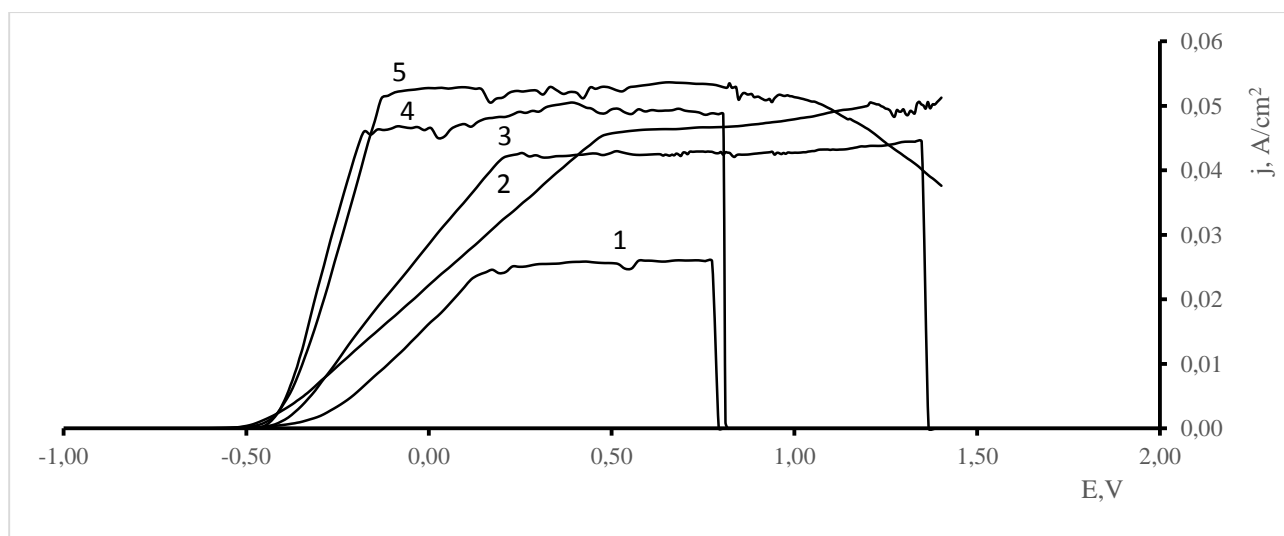
^{IV} Dėkoju dr. Andriui Jaskūnui už atliktą analizę

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Metalų jonų valymo iš modelinių tirpalų tyrimo rezultatai ir jų apibendrinimas

3.1.1. Metalų jonų šalinimas iš modelinių tirpalų

Aluminio anodo poliarizacijos kreivės sudarytos potencialų intervale nuo E_{st} iki 1,4 V pateikiamos 3 paveiksle. Aluminio tirpimas elektrolite be metalo jonų (fono elektrolite) (3 pav. 1 kreivė) prasideda esant -0,42 V potencialui. Potencialų srityje nuo -0,42 V iki 0,78 V pasiekama ribinė $0,026 \text{ A/cm}^2$ stiprio srovė. Teigiamesnių nei 0,78 V potencialų srityje stebimas staigus elektrodo paviršiaus blokavimas, kuris gali būti siejamas su aliuminio hidroksido dalelių adsorbcija ant aliuminio paviršiaus arba paviršinių aliuminio oksidų susidarymu. Elektrolite, turinčiame metalų jonų, (3 pav. 2, 3, 4 ir 5 kreivės) elektrodo tirpimas prasideda prie neigiamesnių potencialų, o ribinė tirpimo srovė padidėja. Didžiausia ribinė anodinio tirpimo srovė $0,053 \text{ mA/cm}^2$ stebima elektrolite, turinčiame švino jonų. Elektrolite, turinčiame Zn^{2+} ir Pb^{2+} tirtoje potencialų srityje aliuminio elektrodo paviršiaus pasyvacija nevyksta.



3 pav. Aluminio anodo poliarizacijos kreivės 1 – fono elektrolite, 2 – fono elektrolite turinčiame 250 mg/l cinko jonų, 3 – fono elektrolite turinčiame 20 mg/l Cr(VI) jonų, 4 – fono elektrolite turinčiame 250 mg/l nikelio jonų, 5 – fono elektrolite turinčiame ~100 mg/l švino jonų potencialo sklaidimo greitis 5 mV/s, T – 293K

Anodinis viršįtampis nustatomas lygtimi:

$$\eta = \frac{RT}{(1-\alpha)n} \ln j_0 + \frac{RT}{(1-\alpha)n} \ln j_a \cdot \ln j_a \quad (1)$$

$$\eta = E - E_{st} \quad (2)$$

Šioje lygtyje $\eta = E - E_{st}$, E – potencialas, V, E_{st} – stacionarinis potencialas.

Anodinės poliarizacijos kreivės išanalizuotos Tafelio koordinatėse $\eta = f(\lg j_a)$ potencialų srityje nuo E_{st} iki $-0,15$. Iš gautų tiesinių priklausomybių apskaičiuotos kinetinės aliuminio elektrocheminės oksidacijos reakcijos konstantos pateiktos 6 lentelėje.

6 lentelė. Aliuminio elektrocheminės oksidacijos reakcijos konstantos

Elektrolitas Konstanta	Fono elektrolitas	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Cr(VI)
tg β , V/dec	0,09	0,10	0,07	0,06	0,10
i_0 , A/cm ² 10 ⁻³	0,25	2,53	3,10	7,90	0,02

Didelės mainų srovės tankio vertės i_0 (6 lentelė.) rodo, kad esant stacionariam elektrodo potencialui praktiškai jau prasideda aliuminio korozijos procesas.

Pradiniu momentu vykstant elektrolizės procesui susidaro hidroksido ir aliuminio(III) jonai. Teorinis maksimalus susidariusių OH⁻ ir Al³⁺ jonų kiekis apskaičiuotas taikant Faradėjaus dėsnį (3 formulė):

$$m = \frac{I \cdot \tau \cdot M}{z \cdot F}; \quad (3)$$

Šioje formulėje m – ištirpusio aliuminio kiekis g, M – aliuminio molinė masė g/mol, z – elektrocheminėje reakcijoje dalyvaujančių elektronų skaičius, F – Faradėjaus skaičius 96500 C·mol, I – srovės stipris, A, τ – elektrolizės trukmė, s.

Pagal Faradėjaus dėsnį apskaičiuota teorinė susidariusių OH⁻ ir Al³⁺ koncentracija pateikta 7 ir 8 lentelėse.

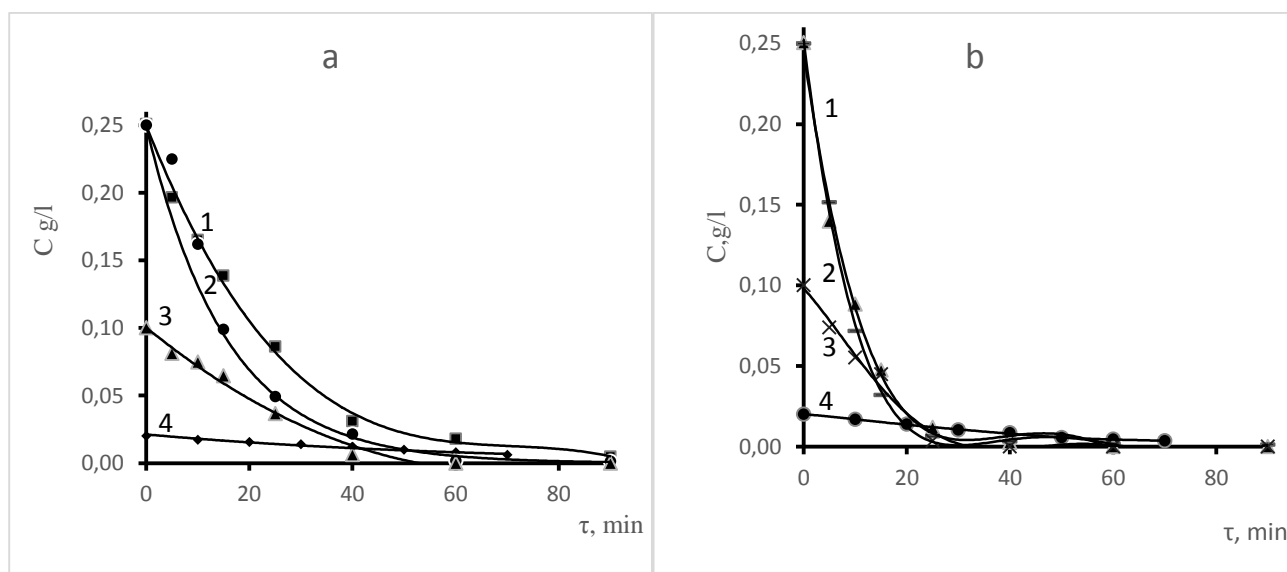
7 lentelė. Pagal Faradėjaus dėsnį apskaičiuota aliuminio jonų koncentracija mg/l

Srovės tankis mA/cm ²	5	10	15	20	25	30
Laikas, min	Al ³⁺ mg/l					
5	22	45	67	90	112	134
10	46	93	139	185	232	278
15	72	144	216	288	360	432
25	124	249	373	497	622	746
40	207	413	620	827	1033	1240
60	322	645	967	1289	1612	1934
90	504	1007	1511	2015	2519	3022

8 lentelė. Pagal Faradėjaus dėsnį apskaičiuota hidroksido jonų koncentracija mg/l

Srovės tankis mA/cm ²	5	10	15	20	25	30
	OH ⁻ mg/l					
5	42	85	127	169	211	254
10	87	175	262	350	437	525
15	136	272	408	544	680	816
25	235	470	705	940	1175	1410
40	390	781	1171	1561	1952	2342
60	609	1218	1827	2436	3045	3654
90	951	1903	2854	3806	4757	5709

Susidarę Al³⁺ ir OH⁻ reaguoja tirpale ir sudaro aliuminio hidroksido koloidines daleles. Elektrokoaguliacijos proceso trukmė ir anodinis srovės tankis lemia ne tik susidariusių Al³⁺ ir koloidinių aliuminio hidroksido dalelių koncentraciją tirpalo gilumoje, bet ir liekamąją metalų jonų koncentraciją tirpale. Aliuminio hidroksidų koloidinės dalelės elektrokoaguliacijos procese veikia kaip adsorbentas. Tirpale esantys metalo jonai adsorbuojasi ant koloidinių dalelių paviršiaus ir jų koncentracija mažėja. Metalų jonų koncentracijos priklausomybė nuo elektrolizės trukmės tirpaluose parodyta 4 paveiksle.



4 pav. Elektrolizės trukmės įtaka metalų jonų koncentracijai modeliniuose tirpaluose, kai srovės tankis (a) $j_a = 10 \text{ mA/cm}^2$ ir (b) $j_a = 20 \text{ mA/cm}^2$: 1 – tirpale, turinčiame 250 mg/l Ni²⁺, 2 – tirpale, turinčiame 250 mg/l Zn²⁺, 3 – tirpale, turinčiame – 100 mg/l Pb²⁺, 4 – tirpale, turinčiame 20 mg/l Cr(VI) jonų

Išvalymo laipsnis apskaičiuotas žinant pradinę tirpalo koncentraciją C_0 ir tirpalo koncentraciją laiko momentu C_t pagal formulę:

$$\mu = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\%; \quad (4)$$

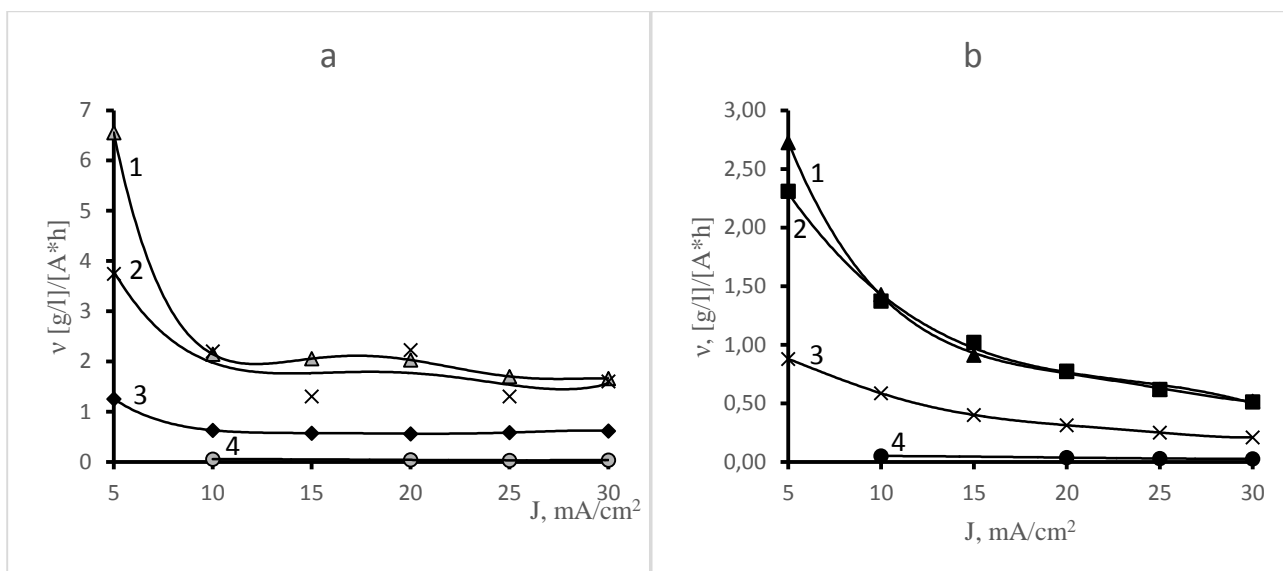
Vykstant elektrokoaguliacijos procesui kai srovės tankis $j_a = 10 \text{ mA/cm}^2$ (4 pav. a), metalų jonų išvalymo laipsnis pasiekiamas po 40 min yra $\text{Ni}^{2+} - 87,6 \%$, $\text{Zn}^{2+} - 91,4 \%$, $\text{Pb}^{2+} - 93,6 \%$ ir Cr(VI) jonų – $38,4 \%$. Didinant srovės tankį iki $j_a = 20 \text{ mA/cm}^2$ (4 pav. b) matomas staigesnis liekamosios metalo jonų koncentracijos mažėjimas, išvalymo laipsnis pasiekiamas po 40 min yra $\text{Ni}^{2+} - 99,0 \%$, $\text{Zn}^{2+} - 98,8 \%$, $\text{Pb}^{2+} \sim 100 \%$ ir Cr(VI) jonų – $57,8 \%$.

