

**КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ**

ВАСИЛЕНКО ЛЕСЯ ОЛЕКСІЇВНА

УДК 628.34

**ГАЛЬВАНОКОАГУЛЯЦІЙНЕ ОЧИЩЕННЯ ПРОМИВНИХ
СТІЧНИХ ВОД, ЯКІ МІСТЯТЬ ХРОМ**

05.23.04 – Водопостачання, каналізація

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Київському національному університеті будівництва і архітектури Міністерства освіти та науки України.

Науковий керівник: **ТЕРНОВЦЕВ ВІТАЛІЙ ОМЕЛЯНОВИЧ**

доктор технічних наук, професор кафедри водопостачання Київського національного університету будівництва і архітектури.

Офіційні опоненти: **ЄМЕЛЬЯНОВ БОРИС МИХАЙЛОВИЧ**

доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри хімії Київського національного університету будівництва і архітектури;

ДАВИДЕНКО ОЛЕКСАНДР ІВАНОВИЧ

кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, завідувач відділу очистки стічних вод науково-дослідного і конструкторсько-технологічного інституту міського господарства Держбуду України.

Провідна установа: Український науково-дослідний інститут гідротехніки і меліорації Української Академії аграрних наук (м. Київ).

Захист дисертації відбудеться „___” _____2004р. о 13 год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.056.07 при Київському національному університеті будівництва і архітектури за адресою: 03680, м. Київ, Повітрофлотський просп., 31. Ауд. ___

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Київського національного університету будівництва і архітектури за адресою: 03680, м. Київ, Повітрофлотський просп., 31.

Відгуки на автореферат просимо надсилати у двох примірниках за підписом, завіреним печаткою, на адресу: 03680, м. Київ, Повітрофлотський просп., 31. КНУБА. Вчена рада.

Автореферат розісланий „___” _____2004р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради, д.т.н., професор

Прокопчук І.Т.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Стічні води гальванічних виробництв складають від 30% до 50% загальної кількості стічних вод, які утворюються на машинобудівних підприємствах. В Україні, як і за її межами, стічні води гальванічних виробництв найбільш розповсюджені. Виробничі стічні води, забруднені кислотами, лугами та солями важких металів утворюються внаслідок хімічної та електрохімічної обробки металів та їх сплавів, а також при нанесенні гальванічних покриттів. Гальванічні виробництва експлуатуються в Україні приблизно на 4000 підприємствах машинобудування, приладобудування, металообробки, чорної і кольорової металургії та інших галузей промисловості. Загальний об'єм стічних вод, що скидаються вказаними підприємствами, складає в Україні біля 500 млн. м³ на рік.

Суттєвим недоліком цих виробництв є утворення та накопичення великої кількості токсичних відходів, які містять хром.

Викиди у навколишнє середовище та скид цих стічних вод у відкриті водойми або у мережі водовідведення наносять, по-перше, економічний збиток, тому що вони одночасно є корисною хімічною сировиною, а по-друге, збиток екологічний, причому з довгими у часі наслідками. Це свідчить про особливий вплив гальванічних виробництв на негативний екологічний стан водних об'єктів країни.

Найбільш поширеними методами очистки стічних вод є реагентні, які не дозволяють очистити воду до гранично допустимих концентрацій (ГДК) і супроводжуються утворенням шкідливих осадів. Використання гальванокоагуляції дає ліпші результати, але теоретичне обґрунтування та інженерний розрахунок технологічних параметрів споруд для здійснення гальванокоагуляції відсутні, що не дозволяє широко її використовувати в технології очистки води від іонів важких металів. Таким чином, розробка методів і засобів, спрямованих на удосконалення очистки стічних вод гальванічних виробництв методом гальванокоагуляції є актуальною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалася в рамках державної програми „Про концепцію розвитку водного господарства України” і тісно пов'язана з планами держбюджетної тематики Київського національного університету будівництва і архітектури на замовлення Міністерства освіти і науки України (№ держреєстрації 0196U016057).

Мета і задачі досліджень. Метою дисертаційної роботи є наукове обґрунтування та розробка більш досконалого гальванокоагуляційного методу очистки стічних вод, які містять шестивалентний хром.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі задачі:

- провести аналіз умов виникнення стічних вод, які містять хром, їх склад та властивості; вивчити та узагальнити досвід експлуатації систем водопостачання гальванічних виробництв;
- проаналізувати існуючі методи очистки стічних вод гальвановиробництв від хрому та провести дослідження факторів, які впливають на якість їхньої очистки;
- науково обґрунтувати процес очистки стічних вод, що містять хром, методом гальванокоагуляції в об'ємі комплексного завантаження фільтру;
- на базі експериментальних досліджень ефективності очистки стічних вод на фільтрах з різними варіантами комплексних завантажень визначити оптимальний склад фільтруючого завантаження;
- побудувати математичну модель очистки стічних вод, які містять хром, на фільтрі з комплексним завантаженням;
- на підставі наукового аналізу теоретичних та експериментальних досліджень розробити технологічну схему очищення стічних вод, які містять хром, та методику інженерного розрахунку основних споруд для очистки води гальванокоагуляцією.

Об'єкт дослідження – системи оборотного водопостачання гальванічних виробництв.

Предмет дослідження – гальванокоагуляційне очищення стічних вод від хрому.

Методи дослідження – науковий аналіз та експериментальні дослідження проведені на лабораторних установках з використанням модельних та реальних стічних вод гальвановиробництв із застосуванням сучасних методик визначення концентрації хрому та вимірювання рН середовища.

Наукова новизна одержаних результатів:

- розроблено, досліджено та науково обґрунтовано очищення промивних стічних вод від іонів шестивалентного хрому методом гальванокоагуляції на завантаженні – активоване вугілля із магнієвими стержнями;
- дослідним шляхом встановлено, що при очищенні стічних вод від хрому на запропонованому завантаженні не потрібно корегування рН розчину і розрахунком визначено необхідну кількість магнію для відновлення шестивалентного хрому до тривалентного;
- побудована математична модель процесу очистки методом фільтрування через комплексне завантаження і отримані співвідношення для визначення параметрів запропонованої технології.

Практичне значення одержаних результатів. На основі удосконаленого методу очищення стічних вод від розчиненого шестивалентного хрому за допомогою комплексного фільтруючого завантаження, в якому відбувається процес гальванокоагуляції, розроблена компактна технологічна схема, яка враховує всі вимоги існуючих підприємств. Запропоновано нове фільтруюче завантаження, яке

збільшує ефективність очищення стічних вод без введення додаткових реагентів на базі якого розроблена інженерна методика розрахунку фільтрів та наведені рекомендації щодо їх використання для очищення стічних вод, які містять шестивалентний хром.

