

УДК 658

*О. А. Василенко,**к. т. н., професор кафедри водопостачання та водовідведення,**Київський національний університет будівництва та архітектури, м. Київ**Л. О. Василенко,**к. т. н., доцент кафедри охорони праці і навколишнього середовища,**Київський національний університет будівництва та архітектури, м. Київ**О. Г. Жукова,**к. т. н., доцент кафедри охорони праці і навколишнього середовища,**Київський національний університет будівництва та архітектури, м. Київ*

DOI: 10.32702/2306-6806.2018.10.33

## ЕКОНОМІЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ СХЕМ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ХРОМВМІСТНИХ СТІЧНИХ ВОД ГАЛЬВАНОКОАГУЛЯЦІЄЮ

*O. Vasilenko,**candidate of technical sciences, professor of the department of water supply  
and drainage Kyiv National University of Construction and Architecture.**L. Vasilenko,**Associate Professor at the Department of labour and environmental protection  
of Kyiv National University of Construction and Architecture, PhD in Engineering sciences, docent**O. Zhukova,**Associate Professor at the Department of labour and environmental protection  
of Kyiv National University of Construction and Architecture, PhD in Engineering sciences, docent*

### ECONOMIC SUBSTANTIATION OF SCHEMES OF NEUTRALIZATION OF CHROMIUM- CONTAINING WASTEWATER BY GALVANO-COAGULATION

*Стічні води, які містять шестивалентний хром найнебезпечніші води, вони скидаються у навколишнє середовище в недостатньо очищеному вигляді, що є проблемою міжнародного значення. 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. Загальний обсяг стічних вод, що скидаються вказаними підприємствами, складає в Україні біля 500 млн м<sup>3</sup> на рік. У запропонованій статті охарактеризовано гальванічне виробництво, вплив його стічних вод на навколишнє середовище. Перераховано існуючі методи очистки промивних вод, які містять хром шість (Cr<sup>6+</sup>). Наведено схеми очистки хромвмісних стічних вод. Проаналізовано, обгрунтовано недоліки методів та звернено увагу на їх якість після очистки. А також проведено аналіз їх економічної привабливості. Розглянуто кожен метод очищення окремо. Запропоновано техніко-економічні показники гальванокоагуляційного методу очистки промивних стічних вод від гальванічних виробництв. На основі досліджень зроблено висновки, згідно з якими у виборі схеми потрібно враховувати нове будівництво та реконструкцію існуючих споруд.*

*Sewage water containing chrome is the most dangerous water, and it is released into the environment in an insufficiently purified form, which is a problem of international significance. In Ukraine, as well as abroad, wastewater from electroplating plants is most widespread. The industrial waste water contaminated with acids, alkalis and salts of heavy metals is formed as a result of chemical and electrochemical treatment of metals and their alloys, as well as in the application of electroplating coatings. The total volume of wastewater discharged by these enterprises in Ukraine is about 500 million cubic meters per year.*

*The proposed article describes the galvanic production, the impact of its effluents on the environment. The existing methods of cleaning of flushing sewage containing chrome six are listed (Cr<sup>6+</sup>). Chromium-containing wastewater treatment schemes are provided. The weaknesses of the methods have been analyzed, proved, and attention has been paid to their quality of wastewater treatment. An analysis of their economic attractiveness was also conducted. Each treatment method is considered separately. Technical and economic indicators of electroplating wastewater purification from galvanic manufactures are proposed.*

*A comparison of the method of cleaning of flushing waste water from chromium by galvano-coagulation with existing ones at enterprises or the most effective method proposed on the riek of Ukraine*

*An analysis of modern methods of cleaning of flushing wastewater has been carried out. Conclusions regarding the energy efficiency of cleaning methods of channeled wastewaters are made. The technological scheme of the*

*proposed method is presented. its advantages are given. Estimated costs of capital and operating costs. Based on the research, it was concluded that according to the scheme selection, new construction and reconstruction of existing structures should be taken into account.*

*Ключові слова: гальванокоагуляція, хромовмісні стічні води, техніко-економічні показники, технологічні схеми очистки.*

*Key words: galvano-coagulation, chromium-containing wastewater, technical and economic indicators, technological schemes of purification.*

## ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМИ

У той час як промислово розвинені регіони країни потерпають від браку чистої води, гальванічне виробництво споживає величезні обсяги водних ресурсів — понад 50 млн м<sup>3</sup> за рік [1]. Гальванічне виробництво належить до найнебезпечніших промислових технологій, відрізняється шкідливими умовами праці, великою кількістю відходів, значними об'ємами стічних вод, що містять високотоксичні хімічні забруднення. Основними складовими гальванічних стічних вод є неорганічні сполуки високої токсичності, обумовленої вмістом важких металів, — хрому, заліза, цинку, нікелю, міді, кадмію та ін. Особливо небезпечними є сполуки шестивалентного хрому, що відносяться до першого класу небезпеки. Токсичність Cr<sup>6+</sup> проявляється в пригніченні росту, гальмуванні метаболічних процесів у вигляді генетичних, гонадотропних, ембріотропних змін, сполуки ж хрому також відносяться до групи високого канцерогенного ризику [2]. Для вирішення актуальних проблем забруднення поверхневих водойм України необхідно здійснити комплекс заходів, спрямованих на раціоналізацію виробничих схем водоспоживання, водовідведення й очищення виробничих стічних вод. Одним з першочергових завдань є впровадження сучасних технологій очищення, які дозволять на виході отримувати стічні води з концентрацією забруднювальних речовин, що не перевищуватиме встановлені ліміти, тобто дорівнювати ГДК.

В умовах ринкової економіки України, яка розвивається, відсутні фіксовані ціни на обладнання, енергоносії, реагенти та коливаються ставки персоналу, що обслуговує промислові підприємства різних видів власності.

## ВИКЛАД ОСНОВНОГО МАТЕРІАЛУ З ОБГРУНТУВАННЯМ

Виходячи з цього можливо порівняння методу очистки промивних стічних вод від хрому гальванокоагуляцією з існуючими на підприємствах або найбільш ефективним методом запропонованим на ринку України.

Серед існуючих чисельних методів очищення хромовмісних стічних вод гальванічного виробництва — реагентних, іонообмінних, сорбційних, мембранних, біохімічних, електрохімічних — найпоширенішим на вітчизняних підприємствах є реагентний.

Зрештою, використання реагентного методу призводить до утворення значної кількості шламів (10,0 — 12,5 тис. т/рік), які містять у великих кількостях гідроксиди, карбонати і солі важких металів [4].

При використанні мембранних методів очистки спостерігається низька хімічна стійкість в агресивних середовищах і висока собівартість, які дозволяють застосовувати мембрани лише там, де середовища неагресивні і концентрації іонів металів не на багато перевищують ГДК. У зв'язку з тим мембранні технології не знайшли поки що широкого застосування для локального очищення промивних хромовмісних вод гальванічних виробництв.

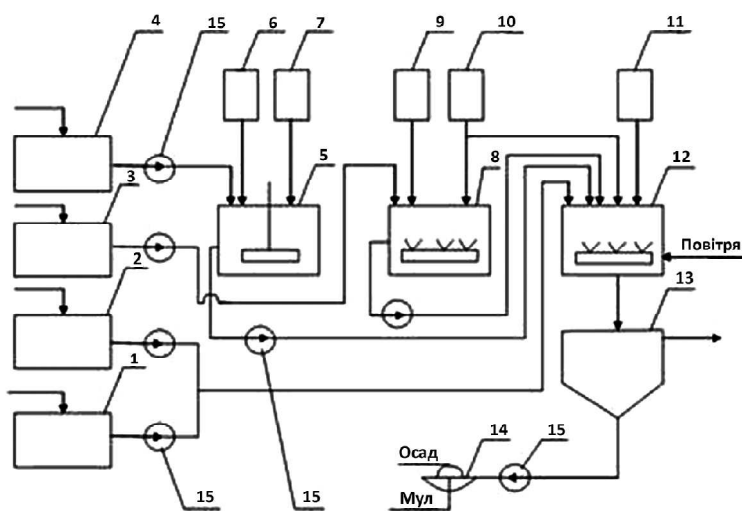
До сорбційних методів очищення гальванічних стоків відносять адсорбцію та іонний обмін. Як сорбенти хрому використовують штучні та природні

пористі матеріали. Обмеження в промисловому використанні адсорбційних методів пов'язані з ускладненням регенерації та повторного використання сорбенту.