Siekiant palyginti metalų valymo iš tirpalų greičius, pagal 5 formulę paskaičiuotas metalo kiekis (g), kurį išvalome iš vieno litro (l) tirpalo, praleidus 1 Ah srovės kiekį.

$$v = \frac{C_0 - C_t}{j_a \cdot S \cdot \frac{\tau}{60}}; \quad (5)$$

Šioje lygtyje: C_0 – pradinė metalo jonų koncentracija (g/l), C_t – metalo jonų koncentracija laiko momentu (g/l), j_a – anodinis srovės tankis (A/cm^2), S – plotas (cm^2), τ – laikas (min).

Kaip matyti iš 5 paveiksle pateiktų priklausomybių, didžiausias metalo valymo greitis stebimas 5 – 10 mA/cm^2 srovės tankių intervale. Kai elektrolizė vykdoma 10 min, esant $j_a = 10 \text{ mA/cm}^2$ srovės tankiui (5 pav. a), metalų jonų šalinimo greitis: $\text{Ni}^{2+} - 2,14 \text{ (g/l)/Ah}$, $\text{Zn}^{2+} - 2,20 \text{ (g/l)/Ah}$, $\text{Pb}^{2+} - 0,63 \text{ (g/l)/Ah}$ ir Cr(VI) jonų – $0,004 \text{ (g/l)/Ah}$. Toliau didinant anodinį srovės tankį, metalų jonų valymo greičiai kinta nežymiai.



5 pav. Srovės tankio įtaka metalo jonų valymo greičiui kai elektrokoaguliacijos trukmė (a) $\tau = 10$ min ir (b) $\tau = 40$ min: 1 – tirpale, turinčiame 250 mg/l nikelio jonų, 2 – tirpale, turinčiame 250 mg/l cinko jonų, 3 – tirpale, turinčiame 100 mg/l švino jonų, 4 – tirpale, turinčiame 20 mg/l Cr(VI) jonų

Ilgėjant elektrolizės trukmei iki 40 min (5 pav. b), tomis pačiomis sąlygomis kai srovės tankis $j_a = 10 \text{ mA/cm}^2$, metalų jonų valymo greičiai lygūs: nikelio – 1,37 (g/l)/Ah, cinko – 1,43 (g/l)/Ah, švino – 0,59 (g/l)/Ah, Cr(VI) – 0,004 (g/l)/Ah. Galima teigti, kad esant vienodoms pradinėms cinko ir nikelio jonų koncentracijoms elektrolizės pradžioje, greičiau valomi cinko jonai.

Elektrokoaguliacijos proceso metu sunaudotos energijos kiekis E (Wh/l), tai energijos kiekis vienam litrui turimos koncentracijos tirpalo išvalyti iki esamo išvalymo laipsnio. Elektros energijos kiekis apskaičiuotas pagal formulę:

$$E = \frac{U \cdot I \cdot t}{V}; \quad (6)$$

Šioje lygtyje: I – srovės stipris, A, U – įtampa V, t – laikas, valandomis, V – valomas tūris, l.

Skaičiavimuose įvertinamas analizei paimamas tūris.

Elektrokoaguliacijos metodu valytų tirpalų optimalios valymo sąlygos priklauso nuo srovės stiprio. Tiekiant 15–30 srovės tankį ~100,0 % nikelio išvalymo laipsnis pasiekiamas po 60 minučių. Tačiau, kai anodinės srovės tankis yra 20 ir 25 mA/cm^2 , po 40 min elektrolizės, pasiekiamas 99 % išvalymo laipsnis [priedai 1 lentelė.]. Taigi siekiant tirpalą išvalyti iki 99 % būtų tikslinga tiekti, 20 mA/cm^2 anodinį srovės tankį, tuomet tirpalas išvalomas per 40 min, sunaudojant 54,6 Wh/l ir 10% mažiau elektrodo masės negu valant 15 mA/cm^2 srovės tankiu 60 minučių.

9 lentelė. Srovės tankio įtaka nikelio jonų išvalymo laipsniui, sunaudotos energijos kiekiui ir aliuminio elektrodo sąnaudoms

Srovės tankis j_a , mA/cm^2	5	10	15	20	25	30
Elektrolizės trukmė τ , min	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0
Išvalymo laipsnis %	87,5	92,9	~100,0	~100,0	~100,0	~100,0
Energijos sąnaudos E , Wh/l	6,9	23,4	49,7	85,9	128,4	191,6
Elektrodo sąnaudos g/l	0,33	0,67	1,02	1,36	1,71	2,05

Cinko jonų 99,62 % išvalymo laipsnis pasiektas po 90 min tiekiant 15 mA/cm^2 srovės tankį. Didesnis nei 99 % cinko jonų išvalymo laipsnis pasiekiamas tiekiant 10, 15, 20 mA/cm^2 srovės tankį po 60 min, tiekiant 25 mA/cm^2 srovės tankį po 40 min o tiekiant 30 mA/cm^2 srovės tankį po 25 min.[priedai 2 lentelė]. Optimalios valymo būtų tiekti 10 mA/cm^2 srovės tankį ir elektrolizės trukmė 60 min. šiomis sąlygomis sunaudojama 23,4 Wh/l energijos ir 0,67 g/l elektrodo masės.

10 lentelė. Srovės tankio įtaka cinko jonų išvalymo laipsniui, sunaudotos energijos kiekiui ir aliuminio elektrodo sąnaudoms

Srovės tankis j_a , mA/cm ²	5	10	15	20	25	30
Elektrolizės trukmė τ , min	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0
Išvalymo laipsnis, %	98,7	99,2	99,5	99,5	99,4	99,5
Energijos sąnaudos E, Wh/l	6,7	23,4	53,1	53,0	135,7	192,1
Elektrodo sąnaudos g/l	0,32	0,67	1,01	1,36	1,71	2,05

Švino jonų valymo metu (11 lentelė.) pasiektas išvalymo laipsnis ~100 %. Iš pateiktų rezultatų matyti kad mažiausios energetinės sąnaudos suvartojamos tiekiant 5 mA/cm² srovės tankį 90 minučių [priedai 3 lentelė]. Tačiau siekiant tirpalą išvalyti greičiau būtų optimalu valyti 25 min tiekiant 25 mA/cm² srovės tankį.

11 lentelė. Srovės tankio įtaka švino jonų išvalymo laipsniui, sunaudotos energijos kiekiui ir aliuminio elektrodo sąnaudoms

Srovės tankis j_a , mA/cm ²	5	10	15	20	25	30
Elektrolizės trukmė τ , min	25	25	25	25	25	25
Išvalymo laipsnis, %	40,9	63,5	62,4	96,44	~100	~100
Energijos sąnaudos E, Wh/l	2,5	7,9	20,2	32,6	50,9	76,0
Elektrodo sąnaudos g/l	0,07	0,20	0,33	0,47	0,60	0,73

Cr(VI) jonų valymo metu (12 lentelė.) pasiektas maksimalus išvalymo laipsnis 89,5 %, sunaudojant 252 Wh/l energijos ir 2,51 g/l elektrodo masės.

12 lentelė. Srovės tankio įtaka chromo (VI) jonų išvalymo laipsniui, sunaudotos energijos kiekiui ir aliuminio elektrodo sąnaudoms

Srovės tankis j_a , mA/cm ²	10	20	25	30
Elektrolizės trukmė τ , min	70	70	70	70
Išvalymo laipsnis, %	69,1	82,4	83,5	89,5
Energijos sąnaudos E, Wh/l	31,4	126,0	175,3	252,0
Elektrodo sąnaudos g/l	0,83	1,67	2,09	2,51

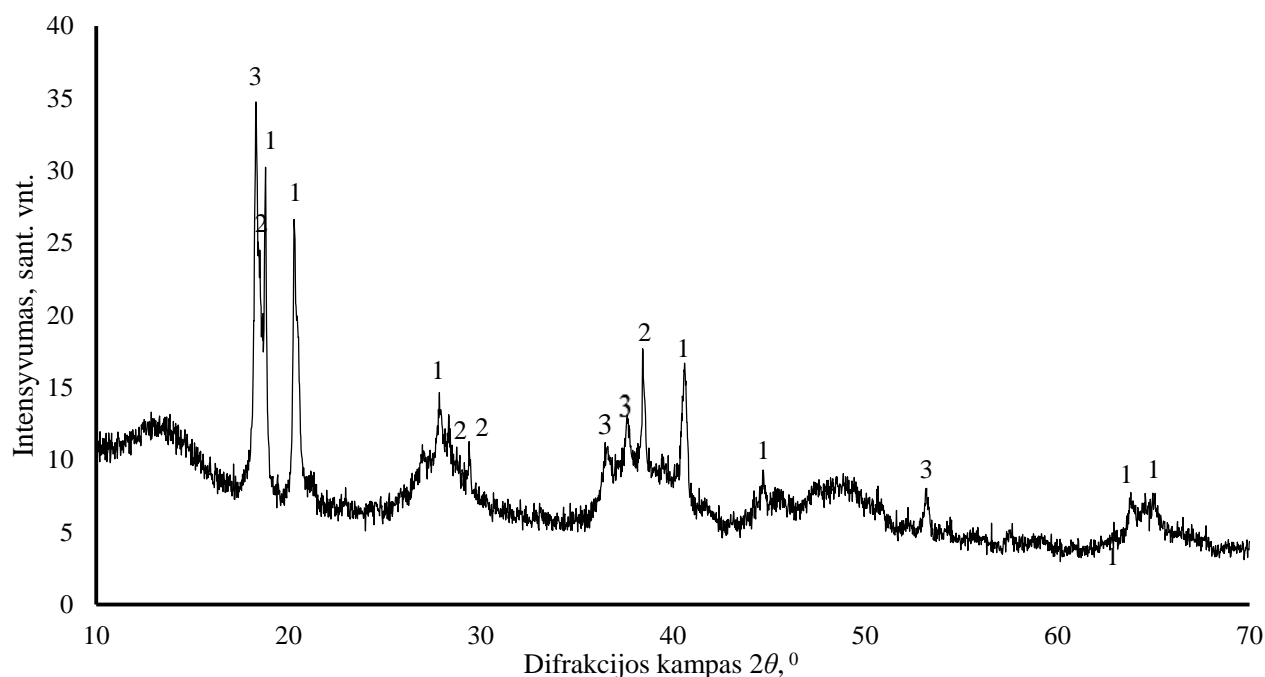
Apibendrinant šiame skyriuje gautus rezultatus tirpalų, kuriuose yra po vieną valomą joną siūlomos optimalios elektrokoaguliacijos proceso sąlygos apibendrintos 13 lentelėje.

13 lentelė. Švino, Nikelio, Cinko, Cr(VI) jonų valymo iš modeliųjų tirpalų optimalios sąlygos.

