

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

МЕЛЬНИК ОЛЕНА СЕРГІЇВНА

УДК 574. 63:628.33

УТИЛІЗАЦІЯ СТІЧНИХ ВОД ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА
ТА ЇХ НЕЙТРАЛІЗАЦІЯ

21. 06. 01 – екологічна безпека

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Науковий керівник:
доктор технічних наук, професор
Пляцук Леонід Дмитрович

Суми – 2011

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	5
ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ ВПЛИВУ ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА НА НАВКОЛИШНЄ СЕРЕДОВИЩЕ СУЧАСНІ МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ ГАЛЬВАНОСТОКІВ.....	12
1.1. Техногенне навантаження промислових підприємств на поверхневі водні об'єкти.....	12
1.2. Екологічний аналіз гальванічного виробництва.....	17
1.3. Вплив хромовмісних сполук на стан біосфери.....	20
1.4. Сучасний стан проблеми знешкодження хромовмісних стічних вод гальванічного виробництва.....	23
1.4.1. Методи очищення гальваностоків.....	24
1.4.2. Апаратурне оформлення процесів електрокоагуляції гальваностоків...	29
1.5. Мета і завдання досліджень.....	37
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	39
2.1. Предмет і об'єкт дослідження.....	39
2.2. Опис експериментальної установки.....	40
2.3. Методика проведення досліджень	42
2.4. Похибки, що виникають при проведенні лабораторних досліджень і обробці отриманих результатів.....	47
Висновки.....	51

РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ЕЛЕКТРОКОАГУЛЯЦІЙНОГО ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА.....	52
3.1. Дослідження розробленої конструкції електрокоагулятора для знешкодження хромовмісних стоків.....	52
3.1.1. Визначення оптимальних конструктивних параметрів електрокоагулятора.....	54
3.1.2. Вплив матеріалу завантаження анодної камери на ступінь відновлення іонів шестивалентного хрому.....	60
3.1.3. Визначення робочого інтервалу електродного потенціалу анодорозчинної залізної стружки.....	63
3.1.4. Вплив кислотно-лужної реакції стічних вод на ефективність електрокоагуляційних процесів.....	66
3.1.5. Вплив часу обробки стоків на ступінь вилучення іонів тривалентного хрому.....	72
3.1.6. Енергетичні показники процесів очищення стоків.....	75
3.2. Макрокінетичні особливості механізму реакції електрокоагуляції.....	79
3.3. Дослідження структури електрогенерованих шламів.....	82
Висновки.....	86
РОЗДІЛ 4. МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ОБРОБКИ ХРОМОВМІСНИХ РОЗЧИНІВ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОКОАГУЛЯЦІЇ.....	87
4.1. Фізико-математична модель процесів вилучення іонів хрому в проточному електрокоагуляторі з розчинним залізним анодом.....	87
4.2. Перевірка адекватності математичної результатам експериментальних досліджень.....	93
Висновки.....	97

РОЗДІЛ 5. ПРАКТИЧНА РЕАЛІЗАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ РОБОТИ.....	98
5.1 Технологічна схема очищення стічних вод на підприємстві з оборотним циклом водопостачання.....	98
5.2. Методика інженерного розрахунку виробничої установки.....	102
5.3. Адаптація методу електрокоагуляції до виробничих умов.....	108
Висновки.....	113
РОЗДІЛ 6. ОБҐРУНТУВАННЯ ЕКОЛОГО-ЕКОНОМІЧНОЇ ДОЦІЛЬНОСТІ РЕОРГАНІЗАЦІЇ ТРАДИЦІЙНИХ СХЕМ ВОДООЧИЩЕННЯ (НА ПРИКЛАДІ ВАТ «СУМСЬКЕ НВО ІМ. М.В. ФРУНЗЕ»).....	114
6.1. Моніторинг утворення накопичення та переробки хромовмісних стічних вод гальванічного виробництва.....	115
6.2. Оцінка екологічної небезпеки гальванічного виробництва.....	119
6.3. Розрахунок еколого-економічної ефективності впровадження електрокоагуляційної технології очищення стічних вод	128
Висновки.....	133
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	134
ДОДАТКИ.....	136
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	142

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- ВМ** - важкі метали
СВ - стічні води
НС - навколишнє середовище
СБО - станції біологічного очищення
ЛК - летальна концентрація
ГДК - гранично допустима концентрація
БСК - біологічне споживання кисню
ЕК - екологічний критерій

- pH*** - водневий показник;
I - сила струму, А;
i - густина струму, А/м²;
U - напруга, В;
V_т - вихід по струму, %;
W - питомі витрати електроенергії, кВт·год/м³;
j - витрата рідини, м³/с;
φ - електродний потенціал, В;
t - час осадження, с;
τ - вміст зважених гідроксокомплексів, %;
g - масовий потік речовин, мг/с;
C - концентрація, мг/л;
k - електрохімічний еквівалент, мг/А·с;
M - молярна маса, моль;
η - ефективність очищення стічних вод.

ВСТУП

Підвищення рівня екологічної безпеки за рахунок впровадження високо-ефективного очисного обладнання, розроблення маловідходних енергоефективних технологій захисту довкілля, створення замкнених систем ресурсообігу є пріоритетним напрямком розвитку сучасної української економіки.

На сьогодні критичного значення набуває проблема порушення балансу водного середовища. Витратні виробничі схеми водокористування, незадовільний стан очисних споруд, застарілі матеріаломісткі технології обробки стоків призводять до загострення екологічної ситуації у країні. У той час як промислово розвинені регіони потерпають від браку прісної води, в природні водні об'єкти скидається понад 500 млн м³ забруднених промислових стоків за рік. Значний вклад у забруднення гідросфери вносять підприємства гальванічного профілю. З недостатньо очищеними гальваностоками в природні водні об'єкти щороку потрапляють тисячі тонн високотоксичних важких металів, таких, як цинк – 3,3 тис.т, нікель – 2,4 тис.т, хром – 0,5 тис.т та ін., значно ускладнюючи екологічну ситуацію в країні [1].

Одними з найбільш небезпечних є СВ, що містять високотоксичні сполуки шестивалентного хрому. Трансформуюча активність шестивалентного хрому обумовлює його значний міграційний потенціал у природному середовищі. Таким чином, техногенне забруднення гідросфери призводить не лише до інтоксикації водних організмів, але і до подальшого забруднення інших природних компонентів, зрештою, негативно позначається на стані всієї екосистеми, порушуючи екологічну рівновагу в навколишньому середовищі [2 - 4].

Для захисту біосфери від хромовмісних сполук гальванічного виробництва перспективним вважається електрокоагуляційний метод [5, 6] знешкодження стоків, який дає можливість одночасно проводити відновлювальну деструкцію шестивалентного хрому і осадження його у вигляді суміші гідроксидів. Електрогенований осад-шлам відрізняється стабілізованими структурними характеристиками, що забезпечують стійкість хрому до вилуговування в навколишнє середовище при тривалому зберіганні таких шламів на території підприємства або при вико-

ристанні в якості вторинної сировини для будівельної, металургійної, автотранспортної промисловості. Серед основних причин, що перешкоджають широкому впровадженню електрокоагуляторів у виробництво, відмічають технологічну складність процесу і відносно високу собівартість. У зв'язку з цим актуальним напрямком наукових досліджень є розроблення електрокоагуляційної технології знешкодження гальваностоків, яка дозволить створити на підприємстві маловідходні замкнені системи водоспоживання, зведе до мінімуму можливість утворення додаткових джерел забруднення та ризик порушення екологічної рівноваги, буде екологічно безпечною та економічно доцільною [6].

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася згідно з державною програмою «Про концепцію розвитку водного господарства України» у рамках держбюджетної тематики Сумського державного університету «Зниження техногенного навантаження на довкілля підприємств хімічної і машинобудівної промисловості» (№ держ. реєстрації 0109U008929).

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є підвищення рівня екологічної безпеки шляхом розроблення та теоретично-експериментального обґрунтування електрокоагуляційного методу та виробничих схем знешкодження хромовмісних стічних вод, що дозволить створювати замкнені виробничі системи водообігу та істотно знизити техногенне навантаження відходів гальванічного виробництва на довкілля.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні завдання:

- провести ідентифікацію чинників екологічної небезпеки гальванічного виробництва;
- на підставі вивчення умов утворення, складу, властивостей і методів очищення стічних вод гальванічного виробництва науково обґрунтувати вибір найбільш ефективного способу знешкодження хромовмісних стоків;
- забезпечити додержання нормативів шкідливого впливу на довкілля хромовмісних стоків за рахунок розроблення конструкції вискоелективного електрокоагулятора;

- експериментально дослідити механізм очищення стічних вод в електрокоагуляційній установці з метою визначення оптимальних конструктивних та режимних параметрів роботи очисного обладнання;
- забезпечити раціональне використання природних ресурсів за рахунок удосконалення технологічної схеми електрокоагуляційного очищення стоків;
- провести моніторинг стану екологічної безпеки під час утворення, накопичення та утилізації хромовмісних стічних вод гальванічного виробництва на типовому підприємстві машинобудівної галузі;
- оцінити ступінь техногенної небезпеки підприємства для регіону до та після впровадження електрокоагуляційної технології очищення стоків.

Об'єкт дослідження – процеси електрокоагуляційного очищення стічних вод гальванічного виробництва.

Предмет дослідження – хромовмісні стічні води гальванічного виробництва.

Методи дослідження базуються на фізичному і математичному моделюванні досліджуваних процесів. При проведенні досліджень для визначення хрому і контролю фізико-хімічних параметрів процесу очищення води були використані методи фотоелектроколориметрії, атомно-адсорбційної спектрофотометрії, рН-метрії. Вивчення механізму електролітичного розчинення анода проводилося методом вольтамперометрії. Для розрахунку виходу по струму електрохімічних процесів використовували дані кулонометричних вимірів. Визначення хімічного складу осаду здійснювали методом хімічного і атомно-емісійного спектрального аналізу. Дослідження мікроструктури осаду виконували петрографічним методом. Обробку експериментальних даних виконували за допомогою пакетів програм Statistica 6.0; Maple 7.0; Microsoft Excel.

Наукова новизна роботи:

- дістала подальшого розвитку система комплексного оцінювання рівня екологічної небезпеки впливу технологічних ліній гальванічного виробництва на довкілля, яка відрізняється від існуючих повнотою врахування виробничих чинників технологічного процесу;
- удосконалено фізичну модель знешкодження стічних вод в електрокоагуляторі з

перфорованою анодною чарункою, заповненою розчинним металевим завантаженням, за рахунок встановлення переважаючих механізмів адгезійного впливу гідроксокомплексів на відновлення іонів шестивалентного хрому;

- вперше одержано багатофакторну математичну модель процесу очищення хромовмісних стічних вод, що дозволяє забезпечити додержання нормативів шкідливого впливу іонів хрому на довкілля з урахуванням конструктивних та режимних параметрів роботи електрокоагулятора запропонованої конструкції;

- розроблено наукові засади створення інженерного методу розрахунку конструктивних параметрів стружкового електрокоагулятора, що дозволяє проектувати екологічно безпечне устаткування для очищення стоків;

- удосконалено модель міграції матеріальних потоків хромовмісних розчинів у технологічному циклі гальванічного виробництва, що дозволяє підвищити рівень управління екологічною безпекою на підприємстві.

Практична цінність роботи. З метою підвищення рівня екологічної безпеки розроблено компактну технологічну схему для очищення хромовмісних стічних вод підприємств гальванічного виробництва, що передбачає створення замкнених систем водообігу. Вперше розроблено електрокоагулятор з анодом, виконаним у вигляді перфорованої титанової чарунки, заповненої розчинним завантаженням з металеві стружки, що забезпечує розвинену поверхню контакту фаз, який дозволяє з високою мірою ефективності знешкоджувати хромовмісні стоки (отримано патент на винахід).

Визначено конструктивні співвідношення та ефективні режимні параметри роботи установки, які дозволяють забезпечити додержання нормативів шкідливого впливу хрому на довкілля, значно зменшити виробничі площі, зайняті під очисні споруди, істотно скоротити питомі енергетичні витрати на очищення стічних вод. Отримані в результаті очищення електрогенеровані гальваношлами мають стабілізовані структурні характеристики, що дозволяє залучати їх до виробничого циклу з отриманням товарного продукту.

За інженерним методом розрахунку електрокоагулятора спроектовано та розроблено установку електрокоагуляційного знешкодження хромовмісних стоків,

яку було впроваджено на станції нейтралізації ПАТ «Глухівський завод «Електропанель» (акт впровадження від 14 липня 2009 року).

На основі моніторингу хромовмісних матеріальних потоків на ВАТ «Сумське НВО ім. М.В. Фрунзе» проведено обґрунтування доцільності впровадження електрокоагуляційної технології для підприємств з великими об'ємами водообігу. Розроблена методика визначення екологічного критерію дозволяє зробити аналіз техногенної небезпеки виробничих гальванолій та порівняти існуючі технології знешкодження стоків.

Математичну модель електрокоагуляційних процесів, інженерну методику розрахунку конструктивних параметрів апарата та лабораторну модель електрокоагулятора використовують в навчальному процесі кафедри прикладної екології Сумського державного університету з дисциплін «Процеси та апарати природоохоронних технологій», «Розрахунок та проектування екобезпечних технологій» (акт впровадження від 30 вересня 2010 року).

Особистий внесок здобувача. Дисертаційна робота є самостійним, завершеним дослідженням автора у галузі екологічної безпеки. Автор зібрав статистичний матеріал, виконав його обробку, аналіз і наукове узагальнення; обґрунтував методи дослідження та вирішив поставлені у роботі задачі дослідження. Розробив засоби та технологічну схему процесу електрокоагуляційної обробки стічних вод з утилізацією стоків у замкненому циклі водообігу гальванічного виробництва. Внесок автора у роботах, опублікованих у співавторстві, наведений у списку робіт за темою дисертації.

Апробація результатів роботи. Основні результати роботи та положення дисертації доповідалися та обговорювалися на щорічних науково-технічних конференціях інженерного факультету Сумського державного університету (м. Суми, 2007-2009 рр.); XIII International Scientific Conference „Economics for Ecology” (м. Суми, травень 2007 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Екологічні проблеми техногенно-навантажених регіонів» (м. Дніпропетровськ, травень 2008 р.); VII Міжнародній науковій конференції «Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів» (м. Донецьк, квітень

2009 р.); II Міжнародній конференції з хімії та хімічної технології (м. Київ, квітень 2009 р.); V Міжнародній науково-практичній конференції „Екологія. Економіка. Енергозбереження” (м. Суми, травень 2009 р.); Міжнародній науково-практичній конференції „Актуальные проблемы химической науки, практики и образования” (Росія, м. Курськ, травень 2009 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Современные проблемы инновационных технологий в образовании и науке» (Казахстан, м. Шимкент, червень 2009 р.); II Всеукраїнській конференції «Биосфера XXI века» (м. Севастополь, жовтень 2009 р.); Всеукраїнській науково-практичній конференції «Екологія міст та рекреаційних зон» (м. Одеса, червень 2010 р.).

Публікації. За результатами дисертаційної роботи опубліковано 13 наукових праць: 7 статей, з них 6 у спеціалізованих виданнях, що входять до переліку ВАК України, 5 тез доповідей, отримано патент на винахід України.

Структура дисертації. Дисертація складається із вступу, 6 розділів, висновків, переліку використаної літератури, який містить 148 найменувань вітчизняних і зарубіжних джерел. Матеріали дисертаційної роботи викладено на 135 сторінках основного тексту, включаючи 15 таблиць, 34 рисунки та 4 додатки. Загальний обсяг роботи - 156 сторінок.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ ВПЛИВУ ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА НА НАВКОЛИШНЄ СЕРЕДОВИЩЕ. СУЧАСНІ МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ ГАЛЬВАНОСТОКІВ

1.1. Техногенний вплив промислових підприємств на поверхневі водні об'єкти

Україна - одна з найбагатших на природні ресурси країна світу, проте сучасні тенденції нарощування техногенного навантаження суттєво позначаються на якості НС і, зрештою, можуть призвести до ресурсного колапсу.

Ресурсоспроможність держави значною мірою залежить від масштабно-якісних характеристик антропогенних забруднень. За останні десятиріччя в нашій країні спостерігалися суттєві перебудови в «ієрархії» забруднень. Якщо раніше за шкалою стрес-факторів найбільшою небезпекою для всього живого були пестициди, за ними йшли кислотні дощі і розливи нафти, то нині на «домінуючі позиції» вийшли іони важких металів [4,7]. Причиною цьому стали вітчизняні підприємства, які інтенсивно нарощували потенціал екологічно небезпечних виробництв.

Першочергове місце в «рейтингу» виробництв-забруднювачів сьогодні належить гальванопокриттям [1]. Близько 4000 підприємств важкої промисловості мають у своєму складі гальванічні цехи або ділянки. Серед найбільших підприємств-забруднювачів України слід виділити ВАТ «Азовмаш» (м. Маріуполь), ВАТ «Маріупольський завод важкого машинобудування» (м. Маріуполь), ВАТ «Сумське НВО ім. М.В. Фрунзе» (м. Суми), ВАТ «Стаханівський вагонобудівний завод» (м. Стаханів), ВАТ Насосенергомаш» (м. Суми) [1]. Одним з основних недоліків вітчизняного гальвановиробництва є недосконалість технологічного процесу, внаслідок чого з відходами безповоротно втрачається 50 - 70% кольорових металів і 80 - 95% кислот і лугів [2]. Таким чином, мільйони кубометрів кислот, лугів, розчинів солей металів без перешкод потрапляють у повітря, воду, землю, залучаються до природного кругообігу.

Найбільше потерпають від техногенного забруднення поверхневі водні об'єкти. Щорічно в Україні утворюється понад 2,5 млрд кубометрів забруднених стоків, що містять в середньому 5 млн тонн солей, 130 тис. тонн органічних забруднень, 25 тис. тонн металів, 5 тис. тонн нафтопродуктів, 7,8 тис. тонн фосфору, 1,4 тис. тонн синтетичних поверхневоактивних речовин [3,4]. І, хоча концентрація забруднюючих речовин у СВ, що скидаються в природні водні об'єкти та поступають у комунальні системи каналізації строго нормується (табл. 1.1), фактичний вміст забруднюючих компонентів у стоках зазвичай перевищує нормативний (рис. 1.1).

Таблиця 1.1

Нормування вмісту забруднюючих речовин у природних водоймах і СВ що скидаються в міські каналізаційні мережі по регіонах України [5,6]

Найменування показника	ГДК речовин			ГДК забруднень у стоках, що поступають комунальні системи каналізації			
	у СВ що поступають на СБО	у воді водойм господарсько-питного призначення	у воді водойм рибогосподарського призначення	західн. регіон (м. Рівне)	схдн. регіон (м. Запоріжжя)	півд. регіон (м. Одеса)	півн. регіон (м. Харків)
рН, одиниць	6,5-9,0	6,5-8,5	6,5-8,5	6,5-9,0	6,5-9,0	6,5-9,0	4,5-9,0
Зважені речовини, мг/л	-	$C_{\phi} + 0,75$	$C_{\phi} + 0,75^4$	250	100	136	500
Нафтопродукти, мг/л	10	0,3	0,05	2,0	1,5	2,0	1,1
Поверхневоактивні речовини, мг/л	20,0	1,0	Відс.	Відс.	1,0	5,0	0,2
Іони важких металів, мг/л							
- залізо	2,5	0,3	0,05	1,2	0,1	5,0	4,8
- мідь	0,5	0,1	0,005	0,1	0,001	0,15	0,004
- нікель	0,5	0,1	0,01	0,02	0,01	0,1	0,03
- цинк	1,0	1,0	0,01	0,01	0,01	0,2	0,007
- хром(3+)	2,5	0,5	0,05	0,025	0,005	2,5	0,05
- хром(6+)	0,1	0,05	0,001	0,001	0,001	0,06	0,001
- кадмій	0,01	0,001	0,005	Відс.	0,05	0,06	0,04
Алюміній, мг/л	5,0	0,5	0,04	Відс.	0,5	0,5	Відс.

Примітка. C_{ϕ} – фонові концентрації у воді водного об'єкту

З рис.1.1 видно, що перевищення нормативів скиду забруднених стоків у поверхневі водойми характерне для всієї території України, але найбільше потерпають промислово навантажені Східний та Північний регіони країни з високорозвиненим машинобудівним та металургійним комплексом.

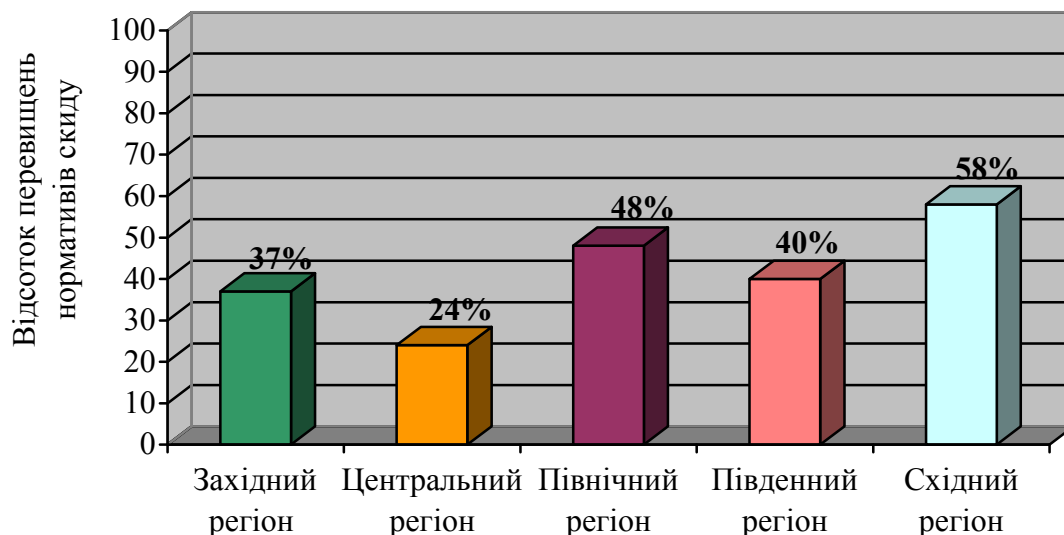


Рис.1.1. Відсоток випадків перевищень нормативів скиду забруднюючих речовин у поверхневі водні об'єкти за регіонами України за 2007-2009 рр. [3,4,7]

Як відомо, гідросфера має здатність до самоочищення, але в сучасних умовах можливості природних систем суттєво підірвані [2]. Особливу небезпеку несуть іони ВМ [6]. Слід зазначити, що лише з гальваностоками в природні водні об'єкти виносяться тисячі тонн високотоксичних ВМ, таких як цинк – 3,3 тис.т, нікель – 2,4 тис.т, хром – 0,5 тис.т та ін., що здатні накопичуватися в природних водоймах, порушуючи гідробіологічні процеси і водний режим річок [8].

Потрапляючи в природні водні об'єкти і ґрунти, ВМ тривалий час знаходяться у найбільш небезпечній іонній формі і, навіть переходячи в зв'язаний стан (колоїдну форму, донний осад або інші малорозчинні сполуки), продовжують представляти потенційну загрозу, що виявляється, наприклад, при зниженні рН (під час випадіння "кислотних" дощів), появи комплексоутворювачів та ін. Навіть невелике перевищення допустимого рівня вмісту іонів ВМ у природних водоймах є небезпечним для водних організмів. Відмічається, що несприятливі наслідки на водні організми ВМ виявляють вже в концентраціях, близьких до природних умов у

прісноводних і морських водоймищах. Наприклад, сполуки кадмію навіть у концентраціях 0,001 мг/л виявляють різко виражену токсичну дію на рибу та інші водні організми [6,9]. Канцерогенну дію на теплокровних тварин під час надходження до організму з питною водою виявляє арсен, селен, цинк і паладій, а під час надходження до організму іншими шляхами – хром, свинець, ртуть, нікель. Терагенну дію на тварин в експериментальних умовах чинить кадмій, свинець, арсен, кобальт, алюміній, літій [9 - 14]. У дослідях з радужною фореллю описано мутагенну дію сульфідів цинку, тобто зміни в генах, які можуть виявлятися не тільки в тому поколінні, коли виникла нова ознака, але і в подальших поколіннях [15].

ВМ не схильні до біодеградації і, поступово накопичуючись у різних компонентах екосистеми, беруть участь у біоциклах. Кумуляція шкідливих неорганічних сполук тканинами риби створює загрозу отруєння людей, що вживають таку їжу [16]. Деякі неорганічні сполуки виявляють згубну дію на мікроорганізми очисних споруд, припиняють або уповільнюють процеси біологічного очищення СВ і зброджування осаду в метантенках. Солі ВМ перешкоджають біологічному самоочищенню водоймищ, що пов'язано з порушенням біологічної рівноваги мікроелементів і кисневого режиму водойми. БСК₅ річних вод знижується при концентрації 0,1 мг/л, міді - на 37%, срібла - більш ніж на 25%, кадмію - на 18-24%, хрому (VI) - на 13,0-15,8%, марганцю - на 10 %, свинцю - на 4,4-5,0 %, цинку - на 4 % [17-19].

У табл. 1.2 наведено аналітичний огляд стану поверхневих водойм України здійснений на основі аналізу інформації стосовно вмісту ВМ у поверхневих водоймах та даних гідробіологічного аналізу річкових екосистем [3, 4, 7, 20, 21].

З табл. 1.2 видно, що більшість великих річок України на сьогодні знаходиться у незадовільному стані, спостерігаються відхилення за основними гідробіологічними показниками. Водночас, забруднені ВМ води Дніпра, Дністра, Західного Бугу та інших річок використовуються для водопостачання великих міст, зрошення сільськогосподарських угідь, у тваринництві, що безпосередньо позначається на якості життя та здоров'ї населення.

При використанні води забруднених водойм для зрошення ВМ виносяться на поля і концентруються у верхньому найбільш родючому гумусовмісному шарі ґрунту.

Таблиця 1.2

Гідробіологічна характеристика стану річкових біоценозів

Водний об'єкт (ріка)	Концентрація забруднювача відносно ГДК				Гідробіологічна характеристика
	Cu ²⁺	Fe ^{заг}	Zn ²⁺	Cr ^{заг}	
Західний Буг	3 -14	2 - 7	1 -12	3-13	Екологічний стан знаходиться на умовно стабільному рівні. Кількісний і якісний розвиток біоценозів не постійний. Води помірно забруднені
Дунай	2 -16	1 - 9	<1	1-10	Екологічний стан нестабільний. Кількісні і якісні характеристики перифітону нижчі за норму. Води відносяться до класу слабо забруднених
Дністер	6 -25	1 - 6	1 - 2	2 - 8	Нерівномірний розвиток планктонних ценозів. У пробах фітопланктону виявлено значний відсоток альфа-, мезо-сапробів, які характерні для забруднених вод. Води відносяться до класу помірно забруднених і забруднених
Південний Буг	2 - 8	1 - 5	1 -20	2-16	Стан пелагеальних ценозів стабільний. Води відносяться до класу помірно забруднених
Дніпро	5 -14	1 - 2	1 - 2	2 - 6	Низька чисельність і різноманітність зоопланктону. Для алігофлори кількісні і якісні характеристики задовільні. Води відносяться до класу помірно забруднених
Сіверський Донець	1 -34	1 - 2	1 - 11	3-13	Значне погіршення умов розвитку планктоценозу. Різке зниження чисельності і кількості видів, як фіто- так і зоопланктону. Води відносяться до класу помірно забруднених і забруднених
Ріки Криму	1 - 6	1 - 5	<1	1 - 6	Екологічний стан знаходиться на стабільному рівні. Кількісний і якісний розвиток біоценозів постійний. Води відносяться до класу достатньо чистих і слабо забруднених
Ріки Приазов'я	4 -30	1 - 3	1 - 8	1-12	Стан пелагеальних ценозів стабільний. Води відносяться до класу помірно забруднених.

Накопичення ВМ призводить до зниження азотфіксуючої здатності ґрунтів та погіршення врожайності сільськогосподарських культур. При концентрації ВМ у ґрунтах вище за допустимі норми спостерігається їх накопичення в кормах та інших продуктах користування. Багато хімічних речовин, що поступають у НС з промисловими СВ, потрапляють і до організму людини [12, 14, 22]. Особливу небезпеку становлять сполуки шестивалентного хрому, що відноситься до першого класу небезпеки [6]. Токсичність Cr^{6+} проявляється у пригніченні росту, гальмуванні метаболічних процесів, у вигляді генетичних, гонадотропних, ембріотропних змін. Чисельними епідеміологічними дослідженнями встановлено, що хромати здатні викликати недоброякісні пухлини, тому сполуки хрому відносяться до групи високого канцерогенного ризику [18, 23, 24].

Отже, надходження неочищених або недостатньо очищених СВ у природне середовище призводить до серйозних екологічних збитків. Проблема в значній мірі посилюється великими масштабами промислового водозабору підземних і прісних поверхневих вод.

1.2. Екологічний аналіз гальванічного виробництва

У той час, як промислово розвинені регіони країни потерпають від браку чистої води, гальванічне виробництво споживає величезні обсяги водних ресурсів. Питомі витрати води для великих підприємств, які здійснюють за рік більш ніж 30 тис.м² гальванопокриттів складають 1,9 м³ води на 1 м² покриття, а для дрібних - 6,5 м³ води на 1 м² гальванічного покриття. Загальний обсяг СВ гальванічного виробництва в Україні перевищує 50 млн м³ за рік [1, 25, 26].

Гальванічне виробництво належить до найбільш небезпечних промислових технологій, відрізняється шкідливими умовами праці, великою кількістю відходів, значними об'ємами СВ, що містять високотоксичні хімічні забруднення. Основними складовими гальваностоків є неорганічні сполуки високої токсичності, обумовленої вмістом ВМ, таких як хром, залізо, цинк, нікель, мідь, кадмій та ін. [6]. Вміст ВМ у СВ змінюється залежно від характеру виробництва і особливостей технологічних операцій (табл. 1.3) [5, 27 - 33].

Характеристика джерел утворення гальваностоків

Джерела утворення СВ	Найменування виробництва	Галузь промисловості	Метали в СВ
Травлення, зняття травильного шламу, активація, хімічне та електрохімічне полірування виробів	Підготовка поверхні при прокатці металу, перед гальванічним, хімічним, лакофарбовим покриттям	Чорна металургія, машино- та приладобудування, електротехнічна промисловість, електроніка	Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{6+}
Освітлення, проміжне цинкування, залізнення або нікелювання виробів і деталей з алюмінію та його сплавів	Підготовка поверхні перед гальванічним, хімічним, лакофарбовим покриттям	Машино- та приладобудування, електротехнічна промисловість, електроніка, виробництво фурнітури та прикрас	Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}
Цинкування, міднення, хромування, латунювання, лудіння, нанесення сплавів	Гальванічні та хімічні покриття	Електротехнічна промисловість, електроніка, чорна металургія, машино-, приладобудування	Al^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{6+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}
Сенсибілізація, активація та декапірування пластмас, травлення друкарських плат	Підготовка поверхні при металізації пластмас, нанесення хімічного покриття, виробництво друкарських плат	Приладобудування, електроніка, виробництво фурнітури та прикрас	Cr^{6+} , Sn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+}
Міднення та нікелювання пластмас	Хімічні та гальванічні покриття пластмас	Приладобудування, електроніка, виробництво фурнітури	Cu^{2+} , Ni^{2+}
Оксидування, емалювання та фосфатування виробів і деталей зі сталі, алюмінію, міді	Нанесення неорганічних захисних плівок	Виробництво фурнітури і прикрас, металургія, приладобудування, електротехнічна промисловість	Zn^{2+} , Cr^{6+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+}

Склад і концентрація СВ також визначаються кількістю і типом промивальних пристроїв та ступенем складності профілю деталей. При збереженні однорідності виробничого процесу маса забруднень у СВ, що відводяться після певної технологічної операції, приблизно, постійна. Проте, при розрахунку передбачуваних концентрацій, слід враховувати і періодичний злив висококонцентрованих електролітів, який призводить до збільшення вмісту забруднювачів у сотні і тисячі разів. З цією метою, в залежності від умов нейтралізації СВ та утилізації цінних компонентів, усі СВ умовно ділять на концентровані та розведені [30].

Концентровані стоки утворюються при періодичній зміні відпрацьованих технологічних розчинів на свіжі. До розведених СВ, відносять промивні води, що утворюються в процесах хімічної і електрохімічної обробки заготовок. Такі технологічні процеси є найбільш водоемними і утворюють основну структуру СВ, що відводяться з гальванічних відділень. На промивні операції у гальванічному виробництві використовується 90 - 95% вод. З промивними водами до стоків потрапляє близько 80% всіх компонентів, що використовуються в технологічному процесі (табл. 1.4) [30, 31, 27].

Таблиця 1.4

Усереднений склад промивних стічних вод

Показник забруднення	Концентрація стічних вод, мг/л		
	ціаністих	хромових	кислотно-лужних
Сухий залишок	500 -1200	300-800	60-300
Хлориди	< 50	< 50	100 - 700
Сульфати	< 100	50 - 200	100 - 800
ВМ	50 - 250	5 - 100	10 - 200
Ціаніди	< 100	-	-
Реакція рН	7,0 – 9,5	3,0 – 8,0	5,0-11,0

Як видно з табл. 1.4 для потреб технологій очищення СВ, усі гальванотехнічні операції класифікують за трьома основним групам, виходячи з реакції та хімічного складу електролітів, що є джерелом утворення стоків: ціаністі, хромові і кислотно-лужні. З первинними ціаністими СВ, зазвичай, змішують СВ після

знежирення у лужних ваннах, що збільшує основність змішаних СВ і полегшує перебіг реакції окислення ціанідів. У той же час, з первинними хромистими водами іноді змішують кислі СВ після операцій травлення, які, підкислюючи середовище, полегшують перебіг реакції відновлення Cr^{6+} до Cr^{3+} [28].

Хромовмісні СВ є одними з найбільш небезпечних для НС [6]. Оксиди високотоксичного хрому в таких стоках містяться у концентраціях, що в тисячі разів перевищують ГДК. При недосконалій технології водоочищення сполуки хрому потрапляють до НС і, розповсюджуючись по прилеглих територіях, викликають різке порушення екологічної рівноваги [34].

1.3. Вплив хромовмісних сполук на стан біосфери

У гальванічній промисловості постачальником хромовмісних стоків є промивні води ванн хромування, хроматування, труїння міді і латуні, анодування алюмінію, електрохімічного полірування і видалення неякісних покриттів. Хром у СВ міститься переважно в найбільш небезпечній шестивалентній формі, сполуки Cr (III) у стоках зустрічаються рідше і, головним чином, є продуктами відновлення Cr (VI) іонами Fe (II), органічними відновниками або утворюються при труїнні міді [31-33].

Традиційні реагентні технології знешкодження хромовмісних стоків зазвичай не відповідають сучасним вимогам, тому недостатньо очищені хромовмісні СВ скидаються в природні водойми, з яких надалі відбувається забір питної води, окрім того хром проникає у ґрунт і накопичується у верхньому родючому шарі гумусу, потрапляючи разом з овочами і фруктами до організму людини і тварин [35].

Вплив хрому на водні організми. Потрапляючи зі СВ у поверхневі і ґрунтові води хром кумулюється, як правило, в нижній частині водоносного шару, фільтруючись навіть через природні глинисті ґрунти. За деякими даними, швидкість просування хрому в потоці складає 1 м/добу, а концентрація в сніготалій воді, у пробах відібраних на відстані 10 км від джерела забруднення, коливається в межах 0,07 - 1,76 мг/л [36]. Зважені сполуки хрому являють собою, в основно-

му, сорбовані комплекси. Сорбентами можуть бути глини, гідроксиди заліза, високодисперсний карбонат кальцію, рослинні та тваринні організми [37, 38].

Поверхневі води містять хром у концентраціях 0,01 - 0,001 мг/л, але в ряді випадків максимальна його концентрація набагато вища, і досягає 0,112 мг/л; у водопровідній воді середня концентрація складає 0,0023 мг/л, максимальна - 0,079 мг/л [39].

Хромати і біхромати калію в концентрації 1 мг/л додають воді гіркий присмак інтенсивністю в три бали, запах не відчувається навіть при концентрації 50 мг/л. Сульфат хрому при концентрації 1 мг/л (за металом) збільшує каламутність води, при 2 мг/л – забарвлює воду в блакитний колір, при 4 мг/л - додає воді неприємний присмак [42]. За існуючими нормативами вміст Cr^{+6} у водоймах рибогосподарського призначення не повинен перевищувати ГДК, що дорівнює 0,001 мг/л, для Cr^{+3} - 0,05 мг/л [40].

Сполуки Cr^{+6} особливо згубно впливають на флору та фауну водойм. LK_{50} хрому (VI) для риb складає 30-50 мг/л; для лососевих риb небезпечна навіть концентрація хрому (VI) - 0,02 мг/л, для дафній LK_{50} хрому (VI) складає 0,022 мг/л [6].

При концентрації хрому (VI) - 0,001 мг/л БСК₅ стічних вод знижується на 1,4%, при 0,01 мг/л - на 5,7%, при 0,05 мг/л гальмується нітрифікація СВ. При концентрації хрому (VI) 0,1 мг/л - БСК₅ стічних вод знижується на 13-15,8 %, сповільнюється амоніфікація і призупиняється нітрифікація СВ. Хром (VI) у концентраціях 1 мг/л призводить до помітного зменшення утворення осаду у відстійниках, різко підсилює утворення плівки на поверхні біофільтрів, а при концентрації 2 - 5 мг/л виявляє токсичну дію на мікрофлору СБО стоків [17].

У водних системах Cr(VI) з часом переходить у Cr(III) , солі якого в нейтральному і лужному середовищах гідролізуються з виділенням гідроксидів. Хром (III) виявляє менш шкідливу дію на процеси самоочищення водойм і знижує БСК₅ стічних вод при концентрації 1 мг/л на 10%. LK_{50} хрому (III) для риb 117 мг/л [6]. У прісних водоймищах тривалентний хром утворює відносно інертні комплекси, з координаційним числом 6. З окремих сполук хрому (III) особливо шкідливий вплив на процеси самоочищення водойм здійснюють хлориди і сульфати [17, 18, 41]. Хром (III) у концентраціях 10 мг/л гальмує зброджування осаду в метантен-

ках. При низькій температурі осадження сполук хрому (III) взагалі зупиняється, тому відстійники повинні знаходитися в опалювальних приміщеннях, інакше взимку осадження забруднень не відбуватиметься [42].

Вплив хрому на сільськогосподарські культури. ГДК хрому (загальна) у ґрунті складає 6 мг/кг. При концентрації менше 6 мг/кг хром знаходиться у стані міцно зв'язаному зі складовими частинами ґрунту, є важкодоступним для рослин і не виявляє шкідливої дії. Але, як тільки умови дозволяють перейти надлишку хрому в ґрунтовий розчин, наприклад при зниженні рН, з'являється пряма загроза його біохімічного накопичення [9 - 11]. Особливо інтенсивно процес накопичення хрому відбувається в гумусовому родючому шарі ґрунту. Утворюючи високо-токсичні металовмісні сполуки, хром здатний втручатися в метаболічний цикл ґрунтових організмів, кумулюватися в тканинах рослин. Більш за все хром накопичується у корі і серцевині плоду. Негативна дія хрому виявляється вже при концентрації 5 мг/кг, при концентрації 10 мг/кг – спостерігається помітно виражений хлороз, а при 15 мг/кг затримується зростання плоду. У присутності нікелю хром стає небезпечним вже при концентраціях 2 мг/кг [6, 22,43].

Вплив хрому на організм людини і наземних тварин. В основі алергічних реакцій і клінічних проявів токсичного ефекту хрому лежить його здатність до утворення комплексних сполук [24]. Деякі сполуки хрому (VI), навіть у малих дозах, виявляють на людей алергенну дію. Сполуки Cr(VI) і Cr(III) у підвищених кількостях здатні викликати злоякісні новоутворення, блокувати ферментні системи, порушувати біологічні процеси окиснення речовин. Хром пригноблює тканинне дихання, призводить до порушення енергетичного обміну в клітинах. Під впливом хроматів і біхроматів може наступити гемоліз та утворюватися метгемоглобін. Після надходження сполук хрому до організму через харчовий канал спостерігаються припухлості, а потім опіки слизистих оболонок рота, стравоходу і шлунку. Уражені сполуками хрому ділянки харчового каналу набувають жовтого забарвлення [24,44].

Вищі оксиди хрому набагато агресивніші за нижчі та чинять більш виявлену подразнюючу дію на слизову оболонку дихальних шляхів і легеневі тканини. Не-

залежно від способу надходження в організм хром акумулюється на тривалий час у печінці, нирках, селезінці, кістках, кістковому мозку і легенях [40]. Виведення хрому з організму здійснюється в більшості через нирки та частково – через кишечник. У зв'язку з цим, під час отруєння вказаними сполуками першочергово вражаються нирки і слизові оболонки сечовивідних шляхів. Сполуки хрому здатні викликати екзему, прорив носової перегородки, рак шкіри, патологічні зміни в нирках та ін. Смертельна доза $K_2Cr_2O_7$ для людини складає 0,2 - 0,3 грами [45]. Під час надходження біхромату калію в організм собаки з питною водою, одноразова доза 2,3 мг/кг маси викликає загибель тварини [40, 45, 46].

Таким чином, хромовмісні сполуки, залучаючись до загального колообігу речовин, виступають як переносники хрому в атмосферу, гідросферу, літосферу та живу матерію, призводячи до порушення функціонування екосистеми, або, навіть, до загибелі живих організмів.

1.4. Сучасний стан проблеми знешкодження хромовмісних стічних вод гальванічного виробництва

Протягом багатьох років вітчизняні та зарубіжні вчені – Л.А. Кульський, С.В. Яковлев, С.С. Виноградов, Н.Т. Кудрявцев, Дж. Накамура, П. Хольт та ін., велику увагу приділяли проблемі пошуку найбільш ефективних технологій очищення СВ металургійної і електрохімічної промисловості. Проте, не дивлячись на активні розробки в цій галузі, питання забруднення гідросфери стоками гальвановиробництва залишається відкритим і в наші дні [5, 6, 28, 29, 47-50].

Для вирішення актуальних проблем забруднення поверхневих водойм України необхідно провести комплекс заходів, спрямованих на раціоналізацію виробничих схем водоспоживання, водовідведення і очищення виробничих СВ. Одним з першочергових завдань є впровадження сучасних технологій очищення, які дозволять на виході отримувати стоки з концентрацією забруднюючих речовин, що не перевищуватиме встановлені ліміти.

Під час вибору технічного рішення з очищення СВ необхідно також враховувати умови переробки твердих відходів, оскільки, окрім безпосереднього скидання недостатньо очищених стоків у поверхневі водні об'єкти, існує проблема забруднення і підземних вод. Особливу небезпеку становлять території колишніх шламовідвалів, з поверхні яких, і в наші дні, відбувається просочування забруднень в підземні водоносні шари [51].

Враховуючи різноманітність хімічних елементів, що містяться в гальванічних відходах, проблема поводження з гальваношламами постає досить гостро. У деяких випадках шлами гальвановиробництв використовуються в якості домішок при виготовленні будівельних матеріалів (залізобетонні блоки, плити, цегла та ін.), в інших – вивозяться на полігони твердих побутових відходів чи накопичуються в ємкостях на території промислових підприємств і т.п. На сьогодні жоден з цих шляхів не можна назвати екологічно безпечним. Питання вилуговування важких металів з отриманої сировини чи резервуарів-шламонакопичувачів є лише питанням часу [6].

Таким чином, для зниження техногенного навантаження гальванічного виробництва слід приділяти увагу не лише очищенню стоків, але і знешкодженню отримуваних гальваношламів, з метою збереження цілісності природних екосистем і здоров'я людини.

1.4.1. Методи очищення гальваностоків. Серед існуючих численних методів очищення хромовмісних СВ гальванічного виробництва – реагентних, іонообмінних, сорбційних, мембранних, біохімічних, електрохімічних, - найбільш поширеним на вітчизняних підприємствах є реагентний метод. У якості реагенту-відновника шестивалентного хрому використовують сульфід заліза, сульфід кальцію, перекис водню, формальдегід, нафтошлам, порошкоподібний алюміній, гідразин, солі барію, сполуки свинцю, шліфувальний шлам металопереробних виробництв та ін. [52 - 61]. На відновлення однієї вагової частки Cr^{6+} потрібно до 16 часток реагенту-відновника. Зрештою, використання реагентного методу призводить до утворення значної кількості шламів, які містять у великих кількостях гідроксиди, карбонати і солі ВМ [28].