Іонообмінний метод знешкодження стічних вод знайшов широке застосування за кордоном. Найуживанішим є спосіб іонообмінного вилучення і регенерації хрому (VI) за допомогою двох колонок, заповнених, відповідно, сильноокислим катіонітом і сильноосновним аніонітом. Для видалення хрому (VI) використовують слабоосновний аніоніт амберліт IPA-94S, що має високу хімічну стійкість і легко регенерується [3; 7]. 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.

Дніпропетровським університетом запропоновано спосіб очищення хромовмісних стічних вод біофільтраторами — личинками безхвостих амфібій [4]. Автори [5] пропонують очищення від хрому здійснювати спорами міцеальних грибів *Aspergillus fl avus*. До недоліків біологічних методів очищення слід віднести високу чутливість бактерій до хімічного складу стічних вод.

Найдоступнішим для впровадження способом електрохімічної обробки хромовмісних стічних вод сьогодні вважається електрокоагуляція з розчинними сталевими анодами. Суть методу полягає у відновленні біхромат і хролат іонів іонами заліза Fe (II), що утворюються при електролітичному розчиненні сталевих анодів, та за рахунок катодних реакцій. Широке розповсюдження електрокоагуляційного методу гальмується на сьогодні високими витратами матеріалів анодів (заліза і алюмінію) та електроенергії. Недоліком є також втрата цінних компонентів (наприклад, хрому), який разом з



1—2 — ємності кислих стоків, 3 — ємності хромовмісних стоків, 4 — ємності ціановмісних стоків, 5 — реактор очистки від ціанідів, 6 — бак-дозатор луку, 7 — бак-дозатор окисника, 8 — реактор очистки від хрому, 9 — бак-дозатор сірчаної кислоти, 10 — бак-дозатор сульфату натрію, 11 — бак-дозатор вапняного молока, 12 — реактор нейтралізації, 13 — відстійник, 14 — вакуум-фільтр.

**Рис. 1. Реагентна технологічна схема очищення хромовмісних стічних вод**

Джерело: [9].

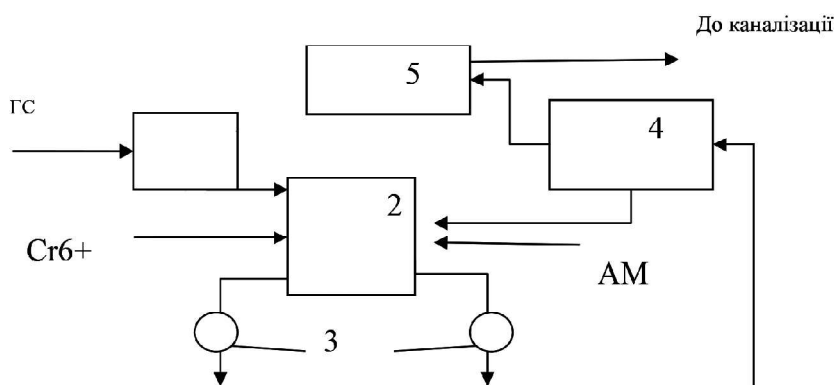


Рис. 2 Схема біохімічної очистки

Джерело: [9].

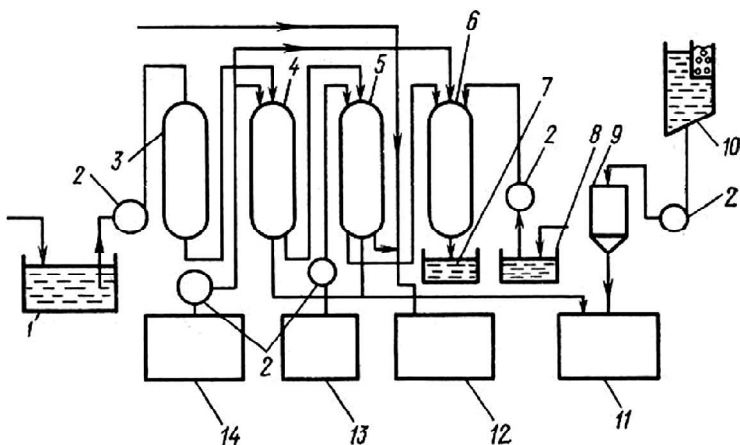


Рис. 3. Схема іонообмінного очищення стічних вод

Джерело: [9].