Parametras	Nikelis	Cinkas	Švinas	Chromas
Pradinė koncentracija g/l	0,25	0,25	0,10	0,02
Srovės tankis j_a , mA/cm ²	20	10	25	25
Elektrolizės trukmė τ , min	60	60	25	70
Išvalymo laipsnis, %	~100	99,25	~100	83,5
Energijos sąnaudos E, Wh/l	85,9	23,4	50,9	175,3
Elektrodo sąnaudos, g/l	1,36	0,67	0,60	2,09

3.1.2. Elektrokoaguliacijos proceso pabaigoje gautų nuosėdų ir tirpalo analizė

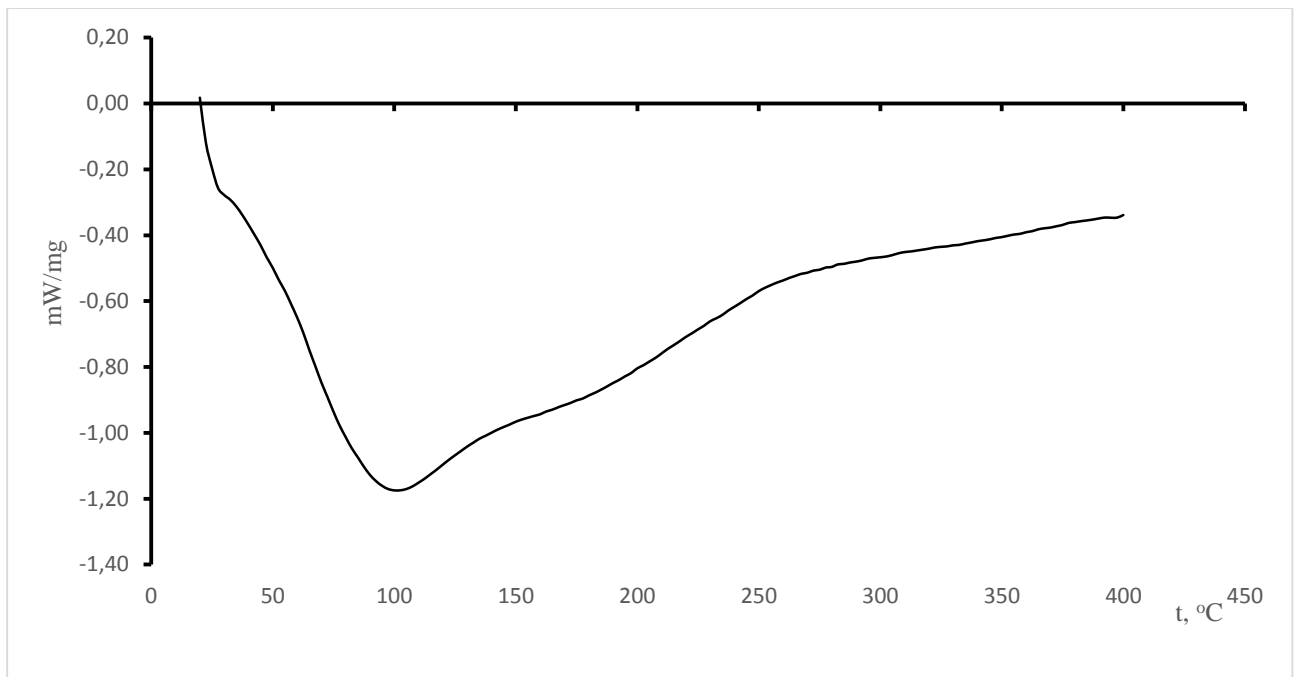
Modelinių tirpalų, kurių sudėtyje yra Cr(VI) jonų, elektrokoaguliacinio valymo metu gautos nuosėdos surenkamos ir džiovinamos aplinkos temperatūroje 2 – 3 savaites. Surinkus analizei reikalingą nuosėdų kiekį buvo atlikta rentgeno spindulių difrakcinė analizė (6 pav.)



6 pav. Difraktograma: 1,3 – smailės atitinkančios $\text{Al}(\text{OH})_3$ (PDF 04-015-4775), (PDF 01-077-9946); 2 – smailės atitinkančios $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ (PDF 04-010-0376)

Pagal RSDA metu gautoje difraktogramoje (6 pav.) esančias smailes ir jų išsidėstymą, identifikuojami bandymo metu gauti junginiai. Nuosėdose randami $\text{Al}(\text{OH})_3$, ir $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$.

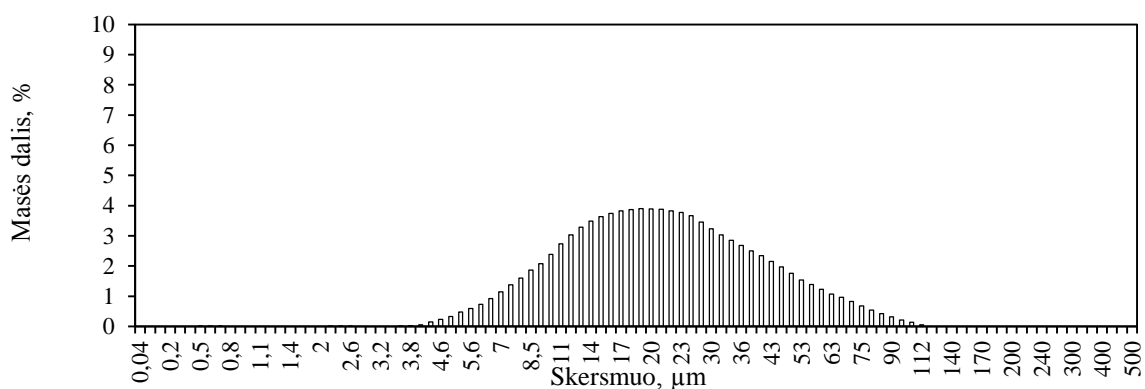
Valant modelinius tirpalus, kurių sudėtyje yra cinko jonų, susidariusios nuosėdos džiovinamos aplinkos temperatūroje. Po 7 dienų džiovinimo atlikta gautų nuosėdų diferencinė skenuojamoji kalorimetrinė analizė (7 pav.)



7 pav. Valymo koaguliacijos metodu gautu nuosėdų DSK analizė

Atlikus DSK analizę (7 pav.) buvo nustatyti du šiluminiai efektai. Pirmojo šiluminio efekto pradžios temperatūra 48,0 °C didžiausia reikšmė ties 93,8 °C, efekto pabaiga užfiksuota ties 132,7 °C šiluminio efekto vertė -195,3 J/g vandeniui išskirti. Antrojo šiluminio efekto pradžios temperatūra 179,0 °C, didžiausia reikšmė ties 184,1 °C, efekto pabaiga ties 245,5 °C temperatūra, šiluminio efekto vertė -12,66 J/g.

Modelinių tirpalų, kurių sudėtyje yra Cr(VI) jonų, elektrokoaguliacinio valymo metu susidariusi suspensija, kurioje kietos medžiagos kiekis 13 – 15 %, ištirta lazeriniu granulimetru. Kaip matyti iš (8 pav.) histogramos daugiausiai yra dalelių kurių skersmuo nuo 7 iki 75 μm .



8 pav. Dalelių pasiskirstymo tirpale histograma

Nors elektrokoaguliacijos technologija teršalų valymui iš vandeninių tirpalų taikoma palyginti labai ilgą laiką, tačiau publikuotų straipsnių analizė rodo, kad iki šiol nėra apibendrinti

elektrokoaguliacijos reaktorių konstrukcijos parinkimo teoriniai dėsningumai. Tai gali būti siejama su valymo metu vykstančių fiziko-cheminių procesų, elektrocheminių ir cheminių reakcijų kinetikos mechanizmais. Paprastai parenkant reaktorius reikia žinoti konkrečioje teršalų sistemoje vykstančių procesų kinetinius dėsningumus ir optimalias technologines sąlygas. Todėl kitame darbo etape buvo pasirinkta išanalizuoti adsorbcijos kinetinius modelius.

3.1.3. Metalų adsorbcijos ant koagulianto paviršiaus kinetinio modelio parinkimas

Kinetiniams adsorbcijos rezultatams interpretuoti taikomi įvairūs kinetiniai modeliai. Šių modelių taikymas suteikia daugiau informacijos apie adsorbcijos proceso mechanizmą ir greitį. Elektrokoaguliacijos proceso tyrimo metu surinktiems kinetiniams rezultatams interpretuoti buvo pritaikyti šie matematiniai modeliai:

– Pseudo pirmojo laipsnio. Šis modelis paremtas Lagergreno pasiūlyta lygtimi, kuria buvo aprašyti fizikinės adsorbcijos procesų, vykstančių tarp kietos – skystos fazių, kinetika. Pseudo pirmojo laipsnio lygtis išvesta atliekant oksalo ir malono rūgščių adsorbcijos medžio anglimi procesų tyrimą. Nors modelis sudarytas adsorbcijos procesų tarp kietos-skystos fazių kinetikai aprašyti [34,35]. Lagergreno lygtis susieja adsorbcijos greitį ir adsorbcinę gebą. Ši lygtis gali būti užrašoma taip:

$$\frac{dq_{\tau}}{d\tau} = k_1(q_e - q_{\tau}); \quad (7)$$

Šioje lygtyje: q_e ir q_{τ} – adsorbuotas adsorbato kiekis (mg/g) esant pusiausvyrai ir laikui τ (s), k_1 – pseudo pirmojo laipsnio adsorbcijos greičio konstanta (s^{-1}). Suintegravus 7 lygtį gauname:

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_{\tau}}\right) = k_1 \tau; \quad (8)$$

Siekiant apskaičiuoti lygties parametrus, 8 lygtis pertvarkoma į tiesinę formą:

$$\ln(q_e - q_{\tau}) = \ln(q_e) - k_1 \tau; \quad (9)$$

Adsorbcijos kinetiniai rezultatai, naudojant pseudo pirmojo laipsnio modelį, grafiškai atvaizduojami sudarant priklausomybę $\ln(q_e - q_{\tau}) = f(\tau)$.

– Pseudo antrojo laipsnio. Šis modelis buvo pasiūlytas divalenčių metalų jonų adsorbcijai ant durpių aprašyti. Pseudo antrojo laipsnio (Ho) lygtis tinkama aprašyti cheminės adsorbcijos procesus ir susieja adsorbcijos greitį su proceso varos jėga ($q_e - q_{\tau}$). Ši lygtis gali būti užrašoma taip:

$$\frac{dq_{\tau}}{d\tau} = k_2(q_e - q_{\tau})^2; \quad (10)$$

Šioje lygtyje k_2 – pseudo antrojo laipsnio adsorbcijos greičio konstanta ($g/(mg \cdot s)$). Suintegravus 10 lygtį gauname:

$$\frac{1}{q_e - q_{\tau}} = \frac{1}{q_e} + k_2 \tau; \quad (11)$$

Siekiant apskaičiuoti lygties parametrus, 11 lygtis pertvarkoma į tiesinę formą:

$$\frac{\tau}{q_{\tau}} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{\tau}{q_e}; \quad (12)$$

Konstantai k_2 apskaičiuoti sudaroma priklausomybė $\frac{\tau}{q_{\tau}} = f(\tau)$.

– Elovich modelis. Šis modelis tinka dujų chemisorbcijos kinetiniams rezultatams aprašyti. Pirmą kartą Elovich lygtis panaudota apibūdinti anglies monoksido adsorbcijos greičiui ant mangano dioksido [34,35]. Elovich lygtis išreiškiama taip:

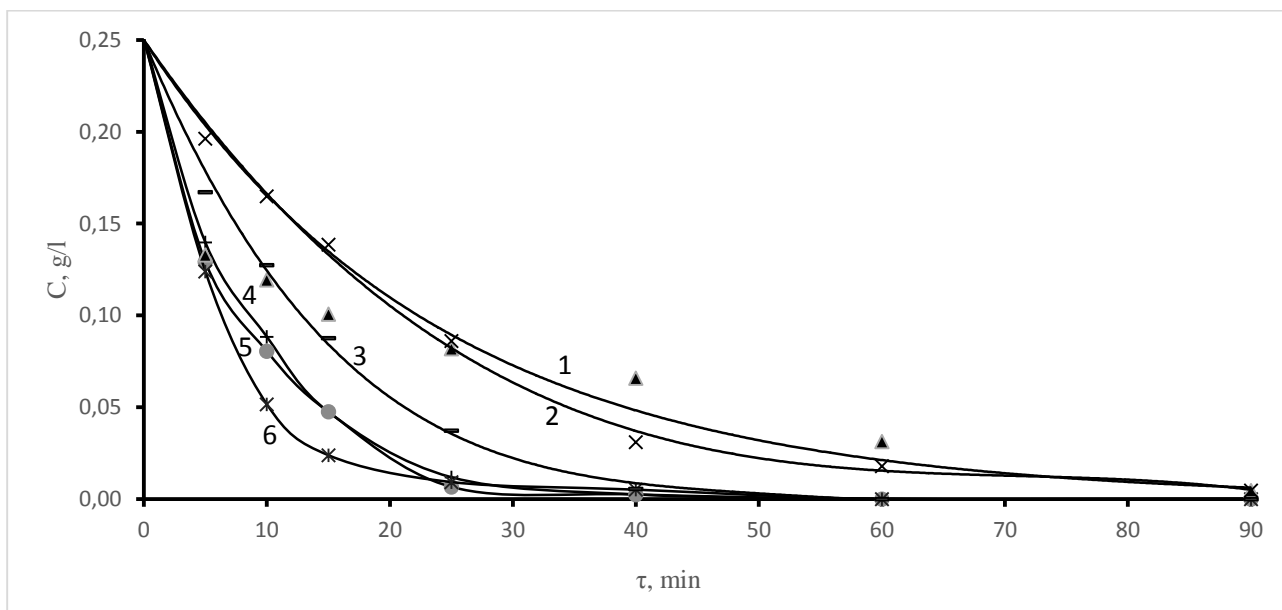
$$\frac{dq_{\tau}}{d\tau} = ae^{-bq_{\tau}}; \quad (13)$$

čia a – desorbcijos konstanta, b – pradinio adsorbcijos greičio konstanta. Siekiant apskaičiuoti parametrus, 13 lygtis pertvarkoma į tiesinę formą:

$$q_{\tau} = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln(\tau); \quad (14)$$

Elovich modelio lygties parametrai apskaičiuojami sudarius grafinę priklausomybę $q_{\tau} = f(\ln \tau)$. Elovich lygtis plačiai taikoma aprašant dujų chemisorbciją ant kietų paviršių. Pastaraisiais metais šis modelis taip pat taikomas aprašant adsorbcijos procesus iš vandeninių tirpalų [34,35].

Anodinės srovės tankio ir elektrolizės trukmės įtaka nikelio jonų koncentracijos kitimui parodyta 9 paveiksle.



