

Міністерство освіти і науки України

Запорізький національний університет

(повне найменування вищого навчального закладу)

Інженерний навчально-науковий інститут ім Ю.М. Потебні

(назва факультету)

Кафедра металургійних технологій, екології та техногенної безпеки

(повна назва кафедри )

## **Пояснювальна записка**

до кваліфікаційної бакалаврської роботи

рівень вищої освіти перший (бакалаврський)

(перший (бакалаврський) рівень)

на тему «Розробка пропозицій з підвищення ефективності роботи системи очистки стічних вод гальванічного виробництва»

Виконала: студентка 5 курсу, групи 6.1839-3  
Соломахіна К.А.

(ПІБ)

(підпис)

спеціальності

183 Технології захисту навколишнього середовища

(шифр і назва)

освітньо-професійна програма

Технології захисту навколишнього середовища

(шифр і назва)

Керівник Бєлоконо К.В.

(прізвище та ініціали)

(підпис)

Запоріжжя – 2024 року

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ  
ім. Ю.М. ПОТЕБНІ**

Кафедра металургійних технологій, екології та техногенної безпеки

Рівень вищої освіти перший бакалаврський рівень

Спеціальність 183 Технології захисту навколишнього середовища  
(шифр і назва)

Освітньо-професійна програма Технології захисту навколишнього середовища  
(шифр і назва)

**ЗАТВЕРДЖУЮ**  
**Завідувач кафедри МТЕТЬ**  
**Ю.О. Белоконь**  
« 16 » 05 2024 рок

**З А В Д А Н Н Я**  
**НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ (ПРОЕКТ) СТУДЕНТУ**

Соломахіна Катерина Андріївна

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема проекту (роботи) Розробка пропозицій з підвищення ефективності роботи системи очистки стічних вод гальванічного виробництва

керівник роботи (проекту) Белоконь Каріна Володимирівна, к.т.н., доцент

( прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

2 затверджені наказом вищого навчального закладу від «26»12 2024 року № 2212-с

2. Срок подання студентом роботи (проекта) 16.05.2024

3. Вихідні дані до роботи (проекта) діаметр розточки індукційного обертача d<sub>р</sub> = 110 мм, зазор між корпусом реактора та полюсами генератора у межах 1–1,5 мм, матеріал реактору не феромагнітний, труба для реактора із зовнішнім діаметром 110 мм та товщиною стінки 4 мм зі сталі 1×18H10T.

4. Зміст розрахунково-пояснюальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) реферат, вступ, загальна частина, технологічна частина, охорона праці та техногенна безпека, висновки, список використаних джерел

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень) презентаційний матеріал, 20 слайдів: титульний лист, склад технологічних розчинів гальванічних ванн (2 сл.), залишкова концентрація іонів важких металів у нейтралізованому стоці, середній склад відпрацьованих розчинів гальванічних ванн, вплив стічних вод гальванічного виробництва на оточуюче

середовище, склад хромвміщуючих стічних вод, методи очистки стоків гальванічного виробництва від іонів хрому (2 сл.), принципова схема очищення хромвміщуючих стічних вод реагентним методом, принципова схема іонообмінної установки очищення стічних вод гальванічних виробництв від іонів хрому, загальний вигляд технологічного комплексу очищення промислових стоків від іонів хрому електроагуляційним методом, технологічна схема очищення стічних вод від іонів важких металів методом електрофлотації, схема очищення хромвміщуючих стічних вод реагентним методом, принципова схема очистки хромвміщуючих стічних вод реагентним методом із застосуванням електромагнітних апаратів, електромагнітний апарат, фізико-хімічні основи процесу очистки реагентним методом з використанням електромагнітного апарату, розрахунок параметрів електромагнітного апарату, значення показників забруднення до та після модернізації системи очистки, висновки

## 6. Консультанти розділів проекту (роботи)

| Розділ        | Прізвище, ініціали та посада консультанта | Pідпис, дата     |
|---------------|---|------------------|
|               |   | завдання прийняв |
| Розділ 1      | Бєлоконь К.В., доцент                     |                  |
| Розділ 2      | Бєлоконь К.В., доцент                     |                  |
| Розділ 3      | Бєлоконь К.В., доцент                     |                  |
| Нормоконтроль | Бєлоконь Ю.О., завідувач кафедри          |                  |

7. Дата видачі завдання 12.02.2024

## КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

| № з/п | Назва етапів дипломного проекту (роботи) | Срок виконання етапів проекту (роботи) | Примітка |
|-------|--|--|----------|
| 1     | Вступ                                    | до 25.02.2024                          |          |
| 2     | Реферат                                  | до 03.03.2024                          |          |
| 3     | Розділ 1                                 | до 24.03.2024                          |          |
| 4     | Розділ 2                                 | до 14.04.2024                          |          |
| 5     | Розділ 3                                 | до 28.04.2024                          |          |
| 6     | Висновки                                 | до 16.05.2024                          |          |

Студент Соломахіна К.А.  
( підпис ) (прізвище та ініціали)

Керівник проекту (роботи) Бєлоконь К.В.  
( підпис ) (прізвище та ініціали)

## Реферат

Кваліфікаційна робота на тему «Розробка пропозицій з підвищення ефективності роботи системи очистки стічних вод гальванічного виробництва»: 81 стор., 14 табл., 9 рис., 16 джерел.

**ГАЛЬВАНІЧНЕ ВИРОБНИЦТВО, СТИЧНІ ВОДИ, ІОНИ ХРОМУ, ВІДХОДИ, ОЧИСТКА, ЕЛЕКТРОМАГНІТНИЙ АПАРАТ, НЕБЕЗПЕЧНІ І ШКІДЛИВІ ФАКТОРИ.**

Мета кваліфікаційної роботи – проаналізувати ефективність існуючої системи очищення хромвміщуючих стічних вод гальванічного виробництва в умовах підприємства ВАТ «Дніпропетровський агрегатний завод» та розробити пропозиції з її удосконалення.

У першому розділі розглянуто сутність гальванотехніки, джерела утворення небезпечних відходів у гальванічному виробництві, хімічний склад стічних вод та джерела надходження хрому до стоків гальванічних виробництв, вплив стоків гальванічного виробництва на навколишнє середовище.

У другому розділі розглянуто характеристику джерел утворення та склад хромвміщуючих стічних вод, загальний аналіз методів очищення стічних вод гальванічних виробництв, фізико-хімічні методи очищення хромвміщуючих стоків гальванічних виробництв, фізико-хімічні основи процесу очистки реагентним методом з використанням електромагнітного апарату. У звязку з недосконалістю існуючого методу очистки (перевищення ГДК за кількістю хрому), запропоновано додатково встановити у існуючій системі електромагнітні апарати. Виконано розрахунок електромагнітного апарату.

У розділі «Охорона праці та техногенна безпека» розглянуто небезпечні та шкідливі фактори у гальванічному виробництві, розроблено заходи з техніки безпеки, виробничої санітарії та пожежної безпеки. Виконано розрахунок блискавкозахисту, повітрообміну та штучного заземлення.