гідроксидом анодного матеріалу направляється у відвал [6].

Основним недоліком цього методу — виникнення об'ємних шлаків і використання для очищення води листової сталі або алюмінію.

Таблиця 1. Капітальні, експлуатаційні витрати

Перелік показників	Кошторис в умовних одиницях
<b>Капітальні затрати</b>	
Вугільний фільтр	10478
Резервуар накопичувач хромвмістних стічних вод V = 20м <sup>3</sup>	7227
Насоси для подачі води і промивки фільтрів	1638
Смкість для збору води (фільтрату) V = 75м <sup>3</sup>	8871
Вентиляційне обладнання	11600
Резервуар усереднювач кислотнo-лужних стічних вод V = 50м <sup>3</sup>	2527
Фільтр механічний	4000
Шламоуплотнитель V = 20м <sup>3</sup>	2440
Вузол обезжовування	333900
Фільтр пресс	1450
Всього	337790
Технологічні сети – 20%	67558
Благоустрій - 10%	33779
Допоміжні споруди – 25%	84447,5
Всього	523574,5
<b>Експлуатаційні витрати</b>	
Амортизаційні витрати	42213
Електроенергія	61670
Матеріали	9340
Заробітна плата	13200
Вода з горводопроводу + скид стічних вод	8620
Поточний ремонт 1% від капітальних вкладень	5235,7
Інші витрати 20% від суми заробітної плати і амортизації	11082,6
Всього	146649,5

Вивчення методів електрохімічної очистки вод дозволяє зробити висновки, що при достатньо високій ступені очистки вони вимагають корекції рН, а це пов'язано з використанням великої кількості коштовних реагентів. При цьому з'являються гідроксидні сполучення, які вносять у технологічну схему очистки необхідність у додаткових спорудах.

Таким чином, аналіз літературних даних показує, що основними методами очистки стічних вод гальванічних виробництв від іонів важких металів, які знайшли найбільш широке застосування в промисловості є реагентний та електрокоагуляційний. Технологічні рішення, які використовуються в Україні на сьогодні вимагають використання значної кількості реагентів та енергоносіїв, також не дозволяють створити компактний блок очисних споруд та суттєво інтенсифікувати процес очищення.

Найбільш сучасним методом очистки промивних стічних вод від важких металів, а саме від VI — валентного хрому та економічно вигідним є метод гальванокоагуляції. Метод гальванокоагуляції дозволяє відмовитися від використання реагентного господарства, різко скоротити об'єм очисних споруд по очищенню води за рахунок виникнення оксидних форм металів, що приводить до збільшення швидкості осадження, відмовитися від дефіцитних компонентів — листової сталі, яка використовується при очистці стічних вод методом електрокоагуляції.

При вивченні, аналізі та порівнянні різноманітних методів очистки промивних стічних вод гальванічного виробництва від іонів хрому (VI) виявленні спільні признаки:

- у всіх методах протікає процес сорбції або як основний (сорбційний метод), або як супутній (іонний, реагентний і електрокоагуляційний методи);
- у всіх методах в якості реагенту застосовуються сполуки заліза і як коагулянту, і як відновника, і як сорбенту, що дозволяє розширити діапазон рН середовища максимального видалення домішок з води, підвищити гідралічну крупність частинок виділяється суспензії.

Переглянемо деякі чинні технологічні схеми:

Господарські стічні води (ГС) потрапляють у 1 відстійник насосом подаються до 2 змішувача куди одночасно потрапляють хромвміщуючі води з концентрацією хрому Cr6+ 85 мг/л, а також активований мул (АМ) з бактеріями роду Pseudomonas. З бактеріями стічні води потрапляють до біовідновлювача 3. Процес відновлення відбувається при постійному перемішуванні суміші та підтримки активного мулу у зваженому стані. Далі стічні води потрапляють у відстійник 4. Води відстоюються та потрапляють у резервуар 5.