Щорічно на підприємствах України в результаті процесу реагентної нейтралізації утворюється 10,0 - 12,5 тис.т. гальваношламів [3]. Але, навіть при дотриманні оптимальних технологічних параметрів у шлами вдається перевести не більше 95-98 % іонів металів зі СВ. Ситуація погіршується за наявності в очищуваній воді комплексоутворюючих речовин, наприклад солей амонію, сполук азоту і фосфору, які викликають евтрофування водойм і, як наслідок, спричиняють додаткові труднощі при очищенні води для господарчо-побутових потреб [3].

До мембранних методів очищення СВ від іонів хрому відносяться зворотній осмос і ультрафільтрація. При видаленні шестивалентного хрому, як правило, використовують полісульфонамідні мембрани [62]. Мембранні методи можуть забезпечувати достатньо високий ступінь очищення, дозволяють повертати очищену воду в виробництво і регенерувати розчинені речовини. При цьому витрати електроенергії є досить незначними. Зворотньоосмотичні та ультрафільтраційні установки відрізняються компактністю і простотою експлуатації. Проте, з часом, на поверхні мембран накопичуються затримані речовини, внаслідок чого знижується їх проникність і селективність [63]. Низька хімічна стійкість в агресивних середовищах і висока собівартість дозволяють застосовувати мембрани лише там, де середовища неагресивні і концентрації іонів металів не на багато перевищують ГДК [64-66]. У зв'язку з цим мембранні технології не знайшли поки що широкого застосування для локального очищення промивних хромовмісних вод гальванічних виробництв.

До сорбційних методів очищення гальванічних стоків відносять адсорбцію та іонний обмін [67 - 75]. В якості сорбентів хрому використовують штучні та природні пористі матеріали. У лабораторії університету Бірмінгему (Великобританія) використовують фільтр із завантаженням активованим вугіллям [67]. Автори [68] пропонують в якості адсорбуючого завантаження при очищенні хромовмісних стоків застосовувати бігумінозне, полубітомінозне, буре та кам'яне вугілля. Ведуться роботи зі знешкодження хрому при адсорбції на гомогенній суміші летюча смола – воластоніт [69]. Існує можливість адсорбції хрому тирсою [70]. Цікаві способи очищення від хрому на гематиті [71], порошковому діоксиді титану [72], сорбенті з хітозану [73]. У якості природного рослинного сорбенту хрому використовують

насіння люцерни, конюшини, квасолі [74, 75]. На кафедрі Пермського державного технічного університету розроблено неорганічний сорбент на основі суміші гідроксидів металів марки МНКГ, що дозволяє селективно вилучати іони шестивалентного хрому [78]. Обмеження у промисловому використанні адсорбційних методів пов'язані з ускладненням регенерації та повторного використання сорбенту.

Іонообмінний метод знешкодження стоків знайшов широке застосування за кордоном [6, 76-83]. Найбільш вживаним є спосіб іонообмінного вилучення і регенерації хрому (VI) за допомогою двох колонок заповнених відповідно сильнокислим катіонітом і сильноосновним аніонітом [80,83]. Для видалення хрому (VI) використовують слабоосновний аніоніт амберліт ІРА-94S, що має високу хімічну стійкість і легко регенерується [77]. Проте, для застосування цього іоніту необхідне попереднє очищення води від механічних домішок, оливо, жирів. При використанні іонообмінного методу виникає проблема переробки елюатів і додаткового очищення промивних вод, оскільки при іонному обміні абсолютний скид солей у 2,5 - 3 рази більший ніж при реагентному очищенні [76].

Останнім часом у нашій країні та за кордоном збільшилися масштаби досліджень, щодо розробки технологій виділення важких металів зі СВ гальвановиробництв біохімічним методом. Дніпропетровським університетом запропоновано спосіб очищення хромовмісних СВ біофільтраторами – личинками безхвостих амфібій [84]. Автори [85] пропонують очищення від хрому здійснювати спорами міцеальних грибів *Aspergillus flavus*. При біологічному очищенні СВ від шестивалентного хрому використовують культуру мікроорганізмів *Pseudomonas fluorescens*, що відновлює Cr (VI) до Cr (III) з подальшим вилученням останнього у формі гідроксиду [86]. Також при очищенні стоків використовують мікроорганізми *Pseudomonas dechromaticons* Rom [87], бактерії роду *Spirulina platensis*, за допомогою їх субстрату вдається вилучати зі СВ до 97% хрому. До недоліків біологічних методів очищення слід віднести високу чутливість бактерій до хімічного складу стоків [6].

Очищення СВ від хрому (VI) також здійснюють електрохімічними методами, що засновані на використанні електроенергії при проведенні процесів електролізу

водних розчинів електролітів. Групу електрохімічних методів можна умовно розділити на три типи [8]. До першого з них відносяться методи, що призводять до фізико-хімічних і фазово-дисперсних перетворень забруднюючих сполук: електровідновлення, електроокиснення, електрокоагуляція, електрокристалізація і електрохімічна деструкція. Другий тип складають методи призначені для концентрації речовин в невеликих об'ємах розчинів без істотних їх фізико-хімічних і фазово-дисперсних перетворень: електроосмос, електрофорез, електрофлотація, електродіаліз. Третій тип включає комбіновані методи: електрохімічне знешкодження, електроосадження і електрофлотокоагуляцію. Електрохімічні методи дозволяють очищувати СВ від сполук шестивалентного хрому до вимог ГДК [88-93].

Аналіз сучасних методів очищення СВ (табл. 1.5) вказує на ряд труднощів у їх використанні, що пов'язано в першу чергу з дорожнечою та дефіцитністю вживаних матеріалів, а також високими витратами на їх регенерацію. Проте, можна зазначити, що електрохімічні методи мають ряд переваг перед фізико-хімічними:

- спрощення технологічної схеми і експлуатації виробничих установок;
- легка автоматизація роботи;
- корегування фізико-хімічних властивостей СВ;
- зменшення виробничих площ, необхідних для розміщення очисних споруд;
- зменшення кількості осаду.

Здебільшого електрохімічні методи є екологічно чистими, тобто такими, що виключають "вторинне" забруднення води аніонними і катіонними залишками, характерними для реагентних способів [88].

Найбільш доступним для впровадження способом електрохімічної обробки хромовмісних стоків у даний час вважається електрокоагуляція з розчинними анодами зі сталей [93, 94]. Суть методу полягає у відновленні біхромат і хромат іонів іонами заліза Fe(II), що утворюються під час електролітичного розчинення сталевих анодів, та за рахунок катодних реакцій.

За більш ніж вікову історію розвитку і практичного застосування, електрокоагуляція зазнала ряд, як апаратурних, так і технологічних змін, виявивши високу ефективність і надійність при очищенні хромовмісних СВ.

Таблиця 1.5

Порівняльна характеристика методів очищення промивних вод

Метод очищення	Загальний вміст солей, мг/л		Продуктивність, м ³ /год	Можливість створення замкненого водообігу	Необхідні для очищення матеріали	Необхідне обладнання
	до очищення	після				
Реагентний	Не лімітується	10	10 - 30	Неможливо	Вапно будівельне, вапно негашене, луги, доломіт, магнезит, кислоти, бісульфіти, гіпохлориди	Відстійники, ємності, реактори, фільтри, змішувачі, дозатори
Електро- та гальвано-коагуляція	100 - 500	ГДК	10 - 30	Можливо	Луги, низьковуглецева сталь	Електрокоагулятори Е-УЕПР, гальванокоагулятори КБ, комплекс "Еліон"
Електродіаліз	5000 -20000	ГДК	10	Можливо	Іонітові мембрани МК-40, КУ-2, МА-40,	Електродіалізатори ЕДУ-400, ЕДУ-50, ЕДУ-100
Зворотній осмос	1000-15000	30-80	0,6 - 1	Можливо	Напівпроникні мембрани МГА	УГОС-1, УГОС-2, УРЖ-500, УРЖ-1200
Іонний обмін	До 1000	ГДК	10 - 30	Повернення до 80%	Кислоти, луги, аніоніти, катіоніти	Ємності, насоси, іонітові колони, механічні фільтри
Електрофлотация	До 200	ГДК	10	Можливо	Кислоти та луги при необхідності корегування рН	Модулі електрохімічного очищення на основі електрофлотатора
Біологічне очищення	200 - 2000	50-80	13	Можливо	Активна біомаса	Симбіотенки, ємності, фільтри, флотатори

Протягом 1940-1950 рр. значну роботу по вивченню процесу електрокоагуляції проводили американські вчені Ф. Стюарт і С. Бонілла [97], у 1970 - 1980 рр. японські вчені Лу і Чен [98], радянські вчені С.В. Яковлев, І.Г. Краснобородько, М.М. Назарян, П.П. Строкач, Л.А. Кульський [89, 91, 92]. Наукові розробки 50-80-х рр. ХХ століття дозволили істотно полегшити процеси управління електрокоагуляційним обладнанням, а також зменшити їх первинні розміри, зберігаючи високу продуктивність очищення.

Вагомий внесок у розвиток електрокоагуляції було зроблено на початку 90-х років ХХ століття російськими та українськими вченими: В.Н. Кудрявцевим, В.А. Колесниковим, А.В. Дяченко, С.С. Виноградовим, їх наукові праці [6, 99 - 101] знайшли широке практичне застосування у вітчизняному машинобудуванні.

Сьогодні електрокоагуляційне обладнання представлено широким асортиментом апаратурного виконання. Вибір оптимальної конструкції, що забезпечить мінімізацію екологічних та економічних збитків на сьогодні є важливим науково-практичним завданням.

1.4.2. Апаратурне оформлення процесів електрокоагуляції

Сучасний асортимент електрокоагуляційного обладнання відрізняється великою різноманітністю, вибір якого визначається концентрацією і складом очищуваної рідини, необхідною продуктивністю і ступенем знешкодження стоків. Авторами [92] було зроблено спробу дати повну класифікацію сучасних апаратів електрохімічного розкладання СВ, що ґрунтується на ряді ознак, відповідно до їх конструктивних особливостей:

- 1) за способом очищення – електрокоагулятори, електрофлотатори, електрофлотокоагулятори;
- 2) за числом камер (ємностей) – однокамерні і багатоканерні;
- 3) за конструктивним оформленням апаратів – електролізні ванни, колонні, барабанні, конічні, трубчасті;

- 4) за місцем установки електродного блоку - зі співвісними та виносними блоками;
- 5) за конструктивним оформленням електродного блоку – з нерухомими, рухомими, обертальними та коливальними електродами;
- 6) за розташуванням електродів – з горизонтальними, вертикальними, похилими і комбінованими електродами;
- 7) за типом поверхні електродів – пластинчасті, циліндрові, кільцеподібні, стрижневі, призматичні, гофровані, перфоровані, стружкові, гранульовані;
- 8) за родом використовуваної енергії - з постійним, змінним, пульсуючим струмом;
- 9) за способом подачі забрудненої рідини в електрокоагулятор – прямоотечійні та протитечійні;
- 10) за схемою руху води – багатопотокові та однопотокові;
- 11) за способом підключення до джерела струму – монополярні та біполярні;
- 12) за принципом дії - періодичні та безперервні.

Аналіз літературних даних [89, 91, 92, 99, 103] вказує на те, що найбільш простими у виконанні є однокамерні реактори безперервної дії. У апаратах періодичної дії система постійно прагне до стану термодинамічної рівноваги, що значно ускладнює проектування таких установок.

Автори [104] пропонують класифікувати безперервні реактори згідно режиму перемішування (рис.1.2). Вибір режиму перемішування, як правило, обумовлюється характеристиками технологічного процесу.

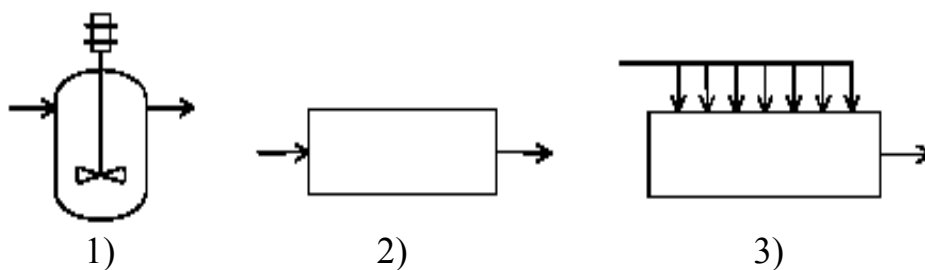


Рис. 1.2. Схема апаратів безперервного перемішування: 1 - безперервний змішувальний реактор; 2 - реактор з поршневым режимом потоку; 3 - реактор з бічним диференційним потоком

На ефективність очищення також впливають наступні конструктивні особливості електродів [105-107]:

- склад електродного матеріалу;
- розмір міжелектродної зони;
- діапазон робочої щільності струму на електродах (від 0,01 до 2000 А/м²) та ін.

Остання характеристика є дуже важливою при розробці робочих режимів реактора, оскільки, з одного боку, збільшення щільності струму, дозволяє збільшити швидкість вилучення металу, але з іншого боку, призводить до нерівномірного розподілу потенціалу на електроді та пасивації електродів, знижуючи при цьому ефективність очищення.

Значний вплив на ефективність очищення має інтенсивність проходження СВ через міжелектродний простір. На практиці широко використовують безнапірні пластинчасті електрокоагулятори з електродною системою пакетного або пазного типу (рис.1.3) [79].

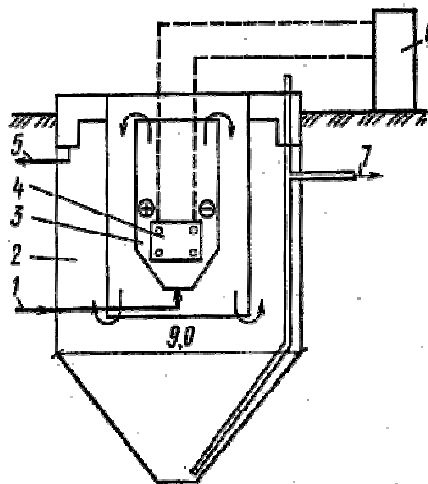


Рис. 1.3. Технологічна схема електрокоагулятора з пластинчастими електродами: 1- подача стічних вод; 2- освітлювач; 3 - резервуар-електролізер; 4 - пакет плоских листових сталевих електродів; 5 - випуск оброблених СВ у систему оборотного водопостачання; 6 - випрямляч електричного струму; 7 - відведення осаду

В електрокоагуляторі з електродною системою пакетного типу (рис.1.4) набір розчинних електродів збирається за допомогою спеціальних шпильок і втулок-розпорів. Це забезпечує технологічність збірки електродної системи і жорсткість конструкції.

Тривала експлуатація пластинчатих електродів показала їх низьку надійність в роботі внаслідок забивання продуктами електрохімічних реакцій ділянок проходження сполучних шпильок, а також всього міжелектродного простору при відстані між електродами менше 6 — 8 мм.

Більш вдалим технічним рішенням слід вважати електрокоагулятори пазного типу (рис. 1.5) [89]. Електродний пакет у такому апараті закріплюється на рамі, в якій фрезеруються спеціальні пази для фіксації електродів.

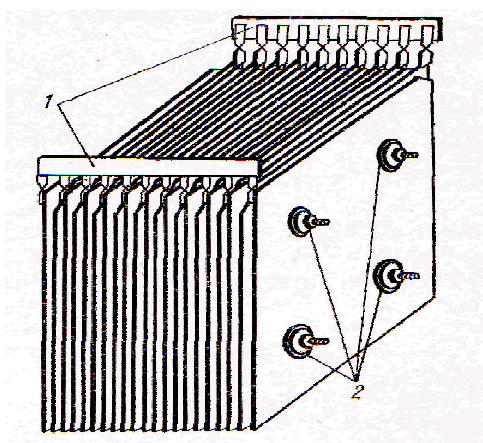


Рис. 1.4. Електродна система пакетного типу: 1 – струморозподільні пластини; 2- стягуючі шпильки

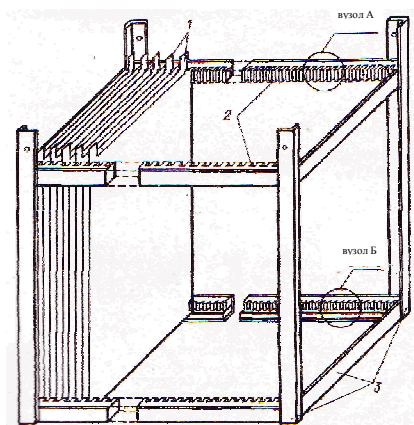


Рис. 1.5. Електродна система пазного типу: 1 – електроди; 2 – пази; 3 – рама

Розташування електродів може бути подовжнім і поперечним по відношенню до лотка для зливу очищеної води. При поперечному розташуванні струмопідводи влаштовуються з боків електрокоагулятора поза зоною виділення водню, що підвищує безпеку обслуговування. Відстань між електродами рекомендують приймати не менше 8 — 10 мм з метою запобігти забиванню міжелектродного простору. При підвищеній щільності струму на електродах ($>30 — 50 \text{ A/m}^2$) у верхній частині електрокоагулятора скупчується флотаційний шлам, який може вилучатися з поверхні вручну, під вакуумом, здуватися повітрям або захоплюватися потоком рідини.

З метою інтенсифікації процесів видалення флотошлему в УНІВГ [92] розроблено пазний електрокоагулятор з додатковим «газовим шаром», що дозволяє підвищити газовміст оброблюваної рідини до 2 - 3 разів (рис.1.6). У реакторі прийнято

низхідний рух рідини в міжелектродному просторі, що дозволяє класифікувати газові бульбашки і транспортувати до суміжнорозташованої камери «газового шару» бульбашки з найбільш ефективним у робочих умовах діаметром – 30 - 80 мкм.

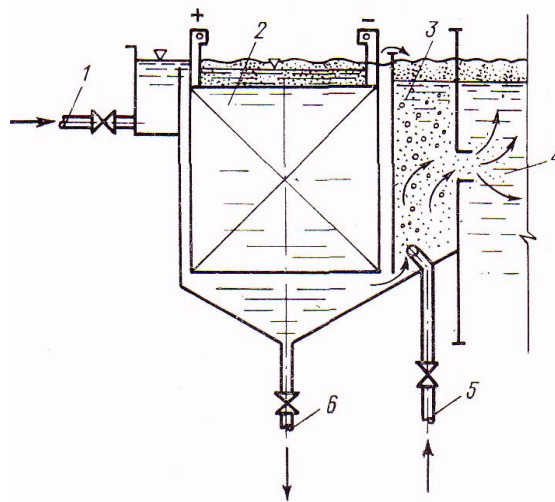


Рис. 1.6. Електрореактор з «газовим шаром»: 1 – введення СВ; 2 – електродна система; 3 – газова кишенька; 4 – камера флоторозділення; 5 – подача луку; 6 – відведення осаду

У камері «газового шару» утворюється емульсія з газовмістом $\Gamma = 0,01 - 0,03$, що дозволяє більш ефективно формувати флотокомплекси. При цьому вологість шламу, що знімається, у зоні флотації знижується з 93 - 97 до 90 - 91%. Основними недоліками запропонованої конструкції є складність регенерації флотошламу та інтенсивна пасивація електродів внаслідок впливу високої щільності струму.

При низькій щільності струму розчинення анодів та утворення гідроксидів протікають дуже повільно. Якщо склад СВ передбачає очищення в умовах низьких струмових навантажень, наприклад, при обробці високотоксичних хімічних сполук, у такому разі рекомендують використовувати напірні електрокоагулятори [91], оскільки зростає необхідна тривалість перебування стоків в міжелектродному просторі. Збільшення тривалості досягається за рахунок збільшення довжини міжелектродних каналів послідовним розміщенням електродних блоків за напрямком руху води або за рахунок її рециркуляції. Для подовження між-електродних каналів їх виконують не по звичайній, паралельній, а по послідовній (лабіринтовій) схемі з рециркуляцією води. На рис. 1.7 наведено схему електрокоагулятора з послідовним розташуванням електродів.

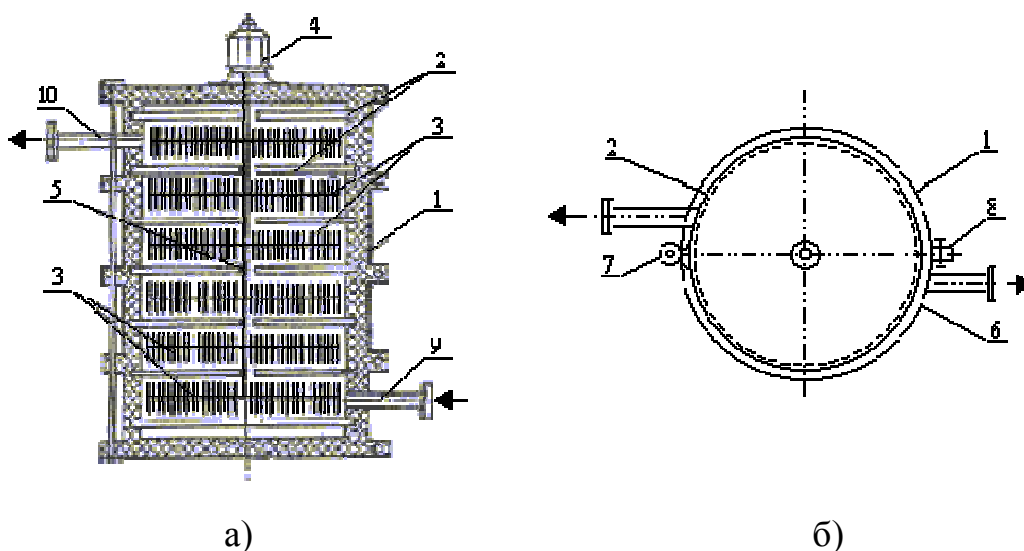


Рис. 1.7. Напірний електрокоагулятор: а) поздовжній розріз апарату; б) – вид зверху; 1 – корпус; 2 – електроди; 3 – діелектричні щітки; 4 – електродвигун; 5 – вал; 6 – пази; 7 – шарнірний пристрій; 8-затиски; 9 і 10 – патрубки

Круглий у плані корпус електрокоагулятора складається з двох однакових частин, що вільно обертаються на вертикальних шарнірах. У пази корпусу вставляються і горизонтально закріплюються пластинчасті електроди напівкруглої форми. Між електродами на валу, що вертикально обертається, розміщуються діелектричні щітки. Для створення герметичності з'єднання половин корпусу служать спеціальні затиски [108]. Головним недоліком установки є інтенсивне заростання продуктами реакції міжелектродного простору та складність відведення вибухонебезпечного водню.

Авторами [109] запропоновано електрокоагулятор, у якому електродна система виконана у вигляді залізних або алюмінієвих циліндрів. Циліндрові електроди розташовані вертикально і розміщені навколо циркуляційної системи, поверненої у вертикальній площині на 180° . Вода в такому електрокоагуляторі рухається висхідним потоком між електродами, що сприяє видаленню водню. Окрім цього, в електрокоагуляторі передбачено подачу у великій кількості повітря (5 - 15% від витрати води) для перемішування СВ і видалення з поверхні електродів відкладень. Проте, навіть така схема роботи апарату не дозволяє уникнути пасивації електродів за рахунок формування на поверхні електродів нерозчинних відкладень.

Одним з альтернативних прийомів слід вважати підтримання в міжелектродному об'ємі умов, що запобігають утворенню мало- або нерозчинних сполук. Підтвердженням цього є електрокоагулятори колонного типу (рис. 1.8) запропоновані Вільнюським ВКБ механізації та автоматизації і ХПІ [11].

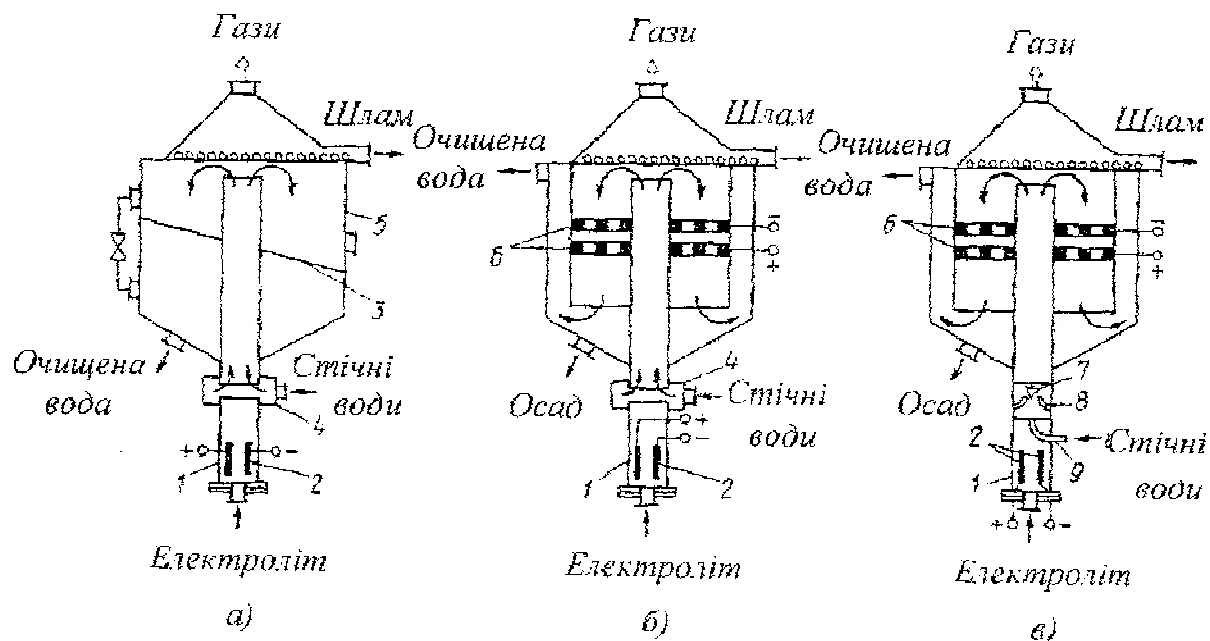


Рис. 1.8. Конструкції електрокоагуляторів колонного типу: а) з двофазною відстійною камерою; б) з додатковою зоною флотації; в) зі зворотнім клапаном; 1 – електрохімічна камера; 2 – блок розчинних електродів; 3 – перегородка; 4 – коагуляційна камера (камера змішування); 5 – відстійна камера; 6 – нерозчинні електроди; 7 – зворотній клапан; 8 – конічна перегородка; 9 – патрубок введення стоків

Електроліт у таких апаратах подається в нижню частину, де розташовані електроди. У наделектродний простір подається оброблювана вода, яка змішується з коагулянтном, що утворюється в електродній камері, і насичується електролітичним газом. З метою запобігання потрапляння оброблюваної води в електродну камеру запропоновано над електродною системою влаштовувати замковий зворотній клапан. Оснащення таких електрокоагуляторів додатковою зоною флотації виключає адсорбцію забруднень на поверхні розчинних електродів.

До недоліків таких апаратів слід віднести низьку коагуляційну і сорбційну здатність коагулянта, підвищений солеміст оброблюваної води, та швидку пасивацію електродів при використанні концентрованих електролітів.

З огляду сучасних розробок у галузі електрохімічного очищення СВ можна зазначити, - одним з важливих недоліків вищезгаданих електрокоагуляторів є використання, у якості електродів, високовартісної листової сталі. У сучасних економічних умовах, підприємство прагне до зниження витрат, у тому числі і на природоохоронні заходи. Виходом з ситуації є використання в якості електродів відходів виробництва.

Перспективним напрямком у розробці електрокоагуляторів слід вважати застосування металевої стружки для генерації коагулянту [108, 110-113]. Оригінальні конструкції стружкових апаратів розроблено далекосхідною філією ВНДІ ВОДГЕО [110]. У таких електрокоагуляторах аноди, як правило, представлені розчинною стружкою (відходи металів Fe або Al) катоди - нерозчинними пластинами. Над шаром стружки в цих апаратах розташовується діелектрична перфорована пластина, зверху якої розміщується катод, а в простір між ними подається СВ (рис.1.9). Головним недоліком таких електрореакторів є швидке зашламовування міжстружкового простору.

Відомий також електрокоагулятор (рис. 1.10) для очищення СВ, усередині якого розташована катодна сітка і анодні блоки, засипані сталеву стружкою [108]. Засипний електрод з двох сторін ізольований капроновою сіткою.

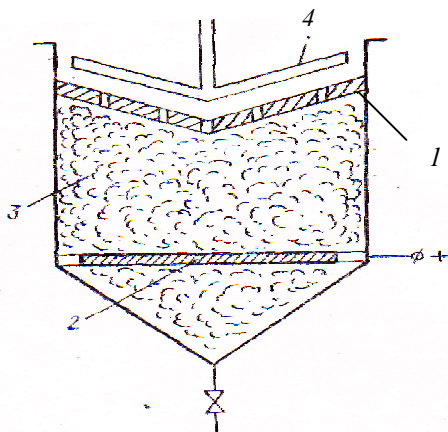


Рис. 1.9. Стружковий електрокоагулятор: 1 – корпус; 2 – анодний струмопідвод; 3 – металева стружка; 4 - катодний струмопідвод

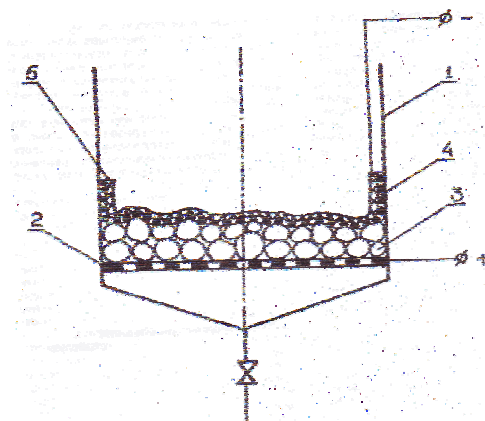


Рис. 1.10. Електрокоагулятор із засипним електродом: 1 – корпус; 2 – анодний струмопідвод; 3 – насипний анод; 4 – сітка з діелектрика; 5 – сітка з електропровідних ниток

До недоліків вищезгаданого пристрою відноситься наявність значних за площею ізоляційних матеріалів, що омиваються водою і частково розчиняються під дією електричного струму, внаслідок чого погіршується якість води. Крім того, ускладнюється експлуатація електролізера через трудомісткість заміни відпрацьованих електродів.

У ході аналізу існуючих установок електрокоагуляційного очищення стоків [101-117] було визначено - до основних причин, що перешкоджають широкому впровадженню електрокоагуляторів у виробництво, відносяться пасивація електродів, великі витрати електроенергії і значні витрати коштів на листову сталь. Стружкові електроди в цьому плані мають ряд переваг. Таким чином, розробка конструкції електрокоагулятора із засипним розчинним електродом, малим електричним опором міжелектродного простору і умовами роботи, що виключають пасивацію електродів є достатньо актуальною.

1.5. Мета і завдання досліджень

Гальванічне виробництво належить до найбільш небезпечних промислових технологій, відрізняється значними об'ємами СВ і шламів, які містять високо-токсичні хімічні сполуки.

Очисні споруди більшості підприємств, засновані на використанні реагентного методу нейтралізації гальваностоків є застарілими і не відповідають сучасним вимогам. Найбільш перспективними є електрохімічні технології, зокрема метод електрокоагуляції, який дозволяє досягати ГДК і створювати замкнені системи водообігу, з поверненням у виробництво 70 - 75% вод. Використання даного методу дозволяє знизити кількість осаду-шламу і поліпшити його структурні характеристики.

Метою дисертаційної роботи є підвищення рівня екологічної безпеки шляхом розроблення та теоретично - експериментального обґрунтування електрокоагуляційного методу та виробничих схем знешкодження хромовмісних стічних вод, що

дозволить створювати замкнені виробничі системи водообігу та істотно знизити техногенне навантаження відходів гальванічного виробництва на довкілля.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні завдання:

- провести ідентифікацію чинників екологічної небезпеки гальванічного виробництва;
- на підставі вивчення умов утворення, складу, властивостей і методів очищення стічних вод гальванічного виробництва науково обґрунтувати вибір найбільш ефективного способу знешкодження хромовмісних стоків;
- забезпечити додержання нормативів шкідливого впливу на довкілля хромовмісних стоків за рахунок розроблення конструкції високоефективного електрокоагулятора;
- експериментально дослідити механізм очищення стічних вод в електрокоагуляційній установці з метою визначення оптимальних конструктивних та режимних параметрів роботи очисного обладнання;
- забезпечити раціональне використання природних ресурсів за рахунок удосконалення технологічної схеми електрокоагуляційного очищення стоків;
- провести моніторинг стану екологічної безпеки під час утворення, накопичення та утилізації хромовмісних стічних вод гальванічного виробництва на типовому підприємстві машинобудівної галузі;
- оцінити ступінь техногенної небезпеки підприємства для регіону до та після впровадження електрокоагуляційної технології очищення стоків.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Предмет і об'єкт дослідження

Предметом дослідження в роботі були хромовмісні СВ гальванічного виробництва.

Одним з найбільш вагомих джерел надходження хромовмісних СВ на підприємствах є відпрацьовані електроліти та промивні води ванн хромування та хроматного пасивування. У залежності від необхідної якості отримуваних покриттів на гальванічних ділянках використовують здебільшого стандартні, саморегульовані і тетрахроматні електроліти хромування. Основним компонентом таких електролітів є хромовий ангідрид CrO_3 , концентрація якого, залежно від необхідної якості покриттів (декоративне, пористе, зносостійке, молочне), змінюється від 125000 до 400000 мг/л. При хроматному пасивуванні в якості основного компонента використовують двохромовокислий калій $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ з концентрацією 3000 - 7000 мг/л [29, 32, 50].

Відпрацьовані електроліти та СВ після операцій хромування та хроматування містять катіони шестивалентного хрому у вигляді CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- або у вигляді суміші цих аніонів зі значним переважанням хроматів і біхроматів [2].

В якості робочих розчинів для проведення лабораторних експериментів використовували розчини, отримані розведенням універсального електроліту хромування і реальні СВ ванн хромування і хроматного пасивування ВАТ «Сумське НВО ім. М.В. Фрунзе». Концентрація іонів Cr^{6+} в пробах промивних СВ, коливалась в межах 75 - 160 мг/л.

Об'єктом дослідження в роботі були процеси електрокоагуляційного очищення СВ гальванічного виробництва від іонів хрому. Для проведення експериментальних досліджень було розроблено лабораторний зразок електрокоагулятора [118] та проведено дослідження ефективності очищення СВ. У ході експериментів

аналізували можливість використання очищених стоків для створення замкнених систем водообігу .

В основу розробки електрокоагуляційної установки було покладено наступні вимоги:

1. Висока ефективність очищення. Повне відновлення шестивалентного хрому до тривалентної форми, з подальшим видаленням останнього до рівня ГДК і нижче;
2. Маловідходність. Можливість використання води в циклі оборотного водопостачання. Утилізація твердих відходів;
3. Економічність – витрати на електроенергію і додаткові реагенти повинні бути менші, ніж у вживаному аналогічному обладнанні;
4. Компактність - загальне число одиниць устаткування повинне бути меншим, ніж у вживаних на практиці електролізних установок.

2.2 Опис експериментальної установки

Експериментальна лабораторна установка, створена для вивчення процесу виділення іонів шестивалентного хрому зі СВ, складається з електрокоагулятора, під'єданого до джерела постійного струму, насоса-дозатора, шламосбірника, ємності для приготування хімічних сумішей, рН-метра, реактора корегування рН, мірних ємностей, приладів електровимірювань, з'єднувальних патрубків.

Електрокоагулятор являє собою циліндричну ємність, виконану з діелектричного матеріалу - поліпропілену. Катодом служать дві сталеві пластини марки Ст.3. Пластини зігнуті за формою ємності і закріплені в електрокоагуляторі за допомогою сталевих штуцерів і обруча, розташованого з зовнішнього боку установки. Анод, виконаний у вигляді циліндричної перфорованої титанової чарунки з діаметром отворів 2,5 мм та вільним перерізом 60 %, що вкрита шаром оксидів рутенію, заповнений завантаженням з анодорозчинного матеріалу. Вибір матеріалу анодної чарунки був обумовлений особливими властивостями титану - слабкою адгезією до нього металевого і неметалевого осаду, а також стійкістю в більшості

середовищ. Титанова чарунка закріплена за допомогою штуцерів у центральній частині циліндричного електролізера.

Така конструкція засипного стружкового електроду характеризується розвинутою поверхнею контакту фаз, що істотно інтенсифікує процес очищення. Крім того, в результаті пропускання рідини крізь об'ємний електрод створюється турбулентний рух електроліту, що значно зменшує товщину дифузійного шару і збільшує коефіцієнт масопереносу [119, 120].

Підбір оптимальних величин та співвідношень конструктивних параметрів електрокоагулятора проводили дослідним шляхом.

В якості анодорозчинного завантаження застосовували алюмінієву і залізну стружку. До переваг використання анодорозчинного заліза відноситься:

- широкий температурний діапазон робочих режимів;
- широкий інтервал оптимальних значень рН середовища;
- велика міцність пластівців скоагульованих гідроксидів;
- можливість використання для вод з широким діапазоном сольового складу.

Алюмінієве завантаження також має ряд своїх переваг:

- висока сорбційна здатність;
- велика гідравлічна крупність пластівців;
- розвинена поверхня контакту пластівців гідроксидів;
- відсутність ефекту «зафарбовування» розчину.

Вибір найбільш ефективного варіанту завантаження анодної камери здійснювали експериментальним шляхом.

Електрокоагулятор (рис. 2.1) спроектовано таким чином, що отримання електрокоагулянта з анодорозчинної стружки відбувається безпосередньо в об'ємі електролізера, що виключає необхідність створення окремої електролітичної ванни. Ця умова дозволяє в більшій мірі використовувати коагуляційні та флотаційні властивості електрогенерованого коагулянту, внаслідок збільшення його сорбційної активності в порівнянні з колонними електрокоагуляторами.

Струмopідвод виконаний у вигляді штирів і клем, приєднаних до електродів за допомогою болтів. Для вимірювання напруги і сили струму, що протікає крізь

електролізер, використовували універсальні прилади: амперметр марки АП 111Б (АП 171) і вольтамперметр В 7-30. Кулонометричні дослідження проводили за допомогою імпульсного потенціостату ПІ-50-1.

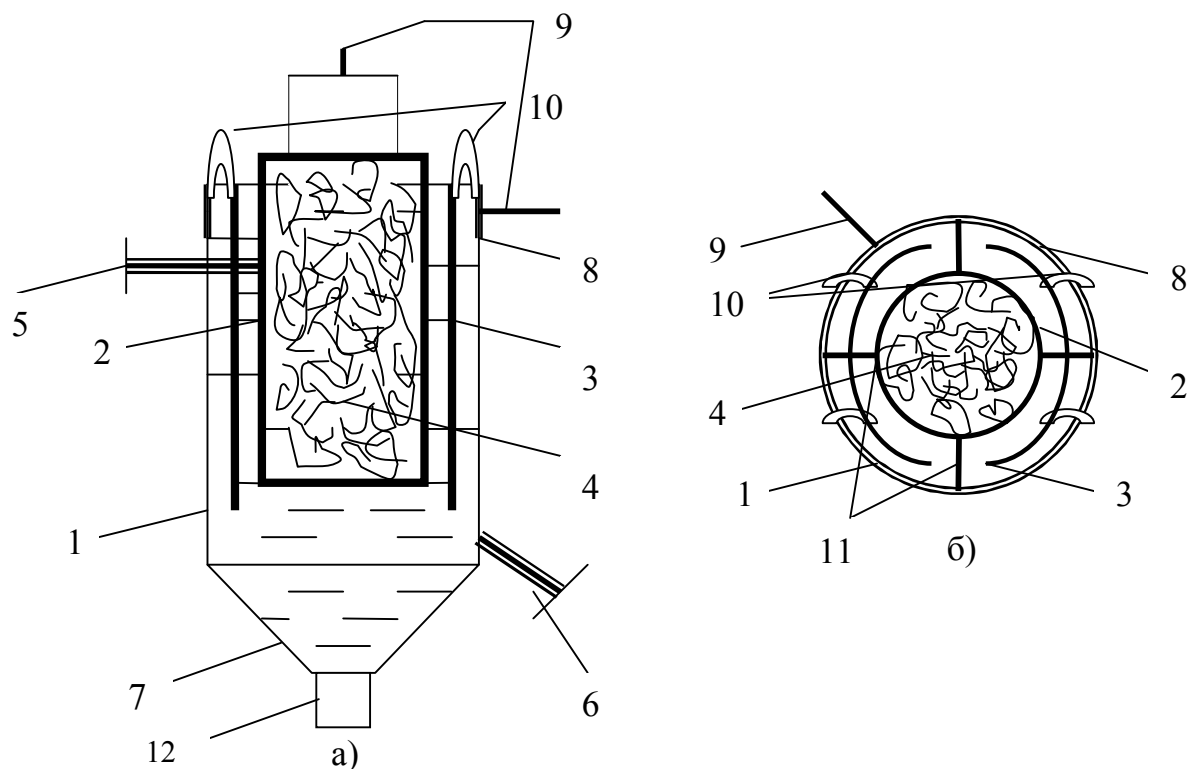


Рис. 2.1. Електрокоагулятор: а) подовжній розріз апарату; б) вигляд зверху; 1- корпус електролізера; 2 – чарунка анода; 3 – катод; 4 – стружка; 5 – патрубок введення стоків; 6 – патрубок виведення стоків; 7 – шламозбірник; 8 – обруч для закріплення катоду; 9 – струмопідводи; 10,11- штуцера для закріплення катода і анода; 12 – патрубок для відведення шламу

2.3. Методика проведення досліджень

Завданням досліджень є визначення механізму реакції електрокоагуляції та побудова експериментальної моделі процесу очищення СВ. Розроблена модель дозволить дати практичні рекомендації стосовно основних технологічних режимів і параметрів роботи водоочисного устаткування.

Експериментальні дослідження проводилися в наступній послідовності: було зроблено вибір і обґрунтування чинників, що обумовлюють ефективність очищення стоків, проведено серію експериментів, здійснено обробку та аналіз отриманих результатів.

Попередні літературно-патентні дослідження [5, 6, 27,28, 48] дозволили визначити наступні чинники, що впливають на ефективність процесів електрокоагуляційного знешкодження стоків:

- 1) співвідношення та величини конструктивних параметрів електрокоагулятора;
- 2) матеріал завантаження анодної камери (алюміній і залізо);
- 3) величина кислотно-лужної реакції СВ, рН;
- 4) густина струму, A/m^2 ;
- 5) час обробки стоків, с.

Початкова концентрація Cr (VI) в усіх робочих розчинах доводилася до значення 100 мг/л. Виходячи з аналізу науково-технічної інформації [6, 28] збільшення концентрації шестивалентного хрому в СВ до 150 - 200 мг/л призводить до швидкої пасивації анодорозчинного завантаження та зменшення виходу металу по струму. З метою підвищення електропровідності СВ використовували розчин NaCl в діапазоні концентрацій 100-1000 мг/л. Початкове значення кислотно-лужної реакції розчину змінювали в діапазоні 2,0 - 8,0 рН. Витрати робочих розчинів задавали заздалегідь відградуїтованим насосом-дозатором FASO.

Залізну і алюмінієву стружку, призначену для анодного розчинення, знежирювали в миючому розчині наступного складу, г: 40 Na_3PO_4 , 10 NaOH, 20 Na_2CO_3 . Після обробки в миючому розчині стружку промивали гарячою водою та висушували.

При проведенні експериментів використовували постійний електричний струм. Для досліджень застосовували реостатну гальваностатичну схему, приведену на рис.2.2.

Всі експерименти проводили по аналогічній схемі організації процесу при одноразовому проходженні промивної води через електрокоагулятор. З метою уникнення утворення флотокомплексів та інтенсифікації процесів осадження гідроксидів використовували низхідний напрямок руху рідини.