## Зміст

|  |    |
|--|----|
| ВСТУП . . . . .  | 7  |
| РОЗДІЛ 1 ЗАГАЛЬНА ЧАСТИНА . . . . .  | 9  |
| 1.1 Сутність гальванотехніки . . . . .   | 9  |
| 1.2 Джерела утворення небезпечних відходів у гальванічному виробництві . . . . .   | 11 |
| 1.3 Хімічний склад стічних вод та джерела надходження хрому до стоків гальванічних виробництв . . . . .                                | 17 |
| 1.4 Вплив стоків гальванічного виробництва на навколошнє середовище . . . . .  | 20 |
| РОЗДІЛ 2 ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА . . . . .  | 24 |
| 2.1 Характеристика джерел утворення та складу хромвміщуючих стічних вод . . . . .  | 24 |
| 2.2 Загальний аналіз методів очищення стічних вод гальванічних виробництв . . . . .  | 26 |
| 2.3 Загальний огляд існуючих методів очистки стічних вод від іонів хрому . . . . .   | 32 |
| 2.4 Хімічні методи знешкодження хромвміщуючих стоків гальванічних виробництв . . . . .   | 35 |
| 2.5 Фізико-хімічні методи очищення хромвміщуючих стоків гальванічних виробництв . . . . .  | 40 |
| 2.6 Опис діючої схеми очистки хромвміщуючих стоків гальванічного виробництва ВАТ «Дніпропетровський агрегатний завод» . . . . .        | 48 |
| 2.7 Реагентна очистка від іонів хрому з використанням магнітної обробки стоків . . . . .   | 50 |
| 2.8 Розробка пропозицій з підвищення ефективності роботи системи очистки хромвміщуючих стічних вод гальванічного виробництва . . . . . | 52 |
| 2.9 Фізико-хімічні основи процесу очистки реагентним методом з використанням електромагнітного апарату . . . . .                       | 54 |

|  |           |
|--|-----------|
| 2.10 Принципова схема електромагнітного апарату . . . . .                            | 57        |
| 2.11 Розрахунок електромагнітного апарату . . . . .                                  | 58        |
| <b>РОЗДІЛ 3 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА . . . . .</b>                        | <b>64</b> |
| 3.1 Основні шкідливі та небезпечні виробничі фактори . . . . .                       | 64        |
| 3.2 Заходи зі зниження шкідливостей та небезпечностей у гальванічному цеху . . . . . | 68        |
| 3.3 Пожежна профілактика . . . . .   | 74        |
| <b>ВИСНОВКИ . . . . .</b>  | <b>77</b> |
| <b>СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ . . . . .</b>                                      | <b>80</b> |

## ВСТУП

Останніми роками істотно загострилися проблеми, пов'язані із забрудненнями води. Скидання неочищених або погано очищених стічних вод в різні водоймища тільки із-за браку кисню може привести до зникнення всякого життя у воді. Найбільш небезпечні для водоймищ є стічні води підприємств хімічної, нафтохімічної та машинобудівельної промисловості.

Кардинальне вирішення проблеми охорони навколошнього середовища полягає в розробці і впровадженні екологічно безпечних, безвідходних технологічних процесів і виробництв. Раціональне використання природних ресурсів і охорона навколошнього середовища в даний час вирішуються в двох напрямах. Один з них – розробка і впровадження маловідходних і безвідходних технологій і процесів, інший – модернізація підприємств, що діють, заміна застарілих процесів новими, підвищення якості очищення газоподібних викидів, стічних вод, впровадження замкнутих виробничих циклів [1].

Сучасний рівень технологій очищення стічних вод дозволяє отримати воду практично будь-якого ступеня чистоти. Тому можна вважати, що забруднення водоймищ відбувається унаслідок не технічного, а економічного характеру. Чим менше води використовує підприємство на 1 тонну продукту, тим екологічно досконало його система водопостачання. Із стічних вод найлегше віддаляються органічні речовини, найважче - солі важких металів.

У різних галузях народного господарства, в першу чергу, в машинобудуванні, широко застосовується технологія нанесення гальванічних покриттів. Гальванічне виробництво є одним з крупних споживачів кольорових металів і достатньо дорогих хімікатів. При хімічних покриттях і підготовчих операціях втрати хімікатів з промивними водами іноді в десятки разів перевищують їх витрату на обробку поверхні. Витрата води на промивку після підготовчих операцій в 3-7 разів перевищує витрату води на промивку після гальванічних покриттів. Таким чином, гальванічне виробництво є одним з найбільших споживачів води, а його стічні води – одними з найтоксичніших і

шкідливіших.

Основним видом відходів в гальванічному виробництві є промивні води змішаного складу, що містять декілька видів важких металів. Очищення таких стоків утруднене, оскільки не вдається виділити метали зі шламу складного складу.

Таким чином, очищення стічних вод є однією з найактуальніших проблем. У Західній Європі оборот тільки промивних вод гальванічних виробництв складає 97-98% від загального числа стоків. У нашій країні рівень очищення стічних вод і, зокрема, регенерації з них кольорових металів, складає не більше 10%.

Зниженню кількості стічних вод може сприяти застосуванню нової технології виробництва. Це пов'язано із значними матеріальними витратами. Тому використовують інший шлях – підвищення ефективності очищення стічних вод [2].

Стічні води гальванічного виробництва є дуже токсичними та повинні піддаватись обов'язкової очистці. Для зниження кількості важких металів в стічних водах до гранично допустимих концентрацій (ГДК) необхідно використовувати замкнуту систему водопостачання та найефективніші методи очищення. Таким чином головною цілю очистки стічної води є досягнення економічного та надійного режиму роботи систем очищення шляхом пошуку та впровадження відповідних способів очищення води. Тому кваліфікаційну роботу присвячено питанню розробки пропозицій із підвищення ефективності роботи системи очистки хромувміщуючих стічних вод гальванічного виробництва.

## РОЗДІЛ 1 ЗАГАЛЬНА ЧАСТИНА

### **1.1 Сутність гальванотехніки**

Нанесення гальванічного покриття – електролітичне осадження шару металу на поверхні виробів [3]. При електролізі проведенню з метою одержання металевого покриття, катодом служить виріб, на який наносять покриття, а анодом найчастіше пластини з металу, що осаджується. У деяких випадках, наприклад при хромуванні, застосовуються нерозчинні аноди, метал яких не переходить у розчин у виді іонів, а служить лише провідником електрики.

Основними процесами при проведенні електролізу з розчинними анодами є: на катоді – виділення металу, а на аноді – розчинення його. Поряд з цим, на катоді відбувається виділення водню, а на аноді – кисню, що може окисляти метал анода чи складові частини електроліту. У деяких випадках умови електролізу можуть бути такими, що практично не будуть відбуватися виділення ніяких продуктів, а будуть лише змінюватися заряди іонів, тобто відбуватися реакції окислювання і відновлення.

Технологічний процес гальванічного нанесення металевого покриття складається з ряду окремих операцій, що у більшості випадків можна розділити на наступні три групи:

- 1) підготовчі роботи – їх ціль складається в підготовці поверхні металу для нанесення покриття гальванічним шляхом; на цій стадії гальванічного процесу проводять шліфування, знежилення і травлення;
- 2) основний процес – утворення відповідного металевого покриття за допомогою гальванічного методу;
- 3) оздоблювальні операції – служать для облагороджування і захисту гальванічного покриття; найбільше часто для цієї мети застосовують пасивування, фарбування, полірування і лакування.

