

УДК 628.343.23

к.т.н., доцент Зоря О.В.,
zoriaolena@gmail.com, ORCID 0000-0002-4878-5164,к.т.н., доцент Терновцев О.В.,
aternovtsev@gmail.com, ORCID 0000-0003-1761-2444,
Київський національний університет будівництва і архітектури.

ОЧИСТКА ПРОМИВНИХ СТИЧНИХ ВОД ВІД ХРОМУ ЗА ДОПОМОГОЮ ВИРОБНИЧИХ ВІДХОДІВ.

Висвітлено результати досліджень очистки промивних стічних вод, що містять хром (VI) на фільтрі із завантаженням з відходів виробництва.

Ключові слова: стічні води, гальванічне виробництво, хром, відходи, фільтр.

Постійне збільшення кількості техногенних відходів, у тому числі стічних вод, які містять сполуки шестивалентного хрому, створюють підвищену потенційну загрозу для навколишнього середовища. Сполуки хрому представляють серйозну небезпеку для поверхневих і ґрунтових вод, мають властивості токсикантів кумулятивного і аддитивного характеру, можуть здійснювати мутагенний та канцерогенний вплив на живі організми.

В процесі хромування металевих поверхонь утворюються стічні води, які умовно поділяються на промивні води та концентровані розчини. В промивних водах, які постійно скидаються, концентрація хрому досягає 100 мг/дм³. Концентровані розчини скидаються тільки тоді, коли забруднення розчину починає перевищувати норму, допустиму для їх використання в технологічному процесі, тобто один раз на тиждень, не частіше. Концентрація хрому в технологічних розчинах вимірюється в десятках грамів на дм³. Вміст хрому (VI) у воді, що скидається у водойми, за існуючими стандартами не повинен перевищувати 0.1 мг/дм³.

Більшість відомих способів очистки стічних вод від шестивалентного хрому є коштовними, складними у використанні, а також орієнтованими на імпордне обладнання і дефіцитні реагенти. Тому в сучасних складних економічних умовах особливу зацікавленість представляють недорогі та ефективні способи очистки стічних вод, засновані на використанні місцевих ресурсів і відходів виробництва. Іони хрому (VI) у промивних стічних водах знаходяться в іонному стані [1,2]. Для їх видалення використовуються наступні принципи:

- переведення в малодисоційовані (нейтралізація, комплексоутворення) або малорозчинні сполуки (утворення солей, гідратів);

- фіксація на твердій фазі іонів, сепарація зміною фазового стану води (дистиляція, виморожування);
- перерозподіл іонів у рідкій фазі (екстракція, зворотній осмос), а також рухливість іонів у електричних і магнітних полях.

Гальванокоагуляційна обробка води належить до перспективних безреагентних методів очистки стічних вод до необхідних параметрів ПДК. Гальванокоагуляція включена до реєстру ЮНЕСКО в якості рекомендованого новітнього методу очистки промислових стічних вод, який забезпечує вилучення переважної більшості токсичних компонентів, таких, як іони важких металів; органічних речовин; зниження загального солемісту; повернення очищеної води в оборот; можливість утилізації відходів [3,4]. Механізм гальванічної очистки стічних вод визначається процесами, які виникають під час контактування води, яка очищується та повітря з гальванопарою, в якості якої використовують кокс, мідь, активоване вугілля, залізо, алюміній. Як відомо з літературних джерел [4,5,6,7] гальванопари можуть утворювати різні матеріали: металургійний кокс-залізо, кокс-алюміній, кокс-мідь, залізо-мідь. Спеціальна технологія приготування поки що відсутня, зазвичай використовують промислові продукти або виробничі відходи: залізородні окатиши, скрап, металеву стружку, алюмінієву тирсу після механічної обробки металів. Вибір гальванопари визначається конкретною задачею по очистці стічних вод.

Зворотні системи водопостачання, як правило, не потребують низького вмісту хрому (VI) у порівнянні з вимогами для скиду стічних вод у господарсько-побутову каналізацію або водойму. Нами було досліджено стічні води лінії хромування одного з промислових підприємств м. Києва. В промивних ваннах металеві вироби відмиваються у воді, в якій концентрація хрому (VI) підтримується на рівні 10 – 140 мг/дм³. По загальному хімічному складу якість промивної води повинна відповідати наступним вимогам:

Таблиця 1.