9 pav. Elektrolizė trukmės įtaka nikelio jonų koncentracijai modeliniuose tirpaluose: 1 – 5 mA/cm², 2 – 10 mA/cm², 3 – 15 mA/cm², 4 – 20 mA/cm², 5 – 25 mA/cm², 6 – 30 mA/cm²

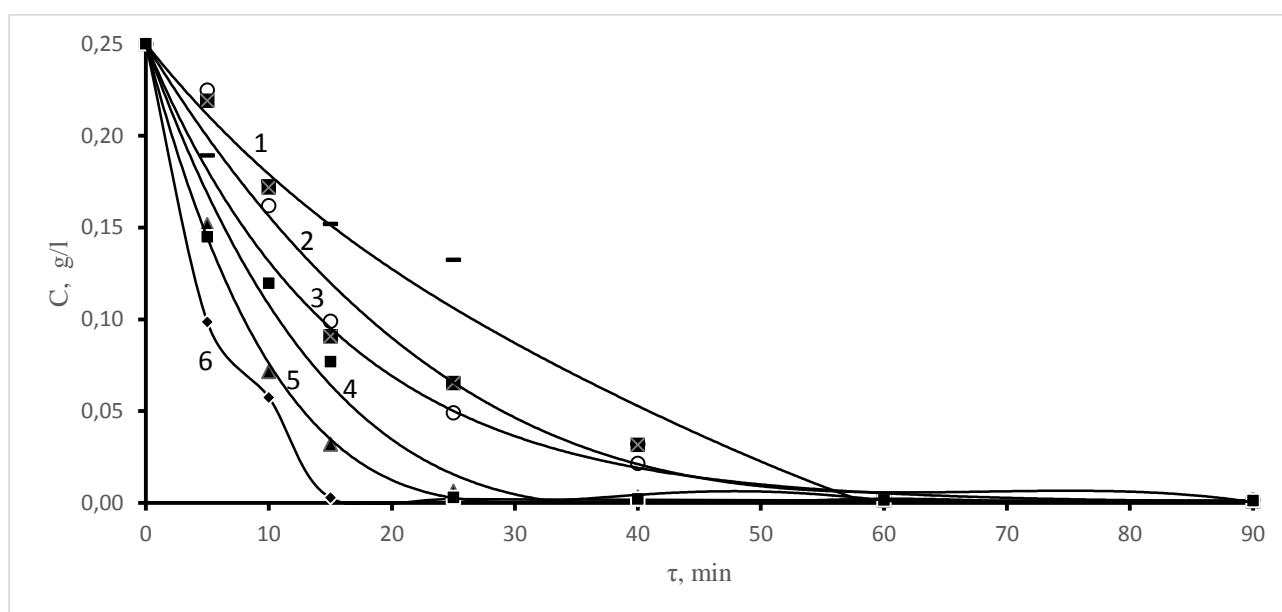
Šių kinetinių kreivių analizė atlikta pagal anksčiau aptartus matematinius adsorbcijos kinetikos modelius rezultatai pateikti 14 lentelėje.

14 lentelė. Nikelio jonų adsorbcijos kinetikos tyrimo rezultatai

j_a , mA/cm^2	Pseudo pirmas				Pseudo antras			Elovich			
	R^2	k_1 , min^{-1}	q_e aps	q_e real	R^2	k_2 , $\text{l}/(\text{g}\cdot\text{min})$	q_e aps	R^2	a , g/l/min	b , g/l	ab , min^{-1}
5,00	0,98	0,01	0,44	0,25	0,98	0,51	0,24	0,96	0,15	10,95	1,65
10,00	0,99	0,02	0,55	0,25	0,94	0,10	0,35	0,96	0,06	6,46	0,39
15,00	0,99	0,03	0,56	0,25	0,98	0,15	0,36	0,98	0,13	5,37	0,68
20,00	0,99	0,05	0,58	0,25	1,00	0,28	0,34	1,00	0,14	5,38	0,74
25,00	0,97	0,07	0,62	0,25	1,00	0,34	0,33	1,00	0,15	5,69	0,88
30,00	1,00	0,07	0,57	0,25	0,99	0,28	0,38	0,99	0,19	4,69	0,90

Iš gautų pseudo pirmojo, pseudo antrojo ir Elovich matematinių modelių skaičiavimo rezultatų (14 lentelė) galima teigti, kad 20 – 30 mA/cm^2 srovės tankio intervale nikelio jonų adsorbcijos kinetiką patikimiausiai aprašoma pseudo antrojo laipsnio matematinio modelio lygtimi. Mažesnių srovės tankių srityje kinetinę adsorbciją patikimiau aprašo pseudo pirmojo laipsnio matematinė lygtis.

Anodinės srovės tankio ir elektrolizės trukmės įtaka cinko jonų koncentracijos kitimui parodyta 10 paveiksle.



10 pav. Elektrolizė trukmės įtaka cinko jonų koncentracijai modeliniuose tirpaluose: 1 – 5 mA/cm^2 , 2 – 10 mA/cm^2 , 3 – 15 mA/cm^2 , 4 – 20 mA/cm^2 , 5 – 25 mA/cm^2 , 6 – 30 mA/cm^2

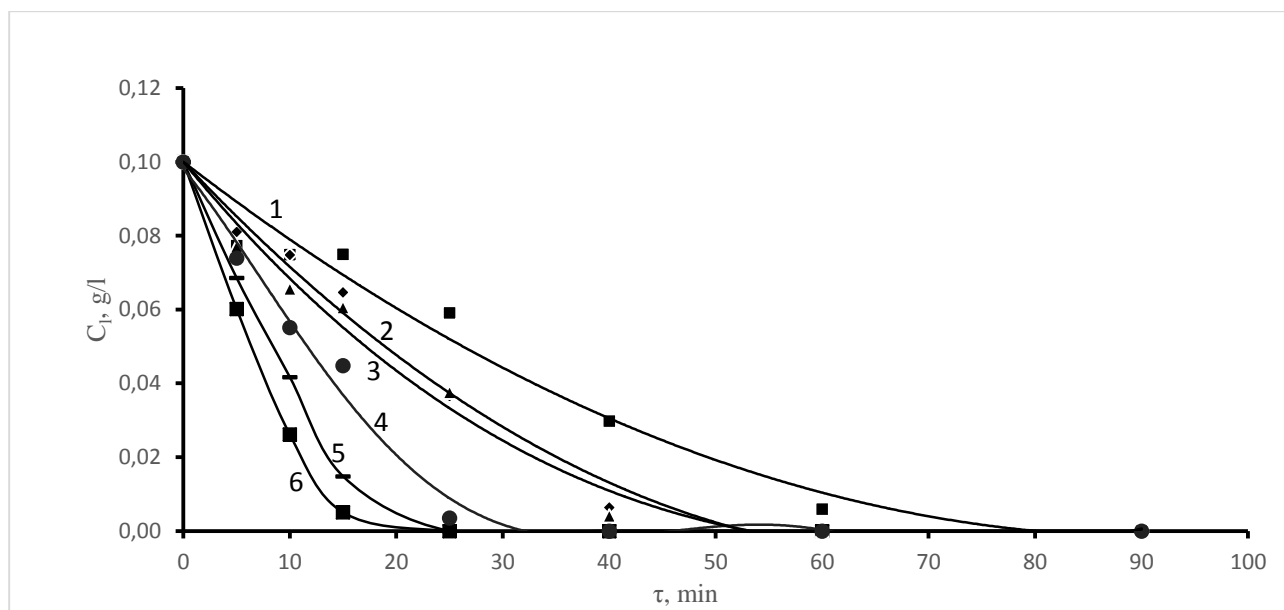
Šių kinetinių kreivių analizė atlikta pagal anksčiau aptartus matematinius adsorbcijos kinetikos modelius rezultatai pateikti 15 lentelėje.

15 lentelė. Cinko jonų adsorbcijos kinetikos tyrimo rezultatai

j_a , mA/cm ²	Pseudo pirmas				Pseudo antras			Elovich			
	R ²	k ₁ , min ⁻¹	q _e aps	q _e real	R ²	k ₂ , l/(g·min)	q _e aps	R ²	a, g/l/min	b, g/l	ab, min ⁻¹
5,00	0,98	0,01	0,50	0,25	0,98	0,65	0,16	0,96	0,08	12,00	0,99
10,00	0,99	0,04	0,63	0,25	0,85	0,42	-0,10	0,98	0,15	3,87	0,56
15,00	0,94	0,04	0,64	0,25	1,00	0,23	-0,15	0,91	0,19	3,89	0,75
20,00	1,00	0,07	0,62	0,25	0,95	0,08	0,56	1,00	0,20	3,96	0,80
25,00	0,95	0,03	0,50	0,25	0,93	0,49	0,26	0,91	0,11	7,36	0,85
30,00	0,86	0,15	0,95	0,25	0,96	0,37	0,36	0,95	0,17	5,17	0,89

Iš gautų pseudo pirmojo, pseudo antrojo ir Elovich matematinių modelių skaičiavimo rezultatų (15 lentelė) galima teigti, kad nei vienas iš taikytų modelių patikimai neįvertina cinko jonų adsorbcijos kinetikos rezultatų todėl reikalingi išsamesni tyrimai.

Anodinės srovės tankio ir elektrolizės trukmės įtaka švino jonų koncentracijos kitimui parodyta 11 paveiksle.



11 pav. Elektrolizė trukmės įtaka švino jonų koncentracijai modeliniuose tirpaluose: 1 – 5 mA/cm², 2–10 mA/cm², 3–15 mA/cm², 4–20 mA/cm², 5–25 mA/cm², 6–30 mA/cm²

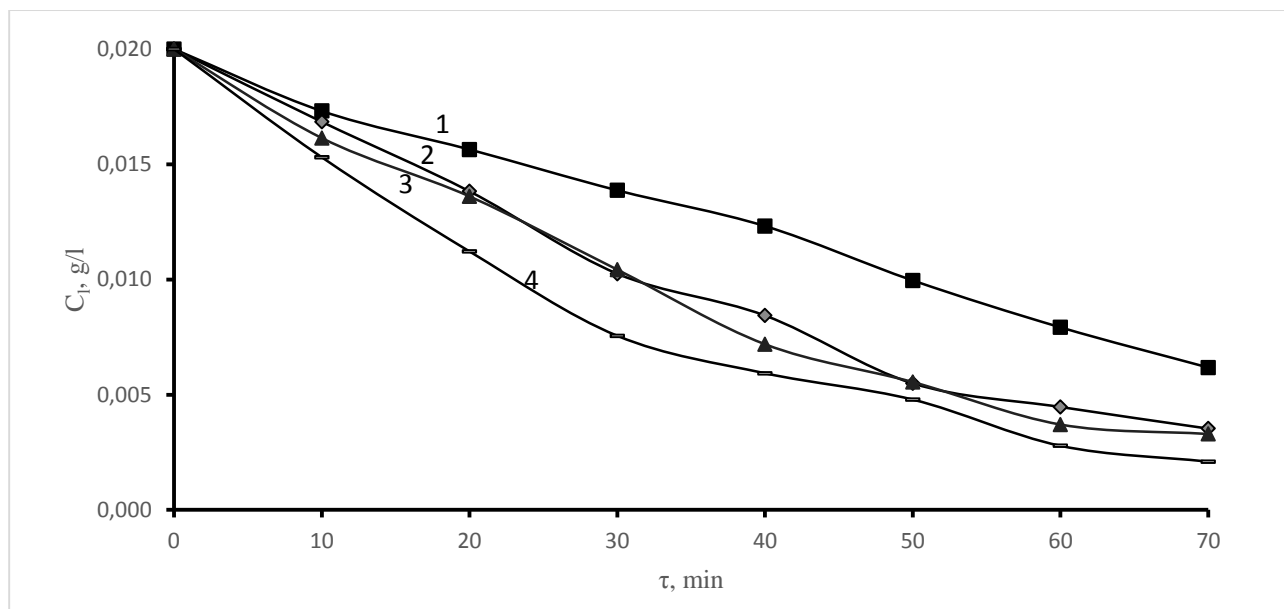
Šių kinetinių kreivių analizė atlikta pagal anksčiau aptartus matematinius adsorbcijos kinetikos modelius rezultatai pateikti 16 lentelėje.

16 lentelė. Švino jonų adsorbcijos kinetikos tyrimo rezultatai

j_a , mA/cm ²	Pseudo pirmas				Pseudo antras			Elovich			
	R ²	k_1 , min ⁻¹	q_e aps	q_e real	R ²	k_2 , l/(g·min)	q_e aps	R ²	a, g/l/min	b, g/l	ab , min ⁻¹
5,00	0,85	0,01	0,34	0,10	0,7	1,91	0,0	0,6	0,03	42,9	1,16
10,00	0,97	0,01	0,35	0,10	0,8	1,29	0,0	0,9	0,00	30,4	0,01
15,00	0,96	0,01	0,34	0,10	1,0	1,92	0,0	0,9	0,00	28,4	0,13
20,00	0,99	0,02	0,36	0,10	0,9	0,43	0,1	1,0	0,02	16,3	0,40
25,00	0,96	0,07	0,45	0,10	0,9	0,02	0,5	0,9	0,09	9,07	0,81
30,00	0,97	0,11	0,54	0,10	0,9	0,10	0,3	1,0	0,09	8,68	0,82

Iš gautų pseudo pirmojo, pseudo antrojo ir Elovich matematinių modelių skaičiavimo rezultatų (17 lentelė) galima teigti, kad 5–15 mA/cm² srovės tankio intervale kinetiniai rezultatai patikimiausiai aprašomi pseudo pirmojo laipsnio matematinio modelio lygtimi. Didesnių srovės tankių intervale nei vienas iš taikytų matematinių modelių pakankamu tikslumu neįvertina elektrokoaguliacijos metu vykstančio adsorbcijos proceso kinetinių rezultatų.