Крім основних операцій у технологічний процес нанесення гальванічного

покриття входять і допоміжні операції, наприклад промивання і сушіння.

Промивання здійснюють між окремими допоміжними операціями (знежирення, травлення, активування) для запобігання переносу компонентів розчину з однієї ванни в іншу на деталях і підвісках. Деталі промивають після нанесення покриття для видалення з них і підвісок залишків електроліту, а також після операції освітлення та пасивування.

Після нанесення покрить і остаточного промивання теплою водою деталі сушать. Швидке і якісне сушіння перешкоджає виникненню на покритті плям і смуг. Особливо це важливо при сушінні пасивованих цинкових і кадмієвих покріттів. При сушінні з щілин і поглиблень віддаляється волога, що може бути причиною наступної корозії. Сушка проводиться за допомогою сильного потоку сухого і підігрітого (до температури 50-60°C) повітря чи інфрачервоного випромінювання [4].

На якість гальванічних покріттів значно впливає міжопераційне промивання виробів, що проводиться з метою збереження хімічного складу і чистоти електролітичних розчинів, що застосовуються в окремих операціях.

Розрізняють два основних способи промивання заготовель, що піддаються гальванотехнічним операціям: промивання під душем і занурення. Кожний з цих способів має свої переваги і недоліки.

Промивання під душем застосовують для деталей чи заготовель простої форми, що не мають порожнеч, так званих кишень. Дуже часто цей спосіб промивання застосовують у різних автоматичних лініях, призначених для нанесення гальванопокріттів, хімічного чи електрохімічного полірування, фосфатування й інших процесів. Стічні води, що утворюються при цій схемі промивання, звичайно направляють у каналізаційну систему.

Промивання зануренням у воду не має істотних обмежень, пов'язаних з формою поверхні оброблюваних деталей, що визначає більш широке застосування цього способу в промисловості. Цей спосіб також вимагає меншої кількості води в перерахуванні на одиницю промитої поверхні.

Застосування системи промивання зануренням розрізняються між собою

кількістю ванн і способом подачі води. Найпростіший спосіб промивання – періодичною зміною води у ванні.

Інший спосіб промивання заснований на безупинному протіканні води. Промивання тільки в проточній ванні переважно застосовують у тих випадках, коли не потрібно повного видалення забруднень з поверхні, що промивається, наприклад, після знежирення, чи травлення. Промивання виробів цим способом після електрохімічних процесів застосовують рідко, тому що він вимагає значної витрати води [3].

У старих гальванічних відділеннях періодичне і безупинне промивання застосовують одночасно. Застосування такого способу промивання дозволяє повернути значну кількість електроліту, перенесеного заготівлями з основної ванни, а також значно знизити витрати води в порівнянні з одинарним промиванням у проточній ванні.

Для дуже ретельного промивання заготівель при мінімально можливій витраті води застосовують систему ванн, що включають ванну періодичної дії і дві ванни з проточною водою [5].

## **1.2 Джерела утворення небезпечних відходів у гальванічному виробництві**

До відходів гальванічного виробництва відносяться всі залишки, що по тим чи іншим причинам не можуть бути повернуті в основну технологію. Це відпрацьовані електроліти і допоміжні розчини, промивні води, донні шлами від чищення гальванічних ванн, а також продукти очищення стічних вод. Рідкі відходи в гальванотехніці утворюються унаслідок винесення висококонцентрованих (порядку 100 г/л) розчинів. З відходами тісно зв'язана і проблема знешкодження – очищення двох допоміжних потоків: промивної води і повітря. Необхідність застосування води і повітря в таких значних кількостях пов'язана з недосконалістю вживаного устаткування.

Утилізація і знешкодження цих відходів утруднені через

поликомпонентність останніх, і у даний час вони накопичуються на підприємствах, представляючи серйозну екологічну небезпеку [1].

Розглянемо основні види відходів гальванічного виробництва. Гальванічне виробництво належить до найбільш неекономічних, відрізняється шкідливими умовами праці, великою кількістю відходів. Середній об'єм гальванічних стічних вод, що утворюються на одному гальванічному виробництві, складає  $600\text{-}800 \text{ м}^3/\text{добу}$ . Щорічно скидається до  $1 \text{ км}^3$  токсичних стічних вод, що містять до 50 тис. тон важких металів, 25-30% цих стічних вод потрапляє у водні басейни.

Вид і концентрація забруднень у стічних водах гальванічних відділень змінюються в широкому діапазоні в залежності від характеру виробництва і застосуваних технологічний операцій. Структура забруднень змішаних стічних вод значно відрізняється від структури первинних стічних вод, незважаючи на те, що після змішування утворюється один вид стічних вод.

Основними складовими забруднень стічних вод, незважаючи на їх розмаїтість, є неорганічні з'єднання високої токсичності, що викликана насамперед іонами важких металів і ціаністих з'єднань. Стічні води гальванічного виробництва часто містять також в своєму складі з'єднання трьох- і шестивалентного хрому [4]. Стоки гальванічних відділень поділяють на концентровані та змішані.

Під концентрованими стічними водами звичайно мають на увазі відпрацьовані технологічні розчини ванн або промивні води окремої технологічної операції.

Склад технологічних розчинів, що найчастіше застосовуються у гальванотехнічних процесах, приведено у таблиці 1.1 [1].

Хімічний склад використаних розчинів, що направляються на стічні жолоби, відрізняється від хімічного складу нормальних розчинів присутністю різних домішок і меншою концентрацією основних складових.

Таблиця 1.1 – Склад технологічних розчинів гальванічних ванн

| Технологічний розчин            | Складові   | Середня концентрація, г/л                           | Стічні води |
|---------------------------------|--|---|-------------|
| 1                               | 2  | 3   | 4           |
| Для хімічного знежирення        | NaOH<br>Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub><br>Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>   | 10-100<br>10-60<br>10-50<br>3-5                     | Основні     |
| Для електролітичного знежирення | NaOH<br>Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub><br>Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub><br>Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub><br>NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> | 8-20<br>15-60<br>12-50<br>70<br>3-5<br>2            | Основні     |
| Для хімічного травлення стали   | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>HCl<br>H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>  | 100-250<br>200-300<br>150-250                       | Кислі       |
| Для електрохімічного травлення  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>HCl<br>NaCl<br>MgSO <sub>4</sub><br>Fe Cl <sub>2</sub>   | 5-500<br>5-30<br>20-50<br>50-60<br>100-150          | Кислі       |
| Для електрополірування          | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub><br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>CrO <sub>3</sub>   | 1000-1300<br>100-700<br>20-120                      | Хромові     |
| Для цинкування                  | ZnO<br>Zn(CN) <sub>2</sub><br>NaCN<br>NaOH<br>Na <sub>2</sub> S  | 7-57<br>11-82<br>12-143<br>15-140<br>0,5-5,0        | Ціаністі    |
| Для хромування                  | CrO <sub>3</sub><br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | 200-400<br>2-4                                      | Хромові     |
| Для кадміювання                 | CdO<br>NaCN<br>Cd(CN) <sub>2</sub><br>Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>NiSiO <sub>4</sub><br>NaOH  | 20-30<br>60-120<br>45-50<br>10<br>0,5-1,5<br>7,5-25 | Ціаністі    |
| Для кислого оміднення           | CuSO <sub>4</sub><br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>Na <sub>2</sub> F <sub>2</sub><br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>   | 200-250<br>30-75<br>1<br>1                          | Кислі       |
| Для амальгування                | HgO<br>NaCN  | 5-10<br>15-50                                       | Ціаністі    |