Жорсткість, мг-екв/дм ³	Сухий залишок, мг/дм ³	Fe _{ар} , мг/дм ³	Mg ²⁺ , мг/дм ³	SO ²⁻ , мг/дм ³	Cl ⁻ , мг/дм ³	NH ₃ , мг/дм ³	Нітриди, мг/дм ³	CO ₂ , мг/дм ³	Нерозчинні домішки, мг/дм ³
15	15	15	15	15	15	15	15	15	15

Основними компонентами, що забруднюють стічні води є Cr⁶⁺, Cr³⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, тому вони є визначальними при розробці технології очистки.

Такі води характеризуються досить різким коливанням складу по хрому Cr^{6+} (40-140 мг/л) і Cr^{3+} (0,13-5,1 мг/л) для холодної промивки і Cr^{6+} (10-42,2 мг/л) і Cr^{3+} (0-0,12 мг/л) для гарячої промивки.

З метою виключення спеціальних реагентів, зменшення енергоємності і спрощення процесу очищення стічних вод було проведено дослідження інтенсифікації процесу у швидкому безнапірному фільтрі, завантаженому вугіллям з різними добавками, які є відходами виробництв. Висоту фільтру обрано 1.5м., площа фільтрації – 0.3м². Висота фільтруючого завантаження дорівнювала 1 метру.

Для досліджень були вибрані завантаження з відходів виробництва, що складаються з вугілля і наступних металів: мідь (Cu), залізо (Fe), алюміній (Al), магній (Mg). В експериментах використовували відпрацьоване і промите вугілля з діаметром часток 0,45 - 1,2 мм, пористістю 40%. Метали додавалися до вугілля у вигляді скрапу з різним співвідношенням по вазі вугілля/метал. На 1 кг вугілля додавалися від 0,050 кг до 0,120 кг скрапу. Металевий скрап складався з одного або декількох видів металу. Було використано наступні варіанти завантажень:

1. активоване вугілля, коксоване вугілля, частинки графіту;
2. мідь, залізо, магній;
3. мідь, магній, залізо, магній;
4. залізо;
5. алюміній, магній;
6. мідна сітка, магнієвий скрап.

В дослідженнях проводились заміри наступних технологічних параметрів: вихідна і кінцева реакція середовища (pH), концентрація (C) хрому (VI), час контакту (t) оброблюваних стічних вод із завантаженням, температура (T), швидкість фільтрування (v). Концентрацію хрому визначали за стандартною методикою.

Результати досліджень наведені в таблиці 2. Початкова концентрація хрому (VI) постійна і складає 100 мг/дм³.

Таблиця 2.

Завантаження	pH початкове	Контактний час, год.	pH на виході з фільтру	Концентрація остаточного хрому, мг/дм ³ /Е,% (ефективність)
1	2	3	4	5
Мідь, залізо, магній, активоване вугілля	2,5 6,5	0,15 1	7,25 7,4	2,5/97,5% 3,5/96,5%

1	2	3	4	5
Алюміній, залізо, вугілля	2,5 6,5	0,15 1	6,6 7,5	13,75/86,25% 23,45/76,55%
Мідь, магній, активоване вугілля з графітом	2,5 6,5	0,15 1	7,25 7,55	2,04/97,96% 2,54/97,46%
Залізо, магній, коксоване вугілля	2,5 6,5	0,15 1	7,15 7,3	10,0/90% 15/85,0%
Залізо, коксоване вугілля	2,5 6,5	0,15 1	7,0 7,5	12/88% 15/85%
Мідь, активоване вугілля	2,5 6,5	0,15 1	7,75 7,85	16/84% 17/83%
Магній, активоване вугілля	2,5 6,5	0,15 1	7,75 8,74	2/98% 3/97%
Алюміній, активоване вугілля	2,5 6,5	0,15 1	7,0 7,0	28,75/71,25% 35/65%
Алюміній, магній, вугілля	2,5 6,5	0,15 1	7,0 8,0	14,9/85,10% 20/80%
Магній, кокс	2,5 6,5	0,15 1	3,75 6,9	15/85% 25/75%
Мідна сітка, магнієвий скрап, активоване вугілля	2,5 6,5	0,15 1	4,2 6,9	45/55% 55,5/44,5%
Мідна сітка, магнієвий скрап,	2,5 6,5	0,15 1	3,1 6,55	52,5/47,5% 58,45/41,55%

Характерні рН вихідних розчинів (від 2 до 6,5). Ефект очистки залежить від часу контакту стічних вод з завантаженням, тому цей параметр в дослідях змінювався в широких межах - від 0,15 до 1 години.