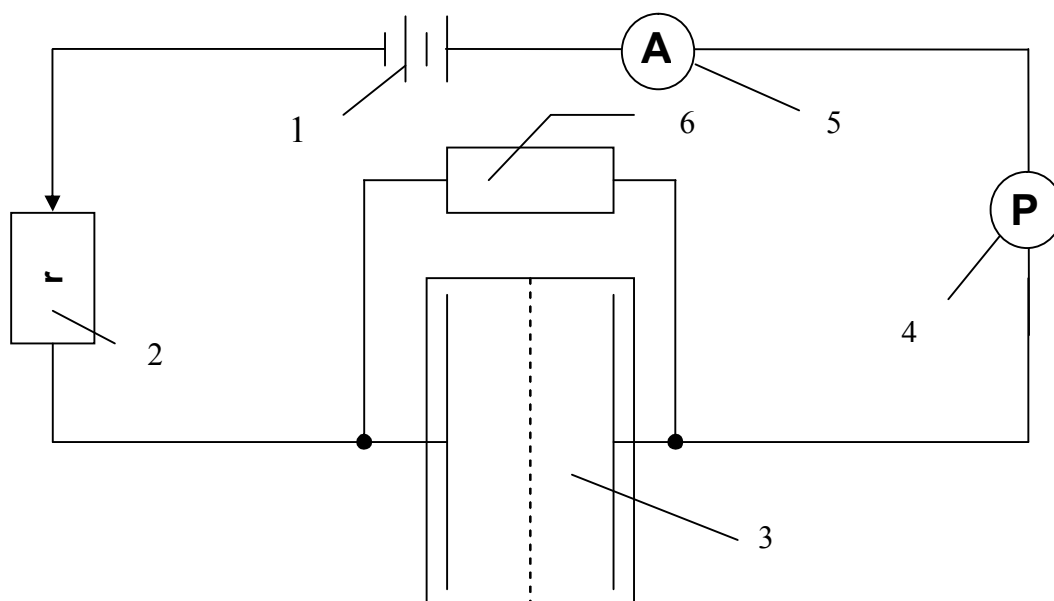


Рис. 2.2. Електрична схема установки: 1 – джерело постійного струму; 2 – реостат; 3 – електрокоагулятор; 4 – потенціостат; 5 – стрілковий амперметр; 6 – вольт-амперметр

Дослідження щодо визначення раціональних параметрів і режимів роботи водоочисного устаткування проводили на лабораторній установці представленої на рис. 2.3.

Заздалегідь підготовлений робочий розчин з ємності для приготування хімічних сумішей (1) (із заданою початковою концентрацією хрому (VI), ступенем мінералізації і початковим значенням рН, що визначали за допомогою рН-метра (2)) перекачували лабораторним кислототривким насосом-дозатором (3) при перекритому патрубку відведення обробленої води (4) в корпус електрокоагулятора (5). Після появи вище патрубка введення стоків (6) оброблюваного розчину, відкривали патрубков відведення стоків (4) і, накладали напругу від джерела постійного струму (7). Зміну опору електричного кола проводили реостатом (8). Корегування заздалегідь розрахованого необхідного значення струму проводили за допомогою амперметра (9). Одночасно з подачею струму включали вольтамперметр (10) для вимірювання сумарної напруги на електродній чарунці і струмових навантажень в анодній зоні (11). Вимірювання електродного потенціалу анодорозчинного завантаження здійснювали імпульсним потенціостатом (12).

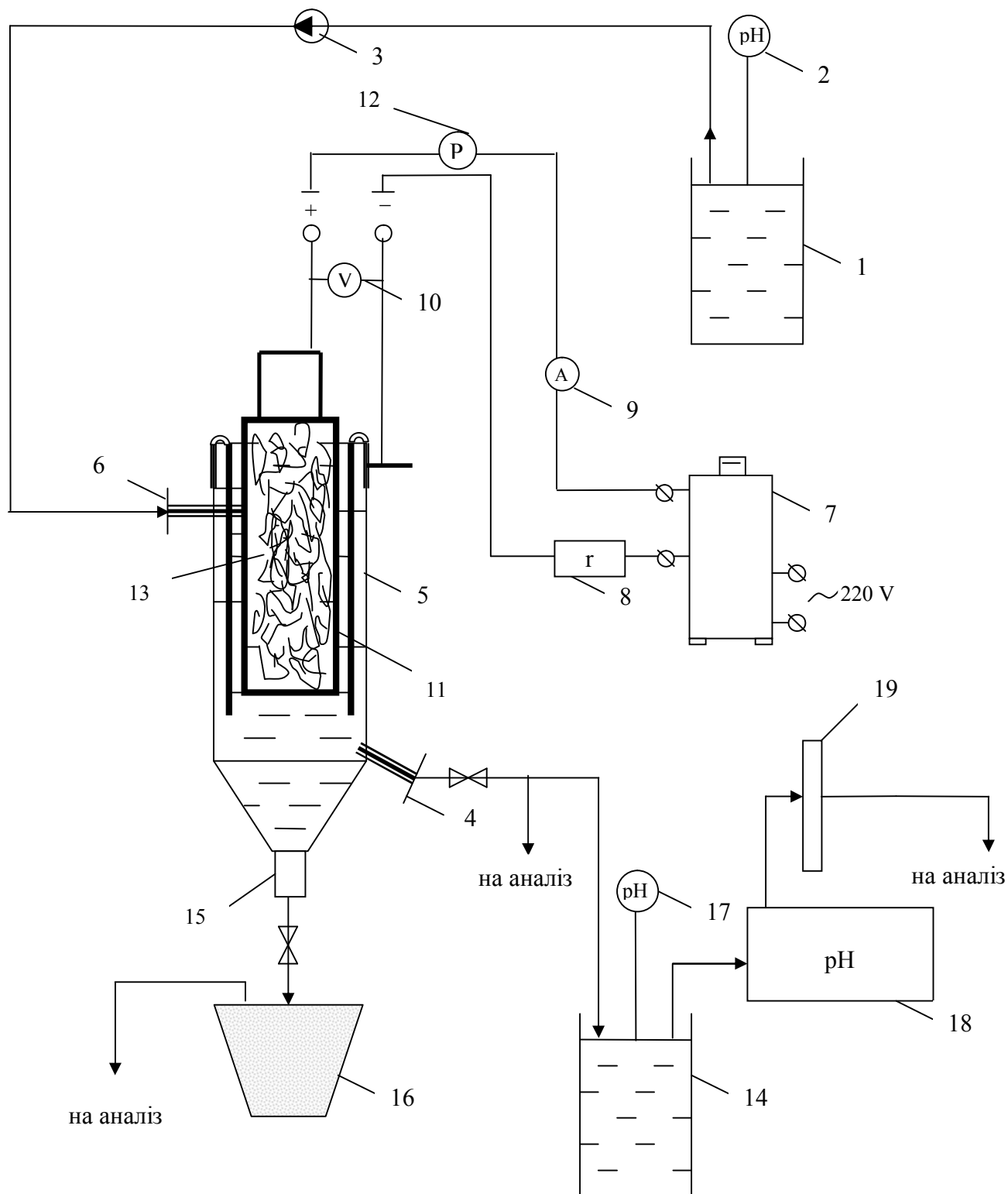


Рис 2.3. Схема лабораторної установки для вивчення процесів електрокоагуляції: 1 – ємність для приготування хімічних сумішей; 2 – рН - метр №1; 3 - насос - дозатор; 4 – патрубок відведення стоків; 5 – електрокоагулятор; 6 – патрубок введення стоків; 7 – випрямляч струму; 8 – реостат; 9 – амперметр; 10 – вольтамперметр; 11 – анодна чарунка; 12 – потенціостат; 13 – анодорозчинна стружка; 14 – відстійник; 15 – патрубок відведення осаду; 16 – шламозбірник; 17 – рН – метр №2; 18 – реактор корегування рН; 19 – мірна ємність

Об'ємну витрату стоків розраховували заздалегідь, виходячи з необхідного часу повної коагуляції металів (5). Патрубок введення стоків (6) було розташовано таким чином, що вода потрапляла безпосередньо в анодну перфоровану чарунку (11), при цьому частина потоку зустрічала опір анодного завантаження і отримувала горизонтальну спрямованість руху. Горизонтальна частина потоку потрапляла в міжелектродну зону і приймала участь у процесах електрокоагуляційного знешкодження стоків. Інша частина потоку рухалась у вертикальному напрямку, вступаючи переважно в реакції гальвнохімічної коагуляції. Вертикальний потік додатково фільтрувався через залізну стружку (13). Таким чином, окрім хімічних і електрохімічних реакцій, в реакторі мали місце дифузійні і міграційні потоки всіх іонних компонентів, обумовлені фільтрацією потоку розчину через стружкове завантаження. Далі насичений гідроксидом заліза розчин через патрубок відведення обробленої води (4) спрямовувався у відстійник (14). Частину розчину відбирали на аналіз. Надмірний осад періодично виводився з осадкової частини електрокоагулятора (5) через патрубок (15) і спрямовувався у шламосбірник (16).

У відстійнику (14) рН-метром (17) проводили заміри реакції активного середовища обробленої рідини. На наступному етапі розчин поступав у реактор корегування рН (18), звідки, після кислотно-лужної обробки, проводили відбір проб мірною ємкістю (19). Після чого проби досліджували на швидкість випадіння осаду. Через певні інтервали часу на протязі 24 годин проводили аналіз проб на вміст залишкового хрому. Осад з шламосбірника піддавали хімічному аналізу.

В процесі очищення контролювали і корегували роботу всіх приладів. Тривалість кожного експерименту складала 60 хвилин, що було достатнім для напрацювання порції розчину, потрібного для аналізів, і дозволяла нехтувати впливом нестационарних ефектів, що мають місце в період запуску і виходу процесу на стаціонарний режим. Після відбору порції обробленого розчину змінювали технологічні режими і параметри процесу відповідно заздалегідь розробленому технологічному регламенту ведення експериментальних досліджень.

В результаті експериментів отримали інформацію про повноту відновлення іонів шестивалентного хрому до тривалентної форми, ступінь вилучення три-

валентного хрому, приріст величини рН, вихід по струму анодної реакції, питомі витрати електроенергії на очищення 1 м³ стоків, хімічний склад шламів.

Визначення концентрації хрому (VI) і хрому (III) проводили на фотоелектроколориметрі ФЕК-М і атомно-адсорбційному спектрофотометрі С-600 за стандартними методиками [121 -127]. Величину рН контролювали рН-метром типу рН-261.

Визначення хімічного складу осаду здійснювали за допомогою атомно-емісійного спектрального аналізу на «ДФС-8», а також методом хімічного розчинення. Дослідження мікроструктури шламів виконували петрографічним методом з використанням растрового електронного мікроскопу «РЕМ-100 У».

2.4. Похибки, що виникають при проведенні лабораторних досліджень і обробці отриманих результатів

Планування експерименту, постановка завдання дослідження і отримання результатів пов'язані безпосередньо зі зміною різних величин. В технологічних процесах під час проведення дослідження спостерігається наявність похибок на різних стадіях його проведення.

Через недосконалість методів і засобів вимірювань, суб'єктивні особливості експериментаторів, вплив зовнішніх чинників, результат вимірювання завжди відрізняється від дійсного значення вимірюваної величини. Це відхилення характеризує похибку вимірювань і залежить в основному від похибки вимірювального приладу, яка в числових значеннях буває абсолютною, відносною і приведеною, а залежно від умов виникнення – систематичною, випадковою і грубою [128].

Тому оцінка точності вимірювань, що проводяться, для отримання якісної інформації має важливе значення. Проте, забезпечення високої точності вимірювань і її оцінка виявляються достатньо складним завданням [129].

Якість засобів і результатів вимірювань прийнято характеризувати зазначенням їх похибки. Висока точність використовуваних приладів для вимірювання – одна з основних вимог проведення достовірного експерименту [130].

Визначення похибок на початковому етапі дослідження необхідне для точної оцінки отримуваних результатів: параметрів і режимів знешкодження СВ.

При експлуатації вимірювальних приладів можуть мати місце зміни точності їх вимірювань у результаті нестабільності властивостей окремих деталей, зносу або пошкодженні окремих приладів. При цьому можуть виникнути похибки, що не відповідають класу точності приладу.

Основна похибка приладів визначається, як найбільша з усіх похибок, знайдених при монотонному збільшенні або зменшенні вимірюваної величини.

Під варіацією показань приладів розуміється найбільша різниця між окремими повторними дослідними даними, виражається у відсотках від верхньої межі вимірювань приладу U_n і не повинна перевищувати абсолютного значення основної похибки

$$v_n = \frac{\uparrow v_{обі} - \downarrow v_{обі}}{v_n} \cdot 100 \% , \quad (2.1)$$

де $\uparrow v_{обі}$, $\downarrow v_{обі}$ - показання зразкового приладу при зростаючих та спадних значеннях вимірюваної величини відповідно.

Похибка результатів вимірювань складається з декількох похибок і визначається наступним чином [129].

Абсолютна похибка приладу визначається за формулою

$$\Delta A = A_{зм} - A_{зн} , \quad (2.2)$$

де $A_{зм}$ - показання приладу, що перевіряється (зміряне значення показань);

$A_{зн}$ - показання зразкового приладу, прийняте за дійсне значення вимірюваної величини.

Питомі витрати електричної енергії, W_v , (кВт·год)/м³, в даному технологічному процесі є одним з головних показників, в економічному плані, оскільки визначають собівартість очищення. Основною складовою розрахунку витрат електроенергії є напруга на електролізері. Таким чином, розрахунок експериментальних похибок вольтметра характеризує похибку економічної оцінки природозахисної технології.

Оскільки в оптимальних умовах мінімальна повторність кожного дослідження складає п'ять разів [128], середнє значення напруги можна визначити як

$$U_{cp} = \frac{U_{n1} + U_{n2} + U_{n3} + U_{n4} + U_{n5}}{5}. \quad (2.3)$$

Проведемо розрахунки, для серії найбільш енергоефективних експериментів:

$$U_{cp}^1 = \frac{6,86 + 7,3 + 6,89 + 6,92 + 7,12}{5} = 7,02 \text{ В},$$

$$U_{cp}^2 = \frac{2,35 + 2,31 + 2,16 + 2,16 + 2,25}{5} = 2,24 \text{ В}.$$

Наступним етапом є визначення відхилення середнього арифметичного від значень зразкового приладу U_{zn} (за шкалою приладу)

$$\Delta = U_{cp} - U_{zn}. \quad (2.4)$$

Проведемо розрахунки

$$\Delta_{cp}^1 = 7,02 - 6,77 = 0,25,$$

$$\Delta_{cp}^2 = 2,24 - 2,48 = -0,22.$$

Таким чином можна прийняти значення фактичної похибки $\pm 0,25 \text{ В}$.

Відносна похибка характеризує точність приладу тільки в даній точці шкали

$$\beta = \frac{\Delta A}{A_{zn}} \cdot 100 \% . \quad (2.5)$$

Для характеристики точності вимірювального приладу за всією шкалою і можливості порівняння за точністю вимірювання різних приладів вводять поняття приведеної похибки, яка вказує клас точності приладу і визначається за формулою

$$\beta_{np} = \gamma = \frac{\Delta A}{A_n} \cdot 100 \% , \quad (2.6)$$

де A_n – верхня межа вимірювань приладу [129].

Необхідно провести визначення похибки вольтамперметра, за допомогою якого проводилися вимірювання. Вольтамперметр № 686314, що використовується для вимірювань має клас точності $\gamma = 2,5$, тобто межа похибки $\pm 5\%$. Тоді максимально допустима абсолютна похибка

$$\Delta U_{max} = \pm \frac{2,5 \cdot 10}{100\%} = 0,25V.$$

Після виконаних розрахунків робимо висновок про придатність приладу для проведення обчислень. Оскільки, найбільше з набутих значень фактичної похибки не перевищує максимально допустиму похибку використовуваного приладу, то прилад вважаємо придатним для використання в дослідженнях.

Проводячи дослідження щодо оптимізації режимів обробки СВ, особливу увагу необхідно звернути на незалежність результатів вимірювання.

Досліджуючи різні процеси, проводячи розрахунки, доводиться оперувати великою кількістю цифр, при цьому необхідно враховувати похибку операції квантування, тобто округлення. При плануванні експерименту і отриманні результатів, тобто поверхні відгуку, які в загальному випадку визначають ефективність очищення, обов'язково фіксуємо два знаки після коми. Отриманий результат ефективності очищення, виражений у відсотках, є визначальним для ухвалення подальших технологічних рішень.

Слід зазначити, що є деякі похибки, які нами були не враховані. Загальна похибка вимірювання пов'язана з обробкою результатів вимірювань, складається з похибки вимірювальних приладів електричного ланцюга, похибки при тарировці, отриманні і обробці дослідних даних.

Помилки у визначенні середнього значення вимірюваних величини оцінювалися за формулою [131]

$$\Delta_{0,95\bar{x}} = t_{0,95} \frac{\sum \partial_{xi}}{\sqrt{n}}, \quad (2.7.)$$

де $t_{0,95}$ - квантиль розподілу Ст'юдента;

n - кількість незалежних замірів;

$\hat{\sigma}_{xi}$ - середнє квадратичне відхилення вимірюваних величини.

Отже,
$$\Delta_{0,95\bar{x}} = 6,86 \frac{2,5}{\sqrt{120}} = 4,79 .$$

З урахуванням того, що для проведення дослідження і обробки даних використовувалися серійні прилади і устаткування, ця похибка не перевищувала 5 %, що є допустимим для проведення подібних досліджень [132].

Висновки

1. Розроблено конструкцію електрокоагулятора для знешкодження хромовмісних СВ з електродом виконаним у вигляді титанової перфорованої чарунки заповненої анодорозчинним завантаженням, що має розвинену поверхню контакту фаз.
2. Розроблено експериментальну установку для вивчення процесу обробки стоків гальванічного виробництва методом електрокоагуляції.
3. За попередніми літературно-патентними дослідженнями запропоновано склад завантаження анодної камери для знешкодження високотоксичних іонів шестивалентного хрому.
4. Визначено перелік основних технологічних параметрів, що впливають на ефективність процесів електрокоагуляційного знешкодження стоків.
5. Запропоновано схему напрями матеріальних потоків експериментальної установки удосконаленого методу обробки стоків та контролю параметрів якості процесу.
6. Розроблено схему обробки результатів дослідження з рівномірним дублюванням дослідів. Розраховано похибки електровимірювальних пристроїв призначених для дослідження енергетичних параметрів процесу обробки стічних вод. Визначено, що для серійних приладів похибка вимірювань не перевищує 5%.

РОЗДІЛ 3

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ЕЛЕКТРОКОАГУЛЯЦІЙНОГО ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА

3.1. Дослідження розробленої конструкції електрокоагулятора для знешкодження хромовмісних стоків

Завданням експериментальних досліджень процесу очищення СВ є пошук оптимальних конструктивних параметрів і режимів роботи технологічного устаткування за трьома інтегральними показниками (параметрами оптимізації) якості очищення:

- 1) ступінь відновлення іонів шестивалентного хрому, %;
- 2) ефективність осадження іонів тривалентного хрому, %;
- 3) питомі витрати електроенергії, (кВт·год)/м³.

Для проведення експериментів було відібрано 9 факторів (6 конструктивних та 3 режимних), що імовірно впливають на якість очищення стоків (табл. 3.1). Відсіювання несуттєвих факторів проводили на основі апріорного ранжування.

При плануванні експерименту до факторів висували наступні вимоги:

1. Фактори мають бути керованими;
2. Фактори мають безпосередньо впливати на об'єкт досліджень;
3. Всі комбінації факторів мають бути сумісними між собою;
4. Фактори мають бути незалежними.

Вибір рівнів варіювання факторів приймали у відповідності до літературно-патентних даних [109,113,115] та виходячи з того, що розроблена модель електрокоагулятора має ефективно проводити очистку СВ, відповідати вимогам до створення замкнених систем водообігу, максимально використовувати корисний об'єм апарату (з метою мінімізації виробничих площ, зайнятих під очисне обладнання), бути енергоощадною та економічно доцільною.

Розв'язок задачі оптимізації, тобто вишукування вектору, здійснювали методом покоординатного спуску. Метод покоординатного спуску зводить задачу знаходження найменшого значення функції багатьох змінних до багатократного рішення двумірних задач оптимізації. Було обрано план двофакторного експерименту. Варіюючи два фактори та стабілізуючи усі інші на обраних рівнях, знаходили залежність досліджуваного параметру від двох факторів. Для визначення області відгуку багатофакторної системи будували частинні залежності.

Таблиця 3.1

Фактори, що впливають на процес очищення СВ та рівні їх варіювання

Позначення факторів	Змінний фактор	Інтервал варіювання	Рівні варіювання		
			-1	0	+1
<i>Конструктивні фактори</i>					
X_1	Величина зазору між анодною чарункою та катодом, r_3 , м	0,0225	0,005	0,0275	0,05
X_2	Співвідношення між висотою електрокоагуляційної зони та радіусом поперечного перетину електрокоагулятора, $H_e:R$	2,75	1,3	4,05	6,8
X_3	Співвідношення між висотою електродної системи та загальною висотою електрокоагуляційної зони, $h:H_e$	0,25	0,5	0,75	1,0
X_4	Кут нахилу конуса відстійної камери, α , °	15	30	45	60
X_5	Щільність завантаження анодної камери, γ_{me} , кг/м ³	85	10	95	180
X_6	Повнота використання матеріалу анодного завантаження до зниження ефективності очистки, η_m	0,475	0,05	0,525	1
<i>Режимні фактори</i>					
X_7	Щільність анодного струму, i А/м ²	2,7	1,8	4,5	7,2
X_8	pH, од.	3	2	5	8
X_9	Час обробки стоків, с	2550	3300	5850	8400

На першому етапі досліджували вплив зміни конструктивних параметрів електрокоагулятора (факторів $X_1 - X_6$) на ефективності відновлення іонів шестивалентного хрому. Експерименти другого етапу проводили варіюючи значення

режимних параметрів процесу електрокоагуляції (факторів $X_7 - X_9$) з метою оптимізації процесів осадження іонів тривалентного хрому та мінімізації енерговитрат.

Така оптимізаційна задача полягає у визначенні екстремумів функції $M(Y)$ в області змінних конструктивних та режимних параметрів очисного обладнання $f(\bar{X})$. Якщо, математичне очікування критерію оптимізації Y є функцією від вектора X вхідних керованих змінних (факторів варіювання) $M(Y) = f(\bar{X}) = f(X_1; X_2; \dots; X_n)$, де n – число факторів, то задача оптимізації зводиться до пошуку таких значень факторів $\bar{X}^* = (X_1^*; X_2^*; \dots; X_n^*)$, при яких цільова функція досягає екстремуму (виходимо з завдання знаходження мінімуму) [130-132].

Таким чином, математичне очікування критерію оптимізації, представлене поліномним рівнянням має вигляд:

$$M(Y) = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_{12} X_1 X_2 + b_{11} X_1^2 + \dots \quad (3.1)$$

де b_0, b_1, b_2, \dots – коефіцієнти регресії при відповідних змінних.

В якості критерію відгуку приймали найменше значення Y (екстремум мінімуму), що відповідає мінімальній кінцевій концентрації хрому в обробленій воді.

Математичну обробку результатів експериментів проводили за допомогою пакетів програм Statistica 6.0 та Maple 7.0.

3.1.1. Визначення оптимальних конструктивних параметрів електрокоагулятора. Серію дослідів, щодо оптимізації конструктивних параметрів, проводили на розведеному електроліті хромування, в якості анодного завантаження використовували залізну стружку, щільність анодного струму (X_7) підтримували в діапазоні 3,5-4,0 А/м², початкова концентрація Cr^{6+} складала 100 мг/л, NaCl - 100 мг/л, теоретично розрахований час перебування СВ в електрокоагуляторі, необхідний для напрацювання порції гідроксиду (X_9) - 140 хв., що відповідало лінійній швидкості потоку в електрокоагуляторі $2,78 \cdot 10^{-5}$ м/с. Початкове значення кислотно-лужної реакції розчину (X_8) складало 5,5 рН, температура води - 20-25°C.

Для незалежної оцінки впливу визначальних факторів на процес знешкодження СВ всі досліди проводили по аналогічній схемі організації процесу при одноразовому проходженні промивної води через електрокоагулятор у низхідному напрямку.

З метою визначення оптимальної міжелектродної відстані (X_1) та ефективного співвідношення між висотою електрокоагуляційної зони та радіусом поперечного перетину електрокоагулятора (X_2), беручи за постійну величину радіус електрокоагулятора ($R = 0,074\text{м}$), в дослідженнях поступово змінювали висоту зони електрокоагуляції (з інтервалом в $0,05$ м) та міжелектродну відстань (з інтервалом в $0,005$ м). В якості нульових рівнів факторів приймали $X_3^0 = 0,75$; $X_4^0 = 45$; $X_5^0 = 95$; $X_6^0 = 0,525$. Показником ефективності виступала кінцева концентрація шестивалентного хрому (табл. 3.2).

Таблиця 3.2

Залежність кінцевої концентрації Cr^{6+} від міжелектродної відстані та співвідношення висоти зони електрокоагуляції до її радіусу поперечного перетину

$X_2 \backslash X_1$	1,3	2,0	2,7	3,4	4,0	4,7	5,4	6,1	6,8
	Кінцева концентрація іонів шестивалентного хрому (мг/л)*								
0,005	22,55	16,56	8,60	5,45	6,98	8,08	10,23	14,60	19,45
0,010	18,34	12,97	5,93	3,34	5,48	6,74	6,84	13,35	17,89
0,015	19,25	12,23	3,01	1,87	2,90	4,03	5,96	10,11	15,23
0,020	9,81	5,13	0,63	0,45	0,50	1,52	2,23	4,33	5,13
0,025	1,96	1,87	0,13	0,12	0,17	0,48	0,65	1,31	1,62
0,030	0,54	0,42	0,03	0,02	0,03	0,19	0,22	0,31	0,47
0,035	0,53	0,33	0,04	0,02	0,03	0,19	0,19	0,29	0,45
0,040	0,52	0,20	0,05	0,03	0,04	0,21	0,20	0,29	0,47
0,045	1,58	0,12	0,12	0,10	0,12	0,11	0,31	0,65	1,06
0,050	6,70	2,35	1,52	0,40	0,52	1,33	1,35	2,74	3,12

*Примітка. Використано позасистемні одиниці, які дозволяють проводити порівняння з результатами отриманими іншими дослідниками

Як видно з табл. 3.2, найбільш ефективно процес знешкодження іонів шестивалентного хрому відбувається в діапазоні значень міжелектродної відстані (X_1) 0,03 - 0,04 м. При відстані менше за 0,01 м відбувається активне зашламовування міжелектродного простору, окрім того, на аноді виникає перенапруга, що супроводжується пасивацією поверхні анодної чарунки, в деяких випадках відмічалось виділення кисню. Збільшення міжелектродного простору до 0,05 м призводить до нерівномірного перерозподілу струмових навантажень за площиною анода.

Подібний вплив чинить конструктивне зменшення висоти електродної зони відносно діаметру електрокоагулятора, при цьому відбувається уповільнення процесів напрацювання гідросокомплексів у напрямку центральної вісі анодної камери.

Ефективне конструктивне співвідношення між висотою електрокоагуляційної зони та радіусом поперечного перетину електрокоагулятора (X_2) - 3,4. Тобто, оптимальна висота електрокоагуляційної зони лабораторного електрокоагулятора складає 0,25 м. При збільшенні висоти до 0,5 м ($H_e:R = 6,7$) починається процес формування каналців та порожнин в об'ємі анодної зони.

Вплив факторів X_1 , X_2 на ефективність знешкодження іонів шестивалентного хрому апроксимуємо наступним рівнянням регресії:

$$M(Y) = 11,271 - 524,409X_1 - 1,257X_2 + 7496,488X_1^2 + 0,171X_2^2 - 2,022X_1X_2. \quad (3.2)$$

Математичну обробку результатів експериментів проводили за програмою Statistica 6.0, при цьому: коефіцієнт детермінації складав 0,8425; критерій Фішера F ($\nu = 5$; $\omega = 56$) – 63,489 (модель адекватна); стандартна похибка оцінювання – 0,6132.

При апроксимації результатів експерименту визначено, що ефективність очищення від іонів шестивалентного хрому сягає майже 100 %. Функція відгуку Y має мінімум в точці з координатами $X_1 = 0,036$; $X_2 = 3,4$. Високий ступінь очищення стоків (> 99,96%) досягається при $X_1 = 0,03 - 0,04$; $X_2 = 3,4$.

З метою запобігання руйнуванню матеріалу корпусу електрокоагулятора під дією електричного струму, катодні пластини слід розташовувати на певній відстані від стінок корпусу. Зважаючи на те, що простір між катодом та корпусом є відносно «пасивним» тобто не залучається в процес очищення стоків, слід приймати най-

менший можливий зазор між стінками корпусу та катодом. В нашому випадку цей зазор визначається особливостями кріплення катодних пластин і складає 0,003 - 0,005 м. В ході експериментальних досліджень під час тривалого накладання напруги на катод, при заданій відстані від катоду до стінок корпусу ($\delta_3 = 0,003 - 0,005$ м) електрохімічні руйнування ємності електрокоагулятора не відмічались.

Електрокоагуляційна частина реактора-електрокоагулятора включає зону активного напрацювання гідроксидів, тобто електродну зону та зону змішування продуктів реакції. Визначення ефективних співвідношень між цими зонами дозволить оптимізувати енергетичний процес та з більшою мірою ефективності використовувати корисний об'єм реактора.

З метою створення рівномірного електричного поля в міжелектродній зоні висота анодної чарунки має дорівнювати висоті катодних пластин ($h_k = h_a$). Для визначення оптимальної конструктивної висоти електродів необхідно визначити вільний об'єм зони змішування, розташованої між електродною зоною та зоною осадження (табл. 3.3). Об'єм цієї зони має бути достатнім для активного перемішування потоків рідини з міжелектродного та внутрішньоанодного просторів з метою інтенсифікації процесів активного злипання зкоагульованих пластівців. Враховуючи, що основна частина реакцій відбувається в міжелектродній зоні - об'єм зони змішування має бути мінімізованим, отже співвідношення між висотою електродної системи та загальною висотою електрокоагуляційної зони має сягати максимально можливої величини, яка дозволить забезпечити найвищий ступінь очищення стоків.

Таблиця 3.3

Залежність кінцевої концентрації іонів шестивалентного хрому від співвідношення висоти електродної зони до загальної висоти зони електрокоагуляції та кута нахилу конуса відстійної камери

$X_3 \backslash X_4$	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
	Кінцева концентрація іонів шестивалентного хрому (мг/л)					
30	0,58	0,43	0,21	0,05	0,09	0,12
40	0,51	0,32	0,10	0,02	0,05	0,09
50	0,48	0,31	0,09	0,02	0,05	0,07
60	0,48	0,32	0,10	0,04	0,06	0,07

Як видно з табл.3.3 оптимальне співвідношення висоти електродної зони до загальної висоти зони електрокоагуляції (X_3) складає 0,8. За даних умов створюється мінімально необхідний об'єм зони змішування, подальше збільшення об'єму цієї зони не призводить до суттєвих змін щодо ефективності очистки стоків. Тобто, для створення оптимальних конструктивних рішень електрокоагулятора об'єм зони змішування має не перевищувати 20% загального об'єму електрокоагуляційної зони.

Після змішування потік рідини надходить в зону відстоювання, де відбувається осадження домішок. Інтенсивність стікання шламopodobних домішок визначається кутом нахилу конусоподібних стінок зони відстоювання (X_4). Збільшення кута нахилу стінок відстійника призводить до певного прискорення процесів стікання шламу у шламозбірник, але, одночасно збільшується об'єм зони відстоювання, отже і загальні габарити електрокоагулятора.

З табл. 3.3 видно, що ефективне стікання шламу спостерігається вже при куті нахилу зони відстоювання 40-50⁰. Подальше збільшення кута нахилу до 60⁰ не позначається суттєвим чином на ефективності осадження домішок.

Вплив факторів X_3 , X_4 на ефективність знешкодження іонів шестивалентного хрому апроксимуємо наступним рівнянням регресії:

$$M(Y) = 1,47014 - 3,59602X_3 - 0,00416X_4 + 2,2556X_3^2 + 0,00009X_4^2 - 0,00532X_3X_4 \quad (3.3)$$

Математичну обробку результатів експериментів проводили за програмою Statistica 6.0, при цьому: коефіцієнт детермінації складав 0,8134; критерій Фішера $F(v = 5; \omega = 9) - 7,5990$ (модель адекватна); стандартна похибка оцінювання - 0,1610.

При апроксимації результатів експерименту отримано ефективність очищення більше 100%. В реальних умовах це неможливо. Однак, незважаючи на це, вважаємо, що функція відгуку Y має мінімум в точці з координатами $X_3 = 0,8$; $X_4 = 48,40$. Високий ступінь очищення стоків (> 99,96%) досягається при $X_3 = 0,8$; $X_4 = 40 - 60$.

Підвищення терміну безперервної роботи електрокоагулятора є одним з головних критеріїв ефективності очисного обладнання. Для стружкового електрокоагулятора період роботи визначається, в першу чергу, загальною площею анодного завантаження. Активна площа розчинного електроду залежить від його маси та щільності завантаження в анодну чарунку(X_5). Щільність завантаження анода

обмежується очікуваною ефективністю роботи електрокоагулятора за кінцевим вмістом Cr^{6+} (табл. 3.4).

Таблиця 3.4

Залежність ефективності знешкодження іонів шестивалентного хрому від щільності завантаження анодної чарунки

X_5	10	30	60	90	120	150	180
$\eta_{\text{Cr(VI)}}, \%$	98,61	100	100	100	100	99,24	91,87

З табл. 3.4 видно, що збільшення щільності анодного завантаження має певні обмеження. При $\gamma_{me} = 180 \text{ кг/м}^3$ спостерігається ущільнення та зашламовування міжелектродного простору, що негативно відображається на якості знешкодження стоків. Зменшення щільності завантаження анода до 10 кг/м^3 призводить до нерівномірного утворення пластівців по площі анода, окрім того, частина іонів шестивалентного хрому перетинає анодну чарунку не вступивши в реакцію відновлення. Таким чином, найбільш раціонально використовувати величину щільності анодного завантаження на рівні $90 - 120 \text{ кг/м}^3$, що дасть змогу максимально подовжити час роботи електрокоагулятора без дозавантаження стружки та отримати високу ефективність очищення.

Як видно з табл. 3.4 ефективність очищення стоків не знижується при зменшенні щільності завантаження анодної камери до 30 кг/м^3 , отже коефіцієнт ефективного використання матеріалу анодного завантаження (X_6) слід приймати $0,65 - 0,75$ (табл. 3.5).

Таблиця 3.5

Залежність коефіцієнту активного використання металу (X_6) від щільності завантаження анодної чарунки

Залишковий вміст завантаження X_5 кг	10	30	60	90	120	150	180
	X_6						
180	0,94	0,83	0,67	0,50	0,33	0,17	0
150	0,93	0,80	0,60	0,40	0,20	0	-
120	0,92	0,75	0,5	0,25	0	-	-
90	0,89	0,66	0,33	0	-	-	-
60	0,83	0,50	0	-	-	-	-
30	0,67	0	-	-	-	-	-
10	0	-	-	-	-	-	-

Провівши статистичну обробку результатів експериментів, визначили, що ефективність очищення стоків від іонів шестивалентного хрому, при раціональних значеннях конструктивних параметрів електрокоагулятора, досягає 100%. Можна вважати, що функція відгуку $M(Y)$ дозволяє забезпечити високий ступінь очищення стоків при значенні параметрів $X_1 = 0,03 - 0,04$; $X_2 = 3,4$; $X_3 = 0,8$; $X_4 = 40 - 50$; $X_5 = 90 - 120$; $X_6 = 0,65 - 0,75$.

З метою оптимізації процесів електрохімічного очищення СВ для проведення серії подальших досліджень режимних параметрів роботи електрокоагулятора використовували наступні величини та співвідношення конструктивних параметрів апарату:

- 1) величина зазору між анодною чарункою та катодом $r_3 = 0,03$ м;
- 2) співвідношення між висотою електрокоагуляційної зони та радіусом поперечного перетину електрокоагулятора $(H_e:R) = 3,4:1$;
- 3) співвідношення між висотою електродної системи та загальною висотою електрокоагуляційної зони $(h:H_e) = 0,8:1$;
- 4) кут нахилу конуса відстійної камери $\alpha = 45^\circ$;
- 5) щільність завантаження анодної камери $\gamma_{me} = 110$ кг/м³;
- 6) повнота використання матеріалу анодного завантаження до зниження ефективності очищення $\eta_m = 0,7$;
- 7) величина зазору між катодними пластинами та корпусом електрокоагулятора $\delta_3 = 0,004$ м.

3.1.2. Вплив матеріалу завантаження анодної чарунки на ступінь відновлення іонів шестивалентного хрому. На підставі теоретичного аналізу було встановлено, що на процес відновлення іонів шестивалентного хрому суттєво впливає матеріал завантаження анодної камери, тому, в серії дослідів готували експериментальний розчин з постійною початковою концентрацією Cr^{6+} - 100 мг/л, NaCl – 100 мг/л і завантаженням з алюмінієвої, залізної і змішаної (Al : Fe; 1:1) стружки (рис.3.1). Величину струмового навантаження на електролізер змінювали в діапазоні від 1,8 до 7,2 А/м².

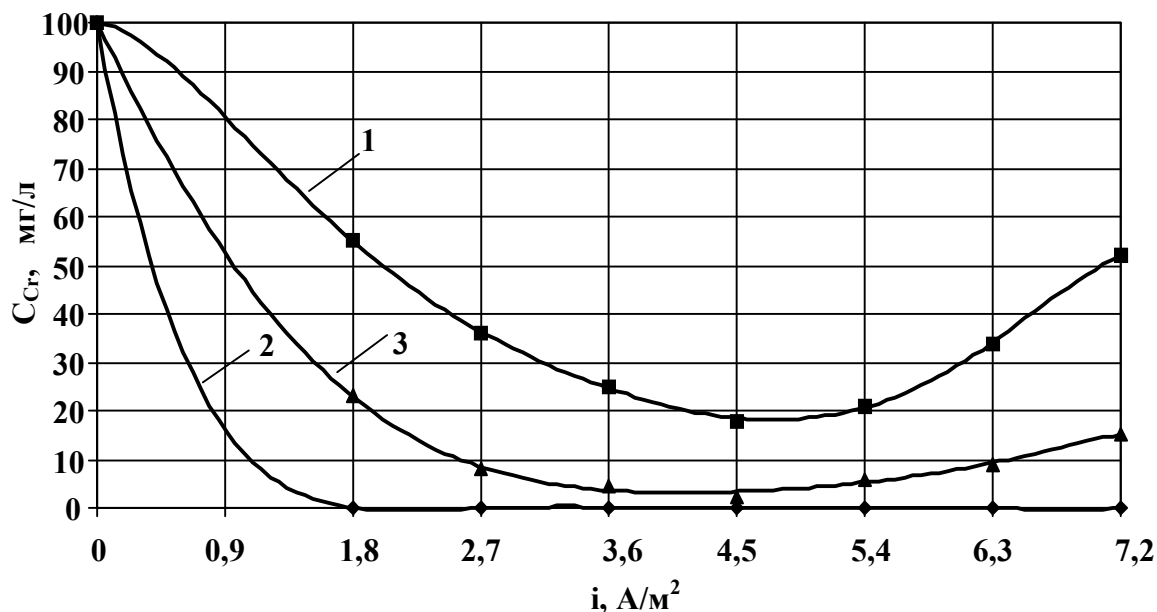


Рис. 3.1. Залежність ефективності відновлення Cr^{6+} від густини струму та матеріалу анодорозчинної стружки: 1 – алюмінієва стружка; 2 – залізна стружка; 3 – змішана алюмінієво - залізна стружка

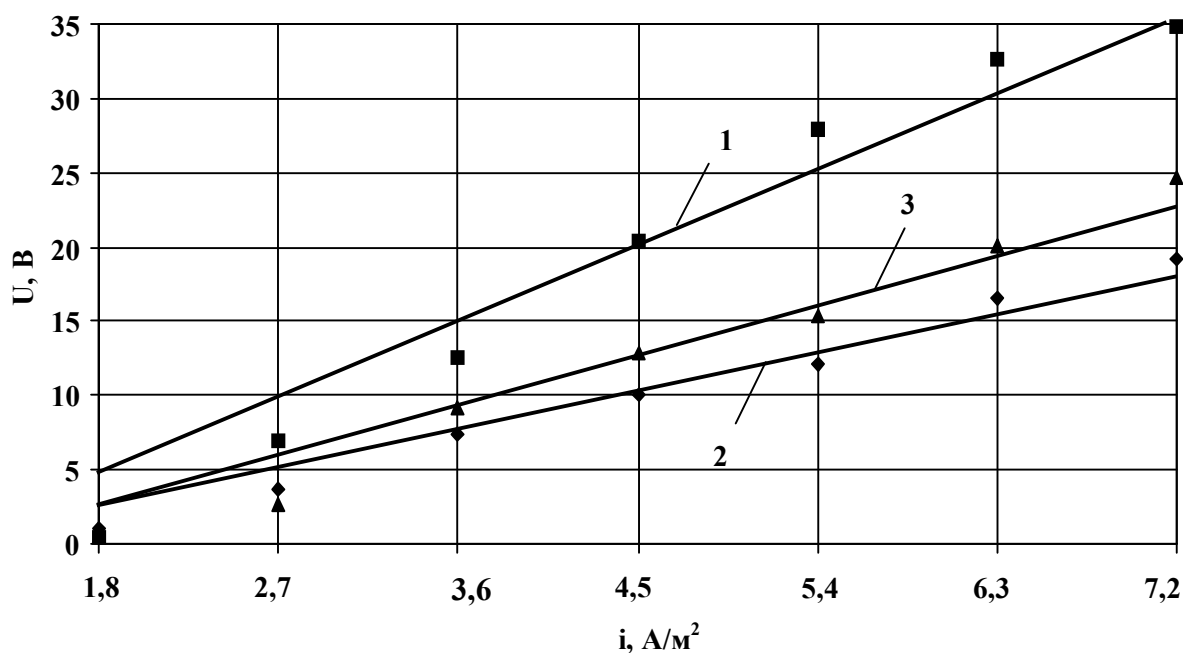


Рис. 3.2. Вольт-амперна характеристика процесу відновлення іонів шестивалентного хрому: 1 – анодне завантаження з алюмінієвої стружки; 2 – анодне завантаження з залісної стружки; 3 – анодне завантаження зі змішаної алюмінієво-залісної стружки

Аналізуючи отримані залежності (рис. 3.1, 3.2) можна зробити висновки, що при очищенні хромовмісних стоків використання в якості анодного завантаження алюмінію є малоефективним. По-перше, катіони розчинного алюмінію не відновлюють шестивалентний хром до тривалентної форми, часткове відновлення відбувається лише за рахунок катодних електрохімічних реакцій. Таким чином, осад, отриманий в результаті очищення промивних стоків, складається переважно з гідроксильних сполук алюмінію з адсорбованими на поверхні іонами шестивалентного хрому. По-друге, утворення пасивуючої плівки на поверхні алюмінієвої стружки, при мимовільному підвищенні температури розчину в процесі електролізу, значно гальмує інтенсивність напрацювання гідросокомплексів, знижуючи, тим самим, ефективність осадження хрому. По-третє, завантаження з анодорозчинного алюмінію має досить низький діапазон робочої густини струму, що пояснюється:

- ускладненням освітленості розчину, внаслідок утворення зважених сполук алюмінію високого ступеня основності, з поганою здатністю до осадження, в умовах низького струмового навантаження ($i < 1,8 \text{ A/m}^2$);

- зниженням швидкості гідратування, що обумовлено амфотерністю алюмінію, в умовах підвищеного струмового навантаження ($i > 6,3 \text{ A/m}^2$).

Окрім того, використання алюмінієвої стружки характеризується перевитратами електроенергії (рис. 3.2) внаслідок зниження виходу по струму процесів гідратування алюмінію, в умовах дезінтеграції металу при мимовільному підвищенні рН оброблюваної води.

Використання в якості анодного завантаження змішаної залізо-алюмінієвої стружки показало вищий ступінь ефективності ведення процесу, проте, отримані значення кінцевої концентрації іонів шестивалентного хрому ($C_{Cr^{6+}}^{\text{вих}} = 2,5 \text{ мг/л}$) не задовольняють вимогам для скидання таких СВ у міську каналізаційну мережу. Недостатньо високий ефект знешкодження хромовмісних стоків пояснюється процесами пересичення приелектродного шару катіонами алюмінію, що призводить до утворення тонкої пасивуючої плівки на поверхні заліза, та гальмує швидкість його розчинення в умовах підвищеного струмового навантаження ($i > 6,3 \text{ A/m}^2$). При низьких струмових навантаженнях ($i < 1,8 \text{ A/m}^2$) катіони алю-

мінію перешкоджають утворенню гальванопари титан-залізо, нівелюючи процес гальванохімічного розчинення залізного анода.