Продовження таблиці 1.1

| 1                        | 2  | 3  | 4        |
|--------------------------|--|--|----------|
| Для ціаністого оміднення | CuCN<br>NaCN<br>HCN<br>Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>NaOH   | 20-95<br>30-110<br>145<br>10-80<br>10-20   | Ціаністі |
| Для нікелювання          | NiSO <sub>4</sub><br>NiCl <sub>2</sub><br>K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>NaCl<br>NH <sub>4</sub> Cl<br>H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> | 80-300<br>5-45<br>5<br>5-10<br>25<br>15-35 | Кислі    |
| Для сріблення            | AgCN<br>KCN<br>CuCN<br>K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>AgCl  | 1-30<br>30-70<br>15<br>30-50<br>30-35      | Ціаністі |
| Для хромування           | Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub><br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>CrO <sub>3</sub><br>NaCl                             | 200<br>10-12<br>100<br>25                  | Хромові  |

Часто використані технологічні розчини перед їх зливом піддаються попередній (частковій) нейтралізації, наприклад регулюванням значення pH, а також за допомогою виділення важкорозчинних з'єднань, окислювання ціанідів і т.п. Це допомагає зберегти умови очищення стічних вод, попередити різке збільшення концентрації з'єднань, які необхідно видалити зі стічних вод. Різке коливання концентрацій забруднень у стічних водах, що очищаються, небажано, тому що процес очищення відбувається в умовах безупинної протоки стічних вод через камери реакції.

Використані технологічні розчини зливають у стічні жолоби періодично, а промивні води утворюють основну структуру стічних вод гальванічних відділень.

З техніко-економічної точки зору необхідно прагнути до мінімальної кількості стічних вод, що зливаються з гальванічних відділень. Цього можна досягти встановлюючи в технологічному ланцюгу після кожної хімічної чи

електрохімічної операції агрегати для каскадного промивання з автоматичним регулюванням подачі води. З метою раціонального використання виробничої площі звичайно приймають компромісне рішення, що дозволяє досягти мінімальних експлуатаційних витрат, підраховуваних разом для гальванічного відділення і станції очищення стічних вод.

Кількість стічних вод, що утворюються, (за умови збереження однакового ступеня промивання заготівок) визначається кількістю і типом промивних пристрій [5].

Слід зазначити, що при збереженні однорідності виробничого процесу маса забруднень у стічних водах, що відводяться з визначеної технологічної операції, приблизно постійна. Застосування лише окремих мийних ванн із проточною водою приводить до надмірного розведення стічних вод і створює ряд труднощів при їх очищенні.

У гальванічному виробництві можна виділити три джерела утворення шламів.

Перше джерело – реагентний метод очищення стічних вод, суть якого складається в перетворенні іонів важких металів у малорозчинні і слабодисоційовані з'єднання (гідроксиди або основні карбонати) при нейтралізації стічних вод за допомогою різних лужних реагентів: їдким натром, оксидом кальцію (негашене вапно), гідроксидом кальцію (гашене вапно), карбонатом натрію (кальцинована сода), карбонатом кальцію (вапняк, крейда, мармур), карбонатом магнію (магнезит), сумішшю карбонатів магнію і кальцію (доломіт).

Найбільш дешевим і доступним реагентом є будівельне вапно: кальцієве (вміст Mg до 5 %), магнезіальне (вміст Mg до 20 %) і доломітове (вміст Mg до 40 %) вапно. При обробці гальванічних стоків переважніше використовувати кальцієве вапно.

Більш глибоке очищення води від іонів металів можливе шляхом осадження їх у виді важкорозчинних сульфідів при обробці стоків сульфідом натрію.

Як модифікація реагентного методу очищення стічних вод від іонів важких металів знаходить практичне застосування феритний метод, що полягає в обробці стоків гідратом сірчанокислого закисного заліза  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . У результаті цього утворюються ферити міді, цинку, нікелю, кадмію й інших металів.

Реагентні методи очищення стічних вод гальванічних виробництв, сполучені з утворенням великої кількості токсичних шламів, що містять кольорові метали у виді малорозчинних з'єднань. Такі шлами відносяться до 3 класу токсичності. Вони накопичуються на територіях підприємств, у відвахах, ставках-нагромаджувачах, різних смітниках. Значна частина цих об'єктів являє серйозну загрозу навколошньому середовищу, особливо внаслідок забруднення водного басейну. До всього іншого, усі коштовні компоненти, що містяться у відходах, (мідь, нікель, цинк, хром, кобальт і ін.) безповоротно втрачаються.

Залишкова концентрація іонів важких металів у нейтралізованому стоці приведена в таблиці 1.2 [3].

Таблиця 1.2 – Залишкова концентрація іонів важких металів у нейтралізованому стоці

| Гідроокис         | pH<br>максимального<br>виділення | Залишкова<br>концентрація,<br>мг/л | Добуток<br>розвинності |
|-------------------|----------------------------------|------------------------------------|------------------------|
| $\text{Cr(OH)}_3$ | 8,75                             | 0,05                               | $6,3 \cdot 10^{-21}$   |
| $\text{Fe(OH)}_2$ | 8-9,5                            | 0,3-1                              | $5,1 \cdot 10^{-10}$   |
| $\text{Ni(OH)}_2$ | 9,25-10                          | 0,25-0,75                          | $2 \cdot 10^{-15}$     |
| $\text{Zn(OH)}_2$ | 8-10,5                           | 0,05                               | $1,8 \cdot 10^{-13}$   |
| $\text{Cu(OH)}_2$ | 8-9,5                            | 0,1-0,15                           | $2,2 \cdot 10^{-13}$   |
| $\text{Ca(OH)}_2$ | 8,5-10                           | 2,5                                | $2,2 \cdot 10^{-14}$   |

Друге джерело – нерівномірне розчинення анодів, так назване шламування анодів. Дане явищем обумовлено неоднорідною структурою анода, що притаманне головним чином литим анодам. Анодний шлам, що утворюється при нерівномірному розчиненні таких анодів і осідає на дно ванн, являє собою тверді частки анодного матеріалу. При хромуванні з застосуванням

свинцевих анодів можливе утворення шламу, що складається з плівки діоксиду свинцю, яка відшарувалася від анодів.

Крім того, анодний шлам може утворюватися при механічному чищенні анодів, що характерно для процесу хромування. При хромуванні свинцеві аноди, що використовуються, у відсутності струму або при знижених щільностях струму піддаються пасивації, що полягає в утворенні на поверхні анодів хромату свинцю, який заважає нормальному протіканню процесу. Досить часто на практиці плівку хромату свинцю видаляють металевими щітками. Анодний шлам, який при цьому утворюється, являє собою частки свинцю, діоксиду свинцю і хромату свинцю.