Отримані параметри запропонованого методу дозволили значно скоротити необхідні виробничі площі під очисні установки, суттєво зменшити енергетичні затрати на очистку одиниці об'єму стічних вод від хрому.

Результати дисертаційної роботи впроваджені в проектних роботах інституту „Діпрохіммаш” (технологічна схема очистки промивних стічних вод впроваджена на Сумському насосному заводі), річний економічний ефект складає 12 тис. грн. На Державному підприємстві НДІ „Квант” в результаті впровадження розробленої технології отримано ефект очистки 98 – 99%.

Особистий внесок здобувача. Наукові результати, які викладені в дисертації, отримані особисто здобувачем на основі виконаного аналізу існуючих методів очищення промивних стічних вод гальванічних виробництв, які містять хром. Автору належить розробка методики, організація експериментальних досліджень гальванокоагуляційного методу та обробка їх результатів. Виконана математична обробка отриманих результатів. Складена математична модель процесу видалення шестивалентного хрому методом гальванокоагуляції. В роботі [4] здобувач брав участь в розробці моделі та трактуванні результатів аналізу.

Апробація роботи. Основні результати та головні положення дисертації доповідалися на науково – практичних конференціях Київського національного університету будівництва і архітектури (м. Київ 1996 – 2003 рр.), на Міжнародній науково – практичній конференції „Проблеми та перспективи очищення і повторного використання води” (Харків, ХГАГХ, 2000р.), на Міжнародній науково – технічній конференції „Сучасні проблеми містобудування та благоустрою територій” (Молдова, м. Кишиневу 2002р.), на 58 - 59 науково – практичних конференціях Харківського державного університету будівництва і архітектури (Харків, 2003, 2004р.), на XXXII науково – технічній конференції Харківської національної академії міського господарства (2004р.).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 7 друкованих робіт у різноманітних виданнях України, в тому числі 5 в фахових виданнях ВАК.

Обсяг роботи. Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаної літератури з 140 найменувань і 2 додатків. Робота викладена на 144 сторінках, містить 19 рисунків, 17 таблиць.

ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** наведена стисла характеристика дисертаційної роботи, розкрита актуальність проблеми використання методу гальванокоагуляції для ефективного очищення стічних вод гальванічних виробництв від розчиненого шестивалентного

хрому, сформульована мета і визначені задачі досліджень, наведені положення наукової новизни та практичної цінності роботи.

У **першому розділі** здійснено аналітичний огляд літературних джерел та наукових робіт, в яких йдеться про існуючі методи очищення стічних вод, що містять хром.

Аналіз робіт Болтаровича А.В., Дуди Я.В., Ильчова С.Н., Кублановського В.С., Миронюка Г.И., Беладєда А.А., Кульського Л.А., Погребної В.Л., Клименко А.А., Боковинова Т.Н., Пронина Н.П., Феафанова В.А., Ждановича А.П., Луханіна Б.С., Терновцева В.О. та інші дозволив виявити основні тенденції в очищенні стічних вод гальвановиробництв, визначити найбільш прогресивні, виявити актуальність і необхідність удосконалення методів очистки.

Технологічні рішення, які використовуються у теперішній час, вимагають значної кількості реагентів або енергоносіїв, а також не дозволяють створити компактний блок очисних споруд та суттєво інтенсифікувати процес очистки. Найбільш сучасним методом очистки промивних стічних вод від хрому (VI) та економічно вигідним є гальванокоагуляція. Метод гальванокоагуляції дозволяє відмовитися від використання реагентів і тим самим виключити реагентне господарство, різко скоротити об'єм споруд по очищенню води та обробці осаду за рахунок утворення оксидних форм металів, що призводить до збільшення швидкості осадження, убрати дефіцитні компоненти – листову сталь (характерно для метода електрокоагуляції). Проте наукове обґрунтування процесу гальванокоагуляції, математичні співвідношення і методика розрахунку складових технологічного процесу практично відсутні.

На основі критичного аналізу літературних джерел сформульовані задачі і напрямки досліджень.

У **другому розділі** визначені зміст і постановка експериментальних досліджень, перераховані необхідні прилади і реактиви, наведені схема та опис дослідної установки, яка являє собою фрагмент фільтру, обрана методика визначення концентрації хрому у стічних водах, розглянуті варіанти різноманітних завантажень для вибору оптимального і, застосовуючи теорію планування експерименту, визначена необхідна кількість експериментальних досліджень.

На базі електрохімічного ряду потенціалів металів та наявності їх на виробництві було вибрано ряд різноманітних завантажень, між компонентами яких може виникати короткозамкнена гальванопара. Основним фільтруючим матеріалом прийнято активоване вугілля завдяки своїй електропровідності та тому, що воно не забруднює воду органічними комплексами. Всього для попередніх експериментів було розглянуто чотирнадцять різних варіантів завантажень.

Для визначення кращого завантаження та подальшого вивчення процесу очистки було прийнято постійною початкову концентрацію хрому ($C = 100$ мг/л), але різні рН середовища і час контакту. Результати досліджень дозволили вибрати

завантаження, яке забезпечує високий ефект очистки при мінімальному часі контакту. Таким завантаженням є активоване вугілля з магнієвими стержнями.

У **третьому розділі** наведені теоретичні і фізичні основи процесу гальванокоагуляції, розглянута схема відновлення шестивалентного хрому до трьохвалентного, визначена кількість магнію, необхідного для здійснення цього процесу, з'ясовано, що у фільтрі із обраним завантаженням відбувається процес нейтралізації розчину, що підтверджено обчисленням концентрації у воді гідроксильних іонів та зв'язаної з ними іонної сили розчину за теорією Дебая – Гюккеля.

Обґрунтований метод гальванокоагуляції з точки зору виникнення різниці електродних потенціалів.