Anodinės srovės tankio ir elektrolizės trukmės įtaka chromo(VI) jonų koncentracijos kitimui parodyta 12 paveiksle.



12 pav. Elektrolizė trukmės įtaka Cr(VI) jonų koncentracijai modeliniuose tirpaluose: 1 – 10 mA/cm², 2 – 20 mA/cm², 3 – 25 mA/cm², 4 – 30 mA/cm²

Šių kinetinių kreivių analizė atlikta pagal anksčiau aptartus matematinius adsorbcijos kinetikos modelius rezultatai pateikti 17 lentelėje.

17 lentelė. Chromo(VI) jonų adsorbcijos kinetikos tyrimo rezultatai

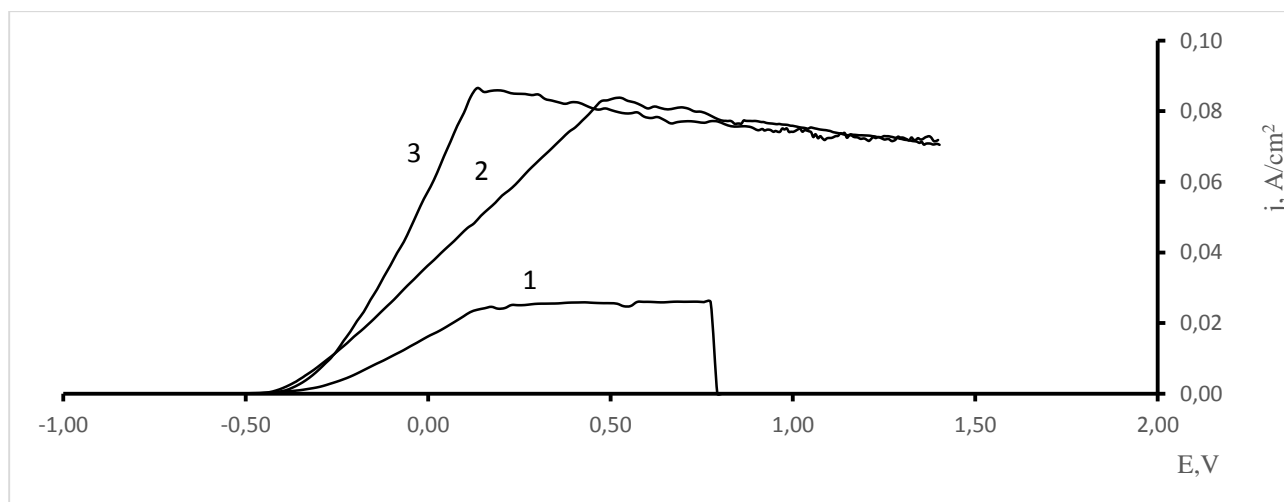
j_a , mA/cm ²	Pseudo pirmas				Pseudo antras			Elovich			
	R ²	k_1 , min ⁻¹	q_e aps	q_e real	R ²	k_2 , l/(g·min)	q_e aps	R ²	a, g/l/min	b, g/l	ab, min ⁻¹
10,00	0,98	0,01	0,18	0,02	0,7	0,26	0,0	0,92	0,00	101,	0,00
20,00	0,99	0,01	0,19	0,02	0,3	0,02	0,1	0,98	0,00	70,4	0,02
25,00	0,97	0,01	0,19	0,02	0,5	0,10	0,0	0,94	0,00	69,4	0,21
30,00	0,99	0,01	0,19	0,02	0,9	0,28	0,0	0,99	0,00	62,8	0,24

Pseudo pirmojo, pseudo antrojo ir Elovich matematinių modelių skaičiavimo rezultatai (17 lentelė) parodė, kad elektrokoaguliacijos metu vykstančios adsorbcijos kinetika patikimiausiai aprašo pseudo pirmojo laipsnio matematinio modelio lygtis. Kinetiniai eksperimento rezultatai patikimai aprašomi visame tyrimo metu taikytame srovės tankių intervale.

3.2. Metalų jonų mišinių valymo iš modelinių tirpalų tyrimo rezultatai ir jų apibendrinimas

Atlikus tirpalų valymą, kurių sudėtyje buvo tik po vieną šalinamą metalo joną, nustatytos optimalios metalo jonų šalinimo iš tirpalo elektrokoaguliacijos būdu, proceso sąlygos. Tačiau pramonėje dažniausiai nutekamieji vandenys užteršiami daugiau negu vienu sunkiuoju metalu. Todėl buvo atlikta modelinių tirpalų kurių sudėtyje yra Zn²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ ir Cr(VI) jonų (5 lentelė.) valymas.

Polarizacinių kreivių analizė rodo, kad aliuminio ribinės tirpimo srovės tankiai metalo jonų mišinių tirpaluose (13 pav. 2,3 kreivės) yra didesni lyginant su atskirų metalo jonų tirpalais (3 pav. 2-5 kreivės). Modelinių mišinių polarizacijos kreivių analizė leidžia teigti, kad tirtų potencialų srityje nevyksta elektrodo pasyvacija.

**13 pav.** Aliuminio anodo polarizacijos kreivės 1 – fono elektrolite, 2 – 1 mišinyje, 3 – 2 mišinyje, T – 293K

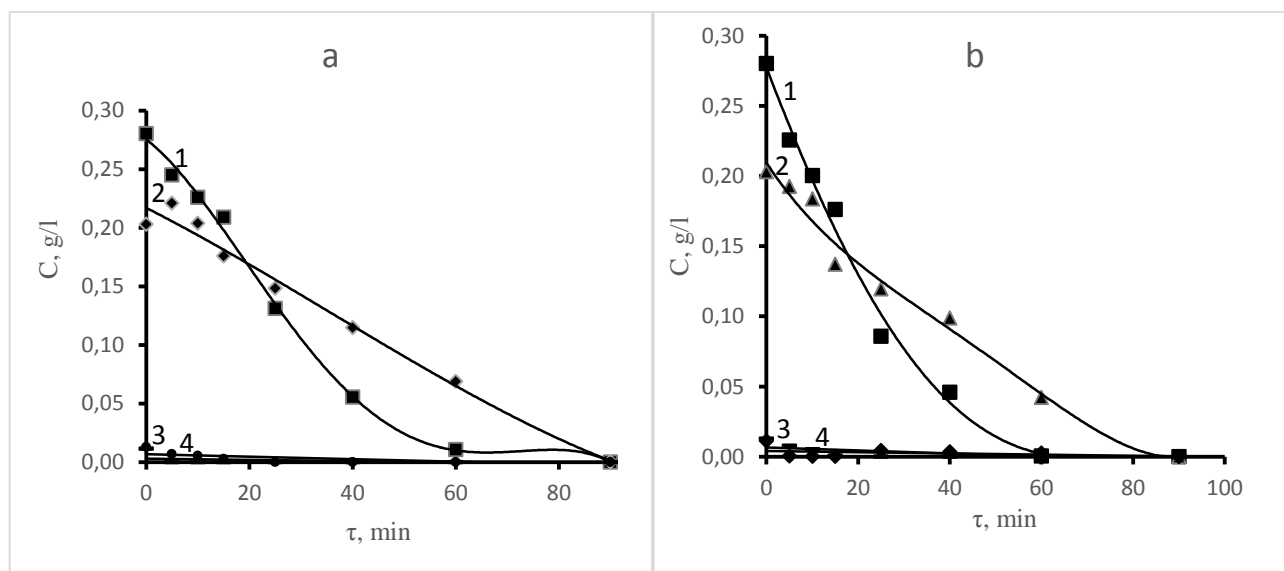
Anodinės poliarizacijos kreivės išanalizuotos sudarius grafines Tafelio priklausomybes koordinatėse $\eta = f(\lg j_a)$ potencialų srityje nuo E_{st} iki $-0,15$. Iš šių priklausomybių nustatytos kinetinės aliuminio elektrocheminės oksidacijos konstantos pateiktos 18 lentelėje.

18 lentelė. Aliuminio elektrocheminės oksidacijos konstantos metalų jonų mišinių tirpaluose

Konstanta	1 mišinys	2 mišinys
$\text{tg } \beta, \text{ V/dec}$	0,672	0,397
$j_0, \text{ mA/cm}^2$	0,030	0,057

Gautos $\text{tg } \beta$ vertės taip pat patvirtina kad tirpimo procesas vyksta greičiau nei atskirų jonų tirpaluose (6 lentelė).

Elektrokoaguliacijos proceso trukmės ir anodinio srovės tankio įtaką liekamajai metalų jonų koncentracijai mišinių tirpaluose, parodyta 14, 15 ir 16 paveiksluose.

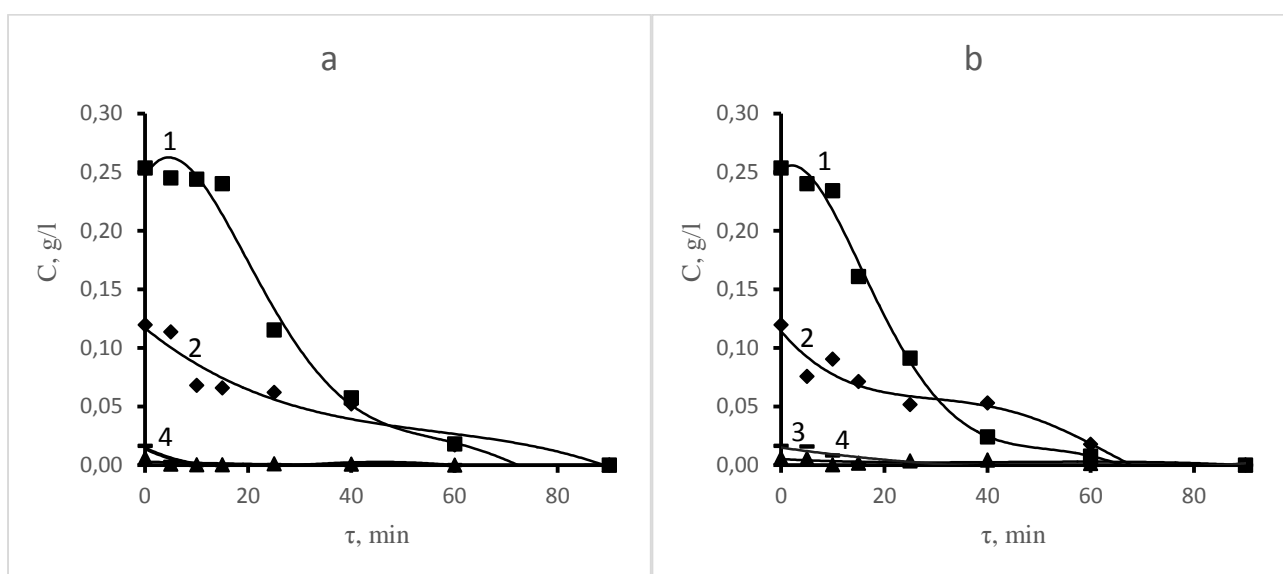


14 pav. Elektrolizė trukmės įtaka metalų jonų koncentracijai pirmo modelinio mišinio tirpale, kai srovės tankis (a) $j_a = 20 \text{ mA/cm}^2$ ir (b) $j_a = 25 \text{ mA/cm}^2$ mišinio sudėtis: 1 – 280 mg/l nikelio jonų, 2 – 253 mg/l cinko jonų, 3 – 11 mg/l švino jonų, 4 – 12,7 mg/l Cr(VI) jonų

Vykstant elektrokoaguliacijos procesui pirmajame mišinyje, kai srovės tankis 20 mA/cm^2 (14 pav. a), metalų jonų išvalymo laipsnis pasiekiamas po 40 min lygus: Ni^{2+} – 80,2 %, Zn^{2+} – 43,5 %, ir Cr(VI) jonų ~100 %. Didinant srovės tankį iki 25 mA/cm^2 (14 pav. b), išvalymo laipsnis pasiekiamas po 40 min yra Ni^{2+} – 83,6%, Zn^{2+} – 51,3 %, Pb^{2+} – 70 % ir Cr(VI) jonų ~100 %. Didinant srovės tankį nikelio ir cinko jonų koncentracija kinta nežymiai, o Cr(VI) jonų liekamajai koncentracijai srovės tankio pokytis įtakos neturi.