Третє джерело – чищення ванн. Під чищенням ванн мають на увазі очищення електролітів від нерозчинених і розчинених домішок. Очищення здійснюють фільтрацією електроліту з переднім перетворенням розчинених забруднень у нерозчинні форми. Нерозчинені домішки являють собою тверді механічні частки, що попадають у ванну з атмосфери цеху (цеховий пил, продукти корозії цехових механізмів і конструкцій і т.п.), з оброблюваними деталями (окалина, бруд, жирові забруднення), з анодів (анодний шлам) і при очищенні електролітів активованим вугіллям. Нерозчинні з'єднання, що утворюються при очищенні електролітів від розчинених домішок (сульфатів, карбонатів, іонів заліза, цинку, міді, кадмію, свинцю, олова і нікелю), являють собою сульфат і карбонат барію, гідроксид заліза (ІІ), гідроксид чи карбонат цинку, сульфіди міді, кадмію, свинцю, олова і нікелю) [1].

### **1.3 Хімічний склад стічних вод та джерела надходження хрому до стоків гальванічних виробництв**

З гальванічних віддіlenь зливають переважно три окремих потоки стічних вод, що умовно називають ціаністими, хромовими і різними. Значно рідше в повнопрофільних гальванічних відділеннях зустрічаються два потоки стічних вод – ціаністі і хромові. У цих випадках різні стічні води відсутні, тому

що первинні кислі стічні води з'єднуються з хромовими стічними водами, а лужні з ціаністими стічними водами. Іноді в деяких гальванічних відділеннях з дуже вузьким технологічним профілем утворюється тільки один вид стічних вод – різні стічні води.

У класичній схемі трьох груп стічних вод, що відводяться від гальванічних віддіlenь, застосовують багато способів взаємного змішування первинних стічних вод за умови нез'єднування ціаністих стічних вод з кислими.

Середній склад відпрацьованих розчинів гальванічних ванн наведено у таблиці 1.3 [3].

Таблиця 1.3 – Середній склад відпрацьованих розчинів гальванічних ванн

| Показники забруднення  | Концентрація стічних вод |          |                   | ГДК, мг/л           |
|------------------------|--------------------------|----------|-------------------|---------------------|
|                        | цианістих                | хромових | кислих і основних |                     |
| Зависі, мг/л           | 100-400                  | 50-200   | 300-350           | 20                  |
| Сухий залишок, мг/л    | 500-1200                 | 300-800  | 600-3000          | 1000                |
| Хлориди, мг/л          | <50                      | <50      | 100-700           | 50                  |
| Сульфати, мг/л         | <100                     | 50-200   | 100-800           | 50                  |
| Ціаніди, г/л           | 50-100                   | -        | -                 | 0,05                |
| Хром загальний, г/л    | -                        | 10-300   | -                 | 0,1 (VI), 0,5 (III) |
| Інші важкі метали, г/л | 5-80                     | 1-85     | 10-200            | -                   |
| Реакція, pH            | 8-11                     | 3-6      | 2-11              | -                   |

Гальванічні хромові покриття (захисні, декоративні) є найбільш розповсюдженими. Це пов'язано з його високою стійкістю та опору механічному зносу. Хромування проводять з метою зберегти красивий блискучий вид поверхні та підвісити опір механічному зносу. Хромування використовують для покриття форм, штампів, матриць, в машинобудуванні, авіабудуванні, на транспорті, при виробництві пристрій. Хром також широко використовують замість срібла у виробництві рефлекторів, хром має перевагу перед сріблом, тому що не тускніє з часом [5]. Для нанесення хромових покриттів використовують електроліти, основним компонентом яких є хромова кислота

( $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). З'єднання хрому (VI) (хромову кислоту та її солі – хромати) використовують також при хімічній обробці сталевих виробів та виробів з мідних сплавів, оцинкованих та кадмійованих сталевих виробів, при електрохімічній обробці (анодіюванні) виробів з алюмінієм, також при електрополіруванні сталевих виробів [2]. Хромвміщуючі стоки утворюються в результаті промивки деталей після хромування, електрохімічного полірування, видалення неякісних покріттів, травлення міді та латуні, анодування алюмінію [6]. Високотоксичні з'єднання хрому (VI) находяться в технологічних розчинах та промивних водах, що утворюються в цих процесах. Концентровані хромвміщуючі стоки ( $10\text{-}300 \text{ г/м}^3$ ) утворюються при періодичному скиданні робочих ванн, а також при профілактиці устаткування та витоках. Хромвміщуючі стоки ( $\text{pH}=3\text{-}6$ ) від промивних ванн містять  $10\text{-}100 \text{ г/м}^3$  шестивалентного хрому та  $1\text{-}85 \text{ г/м}^3$  інших важких металів (таблиця 1.4) [2].

З'єднання хрому (III), а особливо, хрому (VI) токсичні для людини і тварин. Смертельна доза  $\text{K}_2\text{O}_2\text{Cr}_7$  (дихромат калію) для людини складає  $0,2\text{-}0,3 \text{ г}$ . Тому очищення стічних вод гальванічного виробництва від відходів з'єднань трьох – і шестивалентного хрому є актуальним.

Таблиця 1.4 – Середній склад хромвміщуючих стоків промивних ванн

| Іони                  | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ | $\text{Cr}^{3+}$ | $\text{Cu}^{2+}$ | $\text{Zn}^{2+}$ | $\text{Ni}^{2+}$ | $\text{Fe}_{\text{загальн.}}$ | $\text{SO}_4^{2-}$ | $\text{Cl}^-$ |
|-----------------------|------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------------------|--------------------|---------------|
| Концентрація,<br>мг/л | 0,1-100                      | 0-50             | 0-15             | 0-35             | 0-10             | 0,15-25                       | 0,5-600            | 0,75-50       |
| ГДК, мг/л             | 0,1                          | 0,5              | 0,01             | 0,05             | 0,1              | 0,5                           | 50                 | 50            |

З'єднання Cr (III) рідше зустрічаються в промивних водах гальванотехніки і в основному є продуктом відновлення Cr (VI) іонами Fe (II), органічними відновниками або при травленні міді. Останнім часом в практику хромування почали упроваджувати електроліти на основі з'єднань Cr (III).

Зменшення кількості хромистих стічних вод гальванічного відділення досягається за рахунок регенерування концентрованих стоків, і застосування каскадних промивних ванн [2].

## 1.4 Вплив стоків гальванічного виробництва на оточуюче середовище

Гальванічне виробництво є одним з найбільш небезпечних джерел забруднення навколошнього середовища, головним чином поверхневих і підземних водойм, через утворення великого обсягу стічних вод, особливо від реагентного способу знешкодження стічних вод, а також великої кількості твердих відходів. З'єднання металів, що виносяться стічними водами та пилогазовими викидами гальванічного виробництва, дуже шкідливо впливають на екосистеми та людину [6]. На рисунку 1.1 наведено схему впливу стічних вод гальванічного виробництва на довкілля.