Розроблена математична модель процесу фільтрування через обране завантаження. При розробці математичної моделі очищення води від шестивалентного хрому методом гальванокоагуляції зроблені наступні припущення:

- об'єм фільтру складається з двох частин: рухома рідка фаза – розчин, нерухома тверда фаза – зерна завантаження;
- об'єм нерухомої води, який виникає в тупикових порах, незначний і їм можна знехтувати;
- під час фільтрування через завантаження у воді утворюються зважені речовини у вигляді гідроксидів і оксидів хрому;
- швидкість окислювально – відновлених процесів в завантаженні залежить від її складу і якісних показників води (температура, рН, солеміст), що враховується константою швидкості реакції;
- аналіз великої кількості дослідів фільтрації через різноманітні завантаження свідчить, що можна приймати закон фільтрації лінійним (закон Дарсі); крім того, режим фільтрації приймається жорстким (рідина і зерна завантаження нестисливі), тобто розглядається усталена одномірна напірна фільтрація;
- завантаження в процесі очистки води змінює свої властивості за рахунок розчинення і утворення іонів магнію в розчині;
- кількість металічного магнію зменшується пропорційно кількості відновленого шестивалентного хрому до трьохвалентного;
- завантаження чистого фільтру є однорідним у фільтруючому та електрохімічному відношенні, таким чином, коефіцієнт фільтрації і електропровідності є сталими величинами;
- кількість іонів магнію достатня для відновлення шестивалентного хрому до трьохвалентного, тобто для здійснення процесу гальванокоагуляції;
- динаміка процесу відновлення хрому VI гальванокоагуляцією носить зовні дифузійний характер;
- початкова пористість n_0 лишається незмінною.

Зміна кількості шестивалентного хрому у розчині, в разі фільтрування через окислювально – відновлене завантаження у загальному вигляді описується рівняння балансу маси. Приймаючи розподілення речовин по площі фільтру рівномірним, це рівняння в одновірній постановці має вигляд

$$n_0 \frac{\partial C_1}{\partial t} = -V_0 \frac{\partial C_1}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} - r_1, \quad (1)$$

де: C_1 - концентрація іонів Cr^{6+} , мг/л; D – коефіцієнт конвективної дифузії іонів Cr^{6+} у розчині; n_0 – пористість завантаження; V_0 - швидкість руху води відносно x - координат; r_1 – хімічна реакція у розчині.

Стосовно існуючих моделей та експериментальних досліджень коефіцієнт конвективної дифузії у випадку однорідного пористого завантаження записується у вигляді $D = D_M + \eta V$, де D_M – коефіцієнт молекулярної дифузії; η – коефіцієнт гідродисперсії.

Оскільки у розглянутому випадку $\eta V \gg D_M$, то можливо приймати $D = \eta V$.

Виконаний багатьма авторами аналіз показує, що в умовах зернистого завантаження фільтру дифузиею можна нехтувати, тому що виконується умова

$$D \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} \ll V_0 \frac{\partial C_1}{\partial x}$$

тоді рівняння (1) спрощується і має вигляд

$$n_0 \frac{\partial C_1}{\partial t} = -V_0 \frac{\partial C_1}{\partial x} - r_1 \quad (2)$$

В рівнянні (2) ліва частина означає зміну концентрації у воді іонів Cr^{6+} за часом, перший член правої частини рівняння являє собою зміну концентрації іонів Cr^{6+} за товщиною фільтруючого завантаження, а другий член відповідає хімічній реакції виникнення нерозчинних сполук.

Аналогічно (2) балансове рівняння для фільтруючого завантаження, де змінним параметром є магній та балансове рівняння маси осаду, який утворюється на фільтруючому завантаженні, мають вигляд

$$n_0 \frac{\partial C_2}{\partial t} = -V_0 \frac{\partial C_2}{\partial x} - r_2; \quad n_0 \frac{\partial C_3}{\partial t} = -V_0 \frac{\partial C_3}{\partial x} + r_1 - K_2 C_3 \quad (3), (4)$$

C_2 – маса одиниці об'єму фільтруючого завантаження по магнію; $K_2 C_3$ - характеризує обмін між завантаженням та об'ємом розчину; $\frac{\partial C_3}{\partial t}$ - зміна кількості осаду в об'ємі завантаження.

За Мінцем Д.М. процес накопичення осаду в фільтруючому завантаженні проходить повільно. Швидкість реакції у наведених рівняннях будемо вважати постійною, тому що у всіх випадках відбувається одна й та ж сама хімічна реакція.

Приймаємо, що хімічна реакція відбувається у гомогенній системі, це практично підтверджується результатами наших досліджень. Запишемо $r = K_0 C$, де K_0 - константа швидкості процесу. Тоді рівняння (1), (3), (4) матимуть вигляд

$$n_0 \frac{\partial C_1}{\partial t} = -V_0 \frac{\partial C_1}{\partial x} - K_3 C_1; \quad n_0 \frac{\partial C_2}{\partial t} = -V_0 \frac{\partial C_2}{\partial x} - K_0 C_2; \quad n_0 \frac{\partial C_3}{\partial t} = -V_0 \frac{\partial C_3}{\partial x} + K_0 C_1 - K_2 C_3$$

де: $K_2 = const$, $K_3 = K_1 + K_0$.

Модель розв'язана при наступних початкових і граничних умовах:

$$C_1(x,0) = C_1^0, \quad C_3(x,0) = C_3^0, \quad C_1(0,t) = C_{01}, \quad C_3(0,t) = C_{03}.$$

В результаті застосування прямого і обертового інтегральних перетворень Лапласа по часовій змінній t і просторовій x для випадку $t > \frac{n_0}{V_0} x$ отримано для зміни концентрації хрому і осаду в завантаженні наступні залежності

$$C_3(x,t) = C_{01} e^{-\frac{K_3 x}{V_0}} \quad C_3(x,t) = C_{01} K_0 \frac{e^{\frac{K_3 x}{V_0}} - e^{\frac{K_2 x}{V_0}}}{K_2 - K_3} + C_{03} e^{\frac{K_2 x}{V_0}}$$

Виходячи з отриманих рівнянь робоча висота фільтруючого завантаження L при достатній кількості магнію для досягнення необхідної концентрації хрому на виході з фільтру C_1 і початковій C_{01} , швидкості фільтрації V_0 , буде

$$L = \frac{V_0}{K_3} \ln \frac{C_{01}}{C_1} \quad (5)$$

де K_3 – константа швидкості процесу, $год^{-1}$.

Використовуючи запропоновану в роботах Кисельова С.К. спрощену формулу для розрахунку витрат напору в фільтрі для даного процесу отримано:

$$\Delta h = \frac{V_0 H}{K_{0_1}} e^{\frac{\alpha t}{1-\alpha t}}, \quad (6)$$

де K_{0_1} – коефіцієнт фільтрації чистого фільтру; α – дослідний параметр $год^{-1}$.

В **четвертому розділі** наведені результати експериментальних досліджень роботи фільтру з вибраним завантаженням, в якому відбувається процес гальванокоагуляції.

Протягом досліджень змінювалось рН середовища на вході в фільтр та час контакту розчину з завантаженням. Визначалось: рН фільтрату, концентрація хрому, швидкість фільтрування. При проведенні цих досліджень було встановлено, що на ефект очищення впливає реакція середовища (рН). В процесі експерименту

виявлено, що при однаковому ефекті очищення (98 – 99%) та різних рН розчину на вході у фільтр у завантаженні відбувається процес нейтралізації, тобто фільтрат на виході з фільтру стає практично нейтральним $\text{pH} \approx 7$.