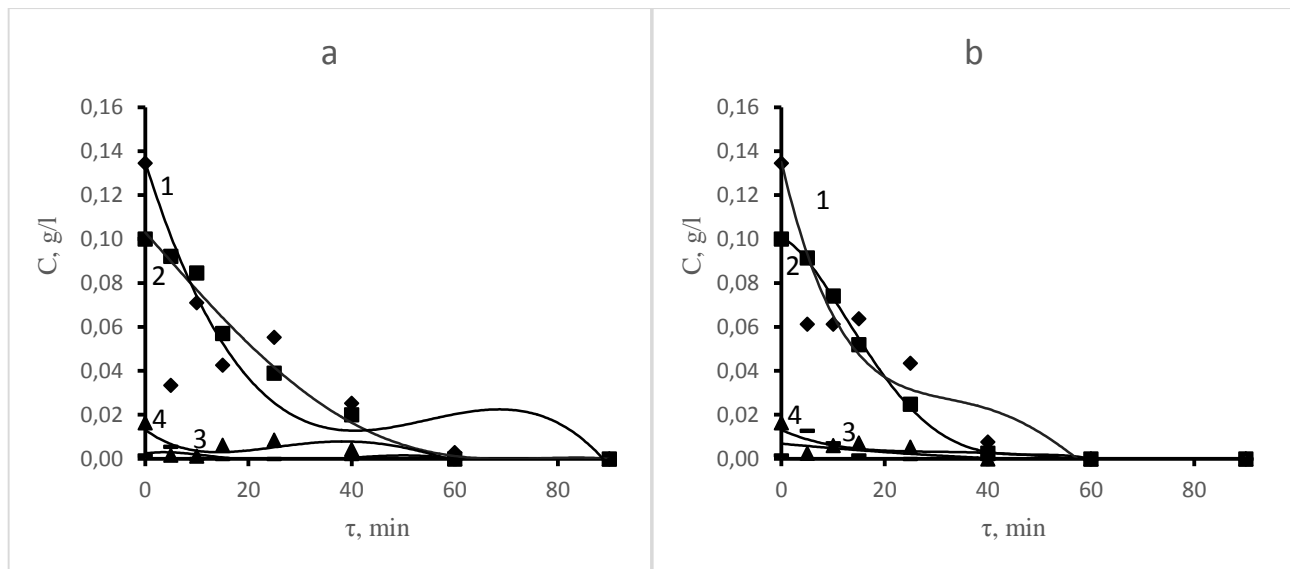
Lyginant rezultatus, gautus atliekant tirpalų, turinčių vieną šalinamą metalą su gautais valant pirmąjį mišinį, pastebėta, kad valant mišinius pasiekiamas mažesnis nikelio išvalymo laipsnis ir jų valymo trukmė ilgėja. Cr(VI) išvalymo laipsnis prie 25 mA/cm² srovės stiprio yra ~100%.

Valant antrą modelinį mišinį, kai srovės tankis 20 mA/cm² (15 pav. a), metalų jonų išvalymo laipsnis pasiekiamas po 40 min: Ni²⁺ – 77,4 %, Zn²⁺ – 56,3%, Pb²⁺ – 88,0% ir Cr(VI) jonų ~100 %. Didinant srovės tankį iki 25 mA/cm² (15 pav. b), išvalymo laipsnis pasiekiamas po 40 min yra atitinkamai lygus Ni²⁺ 90,5 %, Zn²⁺ – 55,6 %, Pb²⁺ – 25,1 % ir Cr(VI) jonų ~100 %. Didinant srovės tankį nikelio jonų išvalymas padidėja 23,1 %, cinko ir švino jonų valymui srovės tankio didinimas turėjo neigiamą įtaką: cinko jonų išvalymas sumažėjo 0,7 %, o Pb²⁺ net 62,9 %. Galima teigti, kad siekiant išvalyti švino jonus iš tirpalo, srovės tankio didinimas yra nenaudingas.



15 pav. Elektrolizė trukmės įtaka metalų jonų koncentracijai antro modelinio mišinio tirpale, kai srovės tankis (a) $j_a = 20 \text{ mA/cm}^2$ ir (b) $j_a = 25 \text{ mA/cm}^2$ mišinio sudėtis: 1 – 253 mg/l nikelio jonų, 2 – 120 mg/l cinko jonų, 3 – 6 mg/l švino jonų, 4 – 16,3 mg/l Cr(VI) jonų

Valant trečią modelinį mišinį elektrokoaguliacijos būdu, kai srovės tankis 20 mA/cm² (16 pav. a), metalų jonų išvalymo laipsnis pasiekiamas po 10 min atitinkamai lygus Ni²⁺ – 80,0 %, Zn²⁺ – 81,2 %, Pb²⁺ – 74,1 % ir Cr(VI) jonų ~100 %. Didinant srovės tankį iki 25 mA/cm² (16 pav. b), išvalymo laipsnis pasiekiamas po 40 min yra atitinkamai lygus Ni²⁺ – 97,5 %, Zn²⁺ – 94,3 %, Pb²⁺ ~100 % ir Cr(VI) jonų ~100 %. Kaip matyti iš gautų rezultatų srovės tankio padidinimas iki 25 mA/cm² mišinio komponentus padėjo išvalyti geriau.



16 pav. Elektrolizė trukmės įtaka metalų jonų koncentracijai trečio modelinio mišinio tirpale, kai srovės tankis (a) $j_a = 20 \text{ mA/cm}^2$ ir (b) $j_a = 25 \text{ mA/cm}^2$ mišinio sudėtis: 1 –100 mg/l nikelio jonų, 2 –135 mg/l cinko jonų, 3 – 16 mg/l švino jonų, 4 – 1,5 mg/l Cr(VI) jonų.

3.2.1. Optimalios metalų jonų mišinių valymo iš modelinių tirpalų sąlygos

Norint įvertinti optimalias mišinių išvalymo sąlygas, išanalizuoti kiekvieno tirto metalo jonų išvalymo iš modelinių mišinių tirpalų išvalymo laipsnį, energijos ir elektrodo medžiagos sąnaudas, sudarytos 19, 20, 21, 22 lentelės.

19 lentelė. Srovės tankio įtaka nikelio jonų išvalymo laipsniui, sunaudotos energijos kiekiui ir aliuminio elektrodo sąnaudoms modeliniuose mišiniuose

	1 Mišinys		2 Mišinys		3 Mišinys	
Srovės tankis j_a , mA/cm ²	20	25	20	25	20	25
Elektrolizės trukmė τ , min	90	90	90	90	60	60
Išvalymo laipsnis, %	~100	~100	~100	~100	~100	~100
Energijos sąnaudos E, Wh/l	117	168	117	174	83	118
Elektrodo sąnaudos, g/l	2,20	2,74	2,23	2,77	1,40	1,75

Nikelio jonų šalinimo iš mišinių efektyvumas didėja didinant srovės stiprį (19 lentelė). Valant pirmąjį mišinį 99,8 % išvalymo laipsnis pasiekiamas po 60 min tiekiant 25 mA/cm² tankio srovę, tokiu atveju sunaudojamas energijos kiekis 104 Wh/l o elektrodo sąnaudos 1,77 g/l. Atliekant trečiojo mišinio valymą valant 20 mA/cm² srovės tankiu po 40 minučių pasiektas 80 % išvalymo laipsnis, tačiau prie 25 mA/cm² srovės tankio pasiekiamas 97,5 %.

Cinko jonų šalinimo elektrokoaguliacijos būdu iš mišinių gauti rezultatai pateikiami 20 lentelėje.

20 lentelė. Srovės tankio įtaka cinko jonų išvalymo laipsniui, sunaudotos energijos kiekiui ir aliuminio elektrodo sąnaudoms modeliniuose mišiniuose

	1 Mišinys		2 Mišinys		3 Mišinys	
Srovės tankis j_a , mA/cm ²	20	25	20	25	20	25
Elektrolizės trukmė τ , min	90	90	90	90	90	60
Išvalymo laipsnis, %	99,8	~100	~100	~100	~100	~100
Energijos sąnaudos E, Wh/l	117	168	117	174	132	118
Elektrodo sąnaudos, g/l	2,20	2,74	2,23	2,77	2,18	1,75

Valant pirmąjį mišinį 20 mA/cm² srovės tankiu pasiekiamas 99,8 % išvalymo laipsnis. Norint pasiekti cinko jonų ~100 % išvalymo laipsnį būtina valyti 25 mA/cm² srovės tankiu 90 minučių. Cinko jonų šalinimui iš antrojo mišinio srovės tankio kitimas nuo 20 mA/cm² iki 25 mA/cm² įtakos neturi. Valant 60 minučių trečiąjį mišinį 25 mA/cm² srovės tankiu pasiekiamas ~100 % išvalymo laipsnis.

21 lentelė. Srovės tankio įtaka švino jonų išvalymo laipsniui, sunaudotos energijos kiekiui ir aliuminio elektrodo sąnaudoms modeliniuose mišiniuose

	1 Mišinys		2 Mišinys		3 Mišinys	
Srovės tankis j_a , mA/cm ²	-	25	20	25	20	25
Elektrolizės trukmė τ , min	-	90	60	90	90	40
Išvalymo laipsnis, %	-	~100	~100	~100	~100	~100
Energijos sąnaudos E, Wh/l	-	168	73	174	132	74
Elektrodo sąnaudos, g/l	-	2,74	2,23	2,77	2,18	1,13

Elektrokoaguliacijos būdu pasiekti ~100 % švino jonų išvalymo laipsnį reikalingi technologiniai parametrai pateikti 21 lentelėje. Valant švino jonus iš antrojo mišinio matoma, kad esant 20 mA/cm² srovės tankiui po 60 minučių pasiekiamas ~100 % išvalymo laipsnis o esant 25 mA/cm² srovės tankiui po 90 minučių. Trečiojo mišinio švino jonų ~100 % išvalymo laipsnis esant 25 mA/cm² pasiekiamas 50 min greičiau ir sunaudojant 1,05 g/l mažiau aliuminio elektrodo negu prie 20 mA/cm² srovės tankio.

Elektrokoaguliacijos būdu šalinant Cr(VI) jonus iš modelinių mišinių, pastebėta kad ~100 % išvalymo laipsnis pasiekimas per 25 minutes ir greičiau (22 lentelė).

22 lentelė. Srovės tankio įtaka Cr(VI) jonų išvalymo laipsniui, sunaudotos energijos kiekiui ir aliuminio elektrodo sąnaudoms modeliniuose mišiniuose

	1 Mišinys		2 Mišinys		3 Mišinys	
	20	25	20	25	20	25
Srovės tankis j_a , mA/cm ²	20	25	20	25	20	25
Elektrolizės trukmė τ , min	25	25	10	25	10	25
Išvalymo laipsnis, %	~100	~100	~100	~100	~100	~100
Energijos sąnaudos E, Wh/l	26	37	9	38	10	43
Elektrodo sąnaudos, g/l	0,57	0,70	0,25	0,73	0,55	0,27

Antrojo ir trečiojo mišinio ~100 % išvalymo laipsnis pasiekiamas po 10 minučių, esant 20 mA/cm² srovės tankiui. Toks pat išvalymo laipsnis esant 25 mA/cm² srovės tankiui pasiekiamas tik po 25 minučių. Jei iš antrojo ir trečiojo mišinio reikėtų išvalyti tik Cr(VI) jonus, geriausiai juos valyti esant 20 mA/cm² srovės tankiui.

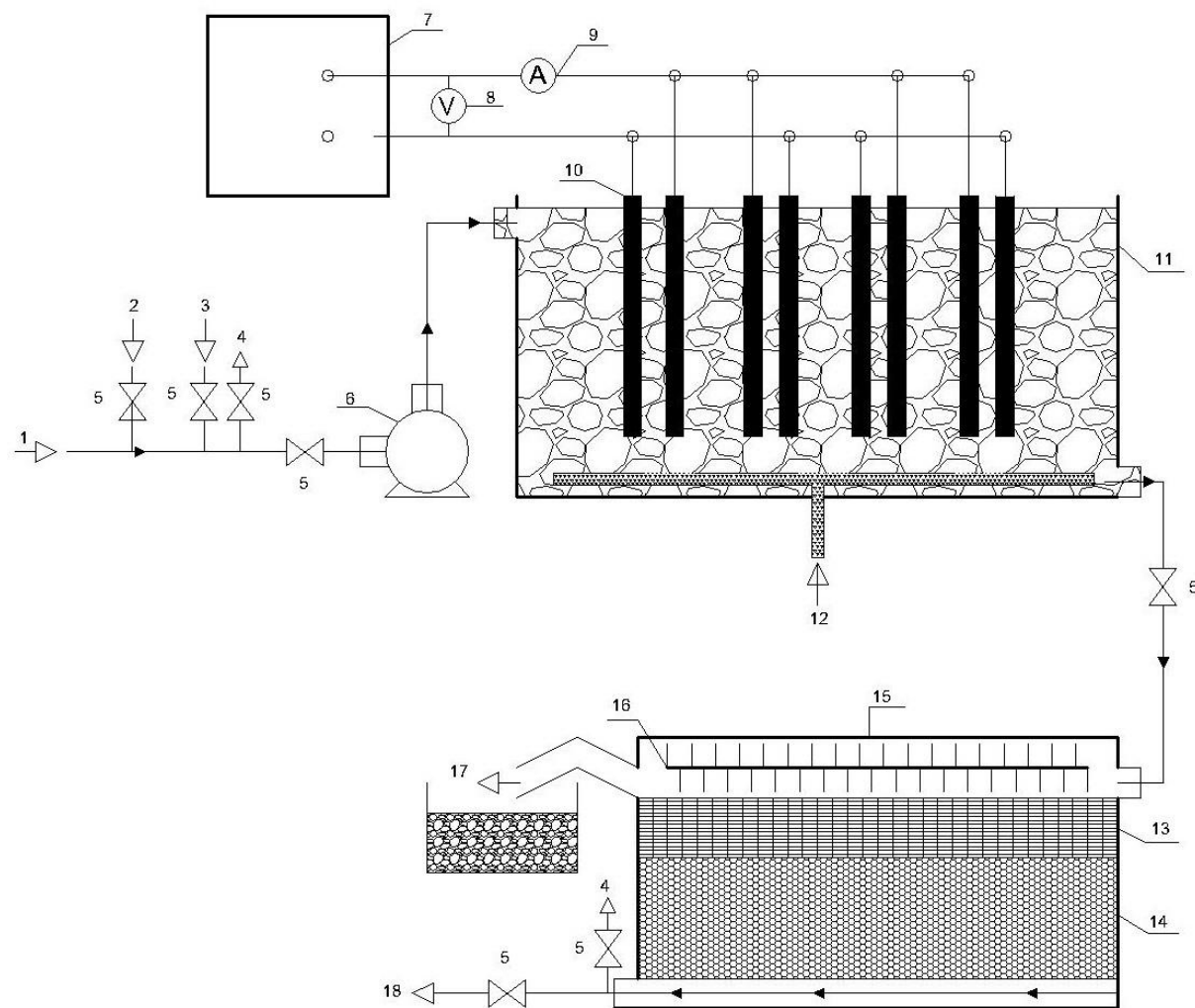
Apibendrinus gautus rezultatus galima teigti, kad pilną mišinių išvalymą riboja nikelio jonų valymas. Optimalios sąlygos parinktos mišinių išvalymui pateikiamos 23 lentelėje.