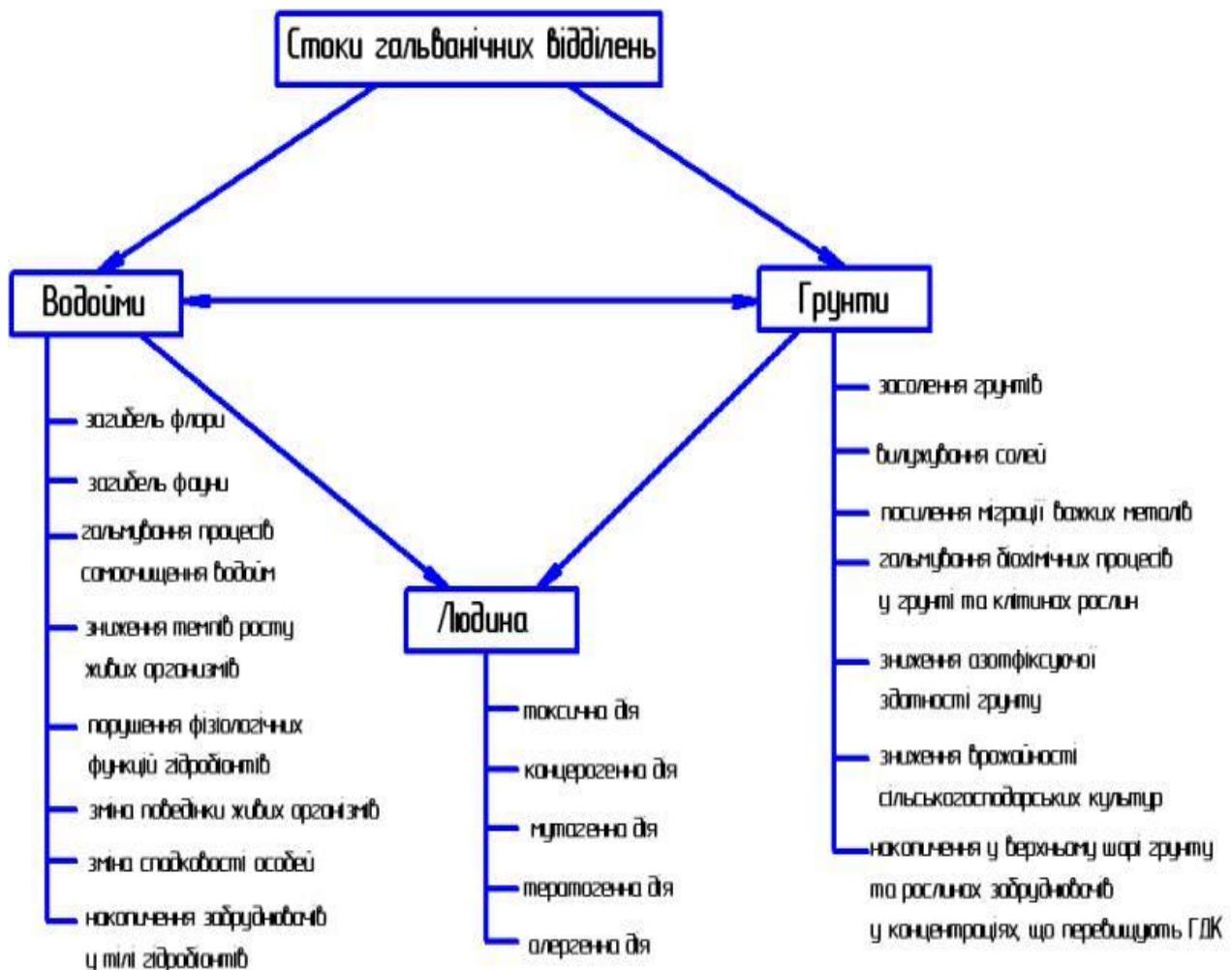


Рисунок 1.1 – Вплив стічних вод гальванічного виробництва на оточуюче середовище

Токсичні компоненти відходів гальванічних виробництв попадають у водойми, повітря і ґрунт, а потім в організм людини через їжу, питну воду, повітря. Вони мають токсичне, канцерогенну (викликають злюкісні новоутворення – As, Se, Zn, Pd, Cr, Be, Pb, Hg, Co, Ni, Ag, Pt), мутагенну (можуть викликати зміни спадковості), тератогенну (здатні викликати каліцтва в новонароджених дітей – Cd, Pb, As, Co, Al i Li), алергенну (з'єднання Cr<sup>6+</sup>) дії.

Токсичні метали у водоймах згубно діють на флуору і фауну, гальмують процеси самоочищення водойм. Крім того, деякі неорганічні з'єднання згубно діють на мікроорганізми очисних споруд, припиняють або сповільнюють процеси біологічного очищення стічних вод.

При одночасній присутності в стічних водах гальвановиробництв декількох шкідливих компонентів виявляється їх загальна, комбінована дія на організм людини, теплокровних тварин, флуору і фауну водойм, на мікрофлору очисних споруд, що виражається в синергізмі (ефект дії більше, ніж при сумації); антагонізмі (дія деяких речовин менше, чим при сумації) і в адитивності (сумації). Наприклад, кадмій у з'єднанні з цинком і ціанідами у воді підсилює їх дію, а миш'як є антагоністом селену.

При забрудненні водойм стоками гальванічних виробництв спостерігається порушення окремих фізіологічних функцій, зміна поводження, зниження темпу росту, збільшення смертності, зміна спадковості особей. Забруднення також можуть змінити деякі показники популяції: зміна чисельності гідробіонтів і біомаси, народжуваності і смертності, полової та розмірної структури і ряду функціональних властивостей. До цього варто додати хаотичність внутріпопуляційних відносин, що грають величезну роль у комунікації особей. На біоцентрічному рівні забруднення позначається на структурі і функціях співтовариства, оскільки ті самі забруднюючі речовини по різному впливають на різні компоненти біоценозу. У кінцевому рахунку відбувається деградація екосистеми, погіршення її як елементу середовища проживання людини і зниження позитивної ролі у формуванні біосфери.

Забруднення стічними водами водойм і ґрунтів приводить до захворювань рослин і тварин. Від забруднення водойм страждають птахи, головним чином водоплавні. Але, зрозуміло, основну небезпеку забруднення вод рік, озер, водоймищ і морів представляє для водної фауни і флори й у першу чергу для промислових риб. У результаті впливу стічних вод порушується нормальне розмноження і розвиток риб, тому що гинуть багато організмів, що служать кормом для риб, нерестовища utraчають своє значення, а риб уражають різні хвороби, у тому числі рак. У підсумку різко знижуються продуктивність водойм і якість товарної продукції, чим наноситься величезний збиток рибальству.

Під час скидання стічних вод і при проходженні забруднюючих речовин крізь стовп води, частина забруднюючих речовин переходить у розчин, змінюючи якість води, інша сорбується часточками суспензії і переходить у донні відкладення. Забруднюючі речовини, що надходять у розчин, можуть акумулюватися в тканинах і органах гідробіонтів і здійснювати токсичну дію на них. Наприклад, встановлено, що з'єднання міді і цинку навіть при малих концентраціях (0,001 мг/л) гальмують розвиток, а при великих (більш 0,004 мг/л) викликають токсичний вплив на водну фауну. Важкі метали поглинаються фітопланктоном, а потім передаються по харчових ланцюгах більш високоорганізованим організмам.