Результати досліджень представлені на рисунках 1 та 2. Як видно з графіків (рис.1,2), ефективність очищення стічних вод збільшується зі зменшенням рН середовища, тобто кислі води очищуються якісніше при одній і тій же швидкості фільтрування. Це підтверджують виконані розрахунки визначення необхідної кількості іонів магнію для відновлення шестивалентного хрому до трьохвалентного (ці розрахунки наведені в третьому розділі).

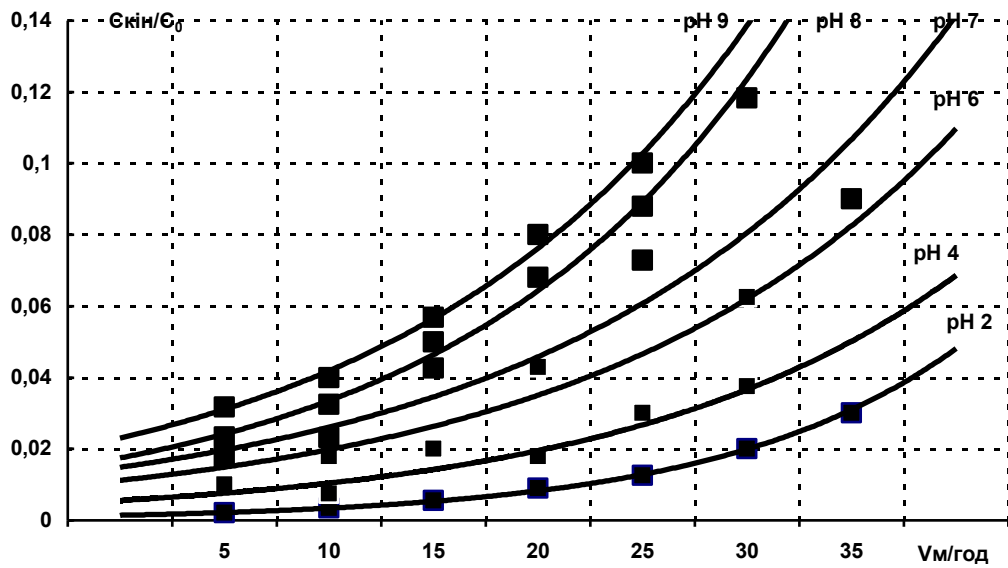


Рис. 1. Залежність відносної концентрації хрому шість від швидкості фільтрування: рН 9 ... 2 на вході в фільтр; $C_0=100$ мг/л.

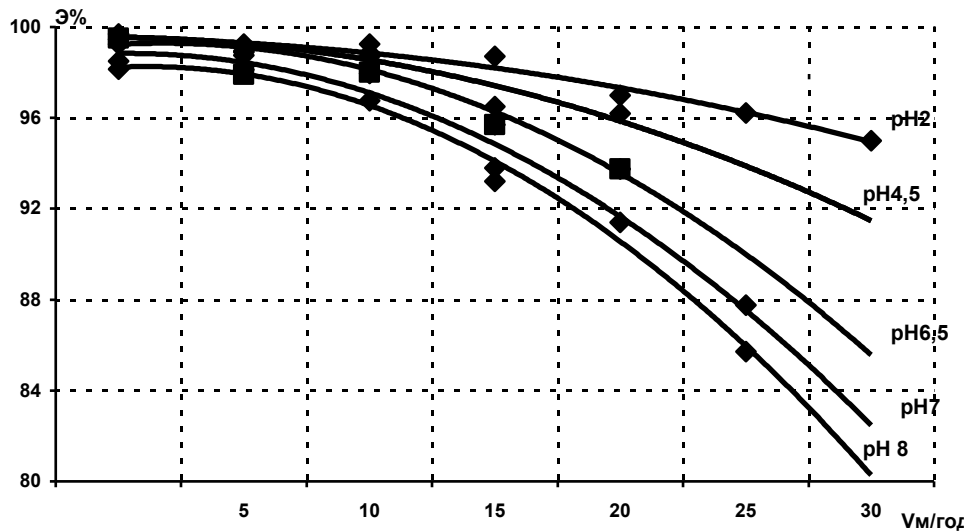


Рис. 2. Залежність ефекту очистки промивних стічних вод від швидкості фільтрування через завантаження: рН 2 ... 8 на вході в фільтр; $C_0=100$ мг/л.

Для перевірки ефекту очистки стічних вод на обраному завантаженні були проведені експериментальні дослідження у діапазоні початкових концентрацій шестивалентного хрому: 10, 25, 50, 100, 150, 200 мг/л та рН рівного 6, значення якого найбільш характерно для гальванічних виробництв. Результати досліджень показані на графіку (рис. 3).

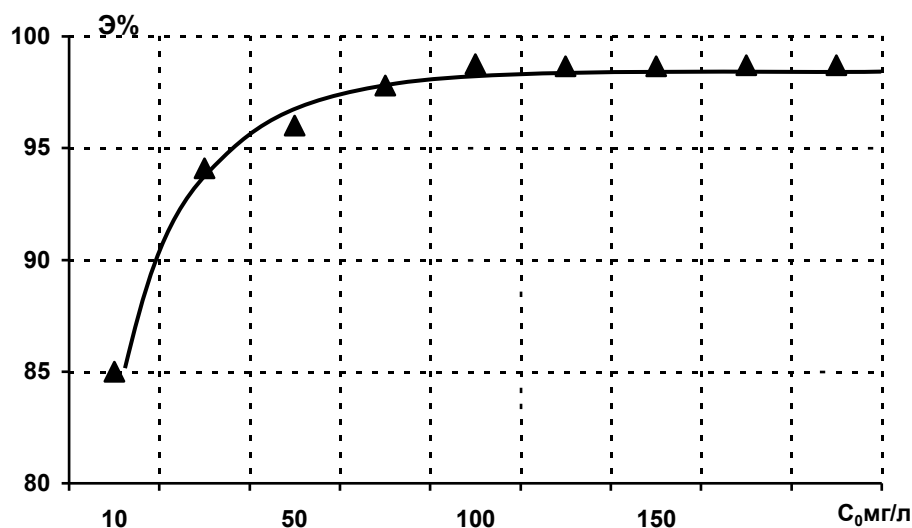


Рис. 3. Залежність ефекту очистки стічних вод від початкової концентрації хрому C_0 при рН=6.