Стічні води потрапляють в резервуар 1. Насосом 2 перекачуються до фільтру 3 очистки механічних сумішей, далі вода потрапляє до аніонітових фільтрів 4, 5, які заповнені іонообмінними смолами АВ — 17 в ОН-формі. Очищена вода подається в ванну хромування 12. 6. Додатковий катіонів фільтр, 7. бак для видалених сполук хрому, 8 бак для збору відпрацьованого рас твору, 13 ємності з лугами, 14 з кислотою, які призначені для промивання фільтрів. Промивний розчин нейтралізується в баку 11, куди через дозатор одночасно подається необхідна кількість вапна із баку 10.

У результаті виконаного аналізу сучасних методів очистки стічних вод, що містять хром, встановлено, що існуючі технології і установки енергозатратні і вимагають попередньої фізико-хімічної обробки розчинів і тому найбільш надійним методом з економічної і екологічної точок зору є гальванокоагуляція.

Технологічна схема методу очистки гальванокоагуляції складається з таких споруд: усереднювача з живровловлювачем та збірником осаду, насоса (ящо є потреба) для рівномірної подачі стічних вод на фільтр з комплексним завантаженням, ємності для збору фільтрату,

з якої він направляє насосом у гальванічну ванну та споруда для промивання фільтра і обробки промивної води та осаду.

У процесі очистки стічних вод від хрому VI методом гальванокоагуляції при фільтруванні через завантаження, яке складається з активованого вугілля в присутні іонів магнію, що потрапляють в воду, яка обробляється, в результаті розчинення стержнів магнію, цей процес відбувається в тілі фільтра.

У процесі, який розглядається, в якості анода виступає металевий магній, а в якості катода графіт або активоване вугілля. Останній у цьому випадку використовується, як електропровідний матеріал з малим електрохімічним опором. Вибір катода та аноду прийнятий з урахуванням значної різниці їх стандартних електродхімічних потенціалів [8].

Згідно з дослідженнями, які були здійснені в лабораторії КНУБА, констатуємо, що для невеликих виробництв можна рекомендувати реконструкцію очисних споруд для застосування методу гальванокоагуляції.

При порівнянні різних варіантів технічних рішень на рівні розробки проектів користуються порівнянням приведених витрат  $P_r$ , які розраховуються за формулою

$$P_r = K C + E$$

де:  $K$  — коефіцієнт дорівнює 0,12 для типових рішень і 0,15 для нової техніки;

$C$  — капітальні витрати на будівництво споруд;

$E$  — річні експлуатаційні витрати.

На наш погляд, найбільш близької до запропонованої є технологія очистки стічних вод гальванічного виробництва п/я А-7880. Річна продуктивність 157680 м<sup>3</sup>/рік з наведеними витратами 349,2 тис. у. о. при цьому капітальні витрати складають 809,9 тис. у. о., експлуатаційні витрати 230,1 тис. у. о.

Припускаючи, що кількість обслуговуючого персоналу очисних установок буде однаковим, визначимо вартість установок за пропонованою технологією очищення:

Продуктивність, м<sup>3</sup>/год — 18.

Кількість фільтрів, шт. — 2.

Обсяг завантаження активованого вугілля, м<sup>3</sup>, — 5,4.

Маса завантаженого активованого вугілля, т, — 7,0.

Маса магнієвих стрижнів, кг, — 33.

Вартість одного вугільного фільтра 5239 у. о.:

Вартість активованого вугілля — 660 у. о. за тону, необхідно 14 тонн / рік — 9240 у. о.

Вартість магнієвих стрижнів — 3 у. о. за кг, на установку необхідно 100 у. о.

Капітальні, експлуатаційні витрати наведені по запропонованому варіанту зведені в таблицю 1. А основні техніко-економічні показники за запропонованими варіантами представлені в таблиці 2.

## ВИСНОВКИ

При обґрунтуванні вибору схеми знешкодження хромвмісних стічних вод треба враховувати нове будівництво та реконструкцію існуючих споруд. Очевидно, що запропонована схема вимагає менших виробничих площ і більш надійна. Реконструкція існуючої технологічної схеми вимагає проведення додаткових досліджень в питанні забезпечення магнієм і активованим вугіллям. Але техніко-економічні показники запропонованої технологічної схеми, показують зниження капітальних витрат на 35% та експлуатаційних — на 36%. До цього ж експеримент показав, що ефект очистки складає 98—99%. А завдяки тому, що вугілля повторно використовується, то екологічно-економічний ефект достатньо високий.