У результаті забруднення стоками гальвановиробництв може спостерігатися повне припинення процесів самоочищення водойм у результаті отруєння мікроорганізмів, що забезпечують цей процес.

Шкідливі речовини, що знаходяться в забруднений воді, можуть надходити в людський організм із водою і їжею, а також впливати на шкірний покрив і слизові оболонки. Вони можуть знаходитись у воді в дуже малих кількостях, однак навіть невелике збільшення їх концентрації наносить шкоду організму. До числа металів, вміст яких у питній воді особливо шкідливий для людини, відносяться кадмій, отруєння яким викликає нудоту і розм'якшення кісток; хром, що вражає шкіру (набряки, дерматити, екземи); і ртуть, гостре і

хронічне отруєння якою виявляються в нудоті, запаленні слизової оболонки порожнини рота (стоматиті), порушеннях у центральній нервовій системі. Також дуже токсичні ціаніди, що містяться в забрудненій воді [6].

При використанні води забруднених водойм для зрошення, забруднювачі виносяться на поля та концентруються у верхньому найбільш родючому шарі ґрунту, що знижує азотфіксуючу здатність ґрунту і врожайність сільськогосподарських культур, і викликають накопичення металів вище припустимих концентрацій у кормах і інших продуктах. Улучення забруднених стічних вод у ґрунт супроводжується її засоленням, вилужуванням солей, гальмуванням біохімічних процесів у ґрунті і клітках рослин, посиленням міграції важких металів.

Присутність гальванічних шламів у відвахах також приводить до просочування забруднень у водоносні шари і до забруднення водойм [6].

## РОЗДІЛ 2 ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА

### **2.1 Характеристика джерел утворення та складу хромвміщуючих стічних вод**

ВАТ «Дніпропетровський агрегатний завод» - велике машинобудівне підприємство з 80-річним досвідом випуску товарів народного споживання та виробів авіаційної техніки.

Сьогодні підприємство має виробничі потужності за всіма основними технологічними переділами машинобудівного циклу: заготовчому, механіко-штампувальному, ливарному, ковально-пресовому, виготовлення деталей з гуми та пластмас, лакофарбових та гальванічних металопокриттів, точної механообробки, збірки та випробувань, а також потужною виробничу інфраструктурою, яка включає інструментальне виробництво, ремонтно-механічний, ремонтно-будівельний, енергетичний, транспортний цеха, господарчі підрозділи.

Виробнича структура заводу включає у себе спеціалізовані виробництва:

- агрегатів високого тиску та гідроапаратури, облаштоване високоточним механічним устаткуванням з числовим програмним керуванням, в тому числі сучасними центрами обробки, залами з контролем пилу та вологи, досліджувальними станціями. Тут виробляються плунжерні авіаційні насоси та інша точна гіdraulіка;
- відцентрових насосів, різні модифікації яких находять широке використання практично на усіх летальних апаратах;
- електроприводів та товарів народного споживання;
- виробництво мототехніки.

На заводі є сучасна служба маркетингу та реклами, працюють управління зовнішніх зв'язків та збиту продукції, матеріально-технічного постачання.

Стічні води підприємства ВАТ «Дніпропетровський агрегатний завод» діляться на два класи: хромвміщуючі та ціановміщуючі. Хромвміщуючі стічні

води утворюються в результаті промивання хромованих виробів, ціановміщуючі – в наслідок промивки ціанованих. Крім того, в стічні води потрапляють й відпрацьовані електроліти. В зв'язку з чим на підприємстві існує дві технологічні лінії очистки промислових стоків. Одна з них призначена для очистки стоків, що вміщують іони хрому, інша – для очистки стічних вод від іонів ціанідів.

Для нанесення хромових покріттів використовують електроліти, основним компонентом яких являється хромова кислота. З'єднання хрому (VI) застосовують також при електрохімічному хромуванні, травленні в розчинах, що містять хромову кислоту, при хромистій пасивації та в інших процесах. Високотоксичні сполучення хрому (VI) знаходяться у відроблених технологічних розчинах та промивних водах цих процесів [2]. У стічних водах хром знаходитьться у виді іонів  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Концентрація  $\text{Cr}^{6+}$  у цих водах коливається в діапазоні 5-200 мг/л. Стічні води, що містять сполучення  $\text{Cr}^{6+}$ , належать до дуже токсичних і без очищення не можуть бути спрямовані в міську каналізацію чи ріку [5].

Стічні води, що вміщують іони хрому, утворюються у гальванічних цехах підприємства ВАТ «Дніпропетровський агрегатний завод» в наслідок промивання виробів, на які було нанесено хромове покриття. Орієнтовний склад хромвміщуючих стічних вод наведено у табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Склад хромвміщуючих стічних вод

| Показники забруднення           | Значення показників до очистки | ГДК, мг/л |
|---------------------------------|--------------------------------|-----------|
| Зважені речовини, мг/л          | 150-200                        | 20        |
| Суха речовина, мг/л             | 600-800                        | 1000      |
| Сульфати, мг/л                  | 50-100                         | 50        |
| Хром ( $\text{Cr}^{+6}$ ), мг/л | 6-20                           | 0,1       |
| Реакція pH                      | 2-5                            | -         |

З таблиці видно, що у хромвміщуючих стічних водах гальванічного виробництва є значні перевищення нормативних показників майже за всіма

показниками. Тому їх необхідно очищувати. Хромвміщуючі стічні води спрямовуються на очисні споруди підприємства, де відбувається їх очистка реагентним (хімічним) методом з використанням бісульфіту натрію ( $\text{NaHSO}_3$ ).

Цех очистки хромвміщуючих стічних вод знаходиться на території підприємства ВАТ «Дніпропетровський агрегатний завод».

Підприємство розташоване у південно-східній частині міста, промислова дільниця розташована в жилому районі переважно приватного сектору, займає площа 10,98 га, та має форму витягненого з заходу на схід багатокутника. Цех відноситься до четвертого класу небезпеки з санітарно-захисною зоною 100 м.

Споруди станції очищення хромвміщуючих стічних вод розташовано у виробничий зоні підприємства, склади знаходяться на її території. Мінімальна відстань складів, а також між самими складами передбачається в межах 6-10 м.

## **2.2 Загальний аналіз методів очищення стічних вод гальванічних виробництв**

Взагалі методи очищення стічних вод класифікують за процесом, що лежить в їх основі:

- механічні (фільтрування, ультрацентрифугування, відстоювання);
- фізико-хімічні (електроліз, електродіаліз, іонний обмін, коагуляція, електроагуляція, флотація, електрофлотація, екстракція, флокуляція; сорбція, виморожування, кристалізація, ультрафільтрація, зворотний осмос, обробка ультразвуком, УФ-опромінення);
- хімічні (осадження у вигляді малорозчинних сполук, озонування і хлорування(окиснення), відновлення);
- біологічні (аеробне і анаеробне окиснення, використання ланцюга живих організмів від найпростіших до вищих тварин);
- термічні (дистиляція, спалювання);
- радіаційні методи використовують для очищення поверхневих та стічних вод, обробки осадів, що утворилися під час очищення стічних вод та

надлишкового активного мулу; радіаційно-флотаційний метод застосовують для очищення вод від поверхнево-активних речовин; радіаційно-полімеризаційний – для видалення мономерів, які при опроміненні полімеризуються і осаджуються; радіаційно-коагуляційний – для очищення від барвників; деякі органічні сполуки окислюються до вуглекислого газу і води; води, що містять нафтопродукт після опромінення стають стерильними [7].