З графіку видно, що при збільшенні концентрації шестивалентного хрому ефект очистки збільшується. Це пояснюється тим, що процес гальванокоагуляції здійснюється на зернах активованого вугілля при виникненні гальванопари $C - Mg$, а при малих концентраціях іонів хрому частина їх проходять транзитом крізь завантаження і при прийнятій швидкості фільтрації не встигає потрапити у виникаюче в завантаженні короткозамкнене поле.

Результати експериментів показують, що при однаковому часі контакту води з завантаженням (швидкості фільтрування) кінцева концентрація хрому на виході з фільтру з прийнятим завантаженням залишається практично однаковою 1,5 ... 2,0 мг/л, що дає можливість використовувати очищені стічні води в оборотному циклі. Постійна концентрація на виході при збільшенні початкової дозволяє зробити висновок, що кількість оборотних циклів промивної води може бути достатньо великою. У діапазоні температур ($t = 16...25^{\circ}C$), які відповідають реальним промивним стічним водам, ефект очищення не змінювався.

Розрахунками за теорією Дебая-Гюккеля підтверджено, що концентрація гідроксильних іонів OH^- збільшується на виході з фільтру, тобто фільтрат підлужується.

Відомо, що електродний потенціал характеризує спроможність компонента окислювально-відновлених систем до окислювання або відновлення. При протіканні

процесу гальванокоагуляції на фільтруючому завантаженні, яке складається з гранул активованого вугілля та магнію відбувається процес відновлення шестивалентного хрому до тривалентного. В результаті виникає скачок потенціалу метал – розчин, який оцінений кількісно на основі рівнянь, отриманих Нернстом.

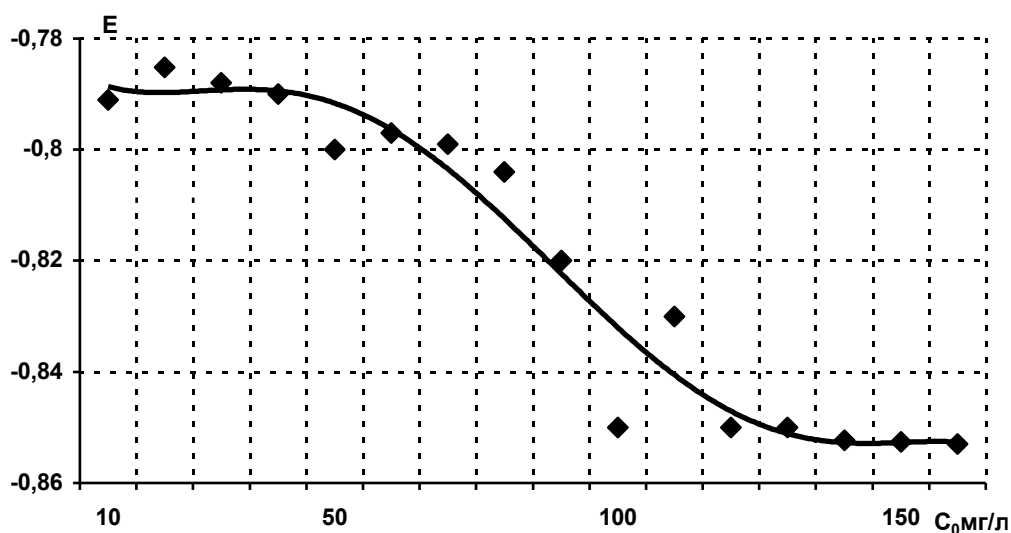
В експериментальних дослідженнях по очищенню стічних вод гальвановиробництв від шестивалентного хрому приймалась початкова концентрація його у розчині від 10 мг/л до 200 мг/л.

Для окислювально-відновлюваної реакції $Cr^{6+} + 3e = Cr^{3+}$ рівняння Нернста має вигляд:

$$E = E_{Cr}^0 + (RT / F) \ln(C_{Cr^{3+}} / C_{Cr^{6+}}) \quad (7)$$

де C – концентрація хрому, R – універсальна газова стала, T – абсолютна температура, K° , F – стала Фарадея.

При розрахунках електродного потенціалу за рівнянням (7) значення швидкості фільтрування і рН приймалися постійними. Результати досліджень представлені на графіку рис.4.

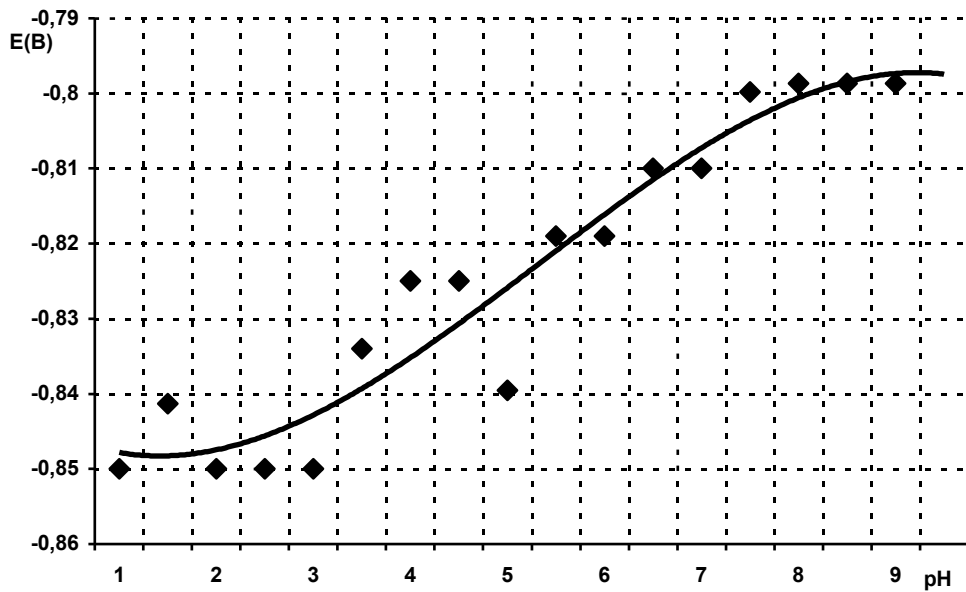


— - розрахунок за (7)

◆ - експериментальні значення електродного потенціалу

Рис. 4. Залежність електродного потенціалу E від початкової концентрації хрому C_0 .

Дослідження зміни електродного потенціалу від рН розчину показали майже точне збігання між розрахунком за рівнянням Нернста (7) і дослідними значеннями (рис.5).