23 lentelė. Pb²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ ir Cr(VI) jonų optimalios valymo sąlygos iš modelinių mišinių tirpalų

Parametras	1 mišinys	2 Mišinys	3 Mišinys
Srovės tankis j_a , mA/cm ²	25	25	25
Elektrolizės trukmė τ , min	90	90	60
Išvalymo laipsnis, %	~100	~100	~100
Energijos sąnaudos, E Wh/l	167,5	173,5	118,4
Elektrodo sąnaudos, g/l	2,7	2,8	2,7

4. TECHNOLOGINĖS REKOMENDACIJOS

Naudojantis darbo metu sukaupta informacija apie Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ir $Cr(VI)$ jonų valymo optimalias sąlygas 17 paveiksle pasiūlyta galvaninio cecho nuotekų valymo elektrokoaguliacijos būdu technologinė schema.



17 pav. Elektrokoaguliacijos technologinė schema: 1 – nuotekos iš cecho, 2 – įvadas pH reguliavimui, 3 – įvadas laidumo reguliavimui, 4 – mėginių paėmimas, 5 – sklendė, 6 – siurblys, 7 – srovės šaltinis, 8 – voltmetras, 9 – ampermetras, 10 – elektrodų grandinė, 11 – elektrolizės vonia, 12 – oro padavimas, 13, 14 – filtrai, 15 – atskyrimo įrenginys, 16 – judantis griebtuvas 17 – nuosėdų pašalinimas, 18 – srautas atgal į technologinę liniją.

Nuotekos iš galvaninio cecho praplovimo vonių patenka į valymo sistemą 1. Paimamas nuotekų mėginys 2 ir atliekama jo analizė: nustatomas pH laidumas metalų jonų koncentracija. Esant pH arba laidumo nukrypimas nuo technologinių rekomendacijų normos jie yra reguliuojami tiekiant azoto rūgštis, kalio hidroksido arba kalio chlorido tirpalus 2,3. Valymui paruoštas tirpalas tiekiamas į elektrolizės vonią 11 kurią pripildžius, pradedama elektrolizė. Elektrodai 10 vonioje išdėstyti „monopoliariniu“ būdu. Nustatyto dydžio elektros srovė tiekama iš srovės šaltinio 7.

Elektrolizė vykdoma nustatytą laiką, tirpalas tuo metu maišomas leidžiant orą 12 pro apačioje įtaisytą pneumatinį maišytuvą. Baigus valymą gauta suspensija tiekama į atskyrimo įrenginį ir filtruojama filtrai 13,14. Filtru paviršiuje susikaupusios nuosėdos judančiu griebtuvu 16 pašalinamos. Išvalytas tirpalas tiekiamas atgal į cechą pakartotinai naudoti gamybos linijoje.

Suprojektuota elektrolizės vonia 11 yra 1,2 m³ talpos, joje telpantis valomo tirpalo tūris 1,1 m³ o naudojami elektrodai iš antrinės aliuminio žaliavos. Suprojektuotame elektrolizieriuje 11, naudojami 8 elektrodai kurių bendras paviršiaus plotas 1760 dm². Elektrolizei naudojamos keturios elektrodu poros sudaryto iš anodo ir katodo, elektrodai atskirti 1,5 cm atstumu o tarp elektrodų porų 15 cm atstumas, Kiekvieno elektrodo paviršiaus plotas 220 dm². Valymas vykdomas aplinkos temperatūroje, temperatūrai viršijus 30 °C aušinama.

Išvalyti iš galvaninio cecho nuotekų jonų mišiniams, kurių koncentracijos atitinkamai lygios: Pb²⁺ 0,006 – 0,011 g/l, Ni²⁺ 0,1– 0,28 g/l, Zn²⁺ 0,12 – 0,20 g/l ir Cr(VI) jonų 0,013– 0,016 g/l siūlomos technologiniai parametrai pateikti 24 lentelėje.

24 lentelė. Pb²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cr(VI) jonų valymo iš nuotekų technologiniai parametrai

Įtampa tarp elektrodų, V	23
Srovės tankis j _a , A/dm ²	2,5
Elektrolizės trukmė τ, min	90
Išvalymo laipsnis, %	100
Energijos sąnaudos E, kWh/m ³	167,53
Elektrodo sąnaudos, kg/m ³	2,7
pH	4 – 9
Laidumas mS/cm	4 – 8

Išdžiovintos nuosėdos gali būti panaudos keramikos gaminių glazūros gamybai.

IŠVADOS

1. Nustatytos metalų jonų valymo iš tirpalų elektrokoaguliacijos metodu optimalios sąlygos:
 - 1.1. Tirpalo, kuriame yra 0,25 g/l Ni^{2+} optimalios sąlygos yra 20 mA/cm² ir trukmė 60 min.
Išvalymo laipsnis ~100%, energijos sąnaudos – 85,9 Wh/l ir elektrodo sąnaudos – 1,4 g/l.
 - 1.2. Tirpalo, kuriame yra 0,25 g/l Zn^{2+} optimalios sąlygos yra 10 mA/cm² ir trukmė 90 min.
Išvalymo laipsnis 99,4%, energijos sąnaudos – 23,4 Wh/l ir elektrodo sąnaudos – 0,7 g/l.
 - 1.3. Tirpalo, kuriame yra 0,10 g/l Pb^{2+} optimalios sąlygos yra 25 mA/cm² ir trukmė 25 min.
Išvalymo laipsnis ~100%, energijos sąnaudos – 50,9 Wh/l ir elektrodo sąnaudos – 0,7 g/l.
 - 1.4. Tirpalo, kuriame yra 0,02 g/l Cr(VI) optimalios sąlygos yra 25 mA/cm² ir trukmė 70 min.
Išvalymo laipsnis 83,5%, energijos sąnaudos 175,3 Wh/l ir elektrodo sąnaudos – 2,1 g/l.
2. Nustatyta kad Pb^{2+} ir Cr(VI) jonų adsorbiciją ant koagulianto paviršiaus tinkamiausiai aprašo pseudo antrojo laipsnio kinetinis modelis, Ni^{2+} – pseudo pirmojo laipsnio, o Zn^{2+} adsorbicijai aprašyti netiko nei vienas iš analizei taikytų matematinių adsorbicijos kinetikos modelių.
3. Nustatyta tirpalų mišinių, kurių sudėtyje yra Zn^{2+} (120–203) mg/l, Ni^{2+} (100–280) mg/l, Pb^{2+} (6–16) mg/l ir Cr(VI) jonų (13–16) mg/l optimalios valymo elektrokoaguliacijos metodu sąlygos yra 25 mA/cm² srovės tankis ir trukmei 60–90 min. Šiomis sąlygomis pasiekiamas ~100 % išvalymo laipsnis. Energijos sąnaudos 118–168 Wh/l, elektrodo sąnaudos 2,72– 2,77 g/l.
4. Pasiūlyta elektrokoaguliacijos proceso schema ir technologinės rekomendacijos. Elektrodai jungiant nuosekliai, o kaip žaliavą jiems rekomenduojama naudoti perdirbimui skirtą aliuminį. Išvalytos nuotekos gražinamos atgal į gamybos liniją.

BIBLIOGRAFINIŲ NUORODŲ SĄRAŠAS

1. Maharjan M, Watanabe C, Ahmad SA, Ohtsuka R. Short report: Arsenic contamination in drinking water and skin manifestations in lowland Nepal: The first community-based survey. *Am. J. Trop. Med. Hyg.* (2005) 73:477-479.
2. Garcia-Sanchez A, Contreras F, Adams M, Santos F. Mercury contamination of surface water and fish in a gold mining región (Cuyuni river basin, Venezuela). *Int. J. Environ. Pollut.* (2008) 33: 260-274.
3. Kelepertsis A, Alexakis D, Skordas K Arsenic, antimony and other toxic elements in the drinking water of Eastern Thessaly in Greece and its possible effects on human health. *Environ. Geol.* (2006). 50:76-84.)
4. <http://www.15min.lt/naujiena/aktualu/sveikata/trecdalis-lietuvos-suliniu-vanduo-uzterstas-541-407744>
5. http://www.hidrogeol.lt/licencijos/hn24_2003.pdf
6. <https://www.ebooks.ktu.lt/einfo/931/pramoniniu-nuoteku-valymas/>
7. HANDBOOK OF WATER AND WASTEWATER TREATMENT TECHNOLOGIES
Nicholas P. Cheremisinoff, Ph.D.
8. Guidelines for Drinking-water Quality. World health organization (2011)
9. ENVIRONMENTAL SCIENCE and ENGINEERING. JAMES R. PFAFFLIN
EDWARD N. ZIEGLER
10. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. Douglas M. Ruthven
11. P. P. Strokach, *Electrochem. Ind. Process. Bio*(1975). 55, 375.
12. F. E. Elmore, A process for separating certain constituents of subdivided ores and like substances, and apparatus therefore, British patent(1905) 13,578.
13. F. E. Stuart, Electronic water purification; Progress report on the electronic coagulator—a new device which gives promise of unusually speedy and effective results, *Water and Sewage*, 84, 24–26 (1946).
14. C. F. Bonilla, Possibilities of the electronic coagulator for water treatment, *Water and Sewage*, 85, 21–22, 44–45 (1947)
15. *Electrochemistry for the environment*. Christos Comninellis Guohua Chen. Springer (2010)
16. G. Chen, Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Sep. Purif. Technol.* 38 (2004) 11–41.
17. C. Jiménez et al. / *Separation and Purification Technology* 98 (2012) 102–108

18. J.Y. Bottero, D. Tchoubar, J.M. Caw, F. Fiessinger, Investigation of the hydrolysis of aqueous solutions of aluminum chloride. 2. Nature and structure by small angle X-ray scattering, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 3667–3673;.
19. D.T. Richens, *The Chemistry of Aqua Ions*, Wiley, Chichester, 1997.
20. J. Duan, J. Gregory, Coagulation by hydrolysing metal salts, *Adv. Colloid Interface Sci.* ~100 (2003) 475–502.].
21. E. Ofir, Y. Orne, A. Adin, Modified equilibrium-solubility domains and a kinetic model of iron oxide and hydroxide colloids for electroflocculation, *Desalination* 204 (2007) 79–86.
22. S. Castet, J.L. Dandurand, J.D. Scott, R. Gout, *Geochimica Cosmochimica Acta* 57 (2007) 2097.
23. B. Merzouk, B. Gourich, A. Sekki, K. Madani, Ch. Vial, M. Barkaoui, Studies on the decolorization of textile dye wastewater by continuous electrocoagulation process, *Chem. Eng. J.* 149 (2009) 207–214
24. Golder et al. [A.K. Golder, A.N. Samanta, S. Ray, Removal of Cr³⁺ by electrocoagulation with multiple electrodes: bipolar and monopolar configurations, *J. Hazard. Mater.* 141(2007) 653–661
25. N. Daneshvar, A. Oladegaragoze, N. Djafarzadeh, Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: an investigation of the effect of operational parameters, *J. Hazard. Mater.* B129 (2006) 116–122
26. *Journal of Hazardous Materials* B114 (2004) 199–210
27. Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation Feryal Akbal, , *Selva Camc* Volume 269, Issues 1–3, 15 March, Pages 214–222(2011)
28. Research Article Removal of Chromium and Organic Pollutants from Industrial Chrome Tanning Effluents by Electrocoagulation Animes K. Golder¹ Amar N. Samanta² Subhabrata Ray *Chem. Eng. Technol.*, 34, No. 5, 775–783(2011)
29. Treatment of electroplating wastewater containing Cu²⁺, Zn²⁺ and Cr(VI) by electrocoagulation Nafaa Adhoum, Lotfi Monser, Nizar Bellakhal, Jamel-Eddine Belgaied *Centre Urbain Nord, Département de Chimie, Institut National des Sciences Appliquées et de Technologies*, B.P. No. 676, 1080 (2004)
30. REMOVAL AND RECOVERY OF HEXAVALENT CHROMIUM FROM INDUSTRIAL WASTE WATER BY PRECIPITATION WITH DUE CONSIDERATION TO COST OPTIMIZATION R.S. Karale, D.V. Wadkar and P.B. Nangare. Department of Civil Engineering, RSCOE Pune (INDIA) (2007)

31. Heavy metal removal by means of electrocoagulation using aluminum electrodes for drinking water purification M. Cataldo Herna ´ndez L. Barletta M. B. Dogliotti N. Russo D. Fino P. Spinelli Received: (2012)
32. Removal of arsenic from water by elektrokoagulation P. ratna Kumar, Sanjeev chaudhari, kartic C. Khilar, S.P. Mahajan Chemosphere 55 1245 – 1252. (2004)
33. Simultaneous removal of acidity and lead from acid lead battery wastewater by aluminum and iron electrocoagulation K. Dermentzis¹, E. Valsamidou, D. Marmanis Journal of Engineering Science and Technology Review 1-5(2012)
34. Eugenijus Valatka, *CHEMINIŲ REAKCIJŲ INŽINERIJA*, KTU Cheminės technologijos fakultetas, 2012.
35. Hui QIU, Lu LV, Bing-cai PAN, Qing-jian ZHANG, Wei-ming ZHANG, Quan-xing ZHANG, *Critical review in adsorption kinetic models*, 2009.