Найефективніше процес відновлення іонів Cr(VI) проходить при використанні, в якості анодорозчинного завантаження, залізної стружки. Високий ступінь знешкодження Cr(VI) спостерігається вже при густині струму $1,8 \text{ А/м}^2$ ($C_{Cr^{6+}}^{вих} = 0,02 \text{ мг/л}$), а при подальшому підвищенні струмових навантажень ефективність знешкодження Cr(VI) сягає 100%. Процес є енергоефективним, оскільки включає реакції хімічного розчинення заліза (переважно, внаслідок утворення гальванопари титан-залізо) і електрохімічного розчинення заліза. Навіть в умовах часткової пасивації залізної стружки, при підвищеному струмовому навантаженні, в міжелектродному об'ємі напрацьовується достатня кількість іонів заліза, необхідна для повного відновлення іонів Cr(VI), що знаходяться в стоках. Для зменшення серії дослідів, в подальших експериментах при заповненні титанової чарунки використовували однорідну залізну стружку.

3.1.3. Визначення робочого інтервалу електродного потенціалу анодорозчинної залізної стружки. Процеси анодного розчинення металу, лежать в основі методу електрокоагуляції, тому представляє інтерес розглянути поведінку заліза під час анодної поляризації.

Анодне розчинення за своєю природою і послідовністю протікання окремих стадій протилежно катодному осадженню металів, зазвичай спостерігається схожість в поведінці багатьох металів при їх розчиненні і катодному осадженні. Проте анодний процес складніший і супроводжується такими явищами, як анодна пасивація, тобто різке зниження анодного струму при досягненні певного потенціалу. Тому граничну густину анодного струму необхідно знати як параметр, що є визначальним при встановленні меж робочих режимів апарату.

Для визначення граничної густини струму, безпосередньо в апараті знімалися потенціодинамічні криві, за допомогою імпульсного потенціостату ПІ – 50 - 1 при робочій швидкості рідини $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}$. Електролітичний ключ хлорсрібного елект-

роду порівняння з'єднували з подовженою гнучкою поліетиленовою трубкою, на кінці якої знаходився капіляр. Цю трубку вводили в електрокоагуляційну камеру і через нижній край титанового анод підводили до поверхні стружки. Протиелектродом був катод апарату.

Досліди проводили на розведених розчинах універсального електроліту хромування, початкова концентрація Cr^{6+} складала 100 мг/л, NaCl - 1000 мг/л. Величину струмового навантаження на електролізер змінювали в діапазоні від 0,5 до 2 А, при цьому анодну густину струму варіювали від $1,8 \text{ А/м}^2$ до $7,2 \text{ А/м}^2$ відповідно. Міжелектродна відстань була постійною і складала 0,03 м.

Дослідження анодного розчинення металу ускладнювалося тим, що відбувалася безперервна зміна дійсної поверхні залізної стружки, внаслідок енергетично вигіднішого розчинення кристалографічних граней і виступів, тому помилка експерименту досягала 15%. Експериментальну анодну поляризаційну криву розчинення заліза представлено на рис.3.3.

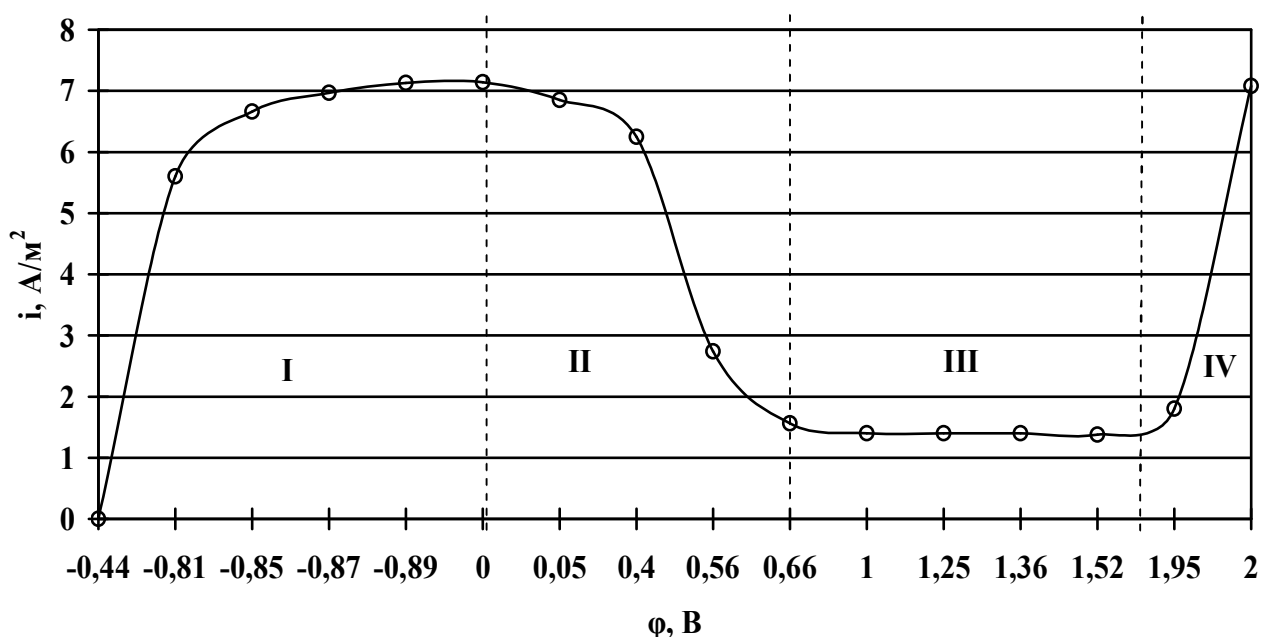


Рис. 3.3. Потенціодинамічна вольта-амперна крива анодної поляризації заліза: I – область активного розчинення ($\phi = -0,44 - 0 \text{ В}$); II – перехідна область з активного стану в пасивний ($\phi = 0,01 - 0,65 \text{ В}$); III – область пасивації ($\phi = 0,66 - 1,72 \text{ В}$); IV - область анодного виділення кисню ($\phi = 1,72 - 2 \text{ В}$)

Для більшості металів, в певному інтервалі потенціалів, швидкість розчинення в розчинах електролітів монотонно зростає у міру зсуву потенціалу в анодну сторону [83], проте, при розчиненні заліза спостерігається абсолютно інша картина. При досягненні нульового потенціалу спостерігається зниження густини струму (а, отже і швидкості реакції) при подальшій поляризації. Безпосередньою причиною поляризації є перенапруження, що виникає на електроді, в результаті уповільнення стадії перенесення електронів і руйнування кристалічної решітки заліза [27, 28]. Перенапруження виникає на електроді при значенні $\varphi > 0,66$ В і характеризується переходом металу до стану пасивності, що пояснюється утворенням на поверхні анода фазної, окисної плівки, що відокремлює метал від навколишнього середовища і перешкоджає його розчиненню (плівкова теорія пасивності).

З графіка на рис.3.3 можна зробити висновок, енергетично вигіднішим є процес розчинення заліза в діапазоні значень електродного потенціалу $\varphi = -0,81 - 0,4$ В, при заданій густині струму $1,8 - 7,2$ А/м². Підтримання даного діапазону значень можливе шляхом штучної депасивації електродів. Активуючий вплив на метал здійснює підвищення ступеня мінералізації електроліту.

На рис 3.4 показано залежність зміни електродного потенціалу залізного завантаження від ступеня мінералізації СВ (при використанні розчину NaCl). Дослідження проводили при фіксованій зміні анодної густини струму $4,5 - 7,2$ А/м².

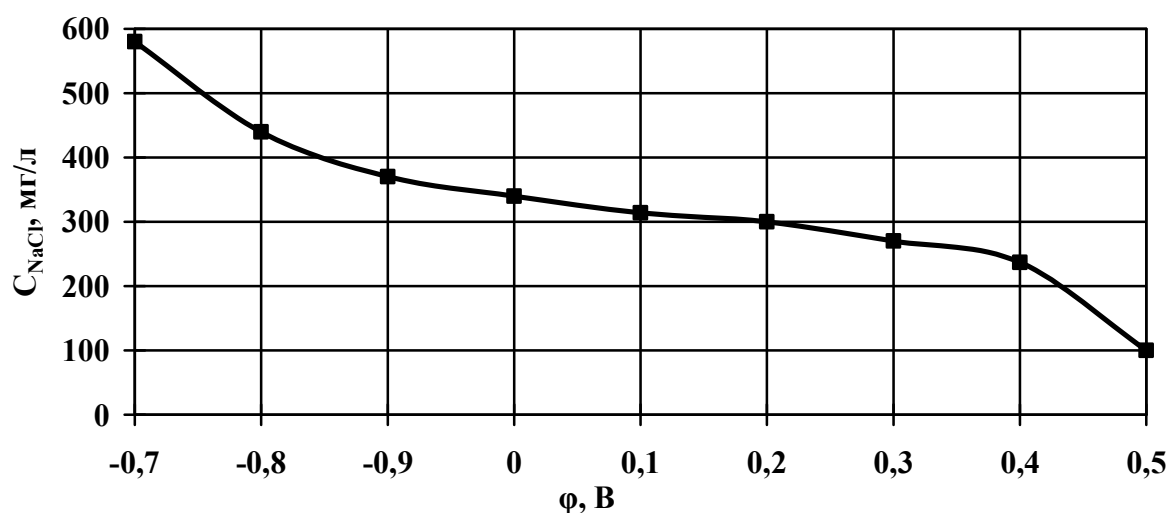


Рис. 3.4. Крива залежності електродного потенціалу залізородчинного завантаження анодної чарунки від концентрації NaCl в електроліті

Аналізуючи криву на рис. 3.4 можна зробити висновок, що найбільш оптимальні значення електродного потенціалу заліза, що характеризують високий ступінь його анодного розчинення, спостерігаються при концентраціях NaCl 240 - 450 мг/л. Таким чином, введення в СВ необхідної дози розчину солей, дозволяє значно збільшити активний час роботи анода до настання пасивації ($\varphi = -0,8 - 0,4$).

Серію подальших експериментів проводили на реальних СВ процесів хромування та хроматного пасивування з початковою концентрацією Cr^{6+} - 100 мг/л, NaCl – 250 - 300 мг/л, щільністю анодного струму 1,8 - 7,2 А/м².

3.1.4. Вплив кислотно-лужної реакції стічних вод на ефективність електрокоагуляційних процесів. У попередніх експериментах проводили дослідження процесу електрокоагуляції при початковому значенні стоків 5,5 рН. Проте, водневий показник оброблюваних гальванічних розчинів на практиці є величиною довільною і може змінюватися в широких межах, у залежності від особливостей технології нанесення покриттів. У подальшому оцінювали характеристики процесу очищення розчинів з різним початковим значенням кислотно-лужної реакції від 2 до 8 рН (рис. 3.5).

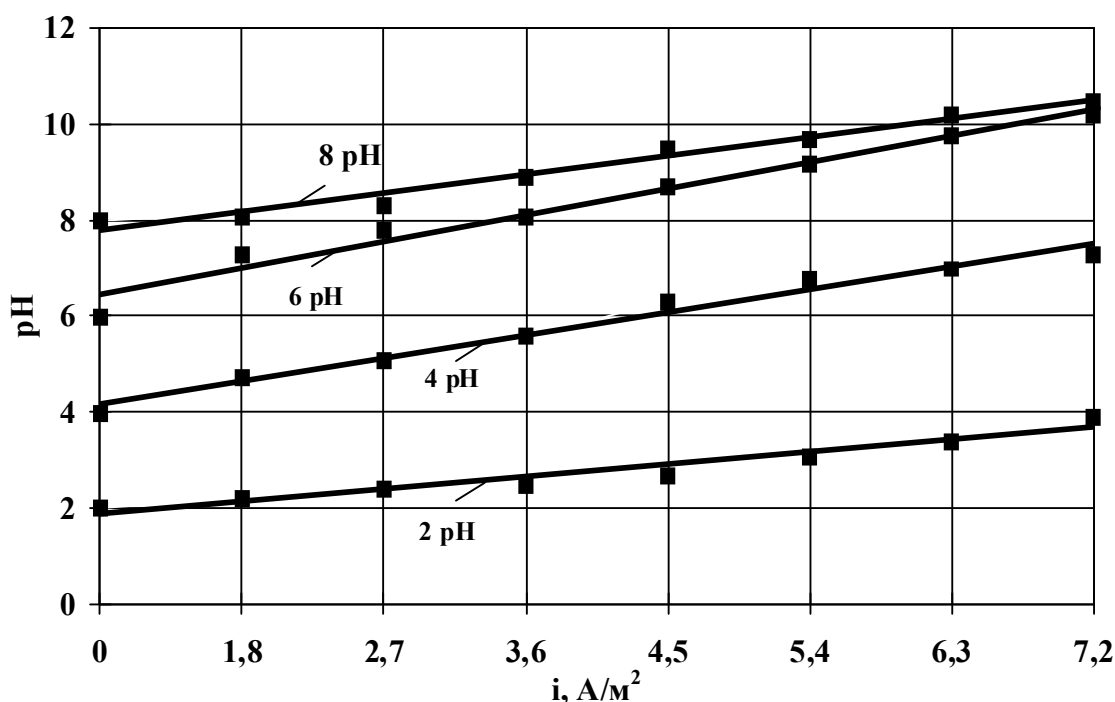


Рис. 3.5. Криві залежності зміни рН від густини струму при обробці води в електрокоагуляторі із залізним анодом

Як показали теоретичні дані і експериментальні дослідження, в процесі електрокоагуляційного очищення СВ в об'ємі розчину спостерігається збільшення початкової величини рН. При цьому істотно впливає на зміну рН початкове значення кислотно-лужної реакції і величина струмового навантаження.

Експериментальна перевірка теоретичних припущень показала, що зміна рН розчину інтенсифікується при підвищенні щільності струму від 1,8 до 7,2 А/м². В експериментальних умовах максимальний приріст величини рН розчину сягав 3,3 - 4,2 одиниці, і спостерігався у СВ з початковим значенням 4 - 6 рН. При цьому очищені стоки набували нейтральної та слаболужної реакції 7 - 10 рН. При початковому значенні стоків 2 рН кінцева величина активної реакції розчину досягала 4 рН, а при початкових 8 рН - не перевищувала 10,5 рН.

Аналізуючи отримані дані (рис. 3.5) можна зробити висновки, найбільш активне підлугування розчину відбувається при анодному розчиненні заліза в діапазоні початкових значень активної реакції середовища 4 - 6 рН за рахунок електрохімічного виділення газоподібного водню і відновлення шестивалентного хрому, що, одночасно, сприяє інтенсифікації процесу коагуляції гідроксидів хрому і заліза.

В усіх вищезгаданих експериментах спостерігалось зниження виходу по струму реакції розчинення анодного завантаження при збільшенні витрат струму (рис. 3.6).

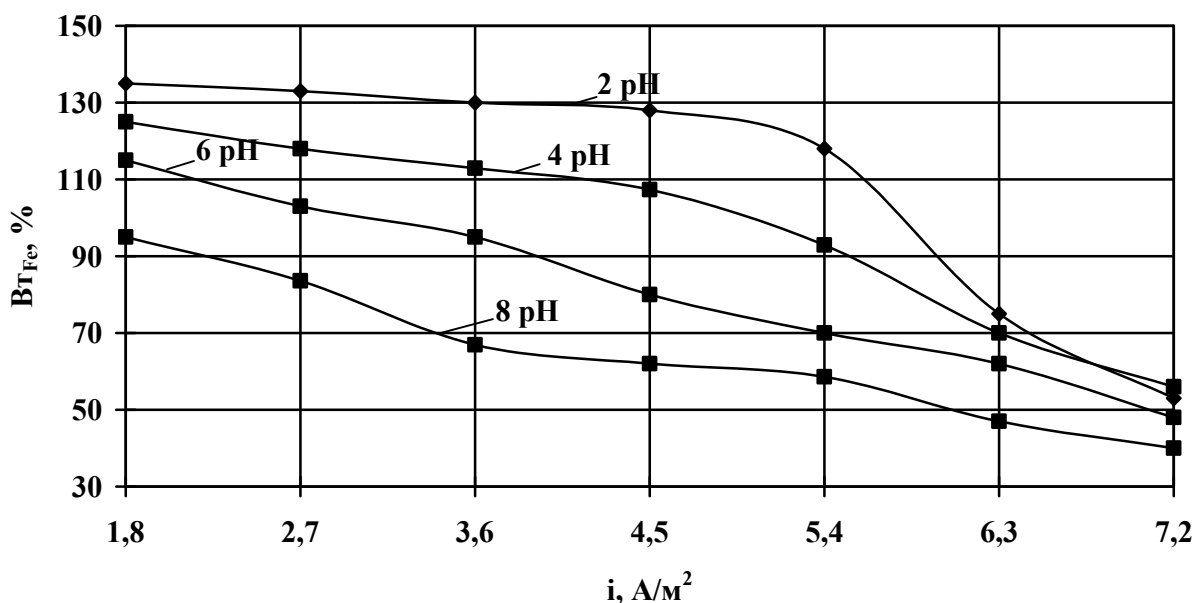


Рис. 3.6. Вплив щільності анодного струму на сумарний вихід по струму реакції розчинення заліза при різних початкових значеннях рН

З рис. 3.6, можна зазначити, що в слаболужному та нейтральному середовищах витрати електроенергії зростали відповідно до збільшення густини струму, а в кислому середовищі (2 рН) утворилася область ($i = 1,8 - 5,4 \text{ А/м}^2$) в якій вплив густини струму практично не відображався на витратах електроенергії. Це пов'язано з хімічним розчиненням електроду, швидкість якого під впливом струму в заданих умовах зростала значно більше ніж електрохімічного.

З графіка на рис.3.6 видно, що початковий сумарний (хімічний і електрохімічний) вихід по струму був мінімальний в нейтральній і слаболужній областях 6 - 8 рН, а максимальне значення виходу по струму 120 - 135% спостерігалось в кислому середовищі 2 рН при щільності струму 1,8 - 5,4 А/м². У кислому середовищі при низьких струмових навантаженнях ($i = 1,8 - 2,7 \text{ А/м}^2$) анодний вихід по струму мав найбільшу величину за рахунок вищеописаного додаткового хімічного розчинення анодного завантаження, але при цьому швидкість розчинення була настільки велика, що частина металу вифарбувалася зі стружки, утворюючи додатковий шлам, що практично не брав участь у процесі очищення. Таким чином, знижувалася ефективність роботи аноднорозчинного завантаження і значно збільшувалися обсяги утворення осаду.

При збільшенні щільності струму до 7,2 А/м² в усіх випадках відбувалося падіння виходу по струму. Причому, найбільш інтенсивне падіння виходу по струму спостерігалось при електрокоагуляції кислих стоків з початковим значенням 2 рН, при цьому рівень падіння, обумовлений поляризаційною пасивацією електроду, досягав 80 %. Найменший вихід по струму спостерігався для стоків з початковим значенням 8 рН. Цей факт пояснюється пригніченням стадії хімічного розчинення анода в лужному середовищі за рахунок зменшення електропровідності його поверхні внаслідок втрати хімічних зв'язків між кристалічною решіткою електроду та молекулами, що формують приелектродний шар.

Процес зміни виходу по струму слабо кислих та нейтральних стоків характеризувався стійкішим характером, що пояснюється переважанням більш стабільних реакцій електрохімічного розчинення анода в діапазоні кислото-лужної реакції стоку 4 - 6рН.

Аналізуючи результати експерименту, можна зробити припущення, що в процесах електрокоагуляційного очищення стоків не завжди доцільно здійснювати анодне розчинення в сильно кислому або лужному середовищах, що спричиняє прискорення процесу пасивації залізного анода, гальмування процесів гальванокоагуляції, і, як наслідок, веде до зниження ступеня очищення стоків (рис. 3.7) і підвищення енерговитрат.

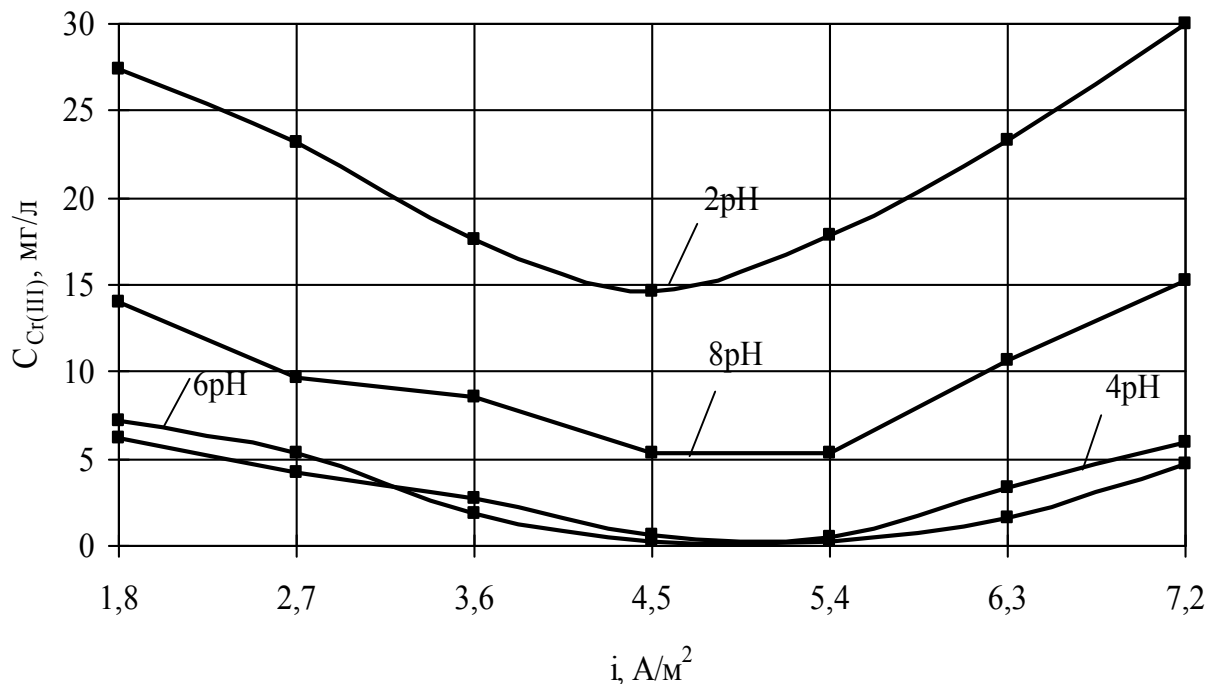
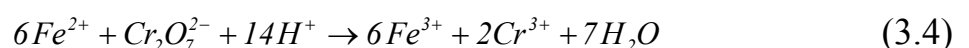
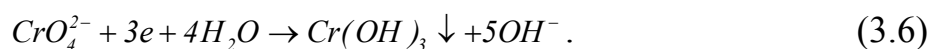
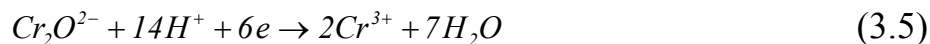


Рис. 3.7. Залежність кінцевої концентрації Cr^{3+} у стічних водах від густини струму при різних початкових значеннях рН стічних вод

З рис. 3.7 можна зазначити, що максимальна ефективність процесу очищення СВ спостерігається в діапазоні значень анодної щільності струму 4,5 - 5,4 А/м², це пояснюється досягненням найбільш оптимальних для розчинення заліза електродних потенціалів. Причому, у слаболужних розчинів (рН = 8) ступінь знешкодження іонів хрому є вищим, ніж у кислих стоків (рН = 2). При електрокоагуляції у кислому середовищі гідроксиди заліза практично не утворювалися, а відновлення іонів шестивалентного хрому відбувалося, переважно, при взаємодії з вільними іонами заліза



та за рахунок катодних реакцій



Відновлення шестивалентного хрому в слаболужному середовищі на перших етапах відбувалося досить ефективно за наступним рівнянням реакції



Але, при збільшенні початкового рН розчину до 10,5 одиниць і вище, відбувалося часткове розчинення гідроксидів металів і, як наслідок, спостерігався зворотній процес переходу металів з гідроксидів в іонну форму.

Найстабільніше процеси очищення стоків проходили в діапазоні 4 - 6 рН. Це пояснюється тим, що в процесі електрохімічного підлюговування розчин набував значення рН близьке до рН гідратоутворення. Гідратоутворення іонів металів відбувається кількісно в інтервалах значень для Cr^{3+} 4,5 - 7,5 рН, для Fe^{2+} 5,0 - 7,2 рН [89]. Підвищення ефекту очищення свідчить про те, що в діапазоні нейтральних значень рН істотно активізуються сорбційні властивості електрогенерованого гідроксиду заліза. Гідроксокомплекси двовалентного заліза сорбують на своїй поверхні іони шестивалентного хрому, де вони вступають у реакцію відновлення, при цьому іони шестивалентного хрому переходять у тривалентний стан. В експериментальних умовах при заданій щільності анодного струму 4,5 - 5,4 А/м² тверда фаза гідроксидів заліза змінювала свою структуру і набувала феромагнітних властивостей, при цьому в осад випадали переважно крупні обтяжені агрегати, з розвиненою поверхнею контакту фаз.

Отримані експериментальні дані узгоджуються з результатами опублікованим у роботах Л.А. Кульського, С.В. Яковлева, І.Г. Краснобородька [79,89,91, 112].

Для вивчення седиментаційних характеристик гідроксидів металів, досліджували швидкість осадження пластівців гідроксидів у зоні відстоювання при зада-

них значеннях рН, отриманих в результаті обробки стічних вод в умовах найбільш оптимальних значень щільності струму ($i = 4,5 - 5,4 \text{ A/m}^2$) (рис. 3.8).

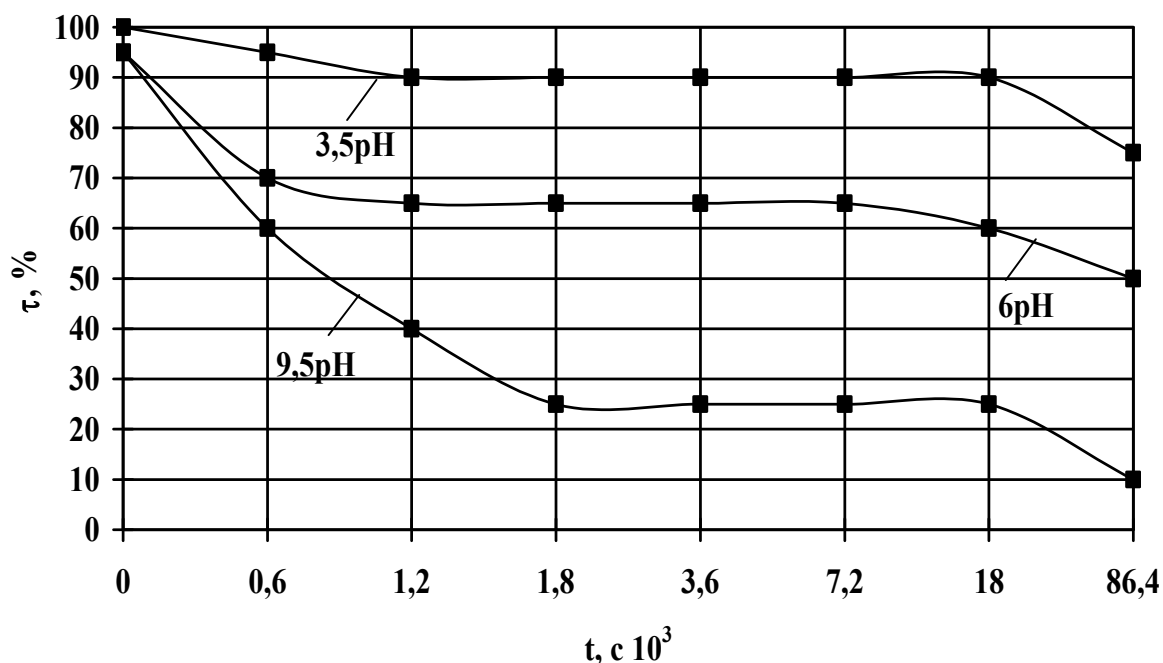


Рис. 3.8. Криві осадження зкоагульованих пластівців гідроксидів металів в розчинах з різним значеннями рН

Аналізуючи отримані криві, можна зробити висновок, на відміну від процесу електрокоагуляції, процес осадження гідроксидів металів протікає не ефективно в діапазоні слабокислих та нейтральних значень розчину 3 - 6 рН. Під час проведення експериментальних досліджень у суспензії слабокислого та нейтрального розчину відбувався інтенсивний процес утворення крупних агрегатів з існуючих флокул і окремих частинок, спостерігалось значне ущільнення твердої фази. У верхньому шарі рідини скупчувалися більш важкі, в порівнянні з первинними частинками, агрегати, а в нижньому шарі протікав процес захоплення знов утворених агрегатів більш легких частинок, тим самим відбувалося гальмування швидкості осадження пластівців. Висота осаду при 24-годинному відстоюванні СВ з рН < 6,5 не перевищувала 50% від висоти рідини в мірній колбі.

У розчині з початковим значенням 9,5 рН процес осадження зкоагульованих домішок спостерігався найактивніше, причому вже через перші 30 хвилин висота ущільненого осаду складала 25% від висоти початкового розчину. Після

30-хвилинного відстоювання швидкість і інтенсивність випадіння осаду різко знижувалися, досягаючи при 24-годинному відстоюванні 10%.

Аналізуючи експериментальні дані можна зробити висновок:

- 1) найефективніше процес утворення гідроксидів заліза і хрому відбувається в слабнокислих і нейтральних розчинах (4,5 - 6,0 рН);
- 2) процес осадження гідроксидів металів інтенсифікується в діапазоні лужних розчинів рН 8,5 - 10.

Таким чином, для прискорення седиментації осаду необхідно проводити підлогування оброблених стоків у відстійнику (у подальших експериментах використовували 1N розчин NaOH).

3.1.5. Вплив часу обробки стоків на ступінь вилучення іонів тривалентного хрому. Однією з основних технологічних характеристик очисної установки є пропускна спроможність. Отже, важливим конструктивним завданням є підбір найбільш ефективних режимів витрат рідини, що дозволить забезпечити максимальний ступінь знешкодження стоків при мінімізації енерговитрат. Вищеописані експерименти проводили при заданих витратах рідини $11,1 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$, що відповідало часу перебування рідини в апараті 4200 с., і, за теоретичними розрахунками, було достатньо для напрацювання необхідної порції гідроксиду в об'ємі електрокоагулятора. З метою подальшого підвищення ступеня очищення хромовмісних СВ вивчали вплив часу обробки стоків на ступінь відновлення іонів шестивалентного хрому і осадження останнього у формі гідроксиду.

Для проведення досліджень, за отриманими раніше експериментальними даними, вибрали наступні режимні параметри роботи електрокоагулятора:

- 1) анодна щільність струму 1,8 - 7,2 А/м², струмове навантаження на аноді відповідно 0,5 - 2 А;
- 2) концентрація NaCl 250 - 300 мг/л;
- 3) кислотно-лужна реакція СВ до обробки в електрокоагуляторі 4,5 - 6,0 рН;
- 4) кислотно-лужна реакція розчину для осадження зкоагульованих домішок 9,0 - 9,5 рН.

Теоретично розрахований необхідний час перебування СВ в електрокоагуляторі складає 3300 - 8400 секунд. Таким чином, витрати рідини склали $13,8 \cdot 10^{-7}$; $11,1 \cdot 10^{-7}$; $8,3 \cdot 10^{-7}$; $5,6 \cdot 10^{-7}$ м³/с, що відповідало лінійній швидкості потоку $6,94 \cdot 10^{-5}$; $5,55 \cdot 10^{-5}$; $4,12 \cdot 10^{-5}$; $2,78 \cdot 10^{-5}$ м/с та часу перебування рідини в електрокоагуляторі 3300 с, 4200 с, 5600 с, 8400 с відповідно.

В результаті аналізу проб, відібраних після процесу очищення на модельній установці, в діапазоні витратних значень $5,6 \cdot 10^{-7}$ - $13,8 \cdot 10^{-7}$ м³/с, іони Cr(VI) виявлені не були. Таким чином, зробили висновок про повне відновлення хрому (VI) до тривалентної форми, при дотриманні вищеперелічених режимних характеристик роботи електрокоагулятора. Надалі розглядали вплив витратних параметрів на процес очищення стоків від іонів Cr(III). Залежність кінцевої концентрації іонів Cr(III) від сили струму та часу обробки рідини представлена на рис. 3.9.

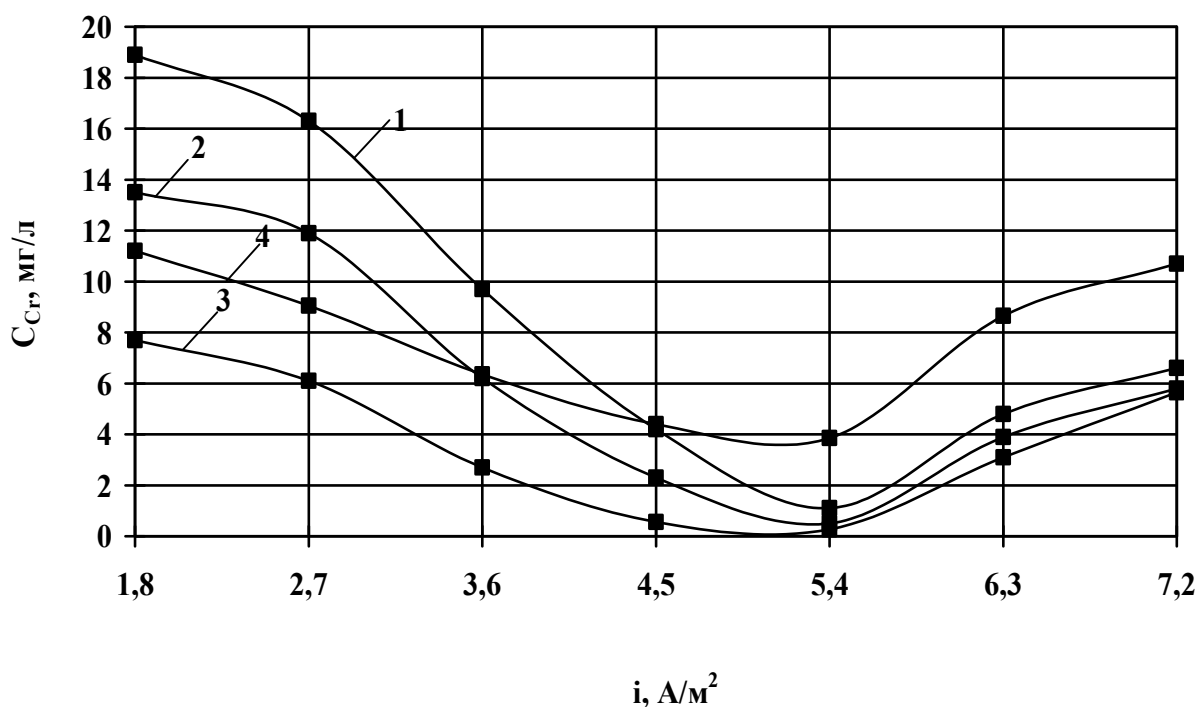


Рис. 3.9. Залежність концентрації іонів Cr³⁺ у стічних водах від густини струму та часу обробки стоків: 1 – час обробки 3300 с; 2 – 4200 с; 3 – 5600 с; 4 – 8400 с

З графіка на рис. 3.9 можна зазначити, що мінімальна швидкість вилучення Cr³⁺ зі стоку на початку процесу електрокоагуляції спостерігалася при густині анодного струму 1,8 А/м², а максимальна - при анодній густині струму 5,4 А/м².

Подальше, збільшення густини струму від 6,3 до 7,2 А/ м² характеризувалося зниженням швидкості вилучення Cr³⁺.

Розглядаючи залежність швидкості вилучення іонів хрому(III) від витрат рідини (табл. 3.6) можна зробити висновок, що найбільш інтенсивне вилучення хрому відбувається при витратах СВ $13,8 \cdot 10^{-7}$ м³/с, проте за даних умов стає неможливим створення замкнених систем водообігу, оскільки концентрація хрому в пробах отриманих при заданому режимі перевищує ГДК.

Таблиця 3.6

Швидкість вилучення іонів хрому(III) зі стічних вод, мг/(м³·с)

I, А	0,50	0,75	1,00	1,25	1,5	1,75	2,00
j, м ³ /с	Швидкість вилучення іонів хрому зі стічних вод, $(\frac{\text{мг}}{\text{м}^3 \cdot \text{с}}) \cdot 10^{-8}$						
$13,8 \cdot 10^{-7}$	1,88	1,94	2,09	2,22	2,22	2,2	2,16
$11,1 \cdot 10^{-7}$	1,6	1,68	1,74	1,81	1,84	1,72	1,74
$8,3 \cdot 10^{-7}$	1,28	1,3	1,35	1,38	1,38	1,34	1,24
$5,6 \cdot 10^{-7}$	0,82	0,84	0,87	0,89	0,89	0,85	0,83

При зниженні витрат рідини до $5,6 \cdot 10^{-7}$ м³/с відбувається досягнення певного критичного рівня, що визначається швидкістю седиментації осаду, з'являється небажаний процес заростання анодного простору гідроксидами металів і, як наслідок, зниження ступеня подальшого розчинення заліза.

Підсумовуючи вищесказане, можна зазначити, що збільшення часу перебування рідини в електрокоагуляторі до 8400 с призводить до збільшення швидкості вилучення хрому (III). При анодній силі струму від 1,5 А концентрація хрому на виході відповідає вимогам ГДК при скиданні на СБО. Проте, такі стоки вимагають додаткового розбавлення перед поверненням у виробництво або скиданням у водоймища господарсько-питного водопостачання.

Найбільш ефективно очищення стоків досягається при витратах рідини $8,3 \cdot 10^{-7}$ - $11,1 \cdot 10^{-7}$ м³/с (4200 - 5600 с). За даних умов при густині струму 5,4 А/м² можливе зниження концентрації хрому до вимог ГДК. Такі стоки дозволено ски-

дати на міські очисні споруди та використовувати при промивці деталей після операцій підготовки поверхні до покриття і при приготуванні більшості електролітів.

Подальше зниження часу обробки стоків до 8400 с, в цілому не ефективно, як з екологічної так і технологічної точки зору.

Вплив факторів X_7 , X_8 , X_9 на ефективність вилучення іонів тривалентного хрому можна апроксимувати наступним рівнянням регресії:

$$M(Y) = 48,3873 - 4,518X_7 - 14,5857X_8 + 0,2789X_7^2 + 0,0003X_7X_9 + 1,2882X_8^2 \quad (3.8)$$

Математичну обробку результатів експериментів проводили за допомогою пакетів програм Statistica 6.0 та Maple 7.0. При цьому: коефіцієнт детермінації склав 0,8602; критерій Фішера F ($v = 5$; $\omega = 46$) – 27,3757 (модель адекватна); стандартна похибка оцінювання – 3,4387.

Для оптимізації критерію Y , проводили аналіз рівняння регресії на екстремум (мінімум). При апроксимації результатів експерименту отримали ефективність очищення від іонів тривалентного хрому 99,98 %. Функція відгуку Y має мінімум в точці з координатами $X_7 = 5,13$; $X_8 = 5,66$; $X_9 = 4200$. Високий ступінь очищення стоків досягається при $X_7 = 4,5 - 5,4$; $X_8 = 4,5 - 6,0$; $X_9 = 4200 - 5600$.

Після розкодування отримаємо:

- 1) оптимальна щільність струму 4,5 - 5,4 А/м²;
- 2) оптимальне значення рН 4,5 - 6 одиниць;
- 3) час перебування рідини в апараті 4200 – 5600 с.

3.1.6. Енергетичні показники процесів очищення стоків. Енергетичні показники будь-якого процесу є одними з основних при вирішенні питання щодо впровадження тієї або іншої технологічної схеми виробництва. Особливо це актуально для електрохімічних процесів, тому нами було досліджено вплив технологічних параметрів процесу вилучення іонів хрому зі СВ на витрату електроенергії.

У експериментах вимірювали характеристики процесів при різних робочих режимах, змінюючи струм і швидкість потоку. Енерговитрати визначали виходячи

із залежності ступеня очищення стоків від вольт-амперної характеристики лабораторного електрокоагулятора (рис. 3.10) і кількості витраченої енергії (рис. 3.11).

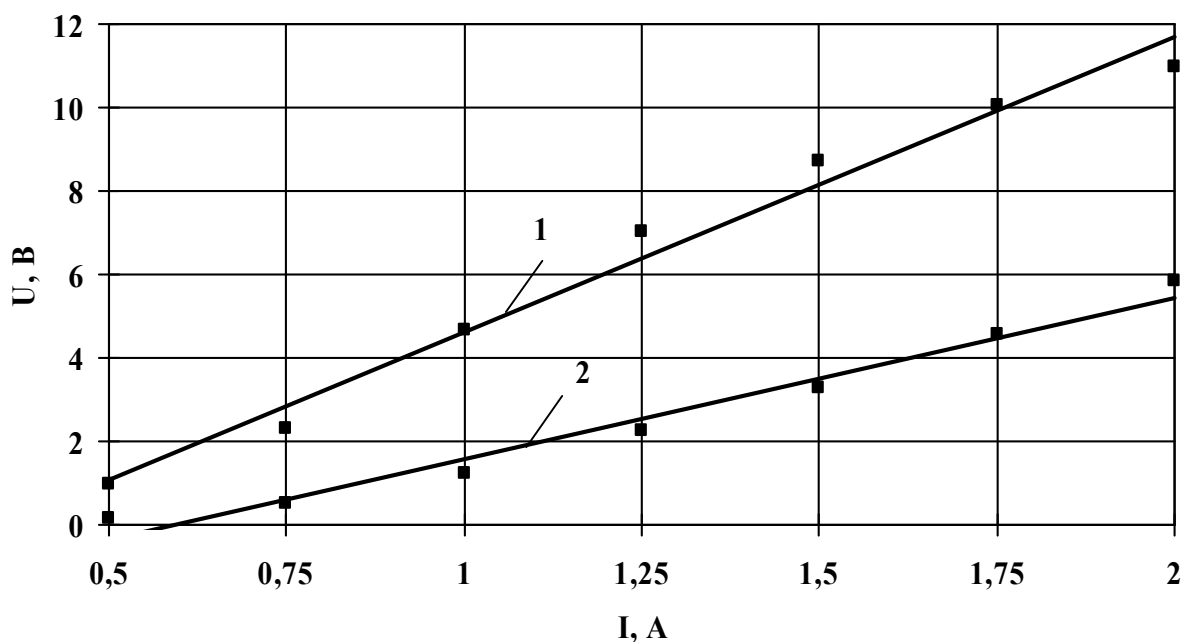


Рис. 3.10. Вольт-амперна характеристика процесу електрокоагуляції: 1 – витрата рідини $11,1 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$; 2 – $8,3 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$

З графіка на рис. 3.10 можна побачити, що вольт-амперна характеристика процесу в цілому має пряmolінійний характер. В експериментальних умовах мінімальна фіксована напруга - 0,14 В, спостерігалася при силі струму 0,5 А, максимальна – 11,00 В при силі струму 2 А і витратах рідини $11,1 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$.

Зазначимо, що варіювання швидкості потоку досить істотно впливає на зміну напруги на електролізері. В процесі електролізу електроліт розігрівається, при цьому збільшується електропровідність і падає напруга на електродах. Таким чином, чим менша швидкість проточних процесів, тим вищою є температура і електропровідність рідини.

У нашому випадку можна відмітити, що при силі струму 0,5 А і витратах рідини $8,3 \cdot 10^{-7} - 11,1 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$ початкове значення напруги складало 0,99 В. Зі збільшенням сили струму, при витратах стоків $8,3 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$, спостерігалася менш інтенсивне зростання напруги, ніж при витратах $11,1 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$. При силі струму 2 А різниця між напругою в електроліті двох потоків складала 5,02 В. Приведена ха-

рактика є важливим показником енергетично вигідних процесів, оскільки, підвищуючи електропровідність стоків, можна суттєво знизити питомі витрати електроенергії. На рис. 3.11 представлено криві залежності ефективності знешкодження стоків від часу обробки в електрокоагуляторі.