Експериментом обґрунтовано, що запропонована схема очистки хромвмісних стічних вод є економічно вигідною з високим ефектом очистки.

При проектуванні нової схеми очистки хромвмісних стічних вод найбільш раціональною є запропонована схема, за якої собівартість очистки 1 м<sup>3</sup> хромвмісних стічних вод приблизно в два рази менша.

Таблиця 2. Основні техніко-економічні показники

Перелік показників	Одиниця виміру	Витрати	
		Існуюча схема	Запропонована схема
Потужність електрообладнання	кВт/рік	2862314	308351
Капітальні витрати	тис. у. о.	809,9	523,6
Експлуатаційні витрати	тис. у. о.	230,1	146,65
Наведені витрати	тис. у. о.	349,2	225,1
Собівартість 1 м <sup>3</sup> очистки хромвмісних стічних вод	у. о.	2,2	1,4

## Література:

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

2. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство / С.С. Виноградов / Под ред. В.Н. Кудрявцева. — М.: Глобус, 1998. — 302 с.

3. Jones F. Ionic of chomates extraction / F. Jones // Effluent and Water Treat. J. — 1979. — №9. — С. 483—485.

4. 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.

5. Баранов А.Н. Электрохимические методы очистки сточных вод промышленных предприятий / А.Н. Баранов // Вестн. Иркут. гос. техн. ун-та. — 2007. — Ч. 1, № 1. — С. 13—14.

6. Аренский С.С., Гибская Е.С. Нейтрализация, очистка, регенерация и утилизация хромосодержащих гальваносток, (обзор) // Экологическая и ресурсосбережения. — 1996. — № 3 — С. 21—32.

7. 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.

8. Волошкина О.С., Василенко Л.О., Березницька Ю.О. Закономірності міграції солей важких металів через активоване вугілля в природних фільтрах // Екологічна безпека та природокористування збірник наукових праць. Вип. 20. — К., 2015. — С. 45—48.

9. Белов С.В., Барбінов Ф.А., Козьяков А.Ф. та ін. Охорона навколишнього середовища. — М.: Вища шк., 1991. — 339 с.

## References:

1. Danylyshyna, V.M. (2007), Mashynobuduvannia v Ukraini: tendentsii, problemy, perspektyvy [Machinebuilding in Ukraine: trends, problems, perspectives], Aspekt-Polihraf, Nizhyn, Ukraine.

2. Vynogradov, S.S. (1998), Ekologicheskyy bezopasnoe hal'vanycheskoe proyzvodstvo [Environmentally safe electroplating], Hlobus, Moscow, Russia.

3. Jones, F. (1979), "Ionic of chomates extraction", Effluent and Water Treat, vol. 9, pp. 483—485.

4. Yolanda, M. (1998), "Biosorption of antimony and chromium species by Spirulina platensis and Phaseolus. Applications to bioextract antimony and chromium from natural and industrial waters", Analyst, vol. 7, pp. 1593—1598.

5. Baranov, A.N. (2007), "Electrochemical methods of wastewater treatment of industrial enterprises", Vestn. Yrkut. hos. tekhn. un-ta, vol. 1, no. 1, pp. 13—14.

6. Arenskiy, S.S. and Hybskaia, E.S. (1996), "Neutralization, purification, regeneration and utilization of chromiferous electroplating", Ekotekhnolohyia y resur-sosberezhenyia, vol. 3, pp. 21—32.

7. Shanna, D.C. and Forster, C.F. (1996), "Cleaning of sewages from salts of chrome by carbon absorbent", Water S.Afr, vol. 2, pp. 153—160.

8. Voloshkina, O.S. Vasylenko, L.O. and Berезnyts'ka, Yu.O. (2015), "Patterns of migration of heavy metal salts through activated carbon in natural filters", Ekologichna bezpeka ta pryrodokorystuvannia zbirnyk naukovykh prats', vol. 20, pp. 45—48.

9. Bielov, S.V. Barbinov, F.A. and Koz'iakov, A.F. (1991), Okhorona navkolyshn'oho seredovyscha [Environmental protection], Vyscha shk., Moscow, Russia.

Стаття надійшла до редакції 08.10.2018 р.