PRIEDAI

1 lentelė. Nikelio jonų išvalymo laipsnio, energijos ir elektrodo medžiagos sąnaudų, priklausomybė nuo anodinio srovės tankio ir elektrolizės trukmės

Srovės tankis j_a , mA/cm ²	5,00	10,00	15,00	20,00	25,00	30,00		
Elektrolizės trukmė τ , min	Išvalymo laipsnis, %				laikas (min)			
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
5,00	46,93	21,64	33,31	44,24	48,43	50,52	5,00	
10,00	52,32	34,21	49,18	64,74	67,88	79,41	10,00	
15,00	59,80	44,69	65,04	81,05	81,05	90,48	15,00	
25,00	67,29	65,64	85,09	95,27	97,37	96,32	25,00	
40,00	73,72	87,64	97,82	99,01	99,01	97,96	40,00	
60,00	87,49	92,88	100,00	100,00	100,00	100,00	60,00	
90,00	98,11	98,11	100,00	100,00	100,00	100,00	90,00	
0,00	Energijos sąnaudos, E Wh/l				0,00			
5,00	0,53	1,43	3,15	5,57	7,63	12,06	5,00	
10,00	1,06	3,06	6,72	11,83	16,18	25,93	10,00	
15,00	1,57	4,90	10,54	18,64	26,06	41,05	15,00	
25,00	2,65	8,73	18,51	32,59	46,78	72,09	25,00	
40,00	4,36	15,02	31,42	54,56	81,18	121,78	40,00	
60,00	6,88	23,42	49,66	85,91	128,37	191,64	60,00	
90,00	10,91	37,01	78,13	136,43	203,63	303,64	90,00	
0,00	Elektrodo sąnaudos, g/l				0,00			
5,00	0,01	0,03	0,06	0,08	0,10	0,13	5,00	
10,00	0,03	0,08	0,13	0,18	0,23	0,28	10,00	
15,00	0,06	0,14	0,21	0,29	0,37	0,45	15,00	
25,00	0,11	0,25	0,38	0,51	0,65	0,78	25,00	
40,00	0,20	0,42	0,65	0,87	1,09	1,31	40,00	
60,00	0,33	0,67	1,02	1,36	1,71	2,05	60,00	
90,00	0,52	1,06	1,60	2,14	2,68	3,22	90,00	

2 lentelė. Cinko jonų išvalymo laipsnio, energijos ir elektrodo medžiagos sąnaudų, priklausomybė nuo anodinio srovės tankio ir elektrolizės trukmės

Srovės tankis j_a , mA/cm ²	5,00	10,00	15,00	20,00	25,00	30,00
Elektrolizės trukmė τ , min	Išvalymo laipsnis, %					
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5,00	24,33	10,09	12,37	39,39	42,07	60,62
10,00	29,98	35,29	31,32	71,37	52,15	77,02
15,00	39,25	60,49	63,71	87,23	69,22	98,87
25,00	47,05	80,38	73,93	97,46	98,82	99,17
40,00	87,23	91,40	87,37	98,77	99,18	99,32
60,00	98,65	99,25	99,54	99,35	99,35	99,46
90,00	99,13	99,44	99,62	99,51	99,52	99,45
0,00	Energijos sąnaudos, E Wh/l					
5,00	0,43	1,49	3,60	5,67	8,53	11,60
10,00	0,90	3,15	7,45	12,10	18,14	24,83
15,00	1,42	4,92	11,54	19,61	28,71	40,24
25,00	2,48	8,70	20,07	34,22	50,81	71,02
40,00	4,16	14,79	33,69	57,56	85,74	121,48
60,00	6,56	23,42	53,07	90,90	135,70	192,05
90,00	10,28	37,01	84,04	143,33	215,53	305,33
	Elektrodo sąnaudos, g/l					
5,00	0,01	0,03	0,05	0,08	0,10	0,13
10,00	0,03	0,08	0,13	0,18	0,23	0,28
15,00	0,06	0,13	0,21	0,29	0,37	0,44
25,00	0,11	0,25	0,38	0,51	0,65	0,78
40,00	0,20	0,42	0,64	0,86	1,09	1,31
60,00	0,32	0,67	1,01	1,36	1,71	2,05
90,00	0,52	1,06	1,60	2,14	2,68	3,22

3 lentelė. Švino jonų išvalymo laipsnio, energijos ir elektrodo medžiagos sąnaudų, priklausomybė nuo anodinio srovės tankio ir elektrolizės trukmės

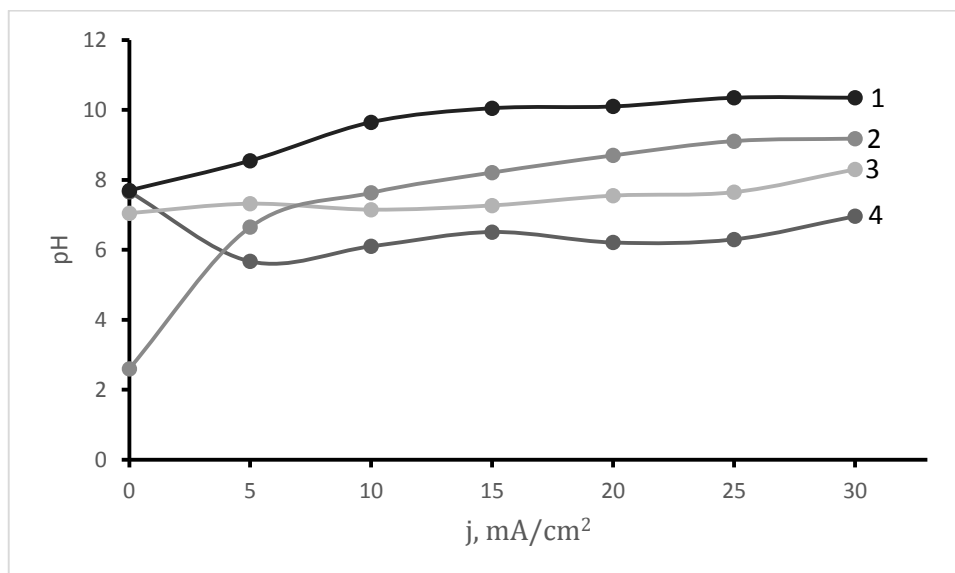
Srovės tankis j_a , mA/cm ²	5,00	10,00	15,00	20,00	25,00	30,00
Elektrolizės trukmė τ , min	Išvalymo laipsnis, %					
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5,00	22,67	18,97	22,81	26,09	31,43	39,83
10,00	25,09	25,16	34,35	44,89	58,31	73,87
15,00	25,02	35,34	39,40	55,21	85,19	94,94
25,00	40,90	63,47	62,40	96,44	100,00	100,00
40,00	70,24	93,59	95,87	100,00	100,00	100,00
60,00	94,09	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
90,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
0,00	Energijos sąnaudos, E Wh/l					
5,00	0,44	1,36	3,39	5,51	8,55	12,52
10,00	0,92	2,91	7,16	11,86	18,18	26,98
15,00	1,44	4,53	11,57	18,58	28,79	42,88
25,00	2,50	7,85	20,20	32,62	50,93	76,00
40,00	4,21	13,19	33,20	54,73	85,90	125,85
60,00	6,63	20,92	52,17	85,25	135,50	197,81
90,00	10,47	33,26	82,29	133,80	216,19	314,33
0,00	Elektrodo sąnaudos, g/l					
5,00	-0,03	-0,01	0,01	0,04	0,06	0,09
10,00	-0,01	0,04	0,09	0,14	0,19	0,24
15,00	0,01	0,09	0,17	0,25	0,32	0,40
25,00	0,07	0,20	0,33	0,47	0,60	0,73
40,00	0,15	0,38	0,60	0,82	1,04	1,26
60,00	0,28	0,62	0,97	1,31	1,66	2,00
90,00	0,47	1,01	1,55	2,09	2,63	3,17

4 lentelė. Cr(VI) jonų išvalymo laipsnio, energijos ir elektrodo medžiagos sąnaudų, priklausomybė nuo anodinio srovės tankio ir elektrolizės trukmės

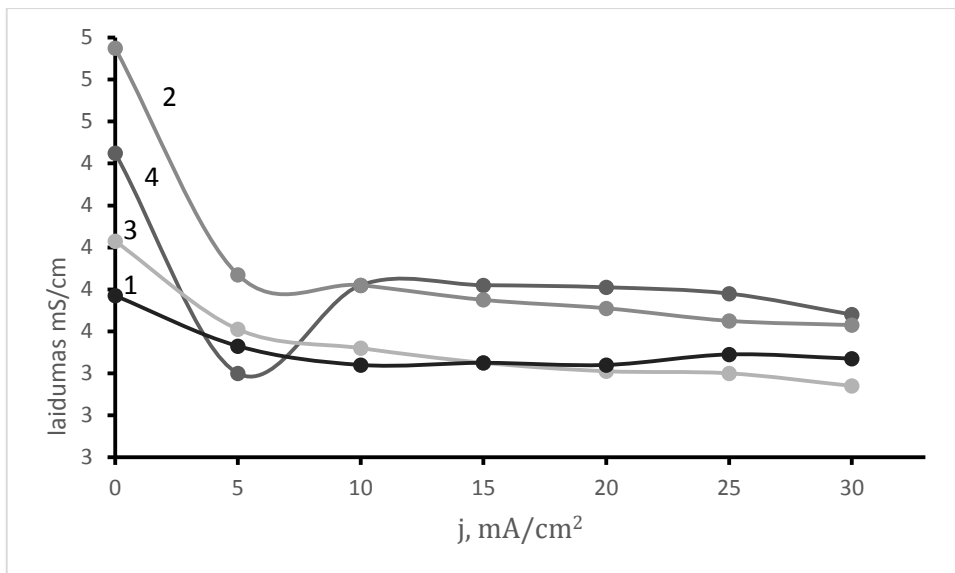
Srovės tankis j_a , mA/cm ²			10,00	20,00	25,00	30,00
Elektrolizės trukmė τ , min	Išvalymo laipsnis, %					
0,00			0,00	0,00	0,00	0,00
5,00			13,45	15,79	19,30	23,48
10,00			21,79	30,88	31,97	43,91
15,00			30,66	48,74	47,87	62,22
25,00			38,42	57,82	64,05	70,35
40,00			50,21	72,54	72,25	76,06
60,00			60,39	77,67	81,48	86,09
90,00			69,10	82,36	83,53	89,53
0,00	Energijos sąnaudos, E Wh/l					
5,00			3,59	14,40	20,03	28,80
10,00			7,43	29,79	41,45	59,59
15,00			11,55	46,29	64,39	92,57
25,00			15,97	64,00	89,04	128,00
40,00			20,73	83,08	115,58	166,15
60,00			25,87	103,68	144,24	207,36
90,00			31,44	126,00	175,29	252,00
0,00	Elektrodo sąnaudos, g/l					
5,00			0,09	0,18	0,23	0,28
10,00			0,19	0,39	0,49	0,59
15,00			0,30	0,61	0,76	0,92
25,00			0,42	0,84	1,06	1,27
40,00			0,54	1,10	1,38	1,65
60,00			0,68	1,37	1,72	2,06
90,00			0,83	1,67	2,09	2,51

5 lentelė. Mišinių valymui savartotos energijos ir elektrodo medžiagos sąnaudų, priklausomybė nuo anodinio srovės tankio ir elektrolizės trukmės

Srovės tankis j_a , mA/cm ²	1 misinys		2 misinys		3 misinys	
	20,00	25,00	20,00	25,00	20,00	25,00
Elektrolizės trukmė τ , min	Energijos sąnaudos, E Wh/l					
0,00						
5,00	3,93	5,77	4,23	6,00	4,73	6,45
10,00	8,99	12,97	9,16	13,38	10,34	14,32
15,00	14,57	20,60	14,59	21,08	16,97	23,68
25,00	25,75	37,30	25,96	37,63	30,13	42,85
40,00	44,18	64,46	45,29	65,85	51,57	73,64
60,00	72,63	104,02	73,01	106,42	82,56	118,35
90,00	117,15	167,53	117,08	173,53	132,45	189,47
	Elektrodo sąnaudos, g/l					
0,00						
5,00	0,13	0,15	0,15	0,17	0,11	0,14
10,00	0,23	0,28	0,25	0,30	0,22	0,27
15,00	0,34	0,42	0,37	0,44	0,33	0,41
25,00	0,57	0,70	0,59	0,73	0,55	0,69
40,00	0,92	1,15	0,95	1,17	0,91	1,13
60,00	1,42	1,77	1,45	1,79	1,40	1,75
90,00	2,20	2,74	2,23	2,77	2,18	2,72



Srovės tankio įtaka tirpalo pH kai modeliniame tirpale yra 1 – Cr(VI) 0,02 mg/l, 2 – Pb²⁺ 0,15 mg/l, 3 – Zn²⁺ 0,25 mg/l, 4 – Ni²⁺ 0,25 mg/l.



Srovės tankio įtaka tirpalo laidumui kai modeliniame tirpale yra 1 – Cr(VI) 0,02 mg/l, 2 – Pb²⁺ 0,15 mg/l, 3 – Zn²⁺ 0,25 mg/l, 4 – Ni²⁺ 0,25 mg/l.