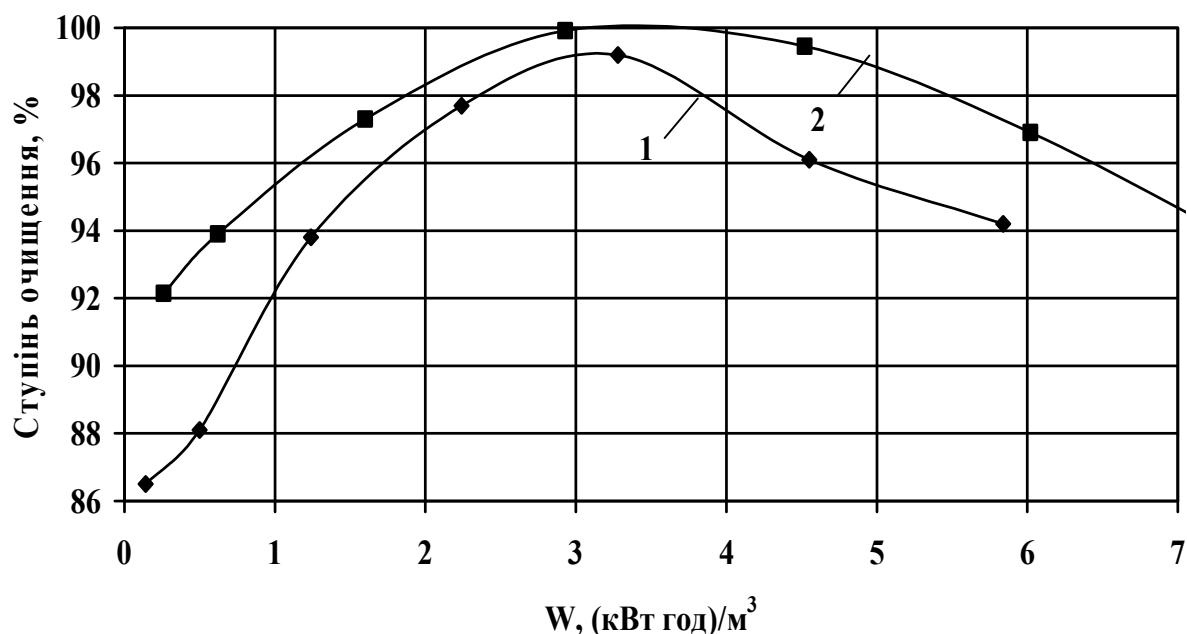


Рис. 3.11. Залежність концентрації іонів Cr^{3+} у стічних водах від питомих витрат електроенергії та часу обробки стоків: 1 – час обробки 4200 с; 2 – 5600 с

З рис. 3.11 видно, що найвищий ступінь вилучення іонів $Cr(III)$, до 99,96% було досягнуто при питомих витратах електроенергії 2,83 (кВт·год)/м³ і часі обробки стоків 5600 с. При часі обробки стоків 4200 с ступінь очищення СВ сягав 99,6%, при цьому витрати електроенергії склали 3,28 (кВт·год)/м³.

Таким чином, можна зробити висновок - для оптимізації енергетичних витрат і найбільш ефективного ведення технологічного процесу оптимальним є діапазон анодної щільності струму 4,5 - 5,4 А/м², що, в експериментальних умовах, відповідало зміні струмового навантаження на електрокоагуляторі 1,25 - 1,5 А та часу обробки рідини 4200 – 5600 с. Подальше підвищення анодної щільності струму не доцільне, оскільки під час досліджень спостерігалось зниження ступеня очищення, обумовлене особливістю протікання електрохімічних процесів гідратоутворення в електролізері заданої конструкції.

В табл. 3.7 приведено питомі енергетичні характеристики процесу обробки СВ в запропонованому стружковому електрокоагуляторі та інших видах очисного устаткування, заснованих на електрохімічній коагуляції ВМ.

Таблиця 3.7

Питомі енергетичні характеристики деяких установок для очищення металовмісних стічних вод

Очищувальний пристрій	$C_{Me}^{поч}$, г/м ³	Питомі витрати електроенергії	
		(Вт·год)/г Me	(кВт·год)/м ³
Стружковий електрокоагулятор запропонованої конструкції з анодною титановою перфорованою чарункою [118]	100	28 - 33	2,8 - 3,3
Стружковий електрокоагулятор з перфорованим катодом [111]	100	35 - 40	3,5 - 4,0
Стружковий електрокоагулятор з сітчастим катодом з електропровідних ниток [108]	60	50 - 75	4,3 - 11,4
Електрокоагулятор з розчинними пластинчастими електродами «Еліон» [94]	100	67 - 83	6,7 - 8,3
Електрокоагулятор з нерозчинними анодами [92]	30	492	14,76
Колонний електрокоагулятор з виносною зоною напрацювання гідроокису [92]	100	25 - 78	2,5 - 7,8

Співставлення приведених в табл. 3.7 даних вказує, що в запропонованому стружковому електрокоагуляторі при обробці промивних вод питомий вихід електроенергії на одиницю маси вилученого металу нижче в 1,5 - 3 рази, ніж у відомих аналогів. Ці дані вказують на доцільність застосування розробленої установки для обробки хромовмісних СВ з концентрацією металу до 100 мг/л, - тобто в якості локального регенераційного пристрою.

3.2. Макрокінетичні особливості механізму реакції електрокоагуляції

На підставі теоретичних і експериментальних даних визначили, що електрокоагуляція ґрунтується на ряді певних фізико-хімічних процесів, що протікають як на електродах, так і в розчині, що обробляється, під впливом електричного струму.

Під час протікання СВ крізь міжелектродний простір електрокоагулятора відбувається електроліз води, поляризація часток, електрофорез, окислювально-відновні процеси, а також взаємодія продуктів електролізу.

У даний час існують дві основні концепції теоретичного обґрунтування механізму коагуляції, обумовленої введенням позитивних багатозарядних іонів заліза і алюмінію, що гідролізуються у воді з утворенням гідроксидів та інших проміжних реакцій [6, 55, 133]:

1. специфічна сорбція багатозарядних іонів (Fe^{3+}, Fe^{2+}) на домішкові частинки з подальшою зміною заряду їх поверхні, що приводить до коагуляції;
2. формування малорозчинних сполук іонів металу (Fe^{3+}, Fe^{2+}) з гідроксогрупами, з подальшою адгезією утворених гідроксокомплексів на домішкові частинки та зміною заряду її поверхні.

Обидві концепції теоретично і експериментально недостатньо обґрунтовані. Проте, виходячи з проведених експериментів можна зробити висновок, що швидкість коагуляції значно вища при формуванні малорозчинних сполук. Отже, на підставі експериментальних даних, процес електрокоагуляції можна розділити на наступні стадії:

- генерація іонів металу на поверхні анода;
- міграція іонів металу з поверхні в об'єм розчину;
- адгезія малорозчинних сполук металу з компонентами розчину.

Можна відмітити переважний вплив адгезійного механізму взаємодії протилежно заряджених поверхонь частинок і гідроксидів.

У загальному вигляді схема процесу виглядає наступним чином (рис. 3.12).

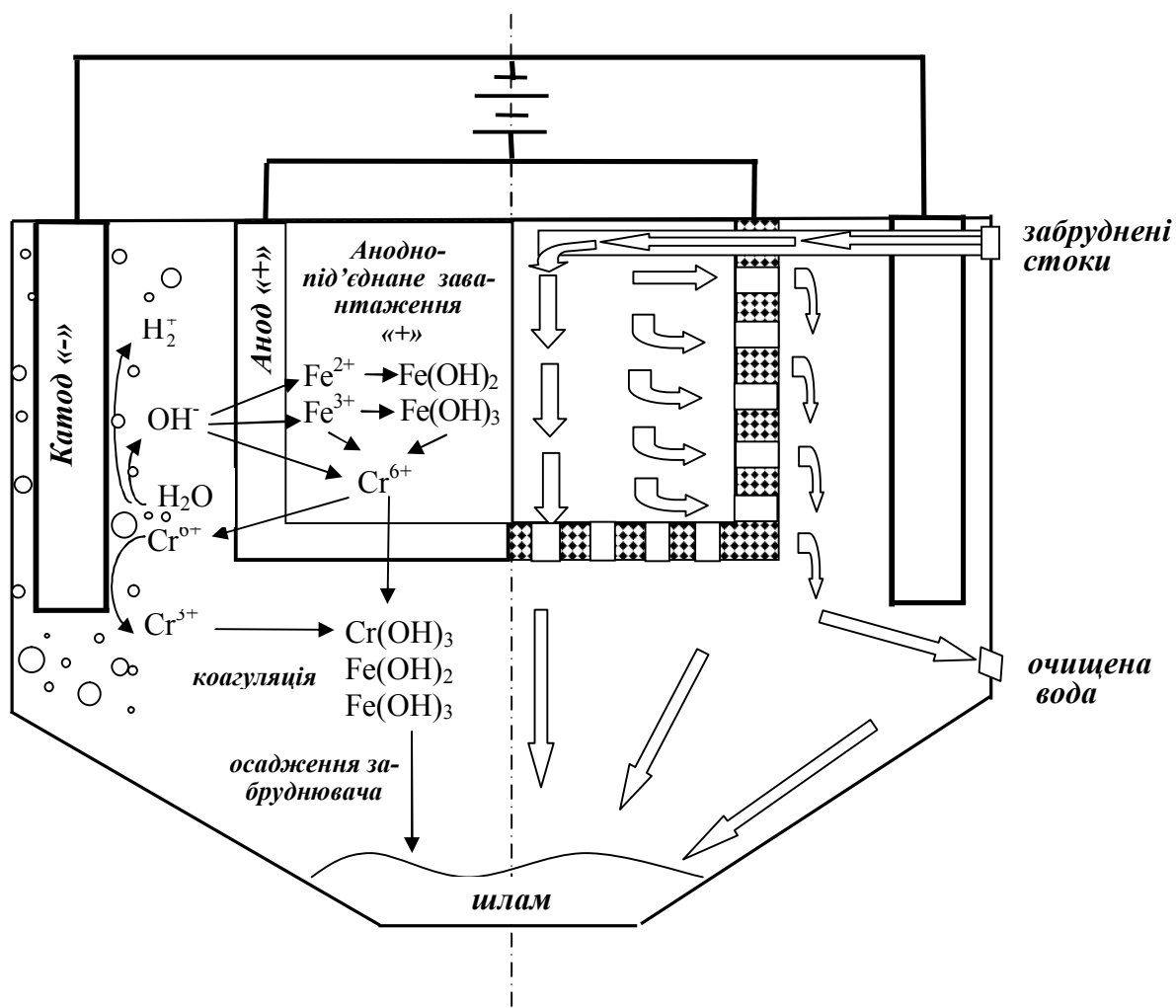


Рис. 3.12. Електрохімічні перетворення, що відбуваються в реакторі електрокоагулятора з розчинним анодом

На першому етапі електрокоагуляції, при накладенні зовнішньої напруги в замкнутому ланцюзі електродної чарунки відбувається розчинення анода. Розчинення анода визначається розчиненням за рахунок зовнішнього струму і хімічним розчиненням, переважно за рахунок утворення короткозамкненої гальванопари титан-залізо. Вихід металів по струму, при мінімальних струмових навантаженнях, може складати до 120 – 130 % від теоретичного виходу. Головними чинниками, що впливають на розчинення анода, є: матеріал анода, витрати рідини, сила анодного струму, напруга на електролізері і рН середовища. Зі збільшенням струмових навантажень вище граничних значень відбувається зниження виходу по струму, обумовлене падінням ефективності процесу за рахунок підсилення пасивації анода. Пасивуюча оксидна плівка перешкоджає розчиненню металу і переміщенню елект-

ронів, обмежуючи, таким чином, надходження коагулянту в розчин. З часом пасивація електродів збільшується, знижуючи ефективність очищення.

До методів запобігання і управління процесом пасивації відносять: зміну полярності електродів, введення додаткових реагентів (іонів хлориду), гідромеханічне очищення електродів та ін. [2,6,89,90,120]. В експериментах, з метою депасивації, використовували розчин NaCl (250 - 300 мг/л). Позитивний вплив аніоногенних домішок дозволяє істотно інтенсифікувати процес розчинення електродів.

У процесі електрокоагуляції у разі використання залізного анода, в розчин переходять катіони двовалентного заліза. У результаті накопичення необхідної кількості катіонів заліза відбувається часткове відновлення іонів шестивалентного хрому іонами Fe^{+2} до тривалентної форми (3.3), при цьому одночасно знижується стійкість негативно заряджених домішкових колоїдів, оскільки зменшується товщина дифузійного шару колоїдної частинки і знижується електрокінетичний дзета-потенціал, що запобігає взаємному злипанню часток [134 - 136].

За рахунок виділення на катоді газоподібного водню (3.4), що виконує роль флотаційного газу, відбувається підлюговування очищеного розчину. При досягненні значення рН близького до рН гідратотворення металу (за експериментальними даними 5-7,2 рН), спостерігається перехід металів у форму гідроксиду. На цій стадії відновлення іонів шестивалентного хрому відбувається переважно гідрозакисним залізом – продуктом взаємодії іонів двовалентного заліза та OH^- , внаслідок чого утворюються гідроксиди - $Cr(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ (3.5 - 3.6). Скоагульована тверда фаза осідає на дно.

Таким чином, другий етап коагуляції зводиться до хімічного процесу утворення нерозчинних гідроксидів металів і їх кристалізації з подальшим формуванням пластівців, здатних осаджувати грубодисперсні домішки води. Отримані пластівці є хорошими колекторами для осадження гідроксидів хрому. При цьому іони тривалентного хрому частково кlotуються у шпінельну структуру феритів у вигляді кристалічних продуктів, що не піддаються вилуговуванню. Відповідні процеси відбуваються в міжелектродному просторі і включають одну, а іноді декілька стадій.

Одночасно з процесом розчинення анода на поверхні катода відбувається виділення водню. Швидкість процесів, що протікають на катоді, визначаються енергією адсорбції.

Процес утворення пластівців в електрокоагуляторах протікає значно інтенсивніше, ніж в камерах утворення пластівців при реагентній коагуляції, що пояснюється позитивним впливом електрофорезу на взаємне укрупнення зародків частинок гідроксидів і перемішуванням води бульбашками водню. Підвищення ефекту очищення при електрокоагуляції свідчить про те, що, крім утворення гідроксидів і випадання їх у осад, велике значення в процесі очищення мають сорбційні властивості електрохімічного гідроксиду металу, який за своєю структурою відрізняється від реагентного. В разі електроосадження осад виходить значно більш дисперсним, ніж у разі осадження реагентами [137].

3.3. Дослідження структури електрогенерованих шламів

Для дослідження структури отриманих шламів були взяті зразки електрокоагуляційного осаду, що отримані в найбільш оптимальних умовах ведення процесу.

За своїм хімічним складом електрокоагуляційний осад являє собою суміш гідроксидів заліза $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ з адсорбованими на них гідроксидами хрому $\text{Cr}(\text{OH})_3$, окислами заліза Fe_2O_3 , магнетиту Fe_3O_4 і обводнених феритів-хромітів, загальною формулою $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$.

Зразок отриманого в експериментальних умовах осаду складався з жовтувато-бурих кристалів заокругленої та подовженої форми, розміром переважно від 8 до 40 мкм (рис.3.12).



Рис. 3.12. Фото висушеного осаду, отриманого при електрокоагуляційному очищенні хромовмісних стічних вод гальванічного виробництва (масштаб 1:100)

Для визначення хімічного складу елементів осаду, на растровому електронному мікроскопі було проведено атомно-емісійний спектральний аналіз, який показав, що осад переважно складається зі сполук заліза та хрому, вміст яких у багато разів перевищує вміст решти компонентів, присутніх в пробах (табл. 3.8).

Таблиця 3.8

Хімічний склад зразків осаду

№ зразка	Масова частка елементів, %							
	Fe	Cr	Na	Ca	Ni	Cu	Al	Zn
№1	83,4	12,9	2,1	1,5	0,03	0,03	0,025	0,015
№2	81,25	14,1	3,6	0,9	0,07	0,03	0,03	0,02
№3	85,53	10,1	3,2	1,0	0,1	0,01	0,04	0,02
№4	81,36	15,6	1,9	1,0	0,06	0,035	0,035	0,01
№5	79,23	16,3	2,1	2,3	0,015	0,02	0,01	0,025

З табл. 3.8 можна зробити висновок, що більша частина осаду представлена гідроксидами анодорозчинного металу, оскільки, питомі витрати металевого заліза для знешкодження Cr^{6+} в 6 - 8 разів перевищують вагу вилученого металу. Наявність домішкових металів в шламах пояснюється використанням в якості робочих розчинів реальних СВ процесів хромування і хроматного пасивування. У стоках, відібраних для дослідження, в незначних кількостях містилися частинки матеріалів, що покривалися і додаткових компонентів сполук, що входять до складу електролітів.

У результаті проведених досліджень було встановлено, що при електрокоагуляції відбувається інтенсивний процес утворення великих агрегатів, зростає швидкість ущільнення осаду, і, як наслідок, спостерігається поліпшення водовіддачі шламів.

Отримані зразки шламу були передані для аналізів до атестованої лабораторії ПАТ «Глухівський завод «Електропанель» (додаток А). Під час лабораторних досліджень визначили, що зразки електрокоагуляційного шламу мають стабілізовані структурні характеристики (у порівнянні з реагентними шламами ВАТ «Сумське НВО ім. Фрунзе»), меншу рухливість іонних форм хрому. Вбудовування іонів хрому в кристалічну структуру заліза обумовлено умовами формування феритів [138, 139]. Ферити важких металів на відміну від гідроксидів тих же металів при звичайній температурі не розчиняються не лише у воді, але і в розбавлених водних розчинах сильних мінеральних кислот і їдких лугів, що обумовлено особливою будовою їх кристалічної решітки (типу шпінель) [10, 11]. Експериментальні дослідження шламів дозволили зробити висновки - виходячи з хімічної інертності феритів, їх можна використовувати для отримання окатишів в металургії. Такі окатиші відповідають технологічним вимогам і підлягають переплавці у вагранковій печі спільно із завантаженими матеріалами. При цьому метали (хром, залізо та ін.), що містяться в шламів переходять у розплав чавуну, а неметалеві компоненти - силікати, алюмінати, вапно та інші - у вагранковий шлак [142]. Окрім того, стабілізований осад-шлам можна рекомендувати для заповнення вироблених кар'єрів та у якості вторинної сировини.

Найбільший досвід промислового освоєння існує в галузі утилізації феритизованих шламів у якості сировини при виробництві керамічної плитки керамзиту,

черепиці, цегли. Такі шлами додають в якості окремого компоненту до глиномаси в кількості 3 - 5%. Після формування та вогневої обробки виробів частка шламу, рівномірно розподілена по об'єму, переходить в зв'язаний стан, що перешкоджає виділенню (вимиванню та вивітрюванню) VM. При цьому покращується механічна міцність та морозостійкість керамічної продукції на 15 - 20%, водопоглинання знижується на 2%. При змішуванні глини, для виготовлення цегли, з 3 - 5% шламу спостерігається покращення технологічних властивостей композиції. Можливість реалізації цього напрямку підкріплюється позитивним досвідом, що є в Литві на Палемонаському керамічному заводі та на Україні, на Ірпінському комбінаті будівельних матеріалів «Прогрес» [6, 30, 49, 89].

Іншим способом утилізації феритизованих шламів в будівництві є використання мінерального наповнювача, активованого гальваношламом, для виготовлення асфальтобетонних сумішей. Вміст гальваношламів в асфальтобетоні, що використовується для покриття автомобільних доріг, має не перевищувати 1,6% [140].

Екологічно надійним та безпечним є спосіб використання феритизованих шламів при виробництві скловиробів (килимово-мозаїчної плитки, склоблоків, світлотехнічного скла). Отримане скло має високу міцність на згинання, щільність, термостійкість та високу хімічну стійкість [140, 141]. Висока надійність утилізації спостерігається при використанні феритизованих гальванічних шламів у якості пігментів кольорової глазурі для покриття облицювальних плиток. Покриття мають широку кольорову гаму – від бежевого до чорного. Глазурі, що містять 30 - 40% шламів, мають сильний блиск з ефектом металізації. Результати комплексних досліджень свідчать про міцне зв'язування VM: при виготовленні глазурі при температурі 950⁰С VM знаходяться у формі силікатів, а частина їх розчиняється у склоподібних сплавах, що забезпечує надійність зберігання [6].

Відомий досвід використання хромовмісного шламу при обробці шкіри хромового дубління для надання матеріалу міцнісних властивостей та вологостійкості [89].

Використання феритизованих шламів на сьогодні є перспективним та актуальним, адже дозволяє не лише знизити рівень техногенного навантаження шламонакопичувачів на біосферу, але і отримувати прибуток від використання вторинної сировини.

Висновки

1. Методом покоординатного спуску визначено оптимальні величини та співвідношення конструктивних параметрів електрокоагулятора ($r_3 = 0,03 - 0,04$ м; $H_e:R = 3,4:1$; $h:H_e = 0,8:1$; $\alpha = 40 - 50^\circ$; $\delta_3 = 0,003 - 0,004$ м; $\gamma_{me} = 90 - 120$ кг/м³; $\eta_m = 0,65 - 0,75$).

2. Проведено підбір матеріалу завантаження анодної чарунки електрокоагулятора. В якості анодорозчинного завантаження рекомендовано використовувати залізну стружку, що дозволяє повністю відновлювати Cr^{6+} до тривалентної форми.

3. Побудовано потенціодинамічну вольтамперну криву анодної поляризації заліза, визначено зони активного розчинення ($\varphi = -0,44 - 0$ В) і пасивації ($\varphi = 0,66 - 1,72$ В) анодного завантаження.

4. Визначено рекомендовані режимні параметри роботи електрокоагулятора:

- початкова мінералізація стоків ($C_{NaCl} = 250 \div 300$ мг/л), необхідна для підтримання електродного потенціалу анода в діапазоні активного розчинення;

- щільність анодного струму ($i_a = 1,8 \div 7,2$ А/м²), що визначає межі робочих режимів анода ($\varphi = -0,4 - 0,4$);

- діапазон активних значень гідратоутворення металів (4,5 - 6,0 рН), що забезпечує стабільний характер зміни струмових анодних навантажень ($V_{TFe} = 75 - 115\%$);

- діапазон активної реакції осадження гідроксидів металів (8,5 - 9,5 рН);

- час обробки стоків, необхідні для досягнення ГДК тривалентного хрому в СВ (4200 - 5600 с).

5. Отримано рівнянні регресії залежність значення кінцевої концентрації Cr^{3+} від режимів обробки стоків (густини струму, рН стоку, часу обробки стоків). Коефіцієнт детермінації – 0,86.

6. Розраховано енергетичні показники процесу очищення, зроблено порівняльний аналіз питомих витрат електроенергії ряду найбільш відомих установок електрокоагуляції стоків.

7. Описано механізм макрокінетичних процесів електрокоагуляції хромо-вмісних стоків.

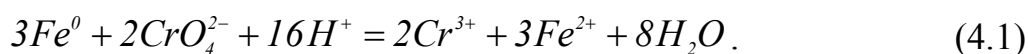
8. Проведено хімічний аналіз зразків осаду СВ. Визначено галузі промислового використання отриманого електрогенерованого гальваношламу.

РОЗДІЛ 4

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ОБРОБКИ
ХРОМОВМІСНИХ РОЗЧИНІВ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОКОАГУЛЯЦІЇ4.1. Фізико-математична модель процесів вилучення іонів хрому в
проточному електрокоагуляторі з розчинним залізним анодом

На підставі літературного огляду та експериментальних даних було побудовано фізико-математичну модель, що дозволяє визначити вплив технологічних режимів на кожному з етапів процесу електрокоагуляційного очищення стоків.

В цілому, процеси, що відбуваються у реакторі електрокоагулятора можна описати наступними рівняннями реакцій [6, 92, 106, 133]. Під час подачі СВ в анодній частині електрокоагулятора відбувається хімічна реакція відновлення іонів шестивалентного хрому



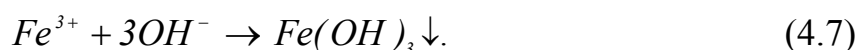
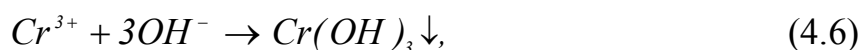
При накладанні зовнішньої напруги в результаті розчинення сталевих анодів вода збагачується катіонами заліза (II)



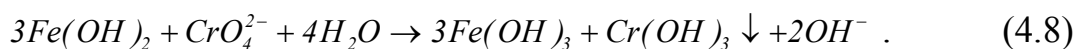
На катоді відбувається виділення газоподібного водню, що виконує роль флотаційного газу



Іони гідроксилу, що виділяються на катоді зв'язуються в електроліті іонами хрому та заліза з утворенням відповідного нерозчинного осаду



В складі гідроксогрупи двовалентне залізо в під дію іонів хрому переходить у тривалентне залізо відновлюючи при цьому шестивалентний хром до тривалентної форми



Виходячи з вищенаведених хімічних реакцій кінцева концентрація іонів шестивалентного хрому може бути розрахована за формулою, мг/л

$$C_{CrO_4^{2-}}^{вих} = \frac{\sum_0^n g_{CrO_4^{2-}}^{вих}}{j \cdot 10^3} , \quad (4.9)$$

де $g_{CrO_4^{2-}}^{вих}$ - масовий потік іонів CrO_4^{2-} на виході з електрокоагулятора, мг/с;

j – витрата потоку, м³/с; визначається як $j = \bar{j}_{гор} + \bar{j}_{верт}$,

де $\bar{j}_{гор}, \bar{j}_{верт}$ - горизонтальна та вертикальна складова потоку відповідно, м³/с;

n – кількість умовних ділянок струмопідводу.

Розподіл загального потоку за напрямками руху визначається наступним чином

$$\bar{j}_{гор} = j \cdot \left(\frac{\alpha_{верт}}{\alpha_{верт} + \alpha_{гор}} \right), \quad \bar{j}_{верт} = j \cdot \left(\frac{\alpha_{гор}}{\alpha_{гор} + \alpha_{верт}} \right), \quad (4.10-4.11)$$

де $\alpha_{верт}$ – коефіцієнт опору вертикальному напрямку руху потоку для досліджуваної конструкції анодної чарунки (0,22 - 0,29);

$\alpha_{гор}$ – коефіцієнт опору горизонтальному напрямку руху потоку для досліджуваної конструкції анодної чарунки (0,71 - 0,78).

Масовий потік іонів CrO_4^{2-} на виході з електрокоагулятора, мг/с, розраховується за формулою $g^{вих} = g^{вх} - g^{прореаг}$,

де $g^{вх}$ – масовий потік іонів CrO_4^{2-} на вході в електрокоагулятор, мг/с;

$g^{прореаг}$ - масовий потік іонів CrO_4^{2-} , що прореагували, мг/с.

Масовий потік іонів CrO_4^{2-} на вході в електрокоагулятор визначається як

$$g_{CrO_4^{2-}}^{ex} = C_{CrO_4^{2-}}^{ex} \cdot j \cdot 10^3; \quad (4.12)$$

де $C_{CrO_4^{2-}}^{ex}$ - початкова концентрація CrO_4^{2-} , мг/л;

Масовий потік іонів CrO_4^{2-} , що прореагували в реакторі електрокоагулятора за рахунок хімічних та електрохімічних реакцій розраховується за формулою

$$g^{прореаг} = g^{z/x} + g^{e/x}, \quad (4.13)$$

де $g^{z/x}$ – масовий потік іонів CrO_4^{2-} , що може бути витрачений в об'ємі анодної камери в результаті гальванохімічних реакцій (4.1, 4.8), мг/с;

$g^{e/x}$ – масовий потік іонів CrO_4^{2-} , що може бути витрачений у результаті електрохімічної реакції (4.8), мг/с.

За реакцією (4.1)

$$g_1^{z/x} = C_{CrO_4^{2-}}^{ex} \cdot \vec{j}_{верт} \cdot \alpha_1 \cdot 10^3, \quad (4.14)$$

де α_1 – коефіцієнт реакції (4.1), що характеризує ступінь перетворення іонів CrO_4^{2-} в Cr^{3+} за рахунок взаємодії з іонами Fe^0 (0,36 - 0,54), визначений експериментально.

За хімічною реакцією (4.8)

$$g_2^{z/x} = C_{CrO_4^{2-}}^{ex} \cdot \vec{j}_{верт} \cdot \alpha_2 \cdot \left[\frac{3M_{Fe^0}}{2M_{CrO_4^{2-}}} \div \frac{3M_{Fe^{2+}}}{M_{CrO_4^{2-}}} \right] \cdot 10^3 = \frac{I}{2} \cdot C_{CrO_4^{2-}}^{ex} \cdot \vec{j}_{верт} \cdot \alpha_2 \cdot 10^3 \quad (4.15)$$

де α_2 – коефіцієнт реакції (4.8), що характеризує ступінь перетворення іонів CrO_4^{2-} в Cr^{3+} за рахунок взаємодії з гідроксогрупою $Fe(OH)_2$ (0,22 - 0,38), визначений експериментально;

M – молярна маса.

Сумарно масовий потік іонів CrO_4^{2-} , що вступили в реакцію гальванохімічних перетворень має вигляд

$$g^{z/x} = C_{CrO_4^{2-}}^{ex} \cdot \vec{j}_{верт} \cdot \left(\alpha_1 + \frac{\alpha_2}{2} \right) \cdot 10^3, \quad (4.16)$$

Масовий потік іонів CrO_4^{2-} , що витрачається в результаті електрохімічної реакції, мг/с, розраховується за формулою

$$g^{e/x} = I_n \cdot k_{Fe^{2+}} \cdot \alpha_2 \cdot \left(\frac{M_{CrO_4^{2-}}}{3M_{Fe^{2+}}} \right), \quad (4.17)$$

де I_n – сила струму на n -ій ділянці струмопідвода (анода), А;

$k_{Fe^{2+}}$ – електрохімічний еквівалент Fe^{2+} , мг/А·с;

Для врахування впливу опору електроду умовно приймали, що струмопідвод розділено на $n = 20$ частин. Закон зміни струму по довжині струмопідводу [134] можна записати у вигляді

$$I_n = i_a \cdot S \cdot \left(1 - \frac{n}{20} \right), \quad (4.18)$$

де i_a – густина анодного струму, А/м²;

S – площа анодорозчинного завантаження, м².

Кінцевий вираз для розрахунку масового потоку іонів CrO_4^{2-} на виході з електрокоагулятора, має вигляд, мг/с

$$g_{CrO_4^{2-}}^{вих} = g_{CrO_4^{2-}}^{ex} - C_{CrO_4^{2-}}^{ex} \cdot \vec{j}_{верт} \cdot \left(\alpha_1 + \frac{\alpha_2}{2} \right) \cdot 10^3 - I_n \cdot k_{Fe^{2+}} \cdot \alpha_2 \cdot \left(\frac{M_{CrO_4^{2-}}}{3M_{Fe^{2+}}} \right). \quad (4.19)$$

Отже

$$C_{CrO_4^{2-}}^{вих} = \frac{\sum_0^n \left(g_{CrO_4^{2-}}^{ex} - C_{CrO_4^{2-}}^{ex} \cdot \vec{j}_{верт} \cdot \left(\alpha_1 + \frac{\alpha_2}{2} \right) \cdot 10^3 - I_n \cdot k_{Fe^{2+}} \cdot \alpha_2 \cdot \left(\frac{M_{CrO_4^{2-}}}{3M_{Fe^{2+}}} \right) \right)}{j \cdot 10^3}. \quad (4.20)$$

Концентрація іонів Fe^{3+} після обробки в електрокоагуляторі, розраховується за формулою, мг/л

$$C_{Fe^{3+}}^{вих} = \frac{\sum_0^n g_{Fe^{3+}}^{вих}}{j \cdot 10^3}, \quad (4.21)$$

де $g_{Fe^{3+}}^{вих}$ – масовий потік іонів Fe^{3+} на виході з електрокоагулятора, мг/с. Розраховується як сума потоків Fe^{3+} на вході в електрокоагулятор та потоків Fe^{3+} утворених у результаті реакцій електрохімічного розчинення залізного завантаження (4.3) та окиснення двовалентного заліза при відновленні шестивалентного хрому (4.8)

$$g_{Fe^{3+}}^{вих} = g_{Fe^{3+}}^{вх} + k_{Fe^{3+}} \cdot I_n \cdot \alpha_1 + g_{CrO_4^{2-}}^{вх} \cdot \alpha_1 \cdot \left[\frac{M_{Fe^{2+}}}{M_{CrO_4^{2-}}} \right], \quad (4.22)$$

де $g_{Fe^{3+}}^{вх}$ – вхідний масовий потік Fe^{3+} , мг/л, розраховується як

$$g_{Fe^{2+}}^{вх} = C_{Fe^{2+}}^{вх} \cdot \vec{j}_{зоп} \cdot 10^3, \quad (4.23)$$

де $C_{Fe^{3+}}^{вх}$ – концентрація Fe^{3+} на вході в електрокоагулятор, мг/л;

$k_{Fe^{3+}}$ – електрохімічний еквівалент Fe^{3+} , мг/(А·с);

Отже

$$C_{Fe^{3+}}^{вих} = \frac{\sum_0^n \left(g_{Fe^{3+}}^{вх} + k_{Fe^{3+}} \cdot I_n \cdot \alpha_1 + g_{CrO_4^{2-}}^{вх} \cdot \alpha_1 \cdot \left[\frac{M_{Fe^{2+}}}{M_{CrO_4^{2-}}} \right] \right)}{j \cdot 10^3}. \quad (4.24)$$

Концентрація іонів Cr^{3+} після обробки в електрокоагуляторі, розраховується за формулою, мг/л

$$\text{якщо } \frac{C_{Cr^{3+}}^{заг}}{3M_{Cr^{3+}}} > \frac{C_{OH^-}}{M_{OH^-}}, \text{ тоді } C_{Cr^{3+}}^{кінц} = C_{Cr^{3+}}^{заг} - C_{OH^-} \cdot \left(\frac{M_{Cr^{3+}}}{3M_{OH^-}} \right), \quad (4.25)$$

$$\text{якщо } \frac{C_{Cr^{3+}}^{заг}}{3M_{Cr^{3+}}} < \frac{C_{OH^-}}{M_{OH^-}}, \text{ тоді } C_{Cr^{3+}}^{кінц} = \frac{DP_{Cr(OH)_3}}{(C_{OH^-})^3} \cdot \alpha_3, \quad (4.26)$$

де C_{OH^-} - загальна концентрація аніонів OH , мг/л;

$DP_{Cr(OH)_3}$ - добуток розчинності;

$C_{Cr^{3+}}^{заг}$ - загальна концентрація іонів Cr^{3+} , мг/л;

α_3 - коефіцієнт, що враховує амфотерність хрому, в умовах надлишку іонів OH ($3,5 \cdot 10^6 - 1,5 \cdot 10^9$).

Концентрація іонів Cr^{3+} , що утворилася внаслідок електрохімічних та гальванохімічних перетворень в об'ємі електрокоагулятора, мг/л, розраховується за формулою, мг/л

$$C_{Cr^{3+}}^{заг} = C_{Cr^{3+}}^{вх} + (C_{CrO_4^{2-}}^{вх} - C_{CrO_4^{2-}}^{вих}) \cdot \left[\frac{M_{Cr^{3+}}}{M_{CrO_4^{2-}}} \right], \quad (4.27)$$

Концентрація аніонів OH , що утворилась у прикатодній зоні внаслідок електролізу води, мг/л

$$C_{OH^-} = \frac{\sum_0^n k_{OH^-} \cdot I_n \cdot \eta_m}{j \cdot 10^3} \quad (4.28)$$

де η_m – вихід по струму катодної реакції.

Приведені співвідношення відповідають фізичній моделі процесу, адекватно описують процеси, що протікають у запропонованому електрокоагуляторі, дозволяють прогнозувати і моделювати необхідний ступінь очищення хромовмісних СВ.

4.2. Перевірка адекватності математичної моделі результатам експериментальних даних

У ході вивчення впливу технологічних параметрів роботи лабораторного електрокоагулятора на ступінь очищення хромовмісних СВ було визначено взаємозалежність між величинами отриманими дослідним шляхом і результатами вирішення математичної моделі. Початкову концентрація іонів шестивалентного хрому в дослідах і при вирішенні математичної моделі приймали 100 мг/л. Під час комп'ютерної реалізації математичної моделі (блок-схема алгоритму розрахунку комп'ютерної програми представлена в додатку В) використовували коефіцієнти реакцій отримані напівемпіричним шляхом при дослідженні фізичної моделі процесу електрокоагуляції в апараті заданої конструкції.

За допомогою регресійного аналізу було визначено форми залежності між струмовим навантаженням, витратами рідини і кінцевою концентрацією хрому. Така залежність визначається математичною моделлю – рівнянням регресії з невідомими параметрами методом сіток [135]. На підставі вибірових даних було проведено оцінку вищезгаданих параметрів, визначено статистичні помилки і перевірено відповідність прийнятої моделі експериментальним даним.

Для визначення тісноти зв'язків між зміною струмових навантажень і кінцевою концентрацією іонів хрому було проведено кореляційний аналіз. За міру зв'язку брався коефіцієнт кореляції Пірсона, який визначали на підставі вибірки пар значень ($i, A/m^2$; $C_{Cr}, мг/л$) об'єму отриманих лабораторних даних.

Проведений регресійно-кореляційний аналіз (рис. 4.1 - 4.4) вказує на те, що між зміною кінцевої концентрації хрому та густиною струму, за даними розрахунку математичної моделі та експериментальними дослідженнями, спостерігається тісний кореляційний зв'язок ($r = 0,92 - 0,97$), до настання певного критичного моменту. В умовах роботи з експериментальним зразком електрокоагулятора критичний момент настає при збільшенні струмового навантаження на апараті вище $5,4 A/m^2$. Подальше підвищення сили струму призводить до різкого падіння ефективності очищення стоків внаслідок дії нестационарних процесів пасивації анода.

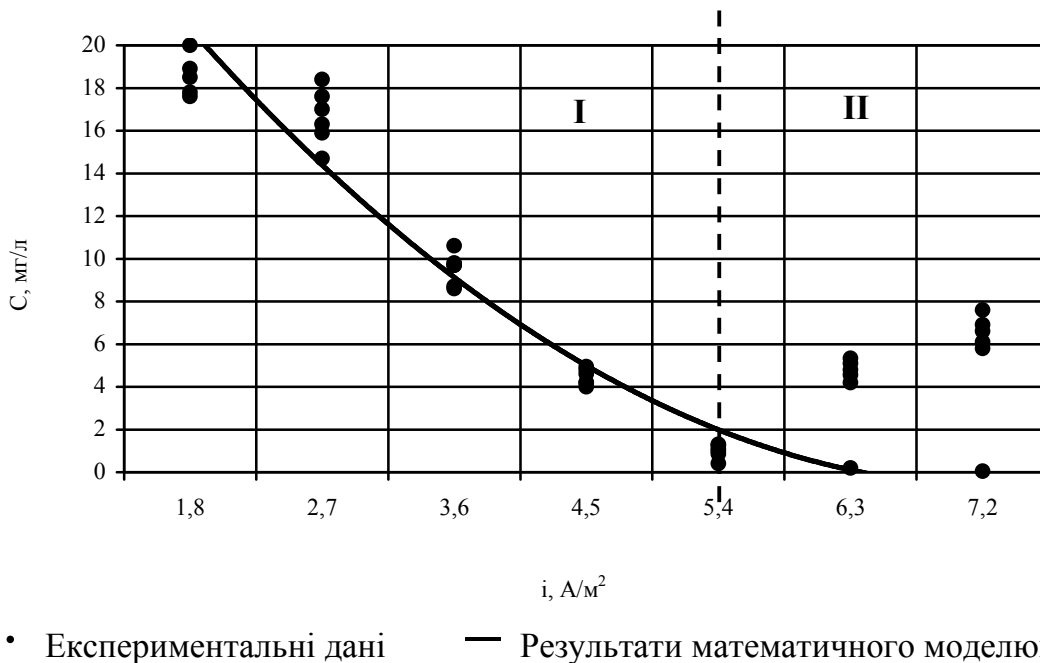


Рис. 4.1. Залежність концентрації хрому в СВ від величини анодного струму при витратах рідини – $13,8 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$ (час обробки стоків 3300 с): I – зона активного робочого режиму ($r = 0,97$); II – зона пасивного робочого режиму

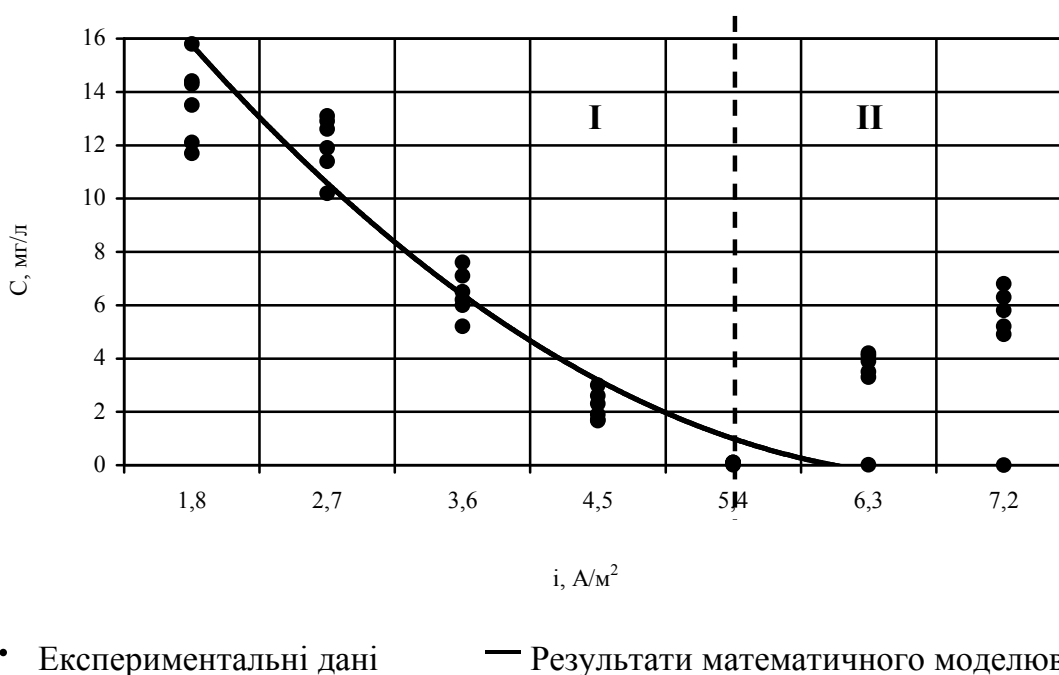
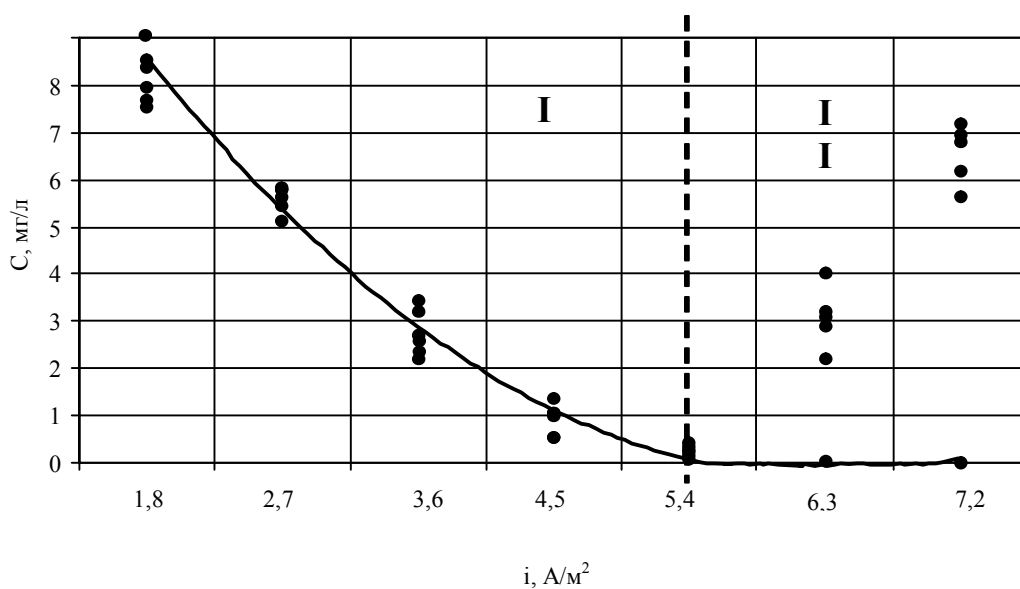
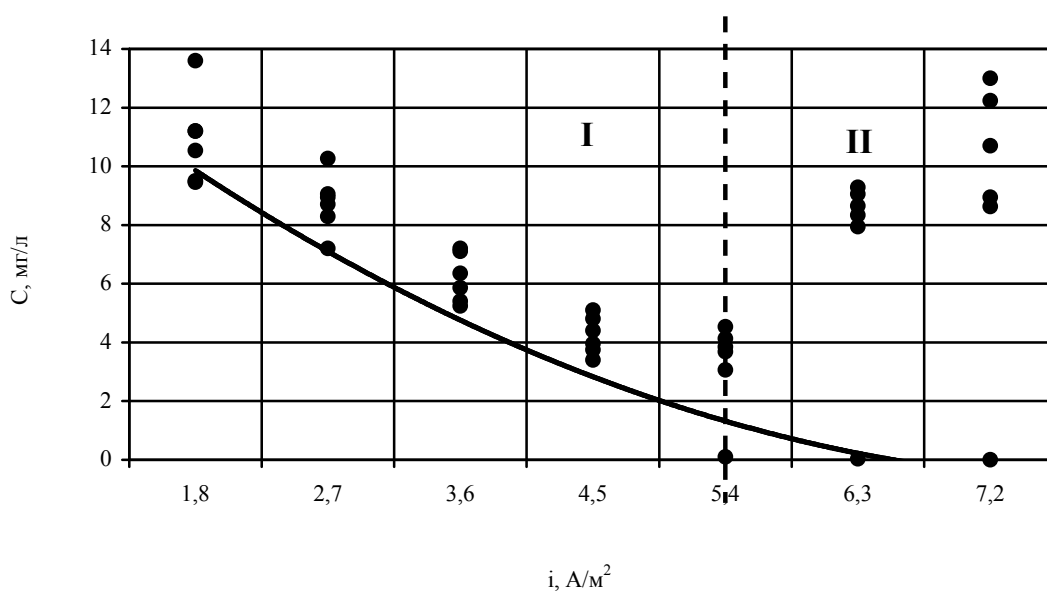


Рис. 4.2. Залежність концентрації хрому в СВ від величини анодного струму при витратах рідини – $11,1 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$ (час обробки стоків 4200 с) : I – зона активного робочого режиму ($r = 0,97$); II – зона пасивного робочого режиму



- Экспериментальні дані
- Результати математичного моделювання

Рис 4.3. Залежність концентрації хрому в СВ від величини анодного струму при витратах рідини – $8,3 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$ (час обробки стоків 5600 с): I – зона активного робочого режиму ($r = 0,97$); II – зона пасивного робочого режиму



- Экспериментальні дані
- Результати математичного моделювання

Рис 4.4. Залежність концентрації хрому в СВ від величини анодного струму при витратах рідини – $5,6 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$ (час обробки стоків 8400 с): I – зона активного робочого режиму ($r = 0,92$); II – зона пасивного робочого режиму

Отже, за результатами експериментальних досліджень можна виділити дві зони, що відповідають активному (зона I) та пасивному (зона II) режиму роботи електрокоагулятора.