◆ - експериментальне значення електродного потенціалу

Рис. 5. Залежність електродного потенціалу E від рН середовища на вході

Як видно із графіків на рисунках 4, 5, чим нижча початкова концентрація шестивалентного хрому, тим вищий електродний потенціал, і водночас при збільшенні рН середовища він також збільшується.

Дослідження показали, що при збільшенні швидкості дифузії іонів магнію і відповідно кількості короткозамкнених гальванопар у фільтрі, в області яких здійснюються окислювально – відновлювані реакції по переходу шестивалентного хрому в трьохвалентний, збільшується електродний потенціал. Тобто збільшується об'єм фільтру, в якому відбувається процес очистки. З ростом потенціалу (по абсолютній величині) також збільшується ефект очистки (див. рис.6). Із збільшенням електродного потенціалу зростає швидкість дифузії іонів магнію, в даному випадку це сприяє проходженню реакції гальванокоагуляції і збільшує об'єм фільтру, в якому відбувається цей процес.

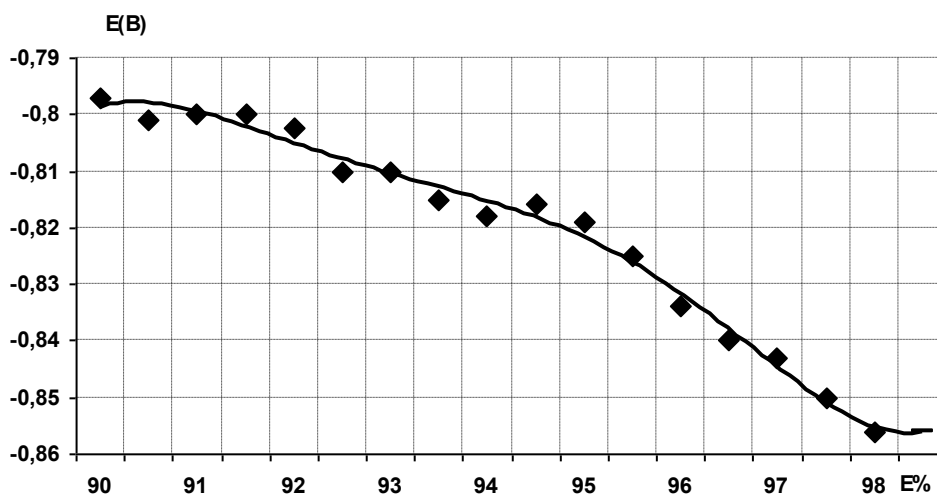


Рис. 6. Залежність електродного потенціалу E від ефекту очистки $E\%$

При обробці експериментальних даних був проведений аналіз достовірності отриманих результатів за критерієм Фішера. В результаті порівняння з'ясовано, що значимими є рН середовища та швидкість фільтрування через завантаження, які впливають на якість очистки промивних стічних вод гальванокоагуляцією.

Для перевірки висновків, отриманих за результатами експериментальних досліджень на лабораторних розчинах, були проведені випробування на реальних стічних водах. Отриманий ефект очистки реальних вод був рівним 98...99%, тобто такий же, як і на лабораторних розчинах.

При розробці виробничого фільтру необхідно було визначити такий конструктивний параметр як відстань між магнієвими стержнями по площі фільтру. Дослідження були проведені по виявленню максимальної відстані між стержнями, при якій ефект очистки знижувався не більше ніж на 4...5%. Завдяки цим експериментам можна рекомендувати для промислових установок відстань між стержнями, що дорівнює не більше ніж 0,3м.

Обробка результатів експериментальних досліджень дозволило визначити величину константи швидкості реакції за формулою (5). Враховуючи, що на швидкість реакції гальванокоагуляції впливає початкова величина рН розчину, було виявлено залежність константи швидкості реакції від $pH_{поч.}$, представлені на рис. 7. З кривої на рис. 7 видно, що в широкому діапазоні зміни $pH_{поч.}$ від 2 до 9 константа швидкості реакції змінюється від 16 до 10 год^{-1} .

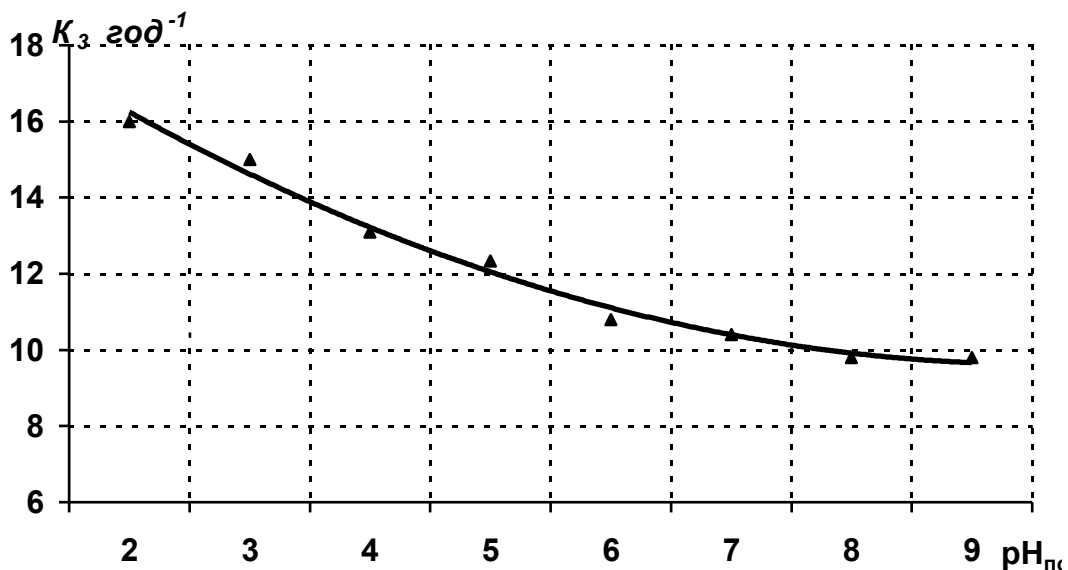
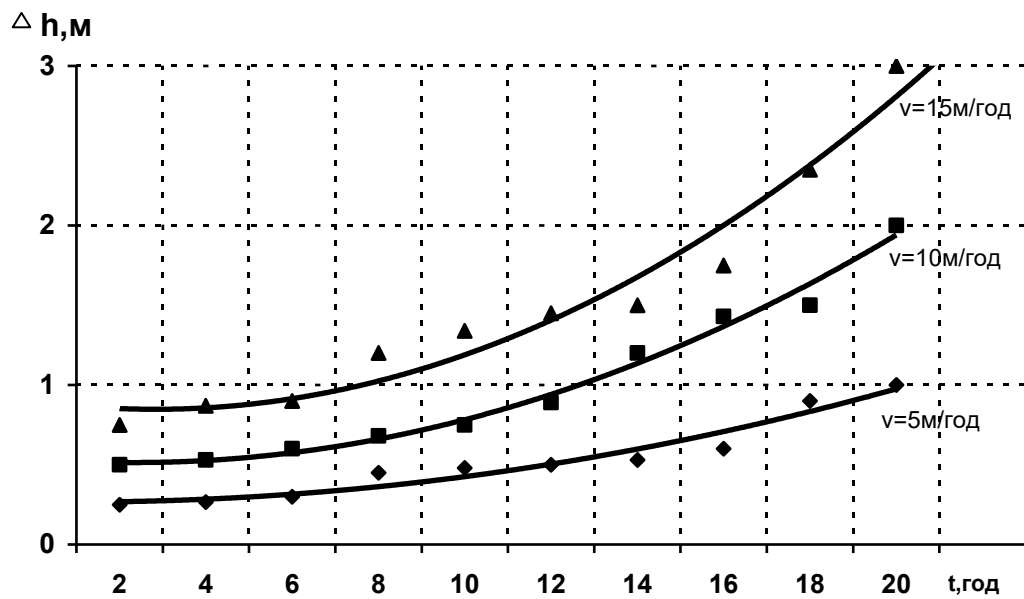