Під час експериментів виявлено, що завантаження фільтра до складу якого входить залізний скрап, дає непоганий результат очистки (див. табл. 2). Але в результаті корозії залізного скрапу відбувається додаткове забруднення сполуками заліза (III), які необхідно вилучати з води, тому що для промивки деталей вода повинна бути без завислих речовин. У результаті утворення осаду виникає необхідність у додатковій очистці, тобто у використанні ще одного фільтра, а це додаткові економічні витрати.

При застосуванні завантаження з алюмінієвим скрапом виникли наступні складнощі: - утворення пластівців гідроксиду алюмінію (III). Для визначення

наявності хрому у фільтраті виникала необхідність обробки осаду, доводилось обробляти очищену воду лугом для осадження алюмінію. Така обставина створює додаткові складнощі, такі, як і у випадку із завантаженням - "залізний скрап і коксоване вугілля". Виникає необхідність у ще одній ступені очищення та застосуванні хімічного реагенту. Завантаження із застосуванням в складі алюмінію і заліза, враховуючи вище сказане, як варіант не розглядали.

Було досліджено завантаження із застосуванням міді. Ефект очистки таким завантаженням становив близько 83%, але враховуючи те, що мідь більш дорогий метал по відношенню до алюмінію, заліза та магнію, таке завантаження не рекомендується.

Експериментально встановлено, що використання завантаження, до складу якого входять активоване вугілля і магній є найбільш ефективним і може використовуватись при очистці промивних стічних вод від хрому (VI). Ефект очистки при його використанні досягає 98-99%, і одночасно відбувається нейтралізація кислих стічних вод.

Література.

1. Запольский А.К., Образцов В.В. Комплексная переработка сточных вод гальванических производств. - К.: Техника, 1989. - 188с.
2. Кульский Л.А., Методы очистки сточных вод гальванических цехов. - К.: Наукова думка, 1989. - 365с.
3. Филатова Е.Г., Обзор технологий очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, основанных на физико-химических процессах. Известия ВУЗОВ Прикладная химия и биотехнология. - И. ИНИТУ, Вып. №2(13), 2015. - С. 97-107.
4. Терновцев В.О., Зоря О.В. Очистка воды від хрому за допомогою виробничих відходів. Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. Вип. 8. - К.: КНУБА, 2008. - С.54-59.
5. Зоря О.В. Обґрунтування очищення води від іонів важких металів. Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. Вип. 8.- К.: КНУБА, 2008. - С.60-65.
6. Терновцев В.О., Зоря О.В. Зміна концентрації іонів важких металів в процесі гальванокоагуляції. Науковий вісник будівництва № 50. – Х.: ХНУБА, 2008. - С.75-82.
7. Волошкіна О.С., Василенко Л.О., Березницька Ю.О. Закономірності міграції солей важких металів через активоване вугілля в природних умовах. Екологічна безпека та природокористування. Вип. 4(20). - К.: КНУБА, 2015. - С.45-49.

к.т.н., доцент Зоря Е.В.,
к.т.н., доцент Терновцев А.В.,
Киевский национальный университет строительства и архитектуры.

ОЧИСТКА ПРОМЫВНЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ХРОМА С ПОМОЩЬЮ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОТХОДОВ.

Освещены результаты исследований очистки промывных сточных вод содержащих хром (VI), на фильтре с загрузкой из производственных отходов.

Ключевые слова: сточные воды, гальваническое производство, хром, отходы, фильтр.

PhD, associated Professor Zoria Olena,
PhD, associated Professor Ternovtsev Oleksii,
Kyiv National University of Construction and Architecture.

CLEAN FLUSHING WASTEWATER FROM CHROMIUM USING INDUSTRIAL WASTE

The results of flushing wastewater cleaning from chromium (VI) by using industrial waste.

Key words: waste water, electroplating industry, chromium, wastes, filters.