Приведена математична модель є вірною в умовах струмових навантажень зони активного робочого режиму ($i = 1,8-5,4 \text{ А/м}^2$). Ведення процесу в умовах підвищеного струмового навантаження є екологічно та економічно недоцільним.

Граничні струмові умови роботи математичної моделі слід визначати в кожному окремому випадку конструкції електрокоагулятора дослідним шляхом.

Аналізуючи отримані залежності, можна відмітити, що найбільш наближеними, до результатів математичного моделювання, були криві, отримані експериментальним шляхом при витратах рідини $8,3 \cdot 10^{-7} - 13,8 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$ в зоні I ($r = 0,95 - 0,97$). Незначні розбіжності експериментальної і теоретичної кривої ($r = 0,92$) при витратах рідини $5,6 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$ обумовлені гідродинамічними особливостями протікання рідини через анодне завантаження, зокрема небажаним процесом заростання анодного простору пластівцями гідроксиду і зниженням ступеня подальшого розчинення заліза. Окрім цього, внаслідок збільшення часу перебування рідини в міжелектродному просторі хром частково переходить у стан хроміту, а хроміти в розчинах майже не осаджуються. Зворотня реакція відбувається дуже повільно, тому утворення та осадження гідросокомплексів хрому, за даних гідродинамічних умов, значно ускладнюється.

З графіків (рис 4.1 – 4.4) можна зазначити, що математична модель дозволяє з високою вірогідністю збігу спрогнозувати ефективність очищення хромовмісних СВ до наближення певного граничного рівня (зона II), обумовленого гідродинамічними і електрохімічними особливостями процесу електрокоагуляції.

Висновки

1. Розроблено модель електрокоагуляційного очищення СВ, що дозволяє враховувати електрохімічні реакції відновлення шестивалентного хрому та процеси, що супроводжуються електро - та гальванохімічним розчиненням електродів.

2. При побудові математичної моделі використовувалися основні положення загальної теорії електрохімічної коагуляції, теорія стійкості систем, теорія електролітичної дисоціації, закони Фарадея.

3. Математична модель може бути використана для розрахунку робочих режимів процесу очищення СВ в електрокоагуляторах проточного типу за умов врахування нестационарних процесів пасивації анода та зашламовування міжстружкового простору.

4. Комп'ютерна реалізація розробленої математичної моделі, дала можливість встановити, що між величинами отриманими дослідним шляхом та результатами рішення математичної моделі, в діапазоні струмових навантажень $1,8 - 5,4 \text{ А/м}^2$ (зона I), спостерігається тісний кореляційний зв'язок ($r = 0,92 - 0,97$), особливо для робочого режиму з витратами стоків $8,3 \cdot 10^{-7} - 13,8 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$. В умовах підвищених струмових навантажень (зона II) модель не працює. Використання пасивного робочого режиму екологічно та економічно недоцільно.

РОЗДІЛ 5

ПРАКТИЧНА РЕАЛІЗАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ РОБОТИ

5.1. Технологічна схема очищення стічних вод на підприємстві з оборотним циклом водопостачання

Стійкість і ефективність роботи промислової установки для електрохімічного знешкодження СВ визначаються, перш за все, стабільністю технологічного режиму, для забезпечення якого необхідна чітка і структурована побудова технологічної схеми руху матеріальних потоків.

Основними організаційними вимогами, що пред'являються до електрокоагуляційної технологічної схеми очищення стоків є [88]:

- нерозривність технологічної лінії в межах відділення очищення;
- компактність і простота виконання устаткування;
- доцільність розташування устаткування відповідно до напрямку матеріальних потоків;
- безперервність технологічного процесу;
- проведення процесів очистки в сталих умовах;
- можливість створення замкнених систем водообігу.

На підставі обробки і аналізу експериментальних даних нами було розроблено технологічну схему очищення хромовмісних СВ, що враховує вимоги сучасних підприємств (рис. 5.1).

Технологічна схема працює наступним чином. СВ, що поступає з виробничого корпусу через патрубок з відкритим вентилям (1), проходить попереднє очищення від зважених домішок у блоці механічного очищення (2). Після механічної обробки СВ подається у резервуар-усереднювач (3), де проходить стадію розбавлення очищеною водою, при відкритому вентилі на патрубку (4), до значення загальної концентрації хрому ≤ 100 мг/л.

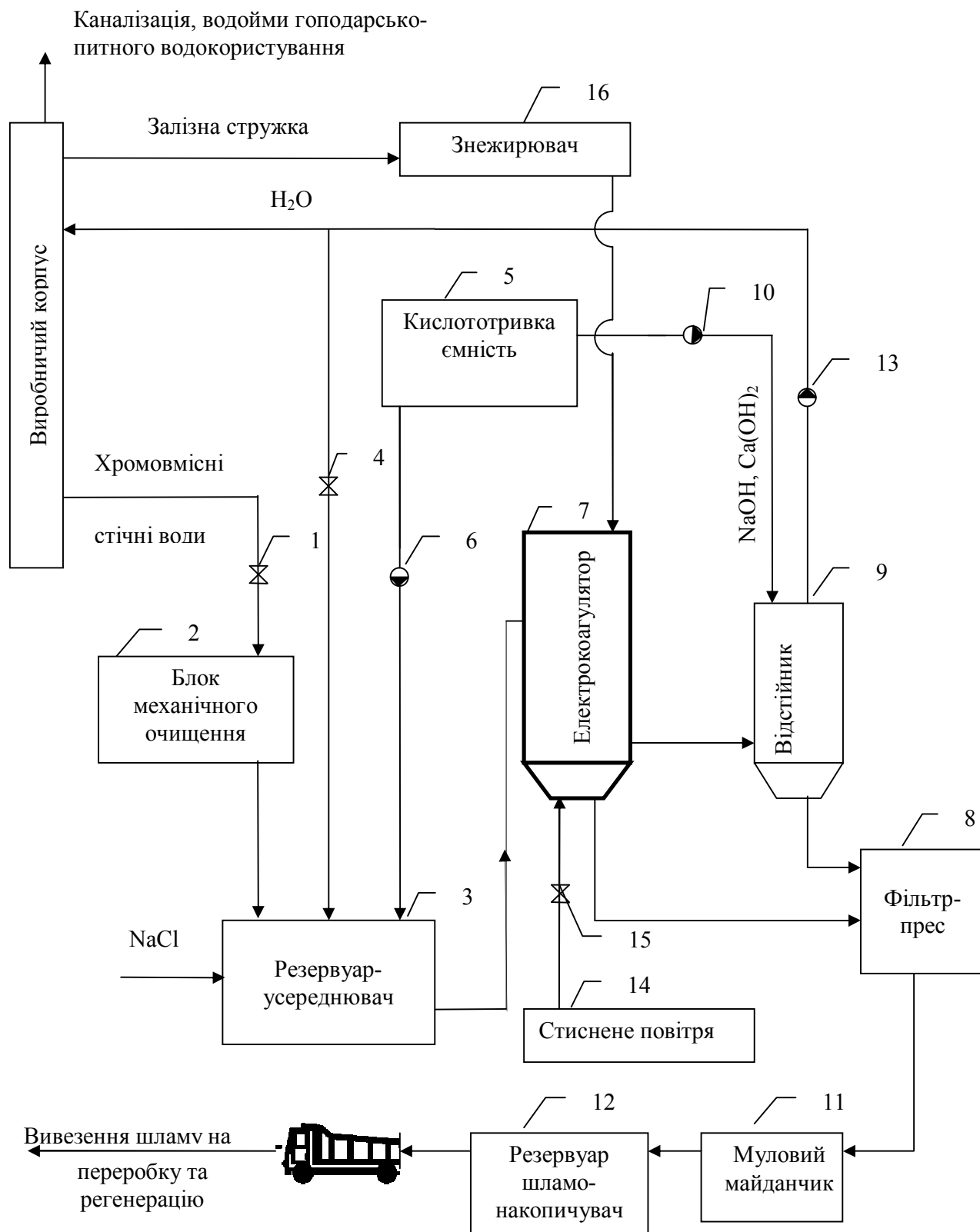


Рис. 5.1. Принципова технологічна схема електрокоагуляційного очищення хромовмісних СВ гальванічного виробництва у системах оборотного водопостачання промислових підприємств

У резервуарі-усереднювачі (3) відбувається корегування рН розчину до значення 4,5-6,0 рН за допомогою відповідного реагенту (HCl або NaOH), що подається з кислототривкої ємності (5) насосом-дозатором (6). Дозована подача очищеної води і реагенту в усереднювач (3) зводить до мінімуму вірогідність великих коливань концентрацій забруднюючих речовин і кислотно-лужної реакції стоку, забезпечуючи гомогенізацію складу СВ. Одночасно в резервуар - усереднювач подається розчин NaCl (до концентрації 250-300 мг/л) для забезпечення стабільної електропровідності стоків. Після змішування СВ з резервуара-усереднювача (3) поступає в проточний електрокоагулятор (7), де проходить стадію відновлення шестивалентного хрому до тривалентної форми. Електрокоагулятор обов'язково оснащується витяжною вентиляцією для відведення газоподібного водню, що утворюється на катоді. У процесі електролізу оброблюваний розчин підлучнюється, оскільки концентрація водневих іонів у результаті реакцій відновлення шестивалентного хрому, а також електрохімічного виділення газоподібного водню зменшується. Цей процес сприяє коагуляції гідроксидів хрому і заліза з утворенням пластівців, на яких відбувається адсорбція інших домішок, що містяться у СВ. Приріст величини рН може складати до 4 одиниць, що залежить від початкової концентрації Cr (VI) і початкової активної реакції середовища.

На наступному етапі очищення осад з нижньої конусоподібної частини електрокоагулятора (7) поступає на фільтр-прес (8) для подальшого зневоднення. Очищена СВ з електрокоагулятора (7), поступає у відстійник (9) для остаточного осадження скоагульованих домішок. З метою створення оптимальних умов для седиментації гідроксидів металів, здійснюють корегування активної реакції СВ після електрокоагуляційної обробки до значення рН стоків 9,0 - 9,5 одиниць. Для цього в камеру відстоювання (9) за допомогою насоса-дозатора (10) додається заздалегідь розрахована кількість розчину NaOH. Осад з вмістом вологи 97 - 99 % з відстійника (9) подається на фільтр-прес (8), де проходить стадію часткового зневоднення до значення 60-70%. Подальше висушування шламу відбувається шляхом природної аерації на відкритих мулових майданчиках (11). Шлам з масовим вмістом вологи 35 - 40% відправляється на тимчасове зберігання в резервуар-шламонакопичувач (12). У міру заповнення ре-

зервуара-шламонакопичувача (12) відбувається вивезення шламу до спеціалізованих підприємств для подальшої утилізації у виробничий цикл. Очищені СВ, з концентрацією $\text{Cr}(\text{OH})_3$ менше 0,5 мг/л, за допомогою насосу (13) спрямовують на повторне використання у виробничий корпус у системи промивки деталей і для приготування електролітів хромування. Використання очищеної СВ в замкненому циклі дозволяє зекономити 60 - 80% води, що споживається гальванічним виробництвом.

Для уникнення пасивації і засмічення залізного завантаження рекомендовано проводити періодичне продування електрокоагулятора (7). Продування електрокоагулятора здійснюється у відключеному стані стислим повітрям з резервуару (14), за допомогою патрубків з вентилем (15), один раз за зміну протягом 10-15 хвилин. При цьому частинки стружки переміщуються, виконуючи роль абразиву, і очищають поверхню анодної камери і самої стружки. Дозавантаження анодорозчинної стружки в електрокоагулятор відбувається у міру її окислення. Залізна стружка з виробничого цеху поступає у знежирювач (16), проходить обробку миючим розчином і спрямовується у робочу камеру електрокоагулятора (7).

Очищену воду можна повертати у виробничий цикл, або, якщо це не передбачено виробничими схемами, скидати в каналізацію або водойми господарсько-питного водокористування (ГПВ), оскільки концентрація тривалентного хрому в ній менше гранично допустимої (ГДК $\text{Cr}(\text{III})$) для скидання в каналізацію 0,05 мг/л, для скидання у водоймища ГПВ 0,5 мг/л). Вищенаведена технологічна схема не займає великих площ, не вимагає значних енерговитрат, завантаження електрокоагулятора складається з відходів металорізального виробництва. При реконструкції існуючих споруд можливе використання існуючих ємкостей і насосного устаткування.

Слід зазначити, реалізація запропонованої технологічної схеми знешкодження СВ має певні обмеження. Замкнене водоспоживання передбачається для підприємств з витратою СВ більше 50 м³/добу. При витратах СВ менше 50 м³/добу повернення очищених стоків для внутрішніх технічних цілей виробництва економічно необґрунтовано [88, 100]. При незначних витратах стоків розроблену електрокоагуляційну установку можна використовувати в якості локального очисного обладнання та передбачити скидання СВ у міську водопровідну систему.

5.2. Методика інженерного розрахунку виробничої установки

Окрім створення раціональної схеми очисних споруд, необхідною умовою успішного вирішення задачі очищення СВ є оптимальний підбір конструктивних та режимних параметрів очисного устаткування. Вибір конструктивних параметрів визначається особливостями технологічного процесу очищення, властивостями СВ та продуктивністю установки.

У технології електрохімічного очищення води в якості основного критерію доцільно вибирати продуктивність апарату при заданому ступені очищення. Це пов'язано з тим, що електрокоагулятор є головним елементом технологічної схеми обробки води і забезпечує економічність роботи всієї установки. Окрім того, до основних параметрів електрокоагулятора, відносяться номінальні об'єми коагуляційної і відстійної камер, розміри електродного блоку, витрати металу аноду, густина анодного струму та ін.

У зв'язку з тим, що процес електрокоагуляції залежить від ряду вказаних взаємопов'язаних чинників, що впливають на ступінь очищення СВ, завдання оптимізації може бути зведено до встановлення певних залежностей між значеннями конструктивних параметрів, при врахуванні яких можлива ефективна реалізація процесу очищення.

До конструкції коагуляторів, як до різновидів апаратів хімічної технології, повинні бути пред'явлені наступні вимоги: простота, компактність, надійність роботи електродного блоку, технологічність виготовлення, монтажу і ремонту, стандартизація вузлів і деталей, дотримання необхідного режиму з метою отримання очищеної води відповідно до санітарно-гігієнічних норм, стійкість роботи при тривалій експлуатації, можливість автоматизації, енергоефективність.

Нами запропоновано інженерний метод розрахунку таких апаратів, що ґрунтується на результатах попереднього лабораторного вивчення процесу електрокоагуляції хромовмісних стоків. При розробці інженерного методу розрахунку конструктивних параметрів стружкового електрокоагулятора з розвиненою

поверхнею контакту фаз використовували базові положення до проектування прочних електрокоагуляторів [70].

В якості початкових параметрів для розрахунку установки слід приймати: продуктивність установки Q_a (m^3/c); концентрацію забруднень у СВ $C_{св}$ (mg/l) (не більше 100 мг/л); необхідний ефект очищення η ; лінійну швидкість подачі води в електрокоагулятор $W_{ш}$ (m/c); анодну густину струму i_a (A/m^2); еквівалентний діаметр частинок залізної стружки $d_{ч}$ (m).

Розрахункову схему електрокоагулятора представлено на рис. 5.2.

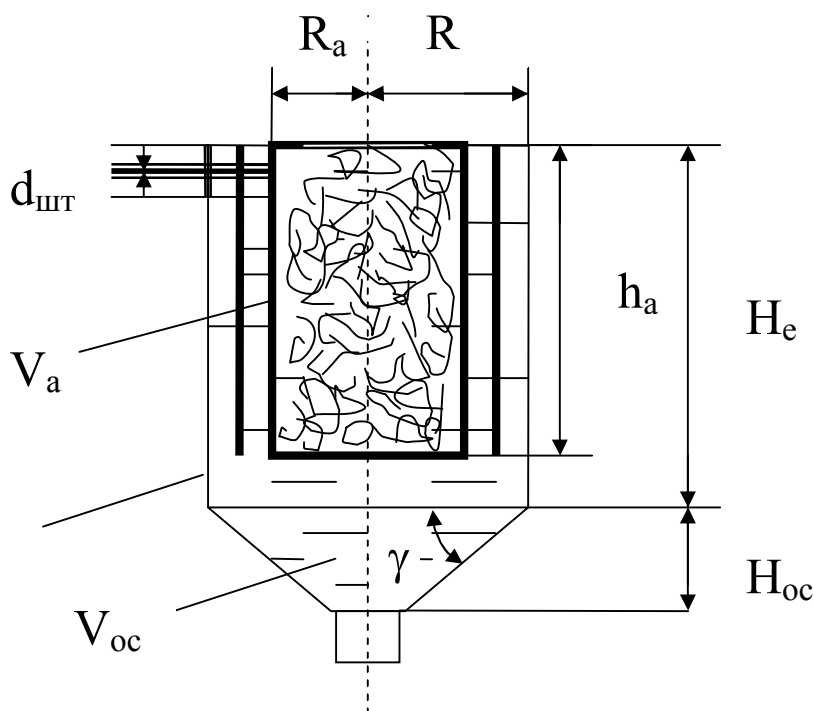


Рис. 5.2. Розрахункова схема електрокоагулятора

Алгоритм розрахунку:

1. Об'єм електрокоагуляційної зони апарату, m^3 , визначається часом повної коагуляції забруднюючих речовин t (c), об'ємом що займає електродна системи V_e (m^3) і очікуваною продуктивністю апарату Q_a (m^3/c), що встановлюється на підставі добового накопичення стоків

$$V = t Q_a + V_e. \quad (5.1)$$

Суттєво, що коагуляція частинок в апараті відбувається в низхідному потоці, що переміщується з певною швидкістю. При цьому потік води, що обробляється,

повинен проходити певну висоту електрокоагуляційної камери за період часу, достатній для закінчення коагуляції. Таким чином, необхідний період перебування рідини в зоні коагуляції визначається на підставі експериментальних кінетичних кривих (для апаратів заданої конструкції $t = 4200-5600$ с.).

При оптимальних параметрах конструкції електрокоагулятора об'єм електродної системи складає 20-25% від загального об'єму електрокоагуляційної зони, $\text{м}^3/\text{с}$

$$V_e = 0,25 t Q_a. \quad (5.2)$$

2. *Радіус поперечного перерізу електрокоагуляційної зони, м, визначається на підставі розрахованого об'єму і висоти електрокоагуляційної зони H_e , м.*

При заданому значенні t , з урахуванням конструктивних особливостей, оптимальне співвідношення $R:H_e = 1:3,4$, звідси

$$R = \sqrt[3]{\frac{V}{3,4\pi}} \quad (5.3)$$

3. *Площа поперечного перерізу апарату, м^2*

$$F = \pi R^2. \quad (5.4)$$

4. *Висота електрокоагуляційної зони, м*

$$H_e = \frac{V}{\pi R^2}. \quad (5.5)$$

5. *Діаметр штуцера для введення стічної води, м*

$$d_{шт} = \sqrt{\frac{4Q_a}{\pi W_{шт}}}, \quad (5.6)$$

6. *Об'єм анодної камери, м^3*

$$V_a = \pi R_a^2 h_a \quad (5.7)$$

де R_a – радіус анодної камери, м;

h_a – висота анодної камери, м.

8. *Радіус анодної камери, м*

$$R_a = R - r_3 - \delta_3 - \rho_k, \quad (5.8)$$

де r_3 - величина зазору між катодом і анодною чарункою, рекомендується приймати не більше 0,03-0,04, м;

δ_3 - величина зазору між катодом і корпусом апарату, рекомендується приймати не більше 0,003-0,004, м;

ρ_k – товщина катода, може бути скорегована з товщиною стандартних листів металу (0,003 – 0,005 м).

9. *Висота анодної камери, м.* Для забезпечення оптимальних умов осадження скоагульованих домішок висота анодної камери повинна складати не більше 80% від висоти електрокоагуляційної зони, отже:

$$h_a = 0,8 H_e. \quad (5.9)$$

10. *Площа поперечного перерізу анодної камери, м²*

$$f_c = \pi R_a^2. \quad (5.10)$$

11. *Площа бічної поверхні анодної камери, м²*

$$f_{б.н.} = 2\pi R_a h_a. \quad (5.11)$$

12. *Загальна площа поверхні анодної камери, м²*

$$S_a = f_c + f_{б.н.} \quad (5.12)$$

13. *Діаметр отворів сітки анодної камери, м*

$$d = \eta_m d_{ч.}, \quad (5.13)$$

де η_m — коефіцієнт використання матеріалу анодного завантаження, без зниження ефекту очищення $\eta_m = 0,65 - 0,75$.

Для заданої конструкції анодної чарунки вільний переріз отворів сітки рекомендовано приймати 0,6 - 0,8.

14. Площа катоду, м

$$S_k = 2 \pi (R - \delta_3) h_k \quad (5.14)$$

де h_k — висота катодної камери (м), у розрахунках приймаємо $h_k = h_a$.

15. Висота зони осадження, м

$$H_{oc} = R \operatorname{tg} \alpha, \quad (5.15)$$

де α - кут нахилу конуса відстійної камери.

Осад, що випадає у відстійнику, має високий ступінь вологості (97 – 99%) і легкорухомість, що дозволяє приймати кут нахилу днища вертикального відстійника в межах 40–50°.

16. Об'єм зони осадження, м³

$$V_{oc} = \frac{1}{3} \pi R^2 H_{oc}. \quad (5.16)$$

17. Будівельний об'єм апарату, м³

$$V_n = V + V_{oc} + V_e \quad (5.17)$$

18. Будівельна висота апарату, м

$$H = H_e + H_{oc}. \quad (5.18)$$

19. Маса розчинного завантаження анодної камери, кг

$$M_e = \gamma_{me} V_a, \quad (5.19)$$

де γ_{me} — щільність завантаження анодної камери, кг/м³. Для залізної стружки приймаємо $\gamma_{me} = 90 - 120 \text{ кг/м}^3$.

20. Маса металу розчинної електродної системи, яка може бути використана при електролізі, кг

$$M_p = \eta_m M_e \quad (5.20)$$

21. Витрата заліза на процес очищення, кг/с

$$G_m = D_m C_{св} \eta Q_a 10^{-3}, \quad (5.21)$$

де D_m – питомі витрати металевого заліза для видалення 1 мг Cr^{6+} . За даними експериментальних досліджень у розрахунках приймаємо $D_m = 6 - 8$.

22. Сила струму I , необхідна для ефективного очищення СВ, А; визначається в залежності від очікуваної кінцевої концентрації $Cr(VI)$ за результатами вирішення комп'ютерної моделі процесу електрокоагуляційної обробки хромовмісних стоків (блок-схема алгоритму розрахунку програми представлена в додатку Г).

23. Необхідна площа анодної під'єднаної стружки, m^2

$$S = \frac{I}{i_a}, \quad (5.22)$$

де i_a - анодна густина струму, A/m^2 . Для заданої конструкції електрокоагуляторів експериментально визначене оптимальне значення $i_a = 4,5-5,4 A/m^2$.

24. Питомі витрати електроенергії на очищення $1 m^3$ стоків, $кВт \cdot год/m^3$

$$W_{уд} = \frac{UI}{3,6 \cdot 10^6 \eta Q_a}, \quad (5.23)$$

де U - напруга в зовнішньому ланцюзі розчинних електродів, В. Визначається експериментальним шляхом.

25. Період безперебійної роботи установки, після якого необхідно проводити дозавантаження анодної камери, ч

$$T_p = \frac{M_p}{G_m 3600}. \quad (5.24)$$

Вищенаведена методика дозволяє спроектувати електрокоагулятор безперервної дії, призначений для знешкодження СВ гальванічного виробництва, що містять токсичні іони Cr^{6+} з ефектом очищення до 99,96 %. При цьому сумарна концентрація іонів ВМ не повинна перевищувати 100 мг/л, оскільки збільшення концентрації призведе до зростання питомих витрат металу і електроенергії, та пасивації аноднорозчинного завантаження, внаслідок чого погіршиться процес електрохімічного розчинення заліза, знизиться вихід по струму і ефект очищення.

5.3. Адаптація методу до виробничих умов

За розробленою інженерною методикою розрахунку оптимальних конструктивних параметрів було спроектовано апарат безперервної дії для електрокоагуляційного очищення хромовмісних СВ. Електрокоагулятор продуктивністю до $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{с}$ призначений для очищення хромовмісних СВ на підприємствах з малими виробничими потужностями гальванічних ліній.

Апарат являє собою поліпропіленову циліндричну ємність з конічним днищем. Анодна камера виконана у вигляді титанової перфорованої чарунки з діаметром отворів 2,5 мм та вільним переріз 60%. Катод виготовлений з листової сталі марки Ст.3.

Електрокоагулятор має наступні технічні характеристики:

загальний проектний об'єм, м^3	1,44
максимальна продуктивність по стоку, $\text{м}^3/\text{с}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
габаритні розміри, м:	
діаметр	1,42
висота	2,17
об'єм електрореакційної камери, м^3	1,31
об'єм відстійної камери, м^3	0,13
об'єм анодної камери, м^3	0,85
площа анодної камери, м^2	4,42
площа катоду, м^2	4,18

маса анодорозчинного залізного завантаження, кг	102
середній час електрокоагуляції, годин	1,15 – 2,3
проектні питомі витрати електроенергії, кВт · год/м ³	до 3,5
проектні витрати заліза, мг/мг хрому	6,0 – 8,5
період роботи установки без дозавантаження металу, годин	140
кількість обслуговуючого персоналу, чол.	1

Для підтвердження ефективності очищення, а також напрацювання оптимальних режимів функціонування апарату, дослідно-промисловий зразок електрокоагулятора було випробувано в умовах гальванічного цеху ПАТ «Глухівський завод «Електропанель».

Початкова концентрація Cr^{6+} у СВ не перевищувала 105 мг/л. У окремих пробах було виявлено Cr^{3+} з концентрацією до 3 мг/л, вміст NaCl – 300 мг/л.

Хромовмісні стоки в електрокоагулятор подавали через трубопровід, забезпечений заслінкою, яка дозволяла регулювати лінійну швидкість потоку. Принцип роботи електрокоагулятора відповідав його лабораторному аналогу, описаному в розділі 2.

В ході експерименту досліджували вплив на процес очищення наступних технологічних параметрів: густина струму, швидкість подачі стоків, рН.

Для скорочення числа дослідів використовували найбільш оптимальні режими роботи електрокоагулятора отримані дослідним шляхом на лабораторному апараті: час перебування СВ у електрокоагуляторі складав 140, 93, 70 хвилин, що відповідало витратам стоків $1,25 \cdot 10^{-4}$; $1,85 \cdot 10^{-4}$; $2,5 \cdot 10^{-4}$ м³/с; густину анодного струму варіювали від 3,6 до 7,2 А/м²; рН СВ змінювали в діапазоні від 2,5-8,5 одиниць.

Ефективність процесу очищення оцінювали за залишковим вмістом іонів трьох- і шестивалентного хрому, питомими витратами електроенергії, активною реакцією рН знешкодженої рідини. Отримані дані наведено в табл. 6.1.

Аналізи проб проводили в атестованій лабораторії станції нейтралізації ПАТ «Глухівський завод «Електропанель», відповідно сертифікованим методикам [121 - 127], із застосуванням рН-метра рН-261, фотоелектроколориметра ФЕК-М, спектрофотометра С-150.

**Результати дослідно-промислових випробувань електрокоагулятора для
очищення хромовмісних стічних вод**

Технологічні параметри		Концентрація після очищення, мг/л		рН (після очищення)	Витрати електроенергії кВт·год/м ³
Витрата стоку, м ³ /с	Густина струму, А/м ²	Cr ³⁺	Cr ⁶⁺		
рН 2,5 (до очищення)					
1,25·10 ⁻⁴	3,6	3,32	0,55	2,9	1,3
	5,4	2,80	0,11	3,2	2,9
	7,2	5,45	1,08	3,5	3,5
1,85·10 ⁻⁴	3,6	4,21	0,55	2,6	1,0
	5,4	1,40	0,22	2,9	2,6
	7,2	5,56	1,46	3,1	3,4
2,5·10 ⁻⁴	3,6	4,20	1,92	2,6	0,8
	5,4	3,66	0,72	2,8	2,2
	7,2	6,00	2,83	3,1	2,9
рН 5,5 (до очищення)					
1,25·10 ⁻⁴	3,6	0,06	-	6,2	3,0
	5,4	0,04	-	8,4	3,2
	7,2	1,00	-	9,4	3,5
1,85·10 ⁻⁴	3,6	0,07	-	6,7	2,4
	5,4	0,04	-	8,3	2,6
	7,2	1,20	-	9,2	3,2
2,5·10 ⁻⁴	3,6	3,14	0,02	6,1	2,0
	5,4	0,08	-	7,5	2,4
	7,2	3,60	-	8,5	2,8
рН 8,5 (до очищення)					
1,25·10 ⁻⁴	3,6	3,01	1,09	8,8	0,9
	5,4	2,47	0,89	9,1	2,1
	7,2	4,77	1,56	9,4	2,9
1,85·10 ⁻⁴	3,6	3,42	1,21	8,7	0,7
	5,4	2,56	1,02	8,9	1,8
	7,2	5,94	1,73	9,0	2,0
2,5·10 ⁻⁴	3,6	4,34	1,65	8,5	0,6
	5,4	2,99	1,03	8,7	1,7
	7,2	6,50	1,94	8,7	1,9

Як видно з табл. 6.1 у деяких дослідах вдалося досягти повного відновлення Cr(VI) до Cr(III), причому концентрація останнього знаходилася в межах ГДК. Питомі витрати електроенергії на очищення стоків, у дослідно-промислових умовах, вдалося знизити на 15 - 20 % у порівнянні з лабораторним аналогом. У процесі очищення спостерігалось підвищення реакції активного середовища на 1 - 4 рН.

З табл. 6.1 можна зазначити - у кислих СВ інтенсивність відновлення іонів шестивалентного хрому вища, ніж у лужних, при одних і тих самих значеннях витрат рідини. Однак, аналізуючи результати експерименту, можна припустити, що в процесах електрокоагуляційного очищення стоків не завжди доцільно здійснювати анодне розчинення в сильно кислому або лужному середовищах, що обумовлене прискоренням процесу пасивації залізного анода продуктами окислення, і, як наслідок, поступовим зниженням ступеня очищення. Ефективність анодного розчинення значно підвищується шляхом забезпечення переходу Cr^{6+} у форму гідроксиду $Cr(OH)_3$ в розчинах, що мають початкове значення рН, близьке до рН гідратуутворення Cr^{3+} - 5,5 одиниць.

Дослідні випробовування показали, що питомі витрати електроенергії також істотно залежать від рН оброблюваної води. При початковому значенні 5,5 рН вихід по струму складає 90 - 100%, що обумовлено переважаючим механізмом електрохімічного розчинення аноду. Реакції, що протікають за даних умов мають стабільніший характер, і здатні забезпечити необхідний ефект очищення. Найкращий ступінь активації поверхні електроду спостерігається при анодній густині струму $5,4 \text{ A/m}^2$. У лужному середовищі сумарний вихід по струму різко зростає на початку реакції, після чого відбувається миттєва пасивація аноду і зниження сумарного виходу по струму до 60-80%. У кислому середовищі анодний вихід по струму складає 120-140 % за рахунок додаткового хімічного розчинення, але при цьому швидкість розчинення занадто велика, частина металу витрачається не ефективно і не бере участь у процесі очищення, утворюючи додатковий шлам. Таким чином, знижується ефективність роботи анодорозчинного завантаження.

Дослідно-промислова перевірка експериментальних положень показала, що використання розчинних анодів приводить до зміни активної реакції рН розчину.

На зміну рН у процесі електролізу безпосередньо впливає величина анодної густини струму, витрата рідини, початкове значення рН стоків. Підвищення рН стоків залежить від густини анодного струму, а також часу перебування стоків у камері електрокоагуляції. Максимальне підвищення величини рН (9,2-9,4 рН) відбувається в розчинах з початковим значенням 5,5 рН, витратою стоків $1,25 \cdot 10^{-4}$ - $1,85 \cdot 10^{-4}$ м³/с, густиною анодного струму 7,2 А/м². При початковому значенні кислотно-лужної реакції стоку 2,5 рН і 8,5 рН, з тими ж витратними та енергетичними характеристиками, приріст рН складає не більше 1.

Таким чином, оптимальні режими роботи електрокоагулятора отримані в промислових умовах, у першому наближенні співпадають з аналогічними характеристиками, визначеними експериментальним шляхом і при проведенні лабораторних досліджень.

Спостерігаються і деякі відхилення від отриманих у лабораторних умовах закономірностей. Наприклад, зі збільшенням часу перебування рідини в електрокоагуляторі до 140 хвилин не відбувається передбачуваного зниження ефекту очищення, обумовленого появою небажаного процесу заростання анодного завантаження гідроксидом хрому. Даний факт свідчить про зміну окремих гідродинамічних характеристик потоку, отриманих на дослідно-промисловому зразку. Зокрема, відбувається зниження критичного рівня витрат рідини, що визначається швидкістю седиментації осаду в міжелектродному просторі і призводить до зменшення ступеня розчинення аноду.

Разом з тим, необхідний ступінь очищення досягається вже в режимі витрат стоків $1,85 \cdot 10^{-4}$ м³/с (час перебування рідини в реакторі 5600 с.), отримана вода повністю придатна для створення замкнених систем водообігу, тому подальше збільшення часу обробки економічно недоцільно.

Виходячи з отриманих експериментальних даних оптимальні режими роботи дослідно-промислового зразка мають наступні значення:

- густина струму 5,4 А/м² ($\pm 0,2$);
- початкове значення рН 5,5;

- час перебування СВ в електрокоагуляторі 5600 с, що відповідає витратам рідини $1,85 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{с}$.

Розроблений дослідно-промисловий зразок електрокоагулятора відповідає вимогам, що висуваються до систем очищення СВ, може бути повністю автоматизований, відрізняється компактністю і високим ступенем очищення.

Висновки

1. На підставі проведених досліджень розроблено технологічну схему очищення промивних хромовмісних стічних вод методом електрокоагуляції, що дозволяє створювати замкнені системи водообігу.

2. Розроблено методику інженерного розрахунку конструктивних параметрів основного елементу технологічної схеми очищення стоків – електрокоагуляційної установки.

3. На підставі розрахунків спроектовано і реалізовано електрокоагулятор для підприємств з малими виробничими потужностями гальванічних ліній, продуктивністю по стоку до $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{с}$. На базі очисних споруд ПАТ «Глухівський завод «Електропанель» проведено натурні дослідження, що показали високу ефективність очищення стічних вод у виробничих умовах. Встановлено оптимальні технологічні режими роботи електрокоагулятора.

РОЗДІЛ 6

ОБГРУНТУВАННЯ ЕКОЛОГО - ЕКОНОМІЧНОЇ ДОЦІЛЬНОСТІ РЕОРГАНІЗАЦІЇ ТРАДИЦІЙНИХ СХЕМ ВОДООЧИЩЕННЯ (НА ПРИКЛАДІ ВАТ «СУМСЬКЕ НВО ІМ. М.В. ФРУНЗЕ»)

З метою обґрунтування доцільності впровадження розробленої електрокоагуляційної схеми утилізації гальваностоків приведеної в розділ 5.1 та об'єктивного оцінювання небезпеки хромовмісних відходів, що утворюються при використанні традиційних технологій знешкодження СВ було проведено аналіз хромового гальванічного виробництва на типовому підприємстві машинобудівної галузі України - ВАТ «Сумське НВО ім. М.В. Фрунзе».

Аналіз виконували в декілька етапів. На першому етапі досліджували сучасну ситуацію в галузі утворення, накопичення та утилізації хромовмісних відходів після операцій хромування та хроматного пасивування. Визначали ступінь відповідності сучасним вимогам технологій реагентного знешкодження стоків, що використовуються на станціях нейтралізації підприємства. Ці технології є типовими для більшості машинобудівних підприємств України, що дає змогу нагально оцінити існуючий стан у галузі обробки гальваностоків.

На другому етапі аналізували сучасну концепцію розрахунку критерію екологічної небезпеки гальванічного виробництва. Досліджували рух матеріальних потоків гальваноліній. Опираючись на проведені дослідження запропонували вдосконалену методику розрахунку критерію екологічної небезпеки. Адекватність розробленої методики перевіряли на прикладі розрахунку та оцінки руху хромовмісних потоків підприємства ВАТ «Сумське НВО ім. М.В. Фрунзе» до та після впровадження електрокоагуляційної схеми знешкодження гальваностоків та ряду інших запропонованих ресурсо-, природозберігаючих заходів.

На третьому етапі перевіряли еколого-економічну доцільність реконструкції старих очисних споруд з метою впровадження електрокоагуляційної технології знешкодження стоків для підприємств з об'ємами водооберту ≥ 50 м³/добу.

6.1. Моніторинг утворення, накопичення та утилізації хромовмісних стічних вод гальванічного виробництва

На даний час ВАТ «Сумське НВО ім. М.В. Фрунзе» є одним з ведучих в Європі машинобудівних комплексів по виробництву устаткування для нафтової, газової і хімічної промисловості; спеціалізується на випуску хімічної апаратури, центрифуг, компресорів, газоперекачуючих агрегатів, насосів, газової арматури та устаткування для нафтопромислу, надає широкий спектр послуг у сфері захисно-декоративного і антикорозійного захисту.

До складу підприємства входять спеціалізовані виробництва:

- хімічного устаткування;
- ГПА і компресорів;
- насосного устаткування, зокрема для атомних електростанцій;
- машинобудівне;
- заготовче;
- ремонтно-будівельне.

ВАТ «Сумське НВО ім. М.В. Фрунзе» входить до переліку найбільших підприємств машинобудівної галузі України, поставляє свою продукцію у більш ніж 40 країн світу. Як будь-який промисловий гігант, підприємство має і ряд проблем, серед яких важливе місце займає забруднення навколишнього середовища [143]. «Сумське НВО ім. М.В. Фрунзе» відмічено в переліку «100 об'єктів, що є найбільшими споживачами і забруднювачами гідросфери в Україні» [1,4].

Норма водоспоживання для підприємства складає 620 - 750 тис. м³/рік [144,145]. Водозабезпечення всіх структурних підрозділів підприємства проводиться за рахунок 16 власних артезіанських свердловин, міської водопровідної мережі Сумського КП «Міськводоканал» та поверхневих вод р. Псел. Водовідведення господарчо-побутових СВ проводиться в міську каналізаційну мережу, в об'ємі 600 - 720 тис. м³/рік [144,145].

Одним з основних джерел утворення СВ (25%) є операції нанесення гальванічних покриттів. Спектр хімічних забруднень, що поступають з промивними во-

дами в технологічний стік, включає сполуки хрому, нікелю, кадмію, цинку, міді, фосфати, оксиди та ін.

Особливу небезпеку представляють СВ, що містять високотоксичний шестивалентний хром. Щорічно на очисні споруди підприємства поступає до 50 тис. м³ хромовмісних СВ. Джерелом надходження таких стоків є процеси нанесення хромових покриттів і хроматного пасивування цинкових покриттів. Продуктивність лінії хромування складає 5,45 тис. м²/рік, лінії хроматування - 25,53 тис. м²/рік [146].

Галузями застосування *електролітичного хромування* є декоративна обробка деталей, захист від корозії; підвищення зносостійкості деталей, що труться. Операції *хроматування* застосовують для підвищення корозійної стійкості цинкових і кадмієвих покриттів [29, 31, 32, 50].

Технологічний процес нанесення хромових покриттів включає декілька стадій, кожна з яких супроводжується операціями промивки. Хімічний склад промивних стоків визначається специфікою вживаного процесу і характеристикою електроліту.

На першій стадії партію деталей заздалегідь очищують від окалини та іржі, знежирюють, прогрівають у хромовому ангідриді до температури електроліту та активують, після чого деталі вмонтовують на підвіски і занурюють у хромовий електроліт наступного складу:

- вода водопровідна;
- хромовий ангідрид 200 - 250 г/л;
- технічна сірчана кислота 2 - 2,5 г/л.

Залежно від того, якої товщини слід нанести хромове покриття, встановлюють витримку за часом (5 - 10сек.), випрямлячем підтримують щільність струму на катоді 0,25 - 0,50 А/м².

Хроматування цинкових покриттів здійснюють одночасно з освітленням, в електролітах наступного складу:

- натрій сірчаноокислий (25 - 35 г/л);
- вода водопровідна;
- кислота азотна (3 - 7 г/л);
- калій двохромоокислий (3 - 7 г/л).

Хроматування проводять в заздалегідь прогрітих до температури 15 - 300⁰ С електролітах, без підведення струму [33].

Всі процеси нанесення металевих покриттів супроводжуються операціями промивки, які виконують дві основні функції – промивки і вловлювання. На підприємстві використовують занурювальний спосіб промивання деталей з проточним режимом роботи. Технологічна схема системи промивки включає ванну вловлювання і 2 ванни промивки. Ванна вловлювання дозволяє повертати цінні компоненти у виробництво, шляхом розбавлення сильно забруднених електролітів. Відпрацьовані електроліти, що не підлягають регенерації, зливають на утилізацію спільно з промивними водами. Питомі витрати води на операції промивки складають 0,8-2,2 м³ на 1 м² оброблюваної поверхні [146].