Рис. 7. Графік залежності $K_3=f(pH)$

Паралельно з експериментальними дослідженнями ефекту очистки при різних швидкостях фільтрування визначались втрати напору в фільтрі, які обумовлені виникненням в завантажені фільтру нерозчинних сполук. На рис. 8 наведено

залежність зміни втрат напору Δh від часу його роботи при різних швидкостях фільтрування.



▲ ■ ◆ експериментальні дані; — розрахунок за формулою (6).

Рис. 9 Графік зміни втрат напору у фільтрі в залежності від часу при постійній швидкості фільтрування V_0

В п'ятому розділі на основі дослідженого методу гальванокоагуляції запропонована технологічна схема очистки промивних стічних вод, наведена методика розрахунку промислового фільтру, виконано техніко – економічне обґрунтування цього методу.

Завдяки запропонованій методиці розрахунку промислового фільтру було визначено: його розміри при заданій швидкості фільтрування, кількість магнієвих стержнів, їх маса, довжина та діаметр.

В розділі також наведена оцінка економічної ефективності застосування даного методу. Техніко – економічні розрахунки запропонованої схеми показують зниження капітальних затрат на 35% та експлуатаційних - на 36% по відношенню до існуючих у промисловості реагентних схем очищення води.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. В результаті виконаного аналізу сучасних методів очистки стічних вод, що містять хром, встановлено, що існуючі технології і установки енергомісткі і вимагають попередньої фізико-хімічної обробки розчинів і тому найбільш надійним методом з економічної і екологічної точок зору є гальванокоагуляція.
2. Вивчено механізм і особливості процесу гальванокоагуляції і на цій основі побудована математична модель очистки стічних вод, що містять хром,

методом фільтрування їх через запропоноване завантаження. Реалізація моделі дозволила кількісно визначити вплив різних факторів на ефективність процесу очищення стічних вод та виявити параметри, які необхідно визначити експериментальним шляхом.

3. Використання теорії планування експерименту дозволило виявити значимі фактори, які впливають на процес очистки стічних вод, що містять хром, методом гальванокоагуляції і обчислити мінімальну кількість спостережень для фіксованої величини рН середовища, обрати найбільш достовірну методику визначення концентрації хрому у вхідній і очищеній водах.

4. На базі аналізу стандартних електродних потенціалів ряду речовин і обчислення іонної сили розчину підібрано склади фільтруючих завантажень, які забезпечують найбільший ефект вилучення шестивалентного хрому з промислових стічних вод.

5. Експериментальні дослідження процесу очистки вод від шестивалентного хрому на різноманітних фільтруючих завантаженнях методом гальванокоагуляції дозволили вибрати таке завантаження, яке забезпечує найбільший ефект очистки (98 ... 99%). Таким завантаженням виявилось активоване вугілля із магнієвими стержнями, які забезпечують достатню кількість іонів магнію для перебігу процесу гальванокоагуляції.

6. Базуючись на аналізі взаємодії розчину, який містить хром, з вибраним завантаженням, обґрунтовано утворення тривалентного хрому з шестивалентного під час перебігу процесу гальванокоагуляції в завантаженні.

7. Експериментально підтверджено, що збільшення розрахункової величини електродного потенціалу, який відповідає більш низьким рН розчинів, збільшує інтенсивність процесу гальванокоагуляції.

8. Експериментально встановлено, що в фільтрі з комплексним завантаженням „активоване вугілля - магній” здійснюється процес нейтралізації стічних вод при вхідній концентрації шестивалентного хрому в них до 200 мг/л.

9. Розв'язок математичної моделі процесу фільтрування через комплексне завантаження, дозволив отримати співвідношення для визначення ефекту очистки від тривалості контакту розчину, що містить хром, із запропонованим завантаженням і константи швидкості реакції K_3 , яка в свій час переважно залежить від рН стічних вод, що надходять на очистку. Запропоновані розрахункові співвідношення і значення величин, які в них входять.

10. Розроблена методика інженерного розрахунку фільтра із запропонованим завантаженням і обґрунтована технологічна схема очистки промивних стічних вод, що містять хром. Впровадження розробленої схеми в

проект на Сумському насосному заводі дозволило отримати річний економічний ефект в 12 тис. грн на одну установку, а при реконструкції гальванічного виробництва у Державному підприємстві НДІ „Квант”, отримано ефект очистки, який складає 98 – 99%.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Василенко Л.А. Очистка хромсодержащих сточных вод. „Коммунальное хозяйство городов” // Респ.меж.-вед. научн.-техн. сб. Вып.14. – Киев.: Техника, 1998, С. 69 – 70.
2. Василенко Л.А. Очистка сточных вод от хрома. „Коммунальное хозяйство городов” // Респ.меж.-вед. научн.-техн. сб. Вып.15. – Киев.: Техника, 1998с. 56-57.
3. Василенко Л.А. Технологическая схема очистки сточных вод гальванических производств от хрома гальванокоагуляцией „Науковий вісник будівництва” // Харків ХДТУБА ХОТВ АБУ вип..20 Харків 2003. С. 152-155.
4. Терновцев В.О., Василенко Л.О. Теоретичні основи очищення води від іонів важких металів гальванокоагуляцією. „Проблеми водопостачання та гідравліки” науково-технічний. зб. вип. 1. Київ 2003 С.80-85.
5. Василенко Л.О. Вплив електродного потенціалу на результат очищення промивних стічних вод, які містять хром. „Проблеми водопостачання та гідравліки” науково-технічний. зб. вип. 3. Київ 2004 С.96-100.
6. Василенко Л.О. Очищення стічних вод, що містять хром. сб. КНУБА. Науково-практична конференція. „Наукові дослідження і розробки для інтенсифікації роботи систем водопостачання і водовідведення”. Тези доповідей Київ 24-27 квітня, 2000 С.13.
7. Василенко Л.О. Визначення коефіцієнтів швидкості реакції при очищенні стічних вод гальванічних виробництв від хрому (VI) методом гальванокоагуляції. Программа и тезисы докладов. ч. 1 Строительство. Архитектура. Экология. Харьков 2004 С.47-48.