Найбільша кількість хромовмісних стоків утворюється після операцій хроматного пасивування цинкових покриттів (65%), решта представлена СВ твердого хромування (30%), блискучого хромування (4%) та ін. (1%).

Концентрація іонів хрому (VI) в промивних СВ досягає 75 - 110 мг/л. Спостерігаються і разові підвищення концентрації іонів хрому (VI) 3000 - 4500 мг/л, обумовлені залповим зливом електроліту. Злив відпрацьованих електролітів пасивування відбувається один раз в 2-3 місяці [145].

Об'єм СВ операцій хромування і хроматування складає 170-220 м³/доб. Хромовмісні стоки відводяться окремим потоком на станцію нейтралізації. На підприємстві функціонує 3 станції нейтралізації, потужністю 315, 280, 250 м³/доб. Кількість скидань промивних СВ на кожну зі станцій нейтралізації складає 1 - 2 рази за зміну по 35 - 45 м³.

Хромовмісні СВ знешкоджують розчином залізного купоросу і вапняковим молоком. Для відновлення однієї вагової частини хрому (VI) потрібно до 16 вагових частин залізного купоросу, але, навіть у такому випадку не забезпечується необхідний ступінь очищення СВ [147]. За результатами відібраних проб концентрація шестивалентного хрому в стоках, отриманих після очищення на станції нейтралізації, складає 0,15 - 2,50 мг/л, що в 3 – 50 разів перевищує ГДК.

Осад, що випадає в процесі очищення СВ, з вмістом вологи 97 - 99%, спрямовується на фільтр-прес, де відбувається його зневоднення до 60 - 65%, після чого шлам вивозиться на муловий майданчик і піддається висушуванню.

Після зневоднення гальваношлам вивозиться і складається у 4 діючих шламонакопичувачах площею 0,61 га, де станом на 1.02.09 накопичено більше 550 т шламів. Окрім того, на території підприємства знаходиться 16 бетонуваних резервуарів зі старими шламовими відходами, загальною масою більше 2,5 тис.т, подальша утилізація яких, на даний момент, не вирішена. В місцях розташування резервуарів-шламонакопичувачів спостерігаються переливи гальваношламу на земельну ділянку без твердого покриття, що представляє серйозну екологічну небезпеку. При дослідженні впливу шламонакопичувачів на стан підземних вод, що залягають на глибині 31,0 - 32,0 м, за допомогою наглядних свердловин, було виявлено перевищення ГДК по хрому (VI) в 1,5 рази, хрому (III) в 2,5 рази. При дослідженні ґрунтових горизонтів, прилеглих до шламонакопичувача, також спостерігалось перевищення по хрому (VI) – 4,5 ГДК, хрому (III) – 6,0 ГДК.

В ході аналізу технологічних схем утворення накопичення і утилізації хромо-вмісних стоків на підприємстві ВАТ «Сумське НВО ім. М.В. Фрунзе», було визначено, що реагентна схема очищення не забезпечує повною мірою виконання сучасних вимог до систем очищення виробничих СВ. Для досягнення вимог ГДК при скиданні стоків у міську систему каналізації потрібне додаткове розбавлення стоків. Окрім того, для знешкодження хрому (VI) витрати реагентів складають 1:16, отже на виході отримуємо значну кількість відходів, утилізація яких здійснюється лише спеціалізованими установами і є досить витратною для підприємства. Перевищення ГДК хрому (VI) і хрому (III) у ґрунтових і підземних водних горизонтах свідчить про чисельні деформації резервуарів-шламонакопичувачів і наявність рухомих форм іонів хрому, здатних мігрувати в гідро-, літосферу.

6.2. Оцінка екологічної небезпеки гальванічного виробництва

Екологічна небезпека гальванічного виробництва визначається, головним чином, шкідливим впливом його відходів на навколишнє середовище. В першу чергу, від забруднень компонентами технологічних розчинів страждають поверхневі водойми, оскільки міські очисні споруди, на які потрапляють забруднені гальваностоки підприємств, як правило не витримують надлишкового навантаження і скидають недостатньо очищені стоки в найближчі річки. Окрім того, компонентами технологічних розчинів забруднюються ґрунти і підземні водойми. Джерелами такого виду забруднень, як правило, виступають тверді відходи гальванічного виробництва, що утворюються після реагентного очищення СВ, а також концентровані рідкі відходи операцій регенерації відпрацьованих технологічних розчинів.

Для оцінки екологічної небезпеки гальванічного виробництва на практиці [6] використовують поняття «екологічний критерій (ЕК)», який визначається відношенням кінцевої концентрації екологічно шкідливого компонента розчину у відходах, що надходять в природні водойми ($C_{кін}$), до його ГДК

$$EK = C_{кін} / ГДК \quad (6.1)$$

За наявності у відходах декількох екологічно шкідливих речовин екологічний критерій дорівнює сумі таких виразів. Чим більше екологічний критерій, тим більшу екологічну небезпеку виявляють відходи, що містять той чи інший екологічно шкідливий компонент технологічного розчину, і, тим більшу екологічну небезпеку представляє гальванічне виробництво загалом.

Існуюча модель розрахунку екологічного критерію є спрощеною і не дозволяє виявити специфіку кожного окремого підприємства. На прикладі ВАТ «Сумське НВО ім. М.В. Фрунзе» здійснено спробу врахувати всі виробничі фактори, що визначають небезпеку хромового гальванічного виробництва, а саме, режими утворення СВ, схеми технологічних потоків та шляхи проходження деталей і розчинів у процесах гальванообробки і переробки відходів (рис. 6.1) [148].

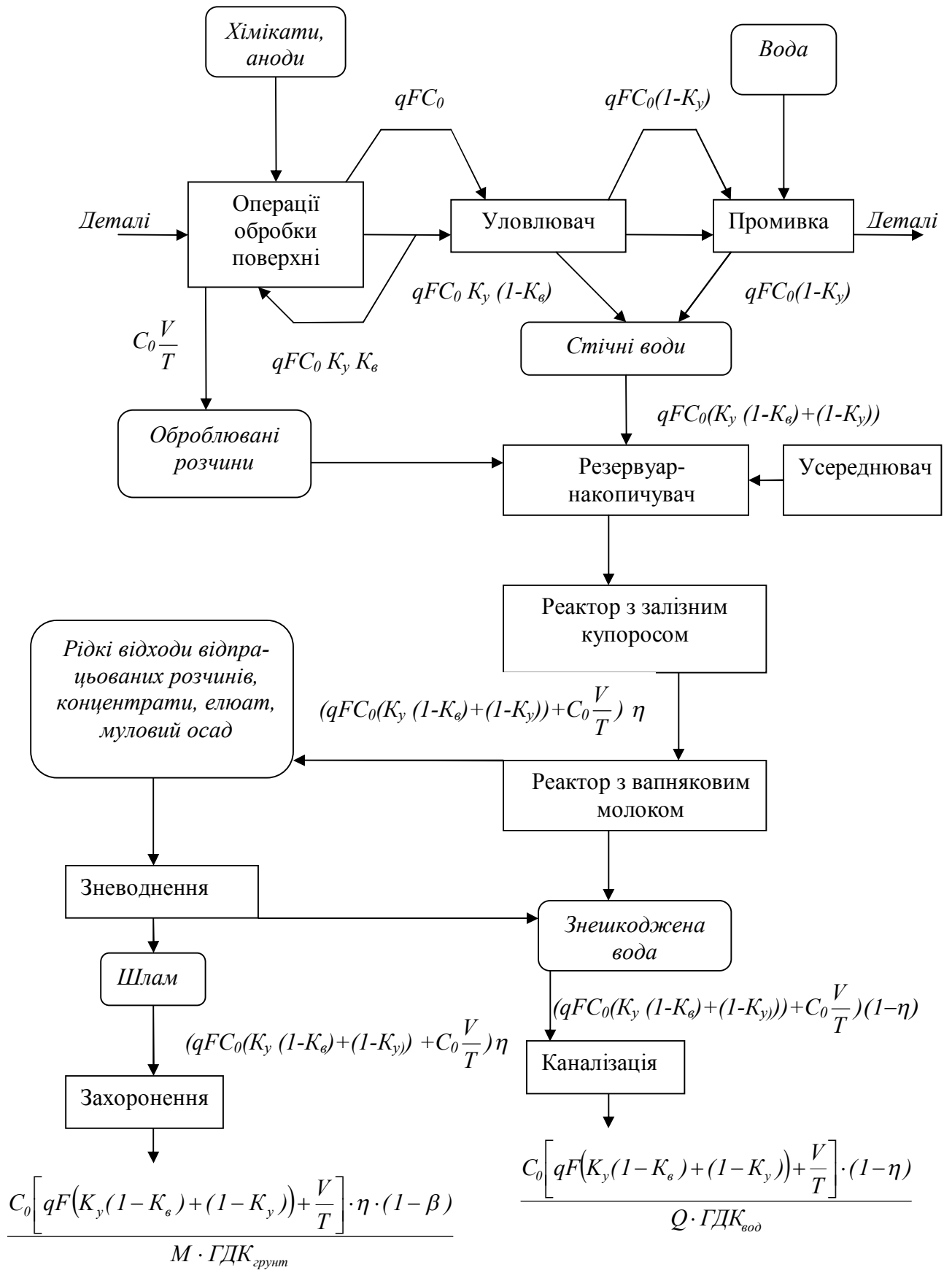


Рис. 6.1. Схема утворення і переробки відходів гальванічного виробництва на ВАТ «Сумське НВО ім. М.В. Фрунзе»

Опис виробничої схеми. З технологічних ванн оброблювані деталі на своїй поверхні у ванни промивки переносять технологічний розчин. Швидкість перенесення (qFC_0 , $мг/с$) компоненту технологічного розчину в промивних водах визначається величиною питомого винесення розчину оброблюваною поверхнею (q , $м^3/м^2$), продуктивністю технологічної ванни (F , $м^2/с$) і концентрацією компоненту в технологічному розчині (C_0 , $мг/м^3$).

Одна частина технологічного розчину затримується у ванні вловлювання, інша – переноситься деталями в проточні ванни промивки і в СВ. У цьому випадку в СВ поверхнею деталі виносяться не розчин з технологічної ванни, а розчин розбавлений промивною водою з ванни вловлювання. При досягненні у ванні вловлювання певної концентрації компонентів технологічних розчинів забруднену воду з уловлювача зливають на переробку, а в уловлювач заливають чисту.

Уловлена частка технологічного розчину характеризується коефіцієнтом вловлювання (K_y), визначається відношенням різниці концентрацій екологічно небезпечних речовин в технологічному розчині (C_0) і промивній воді ванни вловлювання (C_y) до їх концентрації в технологічному розчині

$$K_y = \frac{C_0 - C_y}{C_0}. \quad (6.2)$$

Частина вловлених компонентів, яка повертається в технологічну ванну з ванни вловлювання характеризується коефіцієнтом повернення (K_e), визначається відношенням різниці концентрацій компонентів у ванні вловлювання до часткового зливу в технологічну ванну ($C_{поч}$) і після поповнення чистою водою ($C_{кін}$) до їх концентрації у ванні вловлювання до часткового зливу в технологічну ванну

$$K_e = \frac{C_{поч} - C_{кін}}{C_{поч}}. \quad (6.3)$$

Промивні води технологічних операцій хромування і хроматного пасивування об'єднуються в один потік і спільно спрямовуються на очисні споруди. Ефективність роботи очисних споруд характеризується ступенем очищення (η), що

визначається відношенням різниці концентрацій компонентів у СВ, що подається на очищення ($C_{св}$) і в очищеній воді ($C_{оч}$) до їх початкової концентрації у СВ

$$\eta = \frac{C_{св} - C_{оч}}{C_{св}}. \quad (6.4)$$

Знешкоджені і нейтралізовані (до 7,5 - 9,0 рН) стоки спрямовують у господарчо-побутову каналізацію. Одночасно зі СВ ванн промивки на очисні споруди періодично відбувається скидання відпрацьованих технологічних розчинів, а також розчинів з ванни вловлювання. Отже, швидкість віднесення компоненту технологічного розчину з ванн промивки в СВ складає $qFC_0(1-K_y)$, мг/с; швидкість віднесення компоненту технологічного розчину з ванни вловлювання у стік - $qFC_0K_y(1-K_\theta)$, мг/с. Одночасно з розчинами з ванн уловлювання і ванн промивки на очисні споруди зі швидкістю C_0V/T , потрапляють відпрацьовані технологічні розчини об'ємом (V , м³), після закінчення їх терміну служби (T , с). Сумарна швидкість накопичення компоненту технологічного розчину в СВ, що подаються на станцію нейтралізації складає, мг/с

$$qFC_0[K_y(1-K_\theta) + (1-K_y)] + C_0 \frac{V}{T}.$$

Отже, швидкість віднесення компоненту технологічного розчину в СВ, мг/с

$$\{qFC_0[K_y(1-K_\theta) + (1-K_y)] + C_0 \frac{V}{T}\} \cdot (1-\eta).$$

Поділивши величину швидкості віднесення компоненту технологічного розчину в знешкожені СВ (у каналізацію) на об'єм водовідведення (Q , м³/с) і його ГДК, підсумувавши за всіма екологічно небезпечними компонентами, отримаємо формулу ЕК, яка дозволяє визначити екологічну небезпеку стоків ВАТ «Сумське НВО ім. М.В. Фрунзе», що утворюються від гальванічного виробництва

$$EK_{св} = \sum_i \frac{C_0 \left[qF(K_y(1-K_\theta) + (1-K_y)) + \frac{V}{T} \right] \cdot (1-\eta)}{Q \cdot ГДК_{год}}. \quad (6.5)$$

У процесі знешкодження СВ утворюється гальванічний шлам, який вивозиться на захоронення. Отже, з очисних споруд компонент технологічного розчину спрямовується на захоронення зі швидкістю, мг/с

$$qF \left[K_y (1 - K_e) + (1 - K_y) + \frac{V}{T} \right].$$

Ступінь надійності захоронення (β) гальванічного шламу визначається як відношення екологічно небезпечних речовин у відходах після гарантованого терміну їх зберігання до їх первинної концентрації

$$\beta = \frac{C_{кин}}{C_{поч}}. \quad (6.6)$$

Поділивши величину швидкості перевodu компоненту технологічного розчину в шлам на його ГДК у ґрунті і швидкість шламоутворення (M , мг/с), з урахуванням надійності захоронення шламу, підсумувавши по всім екологічно небезпечним компонентам, отримаємо формулу ЕК, що визначає екологічну небезпеку твердих відходів гальванічного виробництва на ВАТ «Сумське НВО ім. М.В. Фрунзе»

$$EK_{me} = \sum_i \frac{C_0 \left[qF (K_y (1 - K_e) + (1 - K_y) + \frac{V}{T}) \cdot \eta \cdot (1 - \beta) \right]}{M \cdot ГДК_{грунт}}. \quad (6.7)$$

Підсумувавши формули (6.5) і (6.7) отримаємо формулу загальну екологічного критерію небезпеки гальванічного виробництва на ВАТ «Сумське НВО ім. Фрунзе»

$$EK = \sum_s \frac{C_0 \left[qF (K_y (1 - K_e) + (1 - K_y) + \frac{V}{T}) \cdot (1 - \eta) \right]}{Q \cdot ГДК_{вод}} + \sum_i \frac{C_0 \left[qF (K_y (1 - K_e) + (1 - K_y) + \frac{V}{T}) \cdot \eta \cdot (1 - \beta) \right]}{M \cdot ГДК_{грунт}}. \quad (6.8)$$

Розрахуємо ЕК небезпеки гальванічного виробництва на прикладі хромовмісних потоків операцій хромування і хроматування ВАТ «Сумське НВО ім. Фрунзе».

Вихідні дані.

Операції хромування: концентрація розчину електроліту по $CrO_3 = 2,5 \cdot 10^3$ мг/л або по $Cr^{6+} C_0 = 130 \cdot 10^3$ мг/л, середнє питоме винесення електроліту при обробці деталей на підвісках $q = 3 \cdot 10^{-4}$ м³/м², виробнича потужність лінії $F = 7,5 \cdot 10^{-4}$ м²/с, об'єм ванни хромування $V = 1$ м³, термін служби технологічного розчину $T = 30120$ годин ($1,08 \cdot 10^8$ с), об'єм водовідведення $Q = 1,39 \cdot 10^{-3}$ м³/с, швидкість шламоутворення $M = 3,36 \cdot 10^4$ мг/с, частка вловлених компонентів $K_y = 0,5$, частка повернених у технологічний процес компонентів $K_e = 0,65$, ступінь очистки $\eta = 0,99$, ступінь надійності захоронення шламів $\beta = 0,95$, ГДК Cr^{6+} для скидання в природні водоймища господарсько-питного водопостачання – $0,05$ мг/л.

Операції хроматної пасивації цинкових покриттів: концентрація розчину електроліту по $K_2Cr_2O_7 = 7000$ мг/л або по $Cr^{6+} C_0 = 2600$ мг/л, питоме винесення електроліту для обробки деталей на підвісках $q = 3 \cdot 10^{-4}$ м³/м², продуктивність лінії $F = 3,52 \cdot 10^{-3}$ м²/с, об'єм ванни хроматного пасивування $V = 2,5$ м³, термін служби $T = 500$ годин ($1,8 \cdot 10^6$ с), об'єм водовідведення $Q = 5,553 \cdot 10^{-3}$ м³/с, швидкість шламоутворення $M = 4,11 \cdot 10^3$ мг/с, частка вловлених компонентів $K_y = 0,5$, частка повернених компонентів $K_e = 0,65$, ступінь очищення $\eta = 0,99$, ступінь надійності захоронення $\beta = 0,95$, ГДК Cr^{6+} у ґрунті – 6 мг/кг.

Таким чином, екологічний критерій, що визначає екологічну небезпеку операцій хромування і хроматування для гідросфери, складає

$$EK_{ce} = \frac{1,3 \times 10^5 \times \left[7,5 \times 10^{-4} \times 3 \times 10^{-4} \times (0,5 \times (1 - 0,65) + (1 - 0,5)) + \frac{1}{1,08 \cdot 10^8} \right] \times (1 - 0,99)}{1,39 \times 10^{-3} \times 0,05} +$$

$$+ \frac{2,6 \times 10^3 \times \left[3,52 \times 10^{-3} \times 3 \times 10^{-4} \times (0,5 \times (1 - 0,65) + (1 - 0,5)) + \frac{2,5}{1,8 \times 10^6} \right] \times (1 - 0,99)}{5,55 \times 10^{-3} \times 0,05} =$$

$$= 2,84 + 0,08 = 2,92 > 1.$$

Екологічний критерій, що визначає екологічну небезпеку операцій хромування і хроматування для літосфери складає

$$\begin{aligned}
 EK_{me} &= \frac{1,3 \times 10^8 \times \left[7,5 \times 10^{-4} \times 3 \times 10^{-4} \times (0,5 \times (1 - 0,65) + (1 - 0,5)) + \frac{1}{1,08 \times 10^8} \right] \times 0,99 \times (1 - 0,95)}{3,36 \times 10^4 \times 6 \times 10^{-6}} + \\
 &+ \frac{2,6 \times 10^6 \times \left[3,52 \times 10^{-3} \times 3 \times 10^{-4} \times (0,5 \times (1 - 0,65) + (1 - 0,5)) + \frac{2,5}{1,8 \times 10^6} \right] \times 0,99 \times (1 - 0,95)}{4,11 \times 10^3 \times 6 \times 10^{-6}} = \\
 &= 4,85 + 10,97 = 14,82 > 1.
 \end{aligned}$$

Сумарний екологічний критерій впливу хромовмісних СВ і шламів ВАТ «Сумське НВО ім. Фрунзе» на гідро- і літосферу складає

$$EK = EK_{cv} + EK_{me} = 2,92 + 14,82 = 17,74 > 1.$$

З вищесказаного виходить, що гальванічне виробництво, а саме операції хромування і хроматної пасивації на ВАТ «Сумське НВО ім. М.В. Фрунзе», з екологічної точки зору є високонебезпечними. Найбільшого впливу зазнає ґрунтовий покрив і ґрунтові води, прилеглі до шламонакопичувачів. Забруднення відбувається внаслідок високої концентрації токсичних компонентів у реагентних шламах та їх значної хімічної активності, що призводить до зниження ступеня надійності резервуарів - шламонакопичувачів. Недостатній ступінь знешкодження забезпечують і заводські очисні споруди, існує об'єктивна небезпека забруднення природних водоймищ недостатньо очищеними СВ.

Математичний вираз екологічного критерію, показує залежність екологічної небезпеки гальванічного виробництва від складу електролітів, ступеня токсичності вживаних хімікатів, способів промивки, ефективності роботи очисних споруд, ступеня регенерації і рекуперації компонентів розчинів, а також надійності збереження компонентів розчинів. Таким чином, для раціональної організації гальванічного виробництва, що дозволить знизити критерій екологічної небезпеки, на

ВАТ «Сумське НВО ім. М.В. Фрунзе» необхідно передбачити наступні технологічні заходи:

1. Замінити електроліти на основі шестивалентного хрому на електроліти на основі тривалентного хрому (у випадках тонкошарового декоративного хромування); знизити концентрацію токсичних компонентів в розчинах електролітів;

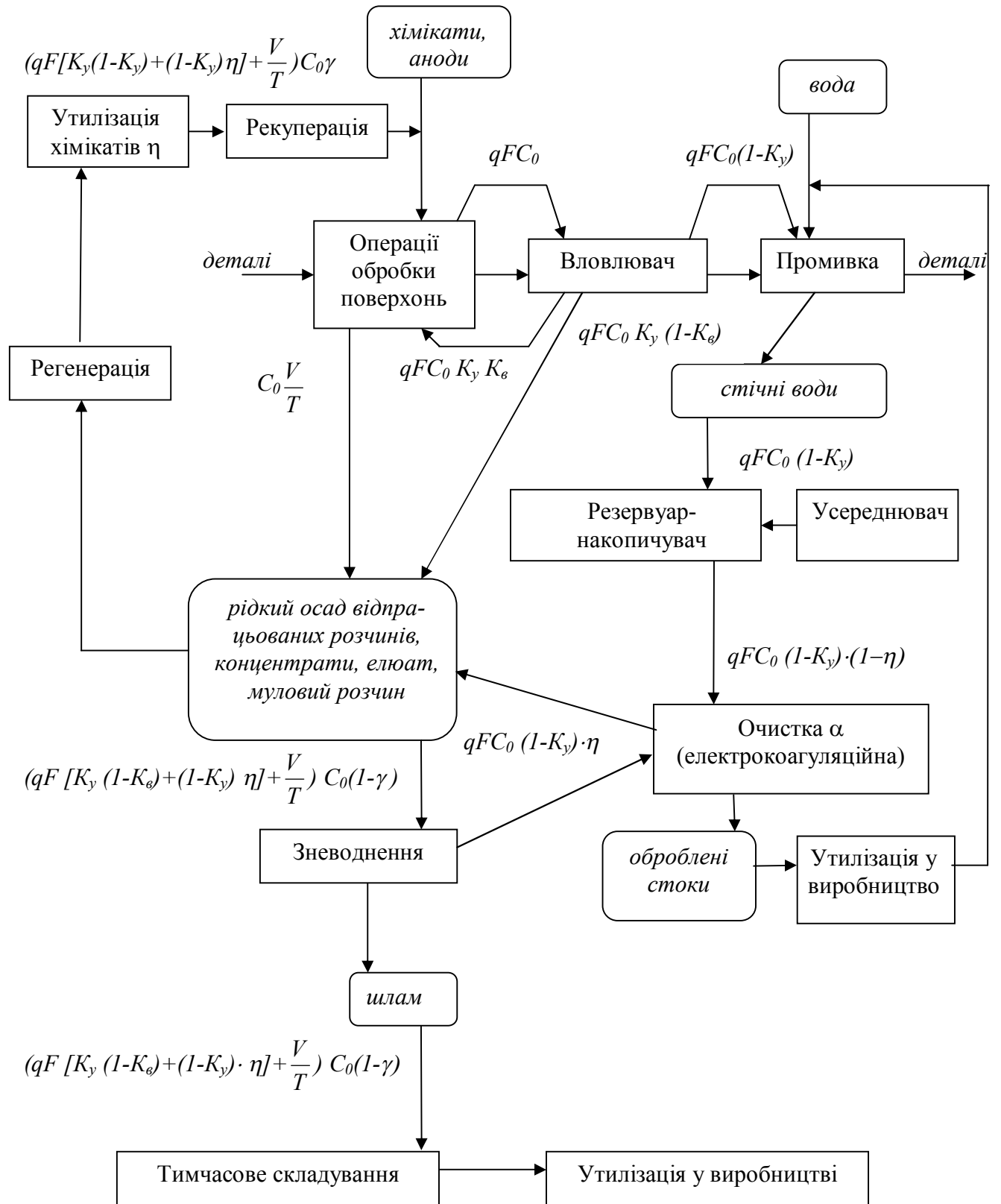
2. Підвищити ефективність роботи очисних споруд. На наш погляд, перспективною для даного підприємства є заміна реагентних методів очищення на електрохімічні, що мають ряд переваг: спрощена технологічна схема експлуатації виробничих установок, легка автоматизація роботи, менші виробничі площі, необхідні для розміщення очисних споруд. Впровадження електрохімічних методів очищення, зокрема методу електрокоагуляції, допоможе не лише збільшити ступінь очищення стоків до 99,96 %, але і знизити кількість осаду (більше ніж у 2 рази) після обробки СВ, причому отриманий осад-шлам матиме покращені структурні характеристики і менший ступінь рухливості іонних форм металів;

3. Знешкоджену воду повертати у виробництво, довівши вміст компонентів технологічного розчину до концентрацій, що не знижуватиме працездатність електролітів і якість промивки;

4. Відпрацьовані технологічні розчини і розчини, розбавлені промивною водою з ванн уловлювання, утилізувати окремо від СВ ванн промивки, а також надавати регенерації і рекуперації цінних компонентів, з подальшим поверненням у технологічний цикл ($\gamma = 0,5$);

5. Забезпечити надійність тимчасового зберігання гальваношламів ($\beta = 0,999$), а також своєчасну передачу спеціалізованим підприємствам на знешкодження;

При виконанні вищевикладених заходів на підприємстві, матимемо схему раціональної організації гальванічного виробництва і систем переробки відходів, представлену на рис. 6.2.



$$EK = \sum_i \frac{C_0(qF[K_y(1-K_\theta) + (1-K_y)\eta] + \frac{V}{T})(1-\gamma)(1-\beta)}{\frac{M}{2} \cdot ГДК_{грунт}}$$

Рис. 6.2. Схема утворення та переробки відходів при найбільш раціональній організації гальванічного виробництва та систем переробки відходів

У даному випадку розрахунок ЕК оцінки небезпеки хромовмісних СВ, а також відпрацьованих технологічних розчинів матиме вигляд:

$$EK = \sum_i \frac{C_0(qF[K_y(1-K_g) + (1-K_y)\eta] + \frac{V}{T})(1-\gamma)(1-\beta)}{\frac{M}{2} \cdot ГДК_{зрунт}}. \quad (6.9)$$

де γ - ступінь утилізації і рекуперації цінних компонентів, визначається як відношення різниці концентрації екологічно небезпечних речовин в розчині електроліту до та після утилізації, до початкової концентрації.

Таким чином:

$$EK = \frac{\left[3 \times 7,5 \times 10^{-8} \times (0,5 \times (1 - 0,65) + (1 - 0,5) \times 0,999) + \frac{1}{1,08 \times 10^8} \right] \times 1,3 \times 10^8 \times 0,5 \times 0,001}{\frac{3,36}{2} \times 10^4 \times 6 \times 10^{-6}} +$$

$$+ \frac{\left[3 \times 3,52 \times 10^{-7} \times (0,5 \times (1 - 0,65) + (1 - 0,5) \times 0,999) + \frac{2,5}{1,8 \times 10^6} \right] \times 2,6 \times 10^6 \times 0,5 \times 0,001}{\frac{4,11}{2} \times 10^3 \times 6 \times 10^{-6}} = 0,32 < 1.$$

Отже, отримаємо екологічно безпечне гальванічне виробництво.

Таким чином, зниження негативного впливу гальванічного виробництва на НС дозволить істотно поліпшити екологічну ситуацію не тільки прилеглої до заводу території, але і Сумського регіону в цілому [148].

6.3. Розрахунок еколого-економічної ефективності впровадження електрокоагуляційної технології очищення стічних вод

Для порівняння еколого-економічної ефективності двох різних варіантів технічних рішень скористаємося порівнянням приведених витрат на очищення СВ реагентним методом, що використовується на підприємстві ВАТ «Сумське НВО ім. М.В. Фрунзе» і розробленим методом електрокоагуляції.

У табл. 6.1 приведено техніко-економічні показники реагентної та електрокоагуляційної технології очищення СВ гальванічного виробництв. Початкові дані для розрахунку приймаємо відповідно до технологічних регламентів очисних споруд і річних експлуатаційних витрат за існуючою технологією очищення. Для визначення передбачуваних річних витрат від впровадження електрокоагуляційного очищення СВ використовуємо дані інженерного розрахунку приведені в розділі 5.3. Капітальні витрати на виготовлення установки приймаємо згідно кошторисних даних.

За базовий варіант беремо об'єм хромовмісного розчину, що скидається на локальні очисні споруди ВАТ «Сумське НВО ім. М.В. Фрунзе» з ліній гальванопокриттів, який складає, згідно з заводськими даними [62] 50000 м³/рік.

Головними показниками, що визначають еколого-економічну ефективність впровадження процесів електрокоагуляційного знешкодження стоків є:

1) економія реагентів. Заміна залізного купоросу відходами металообробного виробництва у вигляді стружки дозволяє знизити питомі витрати заліза на відновлення хрому (VI) у 1,5 рази. Електрохімічне підлюговування рідини в процесі очищення дає можливість зменшити потребу у вапні більш ніж у 2 рази.

Таким чином $107,14 \times 1824 - 48,46 \times 1824 \approx 107032$ грн/рік.

Отже, загальне зниження сумарної кількості реагентів, що використовуються в процесі електрокоагуляційного очищення СВ, дозволяє економити 107032 грн/рік;

2) зниження витрат пов'язаних з утилізацією шламів IV класу небезпеки. Осад, що утворюється в результаті реагентного очищення СВ являє собою погано зневоднюваний шлам, що значно ускладнює і призводить до підвищення вартості його подальшу обробку і утилізацію. Осад, отриманий методом електрокоагуляції, має хороші структурно-механічні властивості, знижений відсоток вологості і високу питому концентрацією сухої речовини, тому щорічний об'єм накопичення шламів знижується до 2 разів.

Таким чином $275 \times 950 - 146 \times 950 = 122550$ грн/рік.

Отже, завдяки впровадженню електрокоагуляційних технологій стає можливим запобігти фінансовим витратам на утилізацію шламів у розмірі 122550 грн/рік;

**Порівняльний аналіз технології очищення хромовмісних стічних вод
гальванічного виробництва ВАТ «Сумське НВО ім. М.В. Фрунзе»**

Найменування показника	Одиниці вимірювань	Дійсні очисні споруди	Електро-коагуляційне знешкодження
Накопичення СВ на станції нейтралізації	тис. м ³ /рік	50,00	50,00
Накопичення шламів	т/рік	275	146
Витрата СВ, що скидаються на міські очисні споруди	тис. м ³ /рік	47,95	-
Кількість очищених СВ, що повертаються у виробництво	тис. м ³ /рік	-	38,2
Витрата реагентів:			
- залізний купорос;	т/рік	47,85	-
- гашене вапно;	т/рік	107,14	48,46
- залізна стружка	т/рік	-	30,38
Витрата електроенергії	тис.кВт/рік	177,71	260,97
Кількість обслуговуючого персоналу	чол.	6	3
Зарплатний фонд	грн/міс.·чол.	1300	1300
Вартість знешкодження шламів	грн/т	950	950
Вартість електрокоагуляційного блоку	грн.	-	390000
Необхідна кількість блоків електрокоагуляції	од.	-	3
Вартість пуско-налагоджувальних робіт	грн.	-	36000
Вартість переобладнання станції нейтралізації	грн.	-	275000
Вартість реагентів:			
- залізний купорос;	грн/т	600	
- гашене вапно;	грн/т	1824	1824
- залізна стружка	грн/т	-	750
Вартість електроенергії	грн./кВт	0,7015	0,7015
Плата за воду	грн./м ³	4,99	4,99
Плата за скидання СВ на міські очисні споруди	грн./м ³	4,33	4,33
Загальна вартість очистки СВ	грн./м ³	18,22	11,64

3) раціональне використання природних ресурсів. Метод електрокоагуляційного очищення СВ кардинально відрізняється від реагентного не тільки високим ступенем очищення, але і відсутністю додаткового забруднення стоків вживаними реагентами. Отримана, в процесі очищення вода має задовільні фізико-хімічні властивості і придатна до використання в замкнених системах водообігу. Повернення у виробництво 75% очищеної води дозволяє знизити витрати пов'язані з використанням води з міського водопроводу і виключити витрати пов'язані з відведенням СВ у міську каналізаційну систему. Попереджені фінансові втрати в результаті повторного використання очищених СВ та виключення скиду стоку в міську каналізаційну мережу складають 398241,5 грн/рік.

Розрахунок загального річного еколого-економічного ефекту від впровадження запропонованої схеми очищення СВ гальванічних виробництв складає

$$E_e = Z_1 - Z_2 + P_n, \quad (6.10)$$

де E_e - річний еколого-економічний ефект, грн/рік;

Z_1, Z_2 - експлуатаційні витрати на очищення СВ реагентним методом і методом електрокоагуляції відповідно, грн/рік

$$Z = \sum_i N \cdot C + \frac{\Delta K}{T}, \quad (6.11)$$

де N - кількість споживаної i -ї сировини, матеріалів, од/рік;

C - вартість i -й одиниці сировини, матеріалів, грн.;

T - період експлуатації обладнання, років;

ΔK - додаткові капіталовкладення для впровадження нового обладнання, грн.

$$\Delta K = n \cdot C_e + Z_n, \quad (6.12)$$

де n - кількість одиниць устаткування, од;

C_e - вартість одиниці устаткування, грн;

Z_n - капітальні витрати пов'язані з переобладнанням станцій нейтралізації, створенням замкнутої системи водооберту і пусконаладжувальними роботами, грн

$$\Delta K = 3 \times 390000 + 275000 + 36000 = 1481000 \text{ грн}$$

Отже

$$Z_1 = (275 \times 950) + (47950 \times 4,33) + (47,85 \times 600) + (107,14 \times 1824) + (177710 \times 0,7015) + (15600 \times 6) = 911270,43 \text{ грн/рік}$$

$$Z_2 = (146 \times 950) + (48,46 \times 1824) + (30,38 \times 750) + (260970 \times 0,7015) + (15600 \times 3) + (1481000/30) = 529113,13 \text{ грн/рік.}$$

P_n – фінансові втрати, що їх вдалося запобігти, в результаті раціонального використання природних ресурсів, грн/рік

$$P_n = N_i \cdot C, \quad (6.13)$$

де N_i – кількість повторно використовуваного у виробництві i -го ресурсу, од/рік

$$P_n = 38200 \times 4,99 = 190618 \text{ грн/рік.}$$

Таким чином

$$E_e = 911270,43 - 529113,13 + 190618 = 572775,3 \text{ грн/рік.}$$

Період окупності електрокоагуляційної технології очищення стоків, років:

$$P = \Delta K / E_e, \quad (6.14)$$

Отже

$$P = 1481000 / 572775,3 = 2,53 \approx 2,5 \text{ роки.}$$

Термін окупності капіталовкладень, які відображають вартість виготовлення і комплектування електрокоагуляційного блоку, реорганізацію станції нейтралізації і виконання пусконаладжувальних робіт по впровадженню нового технологічного устаткування складає 2,5 роки.

Висновки

1. Проведено моніторинг утворення, накопичення та утилізації хромовмісних стічних вод гальванічного виробництва на ВАТ «Сумське НВО ім. М.В. Фрунзе». Визначено, що використовувана на підприємстві реагентна технологія знешкодження стоків не забезпечує повною мірою виконання сучасних вимог до створення систем маловідходного екологічно безпечного виробництва.

2. На прикладі ВАТ «Сумське НВО ім. М.В. Фрунзе» розроблено та апробовано вдосконалену систему комплексного оцінювання рівня екологічної небезпеки впливу технологічних ліній гальванічного виробництва на довкілля, що враховує режими утворення стічних вод, схеми технологічних потоків та шляхи проходження деталей і розчинів у процесах гальванообробки і переробки відходів. Розроблена система оцінювання дозволяє виявити головні чинники, що визначають екологічну небезпеку підприємства.

3. На основі розробленої системи комплексного оцінювання екологічного критерію розраховано та визначено високий ступінь екологічної небезпеки хромового гальванічного виробництва на досліджуваному підприємстві ($EK = 17,74 > 1$).

4. Запропоновано комплекс заходів спрямованих на раціоналізацію організації гальванічного виробництва і систем переробки відходів. Ефективність розроблених заходів підтверджено розрахунками критерію екологічної безпеки ($EK = 0,32 < 1$).

5. Розраховано передбачуваний еколого-економічний ефект від впровадження запропонованої технологічної схеми очистки на ВАТ «Сумське НВО ім. М.В. Фрунзе», який показав зниження собівартості очищення 1 м^3 стоків більш, ніж на 35%. Окупність капітальних витрат пов'язаних з реалізацією електрокоагуляційної технології реалізується протягом 2,5 років.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішене актуальне науково-практичне питання щодо зниження екологічної небезпеки хромовмісних стічних вод гальванічного виробництва за рахунок удосконалення виробничих схем та електрокоагуляційної технології знешкодження стоків, що забезпечить раціональне використання природних ресурсів та додержання нормативів шкідливих впливів на довкілля.

1. Визначено основні джерела та об'єми накопичення стічних вод гальванічного виробництва на Україні. Проведено ідентифікацію чинників екологічної небезпеки впливу хромовмісних сполук на стан біосфери. На підставі літературного огляду та аналізу встановлено основні недоліки існуючих технологій очищення хромовмісних гальваностоків.

2. З метою підвищення рівня екологічної безпеки підприємств гальванічного профілю розроблено конструкцію електрокоагулятора з високорозвиненою поверхнею контакту фаз, яка забезпечується за рахунок використання в якості анода титанової перфорованої чарунки, заповненої металевою стружкою.

3. Визначено оптимальні величини та співвідношення конструктивних параметрів електрокоагулятора ($r_3 = 0,03-0,04$ м; $H_e:R = 3,4:1$; $h:H_e = 0,8:1$; $\alpha = 40-50^0$; $\gamma_{me} = 90-120$ кг/м³; $\eta_m = 0,65-0,75$).

4. На підставі експериментальних досліджень встановлено, що використання залізної стружки в якості анодорозчинного завантаження дозволяє досягти повного відновлення іонів шестивалентного хрому до тривалентної форми та осадження останнього у вигляді суміші гідроксидів.

5. Побудовано потенціодинамічну вольтамперну криву анодної поляризації заліза, яка дозволяє визначити зони його активного розчинення і пасивації, на підставі чого встановлено режимні параметри роботи електрокоагулятора ($\varphi = -0,4 - 0,4$ В; $i = 1,8 - 7,2$ А/м², $C_{NaCl} = 240 - 450$ мг/л).

6. Визначено вплив кислотності стоків на ефективність знешкодження іонів хрому та осадження хромовмісних гідросокомплексів. З'ясували, що в процесі електрокоагуляції відбувається підлюговування стоків на 1 - 4рН. Найбільш ефективно знешкодження стоків спостерігається при початковому значенні 4,5 - 6 рН, інтенсифікація процесу осадження скоагульованих комплексів відбувається при 9,5 рН.

7. Визначено ефективний час перебування рідини в апараті (4200 – 5600 с), що дозволяє очищувати стічні води до нормативних вимог, передбачених для створення замкнутих систем водообігу, з метою зменшення водоспоживання на підприємстві та скорочення забруднення водних об'єктів.

8. Вивчено структуру шламів, отриманих у результаті електрокоагуляційного очищення стоків. Дано рекомендації щодо шляхів використання шламів в якості вторинної сировини.

9. Досліджено механізм і макрокінетичні особливості процесу електрокоагуляції, на підставі чого розроблено багатофакторну фізико-математичну модель процесу очищення хромовмісних стічних вод у проточному електрокоагуляторі з перфорованою анодною чарункою. Реалізація моделі дозволяє визначити ступінь впливу конструктивних і режимних параметрів роботи електрокоагулятора на кожному з етапів очищення. Коефіцієнт кореляції результатів математичного моделювання і експериментальних даних у зоні активного робочого режиму апарата - 0,97.

10. Запропоновано технологічну схему очищення хромовмісних стічних вод для підприємств із замкнутим циклом водообігу.

11. Розроблено методику інженерного розрахунку промислового електрокоагулятора. За розробленим методом розрахунку спроектовано і випробувано на ПАТ «Глухівський завод «Електропанель» проточний електрокоагулятор безперервної дії. Ефективність очищення стічних вод від хрому - 99,96 %.

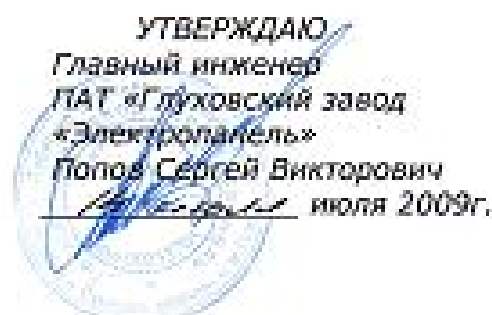
12. Проведено моніторинг утворення, накопичення й утилізації хромовмісних стічних вод на ВАТ «Сумське НВО ім. М.В. Фрунзе».

13. Розроблено технологічну схему руху металовмісних матеріальних потоків у гальванічному виробничому циклі. Удосконалено систему комплексного оцінювання рівня екологічної небезпеки технологічних ліній гальванічного виробництва для довкілля.

14. На підставі удосконаленої методики розрахунку екологічного критерію визначено ступінь екологічної небезпеки хромовмісного виробництва ВАТ «Сумське НВО ім. М.В. Фрунзе» на регіон. Розроблено технологічні рекомендації щодо зниження критерію екологічної небезпеки. Рекомендації підтверджено практичними розрахунками.

15. Визначено, що впровадження розробленої схеми в проект очисних споруд ВАТ «Сумське НВО ім. М.В. Фрунзе» дозволить отримати щорічний економічний ефект – 572775 грн, термін окупності технології становить 2,5 року.

Додаток А



АКТ

опытно-промышленных испытаний проточного электрокоагулятора с
 засыпным стружечным электродом (ПЭСЭСЭ)

Состав комиссии:

Мамай Александр Владимирович	- начальник конструкторского технологического отдела
Рыбка Светлана Михайловна	- начальник заготовительно- маллярного участка
Прилуцкий Валерий Григорьевич	- инженер отдела охраны труда и охраны окружающей среды
Мельник Елена Сергеевна	- ассистент кафедры «Прикладная экология» Сумского государственного университета (автор разработки)

Составили настоящий акт проведения опытно-промышленных испытаний с целью апробации работы электрокоагулятора (ПЭСЭСЭ) в условиях гальванического производства ПАТ «Глуховский завод «Электропанель».

Электрокоагулятор имеет следующие технические характеристики:

общий проектный объем, м ³	1,44
продуктивность по стоку, м ³ /с	до 2,5·10 ⁻⁴
габаритные размеры, м:	
диаметр	1,42
высота	2,17
объем электрореакционной камеры, м ³	1,31
объем отстойной камеры, м ³	0,13
объем анодной камеры, м ³	0,85
площадь анодной камеры, м ²	4,42
площадь катода, м ²	4,18
масса анодоразтворимой железной загрузки, кг	102
удельный расход электроэнергии, кВт·ч/м ³	до 3,5
удельный расход железа, мг/мг хрома	6,0 – 8,0
период работы установки без дозагрузки металла, ч	140
рабочий диапазон кислотно-щелочной реакции, рН	2,5-8,5

Заключение:

- проточный электрокоагулятор с ЭСЭ показал высокую степень устойчивости работы в широком диапазоне режимов эксплуатации;
- ПЭСЭЭ позволяет обезвреживать хромсодержащие стоки с эффективностью 99,9%;
- использование ПЭСЭЭ позволяет использовать обработанные хромовые стоки в замкнутых циклах водооборота;
- применение ПЭСЭЭ позволяет в 2,5 раза уменьшить количество шламов в сравнении с применяемой на производстве реагентной технологией нейтрализации стоков;
- применение ПЭСЭЭ позволяет получать стабилизированные гальваношламы пригодные к использованию в металлоперерабатывающей промышленности.



Мамай А.В.

Рыбка С.М.

Прилуцкий В.Г.

Мельник Е.С.

Додаток Б

ЗАТВЕРДЖУЮ

Ректор СумДУ, професор



Васильєв А.В.

«20» _____ 2010 р.

АКТ

використання результатів дисертаційної роботи

Мельник Олени Сергіївни

«УТИЛІЗАЦІЯ СПІЧНИХ ВОД ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА
ТА ЇХ НЕЙТРАЛІЗАЦІЯ»

Запропонована математична модель електрокоагуляційних процесів та інженерна методика розрахунку конструктивних та режимних параметрів роботи стружкового електрокоагулятора з розвиненою поверхнею контакту фаз використовуються в курсі лекцій з дисципліни «Процеси та апарати природоохоронних технологій» за темою «Розрахунок електрообчисного обладнання захисту гідросфери», що викладається на кафедрі прикладної екології СумДУ.

Лабораторна модель розробленого дисертантом стружкового електрокоагулятора використовується для проведення практичних занять за темою «Електрохімічні маловідходні технології знешкодження високоотоксичних стічних вод» з дисципліни «Розрахунок та проектування екобезпечних технологій».

Зав. кафедрою

Прикладна екологія, д.т.н., проф.

Пляцук Л.Д.

Професор кафедри

Прикладна екологія, д.т.н., проф.

Філатов Л.Г.

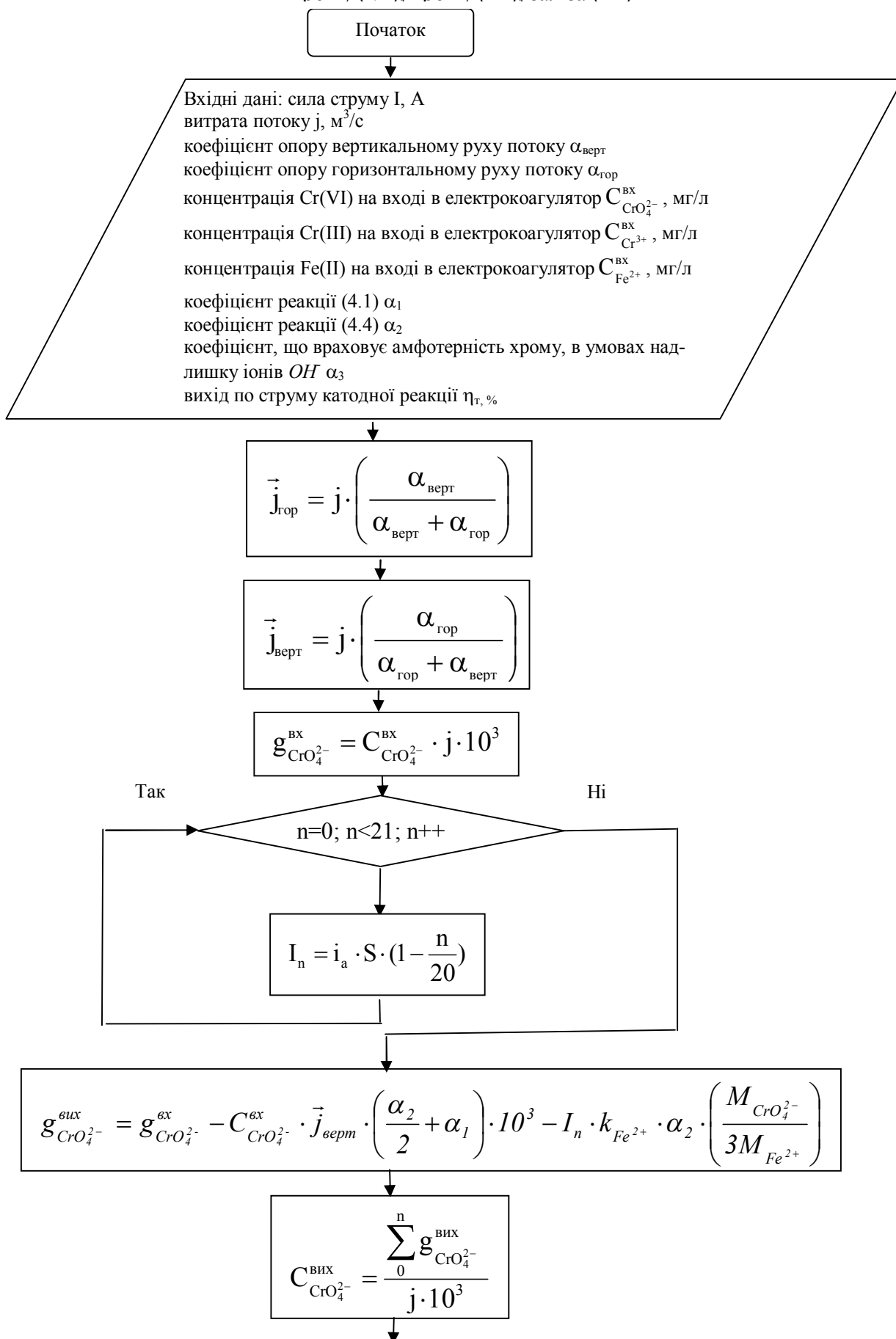
Доцент кафедри

Прикладна екологія, к.т.н., доц.

Гурець Л.Л.

Додаток В

Блок схема алгоритму розрахунку концентрації іонів хрому (VI), хрому (III), заліза (III)



Продовж. додатку В

$$g_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{вх}} = C_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{вх}} \cdot \bar{j}_{\text{гор}} \cdot 10^3$$

$$g_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{вих}} = g_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{вх}} + k_{\text{Fe}^{3+}} \cdot I_n \cdot \alpha_1 + g_{\text{CrO}_4^{2-}}^{\text{вх}} \cdot \alpha_1 \cdot \left[\frac{M_{\text{Fe}^{2+}}}{M_{\text{CrO}_4^{2-}}} \right]$$

$$C_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{вих}} = \frac{\sum_0^n g_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{вих}}}{j \cdot 10^3}$$

$$C_{\text{OH}^-} = \frac{\sum_0^n k_{\text{OH}^-} \cdot I_n \cdot \eta_m}{j \cdot 10^3}$$

$$C_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{заг}} = C_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{вх}} + (C_{\text{CrO}_4^{2-}}^{\text{вх}} - C_{\text{CrO}_4^{2-}}^{\text{вих}}) \cdot \left[\frac{M_{\text{Cr}^{3+}}}{M_{\text{CrO}_4^{2-}}} \right]$$

$$\frac{C_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{заг}}}{3M_{\text{Cr}^{3+}}} > \frac{C_{\text{OH}^-}}{M_{\text{OH}^-}}$$

Так

Ні

$$C_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{кінц}} = C_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{заг}} - C_{\text{OH}^-} \cdot \left(\frac{M_{\text{Cr}^{3+}}}{3M_{\text{OH}^-}} \right)$$

$$C_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{кінц}} = \frac{\text{ПР}_{\text{Cr}(\text{OH})_3} \cdot \alpha_3}{(C_{\text{OH}^-})^3}$$

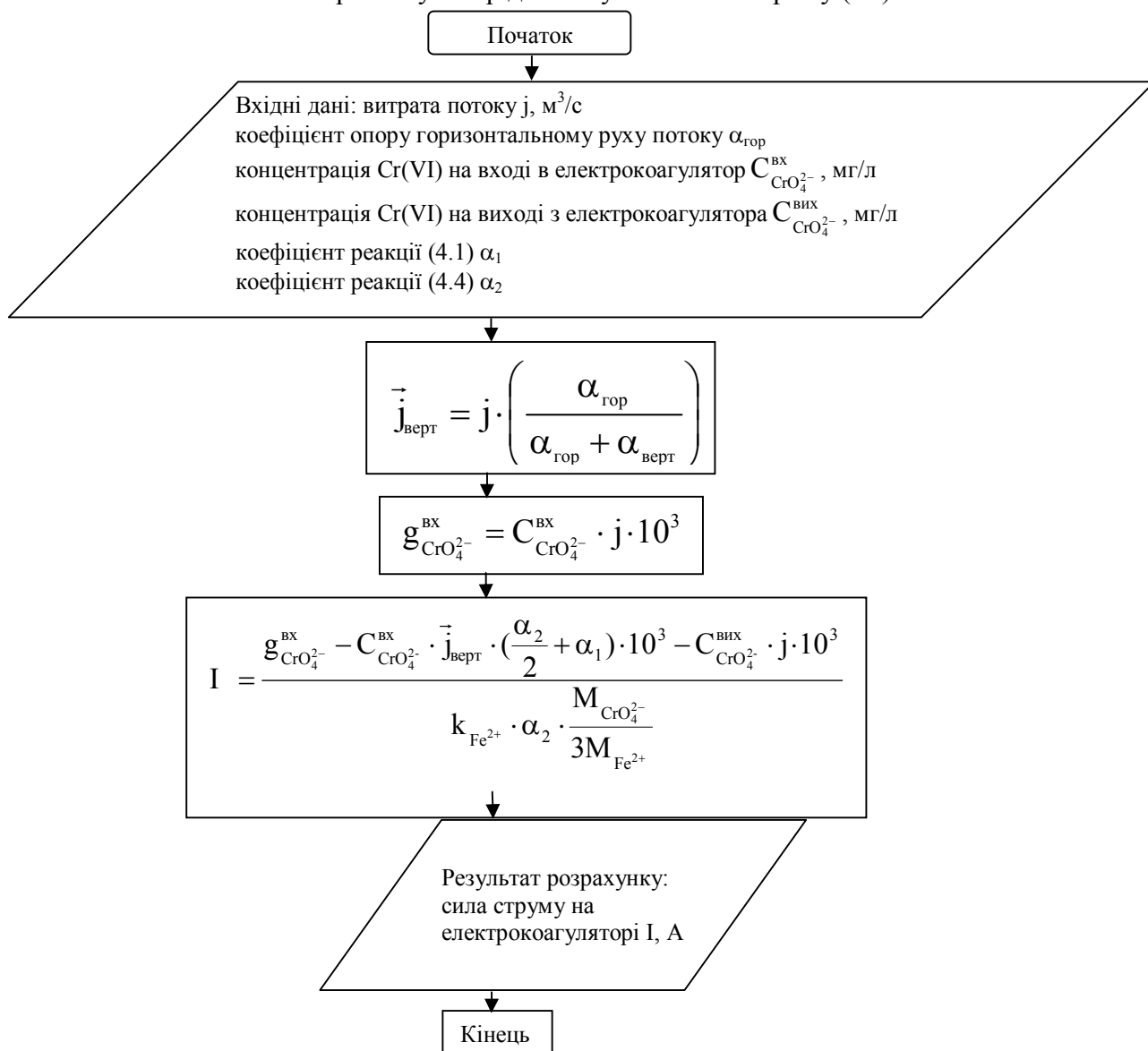
Результат розрахунку:

кінцева концентрація іонів хрому (VI) $C_{\text{CrO}_4^{2-}}^{\text{вих}}$ кінцева концентрація іонів заліза (III) $C_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{вих}}$ кінцева концентрація іонів хрому (III) $C_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{кінц}}$

Кінець

Додаток Г

Блок схема алгоритму розрахунку струмових навантажень на електрокоагулятор для вилучення іонів хрому (VI)



СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Машинобудування в Україні: тенденції, проблеми, перспективи / [за заг. ред. Б.М. Данилишина]. - Ніжин: Аспект-Поліграф, 2007. - 308 с.

2. Кочетов Г.М. Комплексная очистка сточных вод промышленных предприятий с регенерацией тяжелых металлов / Г.М. Кочетов // Экотехнологии и ресурсосбережение. - 2000. - №4. – С. 41-43.

3. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні: за даними Міністерства охорони навколишнього природного середовища України за 2007- 2009 рр. / матеріали з сайту Міністерства охорони навколишнього природного середовища України. Режим доступу:

www.menr.gov.ua/cgi-bin/go?node – Назва з екрану.

4. Стан довкілля в Україні: за даними інформаційно-аналітичного огляду за 2007-2009 роки. / матеріали з сайту Міністерства охорони навколишнього природного середовища України. Режим доступу:

www.menr.gov.ua/cgi-bin/go?node – Назва з екрану.

5. Анапольский В.Н. Современные технологии очистки промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов / В.Н. Анапольский, К.Л. Прокопьев, М.М. Сарницкий и др. // Сантехніка. Опалення. Каналізація. – 2006. – №11. – С. 11-18.

6. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство / С.С. Виноградов; под редакцией В.Н. Кудрявцева. - М.: Глобус, 1998. – 302 с.

7. Стан забруднення навколишнього природного середовища в Україні: за даними спостережень мережі гідрометслужби за 2007-2009 роки / матеріали з сайту Центральної геофізичної лабораторії. Режим доступу:

<http://cgo.kiev.ua/index.php?fn=3&p=1&f=ukraine/data-zabrud> – Назва з екрану.

8. Мовчан С.И. Совершенствование методов обработки и контроля качества сточных вод гальванического производства (применительно к предприятиям по ремонту сельскохозяйственной техники): автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук: спец. 05. 23. 04 «Водоснабжение,

канализация» / С.И. Мовчан. – Мелитополь, 2002. – 22 с.

9. Утилизация осадков сточных вод гальванических производств / [Х.Н. Зайнуллин, В.В. Бабков, Д.М. Закиров и др.]. — М.: Руда и металлы, 2003. - 272 с.

10. Семенов В.В. Снижение экологической опасности осадков сточных вод гальванических производств методом химической стабилизации (ферритизации)/ В.В. Семенов, А.В. Пинаев // Естественнонаучные исследования в Симбирско-Ульяновском крае: тез. докл. VI Международной научно-практической конф. – Ульяновск: Корпорация технологий продвижения, 2004. – Вып.5. – С.169-175.

11. Климов Е.С. Снижение экологической опасности гальваношламов методом ферритизации / Е.С. Климов // Современные наукоемкие технологии. – М.: Российская Академия Естествознания, 2004. - № 2. – 153 с.

12. Трахтенберг И.М. Книга о ядах и отравлениях: очерки токсикологии / И.М. Трахтенберг. - К.: Наукова думка, 2000. - 366 с.

13. Мур Дж.В. Тяжелые металлы в природных водах: контроль и оценка влияния / Дж.В. Мур, С. Рамамурти. - М.: Мир, 1987. – 285 с.

14. Давыдова С.Л. Тяжёлые металлы как супертоксиканты XXI века / С.Л. Давыдова, В.И. Тагасов. - М.: РУДН, 2002. – 140 с.

15. Моисеенко Т.И. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши. Технофильность, биоаккумуляция, экотоксикология / Т.И. Моисеенко. – М.: Наука, 2006. – 261 с.

16. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва-растение / В.Б. Ильин. - Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1991. - 151 с.

17. Казаринова Т.Ф. Влияние соединений тяжелых металлов на микрофауну активного ила городских очистных сооружений / Т.Ф. Казаринова, Е.В. Дубинина, Т.С. Прохорова и др. // Проблемы систематики, экологии и токсикологии беспозвоночных. - Иркутск: Изд-во Иркутского ун-та, 2000. - С.101-103.

18. Никаноров А.М. Биомониторинг тяжелых металлов в пресноводных экосистемах / А.М. Никаноров, А.В. Жулидов. - Л.: Гидрометеиздат, 1991.– 312с.

19. Никифорова Л.О. Влияние тяжелых металлов на процессы биохимического окисления органических веществ: теория и практика / Л.О. Никифорова, Л.М. Белопольский. - М.: Бином, 2007. – 78 с.
20. Щербак В.И. Методические подходы для оценки состояния водных экосистем по фитопланктону / В.И. Щербак, Н.В. Майстрова // Экологические проблемы городов и рекреационных зон. – Одесса: ОЦНТЭИ, 1999. – С. 236–245.
21. Руководство по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений / [под ред. Абакумов В.А.]. - Л.: Гидрометиздат, 1983. - 239 с.
22. Балюк С. Оцінка забруднення зрошувальної води і ґрунтів важкими металами / С. Балюк // Вісник аграрної науки. - 2003. - № 1. - С.65-68.
23. Соколов О.А. Экологическая безопасность и устойчивое развитие. Книга 1: Атлас распределения тяжелых металлов в объектах окружающей среды / О.А. Соколов, В.А. Черников. – Пушкино: ОНТИ ПНЦ РАН, 1999. – К.1. - 163 с.
24. Трахтенберг И.М. Тяжелые металлы во внешней среде: современные гигиенические и токсикологические аспекты / И.М. Трахтенберг, В.С. Колесников, В.П. Луковенко. - Минск: Наука и техника, 1994. —258 с.
25. Пальченко О.Л. Замкнені системи оборотного водопостачання машинобудівних заводів : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 21.06.01 „Техногенна безпека держави” / О.Л. Пальченко. — Харків, 2000. — 17 с.
26. Мовчан С.І. Удосконалення методів обробки і контролю якості стічних вод гальванічного виробництва : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.23.04 „Водопостачання, каналізація” / С.І. Мовчан. – Харків, 2003. – 21 с.
27. Волоцков Ф.П. Очистка и использование сточных вод гальванического производства: зарубежный опыт / Ф.П. Волоцков. – М.: Стройиздат, 1983. – 104 с.
28. Бучило Э. Очистка сточных вод травильных и гальванических отделений / Э. Бучило; [пер. с польск. Г.Н. Мехеда]. - М.: Металлургия, 1974. - 200 с.
29. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами / Н.Т. Кудрявцев. – М.: Химия, 1979. – 352 с.

30. Макаров В.М. Рациональное использование и очистка воды на машиностроительных предприятиях / В.М. Макаров, Ю.П. Беличенко, В.С. Галустов и др. – М.: Машиностроение, 1988. – 272 с.
31. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник в 2 томах / под ред. М.А. Шлугера. - М.: Машиностроение, 1985. – Т. 1. - 240 с.
32. Ажогин Ф.Ф. Гальванотехника: справочное издание / Ф.Ф. Ажогин, М.А. Беленький, И.Е. Галь и др. – М.: Metallurgy, 1987. – 736 с.
33. Мельников П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении / П.С. Мельников. - М.: Машиностроение, 1979.- 296 с.
34. Вредные химические вещества. Неорганические соединения I-IV групп: справочное издание / [под ред. В.А. Филова]. — Л.: Химия, 1988. – 512 с.
35. Васильев А.С. Современные подходы к решению проблемы загрязнения почв тяжелыми металлами / А.С. Васильев // Экологические технологии и ресурсосбережение. - 2000. - № 5 . - С. 47-52.
36. Джумагулов М.Т. Транзит хрома в подземных водах / М.Т. Джумагулов, Е.С. Недюжинна // Изучение загрязнения подземных вод на опытно-производственных полигонах: сб. научных трудов. - М.: ВСЕГИНГЕО, 1990. - С. 69-71.
37. Саэт Ю.Е. Геохимия окружающей среды / Ю.Е. Саэт, Б.А. Ревич, Е.П. Янин. - М.: Недра, 1990. - 333 с.
38. Соботович Э.В. Геохимия техногенеза / Э.В. Соботович, С.П. Ольштинский, В.В. Долин и др. - К.: Наукова думка, 1991. - 228 с.
39. Папина Т.С. Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в ряду: вода – взвешенное вещество – донные отложения речных экосистем. Аналит. обзор. / Т.С. Папина. - Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2001. - 58 с.
40. Справочник помощника санитарного врача и помощника эпидемиолога / [под ред. Д.П. Никитина, А.И. Зинченко]. - 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Медицина, 1990. – 512 с.

41. Гиль Т.А. Эффект комбинированного действия тяжелых металлов и фенолов на водные организмы / Т.А. Гиль, М.Н. Саксонов, Д.И. Стом // Водные ресурсы, 1985. - №3.- С. 118-121.

42. Костюк В.И. Очистка сточных вод машиностроительных предприятий / В.И. Костюк, В.Г. Карнаух. - К.: Техніка, 1990. - 120 с.

43. О загрязнении городских почв тяжелыми металлами / О.С. Безуглова, С.Н. Горбов, А.В. Шестоपालов и др. // Современные проблемы охраны земель: труды межгосударственной научной конференции, 10-12 сентябрь 1997 г.. - Киев, 1997. - Ч. 3. - С. 97 - 99.

44. Мельник Е.С. Экологический анализ опасности миграции хромсодержащих отходов гальванопроизводства в биосферу // Е.С. Мельник // Экология и промышленность. – 2009. - №4. – С. 33-35.

45. Домарецький В.А., Златев Т.П. Екологія харчових продуктів / В.А. Домарецький, Т.П. Златев. – К.: Урожай, 1993. – 192 с.

46. Ильинских И.Н. Инфекционная кариопатология / И.Н. Ильинских, В.В. Новицкий, Е.Н. Ильинских и др. - Томск.: Изд-во Томского университета, 2005. – 164 с.

47. Иванова Н.Д. Увеличение скорости электроэкстракции меди и цинка из сточных вод с использованием метода биполярного электрода / Н.Д. Иванова, Н.Е. Власенко, Е.И. Болдырев // Экотехнологии и ресурсосбережение. - 2000.- №6. – С. 33-37.

48. Коваленко В.Л. Процессы в системах промывки гальванотехники с локальной утилизацией металлов в щелевом электрокоагуляторе: дисс. на соискание ученой степени канд. техн. наук: спец. 05.17.03 „Техническая электрохимия” / В.Л. Коваленко. – Днепропетровск, 2004. – 145 с.

49. Ситтиг М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов: справ. изд. / М. Ситтиг; [пер. с англ. С.А. Маслова]. - М.: Metallургия, 1985. – 408 с.

50. Дасоян М.А. Технология электрохимических покрытий / М.А. Дасоян. - Л.: Машиностроение, 1989. - 391 с.

51. Гігієнічні вимоги щодо поводження з промисловими відходами та визначення їх класу небезпеки для здоров'я населення: [Електронний ресурс] ДСанПіН 2.2.7. 029-99. – [Чинний від 1999-07-01]. — К.: Держспоживстандарт України, 1977. - (Національні стандарти України) Режим доступу:

<http://mozdocs.kiev.ua/view.php?id=4010> – Назва з екрану.

52. Mudakavi J.R. Removal Of Chromium From Electroplating Effluents By The Sulfide Process / J.R. Mudakavi, G. Venkateshvar, M. Ravindram // Indian G. Chem. Technol. – 1995. - №2. – P.53-58.

53. Пат. 19546644 ФРГ, МКИ С 02 F 1/70. Способ восстановления соединенный Cr^{6+} до Cr^{3+} / Ulrich W., Winfried B. (США); заявитель и патентообладатель Volkswagen AG (США). - №19546644.6; заявлено 14.12.95; опубл. 27.06.96, Бюл. № 65.

54. Konorka M. Industrial sewages cleaning with chrome (VI) ions renewal / M. Konorka, Z. Kowalski // Czas. techn. Pkrak. – 2002. - №3. – P. 33-40.

55. Асенов А. Обезвреживание хромсодержащих сточных вод без увеличения их солесодержания / А. Асенов, Д. Димчев // Машиностроение. – 1983. - №4. – С. 165-168.

56. Пат. 2218312 Российская Федерация, МКИ С 02 F 1/62. Способ переработки отработанных растворов, содержащих соединения шестивалентного хрома / Москвичева Е.В., Фомичев В.Т., Винников А.Л. и др. (Россия); заявитель и патентообладатель Волгоградская государственная архитектур.-строит. академия, ООО «Лукойл-Волгограднефтеперераб.» (Россия). - №2202101966; заявлено 21.01.02; опубл. 10.12.03, Бюл. №36.

57. Метод очистки хромсодержащих сточных вод асбестоцементного производства порошкообразным алюминием / Э.П. Агасян [и др.]; Московский инженерно-строительный институт. – М., 1988. – 17 с. – Деп. в ОНИИТЭХИМ, 22.01.88, №826735.

58. А.с. 171513 СССР, МКИ С 02 F 1/62. Способ очистки сточных вод от хрома (VI) / А.И. Дикусар, А.Н. Молин, Л.В. Солтановская и др. (СССР); заяви-

тель и патентообладатель Ин-т прикл. физ. АН ССР Молдовы (СССР). - №4767227/26; заявлено 11.12.89; опубл. 29.02.92, Бюл. №8.

59. Пат. 3869386 США, МКИ С 02 С 5/02. Способ удаления тяжелых металлов из сточных вод гальванических производств / Izdebski W., Schlage L. (USA); заявитель и патентообладатель Schlage Lock Company (USA). - № 05/300133; заявлено 24.10.72; опубл. 4.03.75, Бюл. № 124.

60. Пат.1449517 Англия, МКИ С 02 В 1/23. Способ очистки содержащих хромат-ионы сточных вод / Gartm J.N. (England); заявитель и патентообладатель New Water Company (England). - №57289/73; заявлено 11.12.73; опубл. 15.09.76, Бюл. № 54.

61. А.с. 1472454 СССР, МКИ С 02 F 1/70. Способ очистки сточных вод от соединений хрома / Н.А. Курочкина, Л.И. Соколов, А.А. Янковский (СССР). - №4124694/31-26; заявлено 29.09.86; опубл. 15.04.89, Бюл. №14.

62. Снукишкис Ю.Ю. Очистка стоков гальваноцехов обратным осмосом (Создание рециркуляции при хромировании) / Ю.Ю. Снукишкис // Труды АН ЛитССР. - 1983. – С. 47-54.

63. Калиновский Е.А. Безотходные технологии очистки сточных вод. Очистка гальванических стоков / Е.А. Калиновский, О.Л. Саранин // Экотехнологии и ресурсосбережение. - 1999. - №1. - С. 48-53.

64. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы / Ю.И. Дытнерский. - М.: Химия, 1986. - 271 с.

65. Начинкин О.И. Полимерные микрофильтры / О.И. Начинкин. - М.: Наука, 1985. - 326 с.

66. Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация / Ю.И. Дытнерский. - М.: Химия, 1985. - 249 с.

67. Shanna D.C. Cleaning of sewages from salts of chrome by carbon absorbent / D.C. Shanna, C.F. Forster // Water S.Afr. – 1996. - №2. – P.153-160.

68. Пат. 5129354 Япония, МКИ С02 С 5/05. Способ очистки хромсодержащих сточных вод / Сэйдзи Х. (Япония); заявитель и патентообладатель Х. Сэйдзи (Япония). - №4716697; заявлено 19.06.91; опубл. 14.07.92, Бюл. №893.

69. Panday K.K. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption on fly ash-wollastonite / K.K. Panday, G. Prasad, V.N. Singh // J. Chem. Technol. and Biotechnol. – 1984. – №34. – P. 367-374.

70. Воропанова Л.А. Использование древесных опилок для очистки сточных вод от хрома (VI) / Л.А. Воропанова, С.Г. Рубановская // Химическая промышленность. – 1998. - №1. – С. 22-24.

71. Singh D.B. The Use of Hematite for Chromium(VI) Removal / D.B. Singh, G.S. Gupta, G. Prasad and oth. // J. Environ. Sci. and Health. A. – 1993. - №8. – P. 1813-1826.

72. Xiu-guo L. Ions of chrome from sewages deleting with the use of sorbent of titan connection / L. Xiu-guo, L. Zhu-xuan, Y. Bo-gu // J. Jishou Univ. Natur. Sci. Ed. – 2002. - №2. – P.15-18.

73. Boddu V.M. Removal of hexavalent chromium from wastewater using a new composite chitosan biosorbent / V.M. Boddu, A. Krishnaiah, J.L. Talbott // Environ. Sci. and Technol. – 2003. - №19. – P. 4449-4456.

74. Пат. 96118201/25 Россия, МКИ С 02 F 1/28, 1/62, 1/76. Способ удаления хрома из водного раствора / Воропанова Л.А., Гетоева Е.Ю, Бекузарова С.А., Зангиева Л.Ф. (Россия); заявитель и патентообладатель Воропанова Л.А.. - №96118201/25; заявлено 10.09.96; опубл. 20.11.98, Бюл. №32.

75. Пат. 2129096 Россия, МКИ С 02 F 1/28, 1/62. Способ удаления хрома (VI) из водного раствора / Воропаева Л.А., Куликова Е.А., Дзгоева Л.С. и др. (Россия); заявитель и патентообладатель Воропанова Л.А.. - №96120636/25; заявлено 9.12.97; опубл. 20.04.99, Бюл. №11.

76. Ксенофонтов Б.С. Очистка сточных вод: флотация и сгущение осадков / Б.С. Ксенофонтов. – М.: Химия, 1992. – 144 с.

77. Jones F. Ionic of chromates extraction / F. Jones // Effluent and Water Treat. J. – 1979. - №9. – С. 483-485.

78. Волохин В.В. Обезвреживание и утилизация некоторых отходов. Очистка хромсодержащих сточных вод гальванического производства / В.В. Волхина, Н.Б. Ходяшев, Т.К. Томчук и др. // Проблемы и перспективы развития химиче-

ской технологии на западном Урале: сборник научных трудов Перм. гос. техн. ун-та. – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2001. – С. 156-157.

79. Кульский Л.А. Свойства, методы анализа и очистки воды: справочник в 2 частях / Л.А. Кульский, И.Т. Тороновский, А.М. Когановский и др. - Киев.: Наукова думка, 1980. - Ч. 2. - 524 с.

80. Кокотов Ю.А. Равновесие и кинетика ионного обмена / Ю.А. Кокотов, В.А. Пасечник. - Л.: Химия, 1990. - 335 с.

81. Смирнов Д.Н. Автоматизация процессов очистки сточных вод в химической промышленности / Д.Н. Смирнов. - Л.: Химия, 1970. - 250 с.

82. Мейник Ф.И. Очистка промышленных сточных вод / Ф.И. Мейник. - Л.: Гостехиздат, 1966. - 367 с.

83. Галкина Ю. М. Перспективы ионообменной технологии очистки сточных вод гальванических производств / Ю. М. Галкина, Н. Ф. Тарчигина; Ю. М. Галкина и др. // Энергосбережение и водоподготовка. - 2008. - № 3. - С. 25-27.

84. Вершинин В.Л. Специфика эритро- и лимфопоэза морфы *striata* у сеголеток *Rana arvalis* Nilss. и *R. ridibunda* L. на урбанизированной территории / В.Л. Вершинин, Ю.Л. Старовойтенко // Структура и функциональная роль животного населения в природных и трансформированных экосистемах. - Днепропетровск: Днепропетровск. нац. ун-т, 2001. - С. 123–124.

85. А.с. 1171438 СССР, МКИ С 02 F 3/34. Способ биологической очистки водных растворов от хрома / Л.П. Сидоренко, Э.З. Коваль, В.Г. Кутас и др. (СССР). - № 3406723/23-26; заявлено 16.03.82; опубл. 26.06.85, Бюл. №29.

86. Корноков В.Н. Биологическая очистка сточных вод от соединений шестивалентного хрома / В.Н. Корноков, Л.Ф. Воробьева // Научно-технические достижения. Всерос. НИИ межотрасл. инф. – 1993. - №4. – С. 19-21.

87. Yolanda M Biosorption of antimony and chromium species by *Spirulina platensis* and *Phaseolus*. Applications to bioextract antimony and chromium from natural and industrial waters / M. Yolanda // Analyst. – 1998. - №7. – P. 1593-1598.

88. Систер В. Г. Критериальное обобщение характеристик технологического процесса очистки сточных вод от тяжелых металлов / В. Г. Систер // Химическое и нефтегазовое машиностроение. - 2007. - № 3. - С. 34-37.

89. Яковлев С.В. Технология электрохимической очистки воды / С.В. Яковлев, И.Г. Краснобородько, В.М. Рогов. – Л.: Стройиздат, 1987. – 312 с.

90. Когановский А.М. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко и др. – М.: Химия, 1983. – 288 с.

91. Кульский Л.А. Электрохимия в процессах очистки воды / Л.А. Кульский, В.Д. Гребенюк, О.С. Савлук. – К.: Техніка. 1987. – 220 с.

92. Назарян М.М. Электрокоагуляторы для очистки промышленных стоков / М.М. Назарян, В.Т. Ефимов. – Харьков: Вища школа, 1983. – 144 с.

93. Баранов А. Н. Электрохимические методы очистки сточных вод промышленных предприятий / А. Н. Баранов // Вестник Иркутского государственного технического университета. - 2007. - Ч. 1, № 1. - С. 13 - 14.

94. Блочно-модульный водоочистной комплекс «ЭЛИОН» / МВССО УССР, Украинский ордена Дружбы народов институт инженеров водного хозяйства, Научно-инженерный центр «Потенциал». – Ровно: Облполиграфиздат, 1990. – 8с.

95. Салонецкий В.Г., Тюнилина О.Р., Гура В.М. Очистка сточных вод гальванопроизводств / В.Г. Салонецкий // Водоснабжение и сантехника. – 1987. - № 1. - С. 23 – 25.

96. Soboroff D.M. Irolss U.D. Cochoran A.A. Regeneration and recycling of waste chromic acid sulfuric acid enchants / D.M. Soboroff, U.D // Irolss Rept. Clnvest Bur Mines US. – 1979. - P. 1113-1116.

97. Handbook of environmental engineering. Volume 5: Advanced physicochemical treatment technologies / Lawrence K. Wang, Yung-Tse Hung, Nazih K. Shammass. – NJ: Humana Press. – 2004. – 710 p.

98. Hamadi N.K, Chen X.D, Fand M.M, Lu M.G. Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres

and sawdust. / N.K Hamadi, X.D Chen, M.M Fand, M.G. Lu // Chem Eng. J. -2001. – P. 1195-1105.

99. Колесников В.А. Комплекс технологий электрохимической водоочистки с регенерацией ценных компонентов в гальваническом производстве / В.А. Колесников, Е.А. Шалыт // Гальванотехника и обработка поверхности. — 1992. — Т. 1, № 1-2. — С. 87-92.

100. Дьяченко А.В. Некоторые аспекты создания безопасного малоотходного гальванического производства / А.В. Дьяченко // Гальванотехника и обработка поверхности. - 1993. - Т.2, №1. – С. 12-17.

101. Кульский Л.А. Очистка воды электрокоагуляцией / Л.А. Кульский, П.П. Строкач, В.А. Слипченко и др. – Киев: Будівельник, 1978. – 112 с.

102. Тимофеев С.С. Современное состояние технологии регенерации и утилизации металлов сточных вод гальванических производств / С.С. Тимофеев // Химия и технология воды. – 1990. – Т. 12, №3. – С. 237 - 242.

103. Levenspiel O. / Chemical Reaction Engineering / O. Levenspiel // John Wiley and Sons, New York. – 1999. - №2. – P. 1225-1228.

104. Glasser D. Reactor and Process Synthesis / D. Glasser, D. Hildebrandt // Computers and Chemical Engineering. 1997. –Volume 21 (Supplement 1). - P. 775-873.

105. Баклан В.Ю. Исследование электрохимических свойств железных анодов из продуктов очистки сточных вод: материалы Международной научно-практической конференции [«Экология городов и рекреационных зон»], (Одесса, 4 – 5 июня 1998 г.) / Министерство охраны окружающей природной среды, Одесский государственный экологический университет. – Одесса: Астропринт, 1998. - С. 224-227.

106. Guohua Chen. Electrochemical technologies in wastewater treatment / Chen Guohua, Hung Yung-Tse. - Hong Kong: Humana Press. – 2007. – 106 p.

107. Vik E. A. Electrocoagulation of potable water / E.A. Vik, D.A. Carlson, A.S. Eikum and oth. // Water Research. – 1984. – Vol.18. – P. 1355-1360.

108. Пат. 2039710 Российская Федерация, МПК С 02F 1/463. Электрокоагулятор / Голованчиков А.Б., Сиволобов М.М., Дахина Г.Л.; заявитель и патентообладатель Волгоградский политехнический институт. - №5038758/26; заявл. 20.04.92; опубл. 20.07.95, Бюл. №20.

109. Holt P.K. A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. /P.K Holt, G.W. Barton, M. Wark and oth. // Colloids and Surfaces: Physiochemical and Engineering Aspects, 2002. – Vol. 211 (2-3). – P. 233-248.

110 Пат. 2074124 Российская Федерация, МПК С 02 F 1/463. Коагулятор / Плеханов А.И. (RU), Феофанов В.А. (KZ), Дзюбинский Ф.А (KZ); заявитель и патентообладатель Плеханов А.И. (RU), Феофанов В.А. (KZ), Дзюбинский Ф.А. (KZ). - №93039985/26; заявл. 06.08.93; опубл. 27.02.97, Бюл. №6.

111. А.с. 1057432 СССР, МПК С 02 F 1/463. Устройство для очистки воды / А.И. Резник, Е.В. Копытовская; заявитель и патентообладатель Донецкий государственный университет. - №4657303/26; заявл. 28.02.89; опубл. 07.08.91, Бюл. №29.

112. Пат. 700468 СССР, МПК С 02 F 1/463. Электрокоагулятор / Яковлев С.В., Краснобородько И.Г., Рогов В.И. (СССР); заявитель и патентообладатель Волгоградский политехнический институт. – №2039710/26; заявл. 12.02.77; опубл. 26.11.79, Бюл. № 15.

113. Моисеев А.В. Интенсификация процессов коагуляции и флокуляции сточных вод за счет регулируемого механического перемешивания в системах и камерах хлопьеобразования очистных сооружений: дисс. к. т. н. : 03.00.16 / А.В. Моисеев. – М., 2005. – 157с.

114. Mameri N. Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes / N. Mameri, A.R. Yeddou, H. Lounici, and oth. // Water Research. – 1998. - Volume 32 (5). - P 1604-1612.

115. Osipenko V.D. Electrocoagulation neutralization of Chromium Containing effluent / V.D. Osipenko, P.I. Pogorelyi, // Metallurgist. – 1977. - Volume 21 (9 - 10). – P. 44-45.

116. Novikova S.P. Purification of effluents from the production of synthetic detergents by electrocoagulation / S.P. Novikova, T.L. Shkorbatova, E.Y. Sokol // *Water Chemistry and Technology*. – 1982. - Volume 4 (4). – P. 353-357.

117. Пляцук Л.Д. Аналіз технологій очистки гальванічних стоків в Україні / Л.Д. Пляцук, О.С. Мельник // *Вісник СумДУ*. - 2008. - №2. – С.116-121.

118. Пат. 91631 України, МПК (2009) C02F 1/463. Электрокоагулятор для очищення стічних вод / Л.Д. Пляцук, О.С. Мельник, В.Л. Коваленко; заявник та утримувач патенту Сумський державний університет. - № а 2009 00337; заявл. 19.01.09; опубл. 10.08.10, Бюл. №15.

119. Пляцук Л.Д. Разработка конструкции экспериментальной очистной установки для обезвреживания хромсодержащих промывных стоков / Л.Д. Пляцук, Е.С. Мельник // *Вопросы химии и химической технологии*. - 2009. - №4. - С.192-194.

120. Мельник Е.С. Оптимизация процессов электрокоагуляции сточных вод / Е.С. Мельник, Л.Д. Пляцук // *Вісник СумДУ*. - 2009. - №1. - С.200-204.

121. Львов В.В. Атомно-абсорбционный анализ / В.В. Львов. – М.: Наука, 1966. – 156 с.

122. Реактивы и особо чистые вещества. Метод атомно-абсорбционной спектрометрии. Определение примесей химических элементов: ГОСТ 22001-87. – [Действителен от 1987-07-01]. - М.: Ростехрегулирование РФ, 1987. – 24 с.

123. Справочник химика: в 6 т. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы / [авт. Б.П. Никольский, О.Н. Григоров, М.Е. Позин и др.]. – 2-е изд. перераб. – М.: Химия, 1964. - Т.3. – 1008 с.

124. Шварцепбах Г. Комплексометрическое титрование / Г. Шварцепбах, Г. Флашка. – М.: Химия, 1970. – 360.

125. Посыпайко А.В. Аналитическая химия и технологический анализ / А.В. Посыпайко, Т.И. Васина. – М.: Химия, 1971. - 215 с.

126. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 300 с.

127. Комплексонометрический метод определения содержания основного вещества: ГОСТ 10398-78. – [Переутвержден от 1988-03-01]. - М.: Ростехрегулирование РФ, 1988.- 16 с.

128. Методика технологического контроля работы очистных сооружений городской канализации / [авт. О. Т. Болотина, М. Н. Болховитинова, Ю. П. Беличенко и др.]. - 3 – е изд., перераб. и доп. - М.: Стройиздат, 1977. – 299 с.

129. Новицкий П. В. Оценка погрешностей результатов измерений / П.В. Новицкий, И.А. Зограф. – Л.: Энергоиздат, Ленинград. отд., 1985. – 248 с.

130. Спиридонов А.А. Планирование эксперимента при исследовании технологических процессов / А.А. Спиридонов. – М.: Машиностроение, 1981. – 184 с.

131. Воеводин В. В. Математические модели и методы в параллельных процессах / В. В. Воеводин. – М.: Наука, 1986. – 296 с.

132. Мельников С. В. Планирование эксперимента в исследованиях сельскохозяйственных процессов / С.В. Мельников, В.Р. Алешкин, П.М. Рощин. - М. – Л.: Колос, 1980.– 127 с.

133. Мельник Е.С. Физико-математическое моделирование процесса электрокоагуляции хромсодержащих стоков / Е.С. Мельник, Л.Д. Пляцук // Вісник СумДУ. - 2009. - №3. – С. 191-197.

134. Герц Г. Электрохимия. Новые воззрения / Г. Герц; [пер. с англ. В.А. Щербакова]. – М.: Мир, 1983. – 231 с.

135. Филиппов В.Н. Оборудование и технология очистки сточных вод, примеры расчета на ЭВМ / В.Н. Филиппов, А.П. Зиновьев, Г.И. Рыжов. - Уфа: Изд-во УГНТУ, 2003.- 300 с.

136. Способ очистки промывных вод стандартного хроматирования с утилизацией компонентов / С.В. Плохов, [и др.]. – Н.Новгород, 2000. - Деп. в ВИНТИ 17.01.00, №163549

137. Мельник Е.С. Альтернативные методы решения проблемы утилизации гальваношламов / Е.С. Мельник // Актуальные проблемы химической науки, практики и образования: международная научно-практическая конференция, 19-21 мая 2009г.: сборник статей. - Курск, 2009. – Ч.2. - С.137-139.

138. Макаренко Н. Контроль за вмістом важких металів у ґрунті / Н. Макаренко // Вісник аграрної науки. - 2001. - № 4. - С. 55-57.

139. Козуля Т.В. Особливості розповсюдження і поведінки важких металів у ґрунтах природних і урболандшафтів (на прикладі викидів Зміївської ТЕС) / Т.В. Козуля, А.Б. Бланк, Л.В. Глушкова // Экотехнологии и ресурсосбережение. - 2005. - № 2. - С.51-55.

140. Ковалев В.В. Интенсификация электрохимических процессов водоочистки / В.В. Ковалев. – Кишинев: Штиинца, 1986. – 136 с.

141. Савицький В.М. Відходи виробництва і споживання та їх вплив на ґрунти і природні води / В.М. Савицький, В.К. Хільчевський, О.В. Чунар'єв та ін. – К.: Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет", 2007. – 152 с.

142. Леонтьев Л.И. Возможности утилизации шламов гальванического производства пирометаллургическими методами / Л.И. Леонтьев, О.Г. Каменский, В.Б. Тихомиров и др. – М.: Металлург, 1998. - №10. - С. 15-18.

143. Інформація з сайту ВАТ «Сумське машинобудівне науково-виробниче об'єднання ім. М.В. Фрунзе». Режим доступу:

www.frunze.com.ua – Назва з екрану.

144. Звіт ОАО «Сумське МНВО ім. М.В. Фрунзе» про використання води за 4-й квартал 2007 року. Форма 2-ТП (водгосп).

145. Звіт ОАО «Сумське МНВО ім. М.В. Фрунзе» про використання води за 4-й квартал 2008 року. Форма 2-ТП (водгосп).

146. Розрахунок річного використання води обладнанням гальванічного цеху №20, №51 ОАО «Сумське МНВО ім. М.В. Фрунзе».

147. Технологический регламент станции нейтрализации ОАО «Сумское МНПО им. М.В. Фрунзе».

148. Мельник Е.С. Оценка экологической опасности гальванического производства (на примере ОАО «Сумское МНПО им. М.В. Фрунзе») / Е.С. Мельник, Л.Д. Пляцук // Вопросы химии и химической технологии. – 2010. - №1. – С. 183-188.