АНОТАЦІЇ

Василенко Л.О. Гальванокоагуляційне очищення промивних стічних вод, які містять хром. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.23.04 – Водопостачання, каналізація. Київський національний університет будівництва і архітектури, Київ, 2004.

Дисертація присвячена дослідженню заходів, що підвищують ефективність очистки стічних вод, які містять хром. Встановлено, що існуючі методи очистки вимагають великих затрат на реагенти, енергопостачання, зайвих площ на очисні споруди. Запропоновано нове завантаження для очищення стічних вод гальвановиробництв від шестивалентного хрому, в якому відбуваються процеси

гальванокоагуляції. Метод оснований на виникненні гальванопари, у полі дії якої відбувається перехід шестивалентного хрому у тривалентний. Досліджено механізм процесу видалення хрому VI на цьому завантаженні. Теоретично обґрунтована і практично підтверджена ефективність застосування методу гальванокоагуляції на запропонованому завантаженні. Отримані коефіцієнти швидкості реакції. Встановлені закономірності ефективності очищення стічних вод від різних факторів при фільтруванні води через завантаження. Розроблена методика розрахунку основних технологічних характеристик та параметрів основного елемента очистки – фільтру зі складовим завантаженням. Запропонована технологічна схема очистки промивних стічних вод гальванічних цехів. Виконані техніко – економічні розрахунки запропонованої технологічної схеми. Результати роботи використані при розробці проекту на Сумському насосному заводі і при реконструкції гальванічного виробництва заводу „Квант”.

Ключові слова: гальванокоагуляція, хром, стічні води, ефективність, фільтрування, рН середовища.

Василенко Л.А. Гальванокоагуляционная очистка промывных хромсодержащих сточных вод. Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.23.04 – Водоснабжение, канализация. Киевский национальный университет строительства и архитектуры, Киев, 2004.

Диссертация состоит из вступления, пяти разделов, основных выводов, списка использованных литературных источников из 140 наименований, 2 приложений, 17 таблиц и 19 рисунков.

Диссертация посвящена проблеме очистки сточных вод от шестивалентного хрома.

В работе выполнен аналитический обзор существующих способов очистки хромсодержащих сточных вод. Отмечено, что известные методы малоэффективны и требуют значительных затрат на реагенты и на энергообеспечение, существующие очистные сооружения занимают большие производственные площади.

С целью повышения эффективности очистки сточных вод от хрома VI предложен метод гальванокоагуляции с загрузкой фильтра, в которой возникают гальванопары. Предлагаемый метод основан на электрохимическом растворении веществ, способных образовывать гальванопару, в поле действия которой происходит переход шестивалентного хрома в трехвалентный.

В работе исследован механизм процесса удаления хрома на различных загрузках, установлены технологические параметры процесса. В результате проведения экспериментальных исследований и на основании анализа стандартных

потенциалов ряда веществ и вычислений ионной силы раствора был выбран наиболее эффективный состав загрузки фильтра.

Определены зависимости эффекта очистки от различных параметров. Исследования показали, что предлагаемый метод высокоэффективный. Приведены результаты экспериментальной проверки эффективности метода при различных концентрациях шестивалентного хрома. Эффект очистки достигает 98 – 99%, независимо от начальной концентрации хрома, т.е. его можно применять как при низких, так и при высоких концентрациях хрома в сточных и промывных водах гальванических производств.

В результате изучения механизма и особенностей процесса гальванокоагуляции разработана математическая модель очистки хромсодержащих сточных вод при фильтровании их через предложенную загрузку. Реализация модели позволила количественно определить влияние различных факторов на эффективность процесса очистки.

Проведенные исследования показали, что при различных рН среды входящих в фильтр хромсодержащих сточных вод можно получить необходимый эффект очистки без корректировки рН. Экспериментально подтверждено и теоретически доказано, что в фильтре с комплексной загрузкой происходит процесс нейтрализации раствора, рН на выходе остается практически одинаковым и равно приблизительно семи. Тем не менее, скорость реакции зависит от рН входящего раствора.

Выполнен технико-экономический расчет предложенной технологической схемы очистки промывных сточных вод гальванических производств, который показывает снижение капитальных затрат на 35% и эксплуатационных затрат на 36%. Результаты работы использованы при разработке типового проекта на Сумском насосном заводе и при реконструкции на заводе „Квант”.

Сведения, приведенные в диссертационной работе, отражены в печатных работах автора.

Ключевые слова: гальванокоагуляция, хром, сточные воды, эффективность, фильтрование, рН среды.

Vasilenko L.A. Galvanic coagulation clearing washing sewage from chromium. - Manuscript.

The dissertation on competition of a scientific degree of candidate of engineering science on a speciality 05.23.04 – Water supply, sewerage. The Kiev national university of construction and architecture, Kiev, 2004.

The dissertation is devoted to a problem of sewage treatment from six-valent chromium.

In work the state-of-the-art review of existing ways of clearing sewage from chromium is executed. It is marked, that known methods are ineffective and demand significant expenses for reagents and for the power supply, existing clearing constructions occupy the big floor spaces.

With the purpose of increase of efficiency of sewage treatment from chromium VI the galvanic coagulation method is offered with loading the filter in which galvanic pairs arise. The suggested method is based on electrochemical dissolution of the substances, capable to form galvanic pairs in which field of action takes place transition six-valent chromium in trivalent.

In work the mechanism of process of removal chromium on various loadings is investigated, technological parameters of process are established. The effect of clearing achieves 98 – 99 %, irrespective of initial concentration chromium.

Results of work are used by development of a standard project at the pump factory and at reconstruction at a factory "Quantum".

Key words: galvanic coagulation, chromium, sewage, efficiency, filtering, pH environments.