Хімічні методи очищення стічних вод гальванічних відділень засновані на застосуванні хімічних реакцій, у результаті яких забруднення, що міститься в стічних водах, перетворюються в з'єднання, що безпечно для споживача чи легко виділяються у виді осаду. Проблема з осадження іонів важких і кольорових металів полягає в тому, що оптимальне значення pH для різних іонів не однаково. Так, наприклад, для іонів Fe(III), Cr(III), Al(III) оптимальним є pH=6-7; для Cu(II), Zn(II), - pH=9,0-9,5; для Ni(II) і Cd(II) pH=10-10,5. Для підвищення ступеня витягання важких металів застосовують різні флокулянти, осаджувачі і коагулянти.

До переваг реагентних способів відносять високий ступінь очищення, невисоку вартість реагентів, можливість автоматизації, відносна простота в експлуатації. Основні недоліки – високий солевміст очищеної води, велика витрата реагентів, потреба в значних площах для реагентного господарства і шламовідвалів, труднощі витягу зі шламів солей. Очищення стоків реагентним способом здійснюється на установках як безупинної, так і періодичної дії. Верхня межа застосування останніх визначається продуктивністю до 20 м<sup>3</sup>/год.

Стічні води кожної з трьох груп (ціанисті, хромисті та кислотно-лужні), що утворюються у гальванічних відділеннях, повинні відводитися від місць їх утворення по окремим системам каналізації та оброблюватися на окремих (локальних) установках. Сумісне відведення неочищених ціаністіх та кислотно-лужніх стічних вод недопустимо через можливість утворення та виділення у виробничі приміщення високотоксичного газу – ціаністого водню. При сумісному відведення хромистих та кислотно-лужніх стічних вод та їх подальшому знешкодженні неминуча значна перевитрата реагентів. Після

реагентного знешкодження стічних вод першої та другої групи можливо їх об'єднання зі стоками третьої групи для сумісної нейтралізації та більш ефективного видалення важких металів, таким чином утворюються змішані стічні води [2].

Більш сучасними в порівнянні з хімічним методом вважають фізико-хімічні, а саме: іонітові та електрохімічні методи очищення стоків гальванічного виробництва. Основна їх перевага складається в можливості знешкодження концентрованих стічних вод, в одержанні коштовних електролітів і чистої води, придатної для повторного використання. За допомогою таких методів можливо створення у гальванічному відділенні замкнутої системи циркуляції технологічної води і майже повне усунення необхідності зливу стічних вод у каналізаційну систему. Незважаючи на те, що ці методи очищення стічних вод гальванічних відділень перебувають у стадії інтенсивних досліджень, вже існує багато гальванічних відділень, у яких вони застосовуються. Це особливо відноситься до іонітного методу, технологія якого цілком освоєна в промисловому масштабі [5].

Іонний обмін – це процес взаємодії розчину з твердою фазою, що може обмінювати іони, що входять до неї, на інші іони, присутні в розчині. Речовини, що складають цю тверду фазу, носять назву іонітів. Ті, що можуть поглинати з розчину електролітів позитивні іони, називаються катіонітами, а негативні – аніонітами. Економічний аналіз показує, що в багатьох випадках очищення стічних вод гальванічних відділень іонітним методом більш вигідно, ніж класичні хімічні методи. Іонітний метод можна застосовувати для очищення окремих видів первинних стічних вод чи окремих груп змішаних стічних вод. Так, іони ціанідів та хрому є аніонами, та можуть бути вилучені зі стічних вод гальванічних відділень з допомогою аніонітів – речовин, що можуть поглинати з розчину електролітів негативні іони. Важкі метали – є катіонами, та можуть бути вилучені зі стічних вод з допомогою катіонітів. Забруднена вода фільтрується через іонообмінну колонку до тих пір, поки не буде вичерпано обмінну здатність іонітової смоли, тобто до появи забруднень у

профільтрованій воді. Після цього відроблений іоніт піддається регенеруванню. Для цього його промивають лугом або кислотою, після чого він знову стає придатним для очищення стічних вод. Регенераційний розчин (елюат) має значно менший об'єм, ніж стічні води, що були пропущені через іоніт, та вміщує велику кількість забруднювача, тобто забруднювач сконцентровано у елюаті. Такий концентрований розчин може бути повторно використано, або знешкоджено хімічними методами.

Застосування іонообмінних способів дозволяє забезпечити високий ступінь очищення стоків і можливість повторного використання очищеної води та цінних компонентів (кислот, металів) для технологічних нужд підприємства. Однак, крім переваг цього методу, в нього є також ряд недоліків: як витрати великої кількості хімікатів для регенерування електролітів, великої кількості води на відмивку, великі витрати хімікатів на знешкодження елюатів. Тому з економічної точки зору ці способи також не завжди рентабельні, у кожнім конкретному випадку необхідно індивідуальне рішення.

Перспективними способами вирішення питань очищення стічних вод гальванічного виробництва є також електрохімічні методи (електрофлотація з нерозчинними електродами, електроліз, електродіаліз), що не вимагають додаткових реагентів, менш громіздкі та можуть бути легко автоматизовані. Ці методи дозволяють як очищувати промивні води від іонів металів так і регенерувати відпрацьовані гальванічні розчини.

Електрохімічні методи засновані на використанні наступних процесів:

- відновлення домішок (металів) на катоді або їх осадження внаслідок взаємодії з продуктами анодної реакції чи внаслідок зсуву pH у катодній зоні;
- окислювання домішок безпосередньо на аноді й в обсязі розчину продуктами анодної реакції;
- адсорбція домішок на гідроксидах Al чи Fe, що утворюються при розчиненні електродів (електрокоагуляція);
- флотація домішок газами, що утворюються на електродах;
- електродифузія домішок через мембрани.

Порівняльний аналіз вартості очищення стічних вод гальванічних виробництв хімічним і електрохімічним способом віддає перевагу електрохімічному методу. Цей метод простий у застосуванні, а також не вимагає будівництва складних пристрій, типових для хімічного методу. Вартість електроенергії, що витрачається, окупається поверненням у виробництво коштовних матеріалів (метали, хромова кислота) та зменшенням збитків оточуючому середовищу.

Електрохімічна очистка стічних вод гальванічних виробництв від іонів важких металів досягається головним чином за рахунок соосадження гідроксидів важких металів з гідроксидом заліза (ІІ) при строго визначеній величині pH для кожного металу. Однак, остаточні концентрації важких металів у очищених водах часто перевищують ГДК, тому здійснюють їх доочищення з додаванням лужних розчинів [7].

Для очищення промивних стічних вод одного виду (хромистих або ціаністих), а також для вод, що вміщують важкі метали, застосовують спосіб електродіалізу. Під дією постійного електричного струму катіони й аніони, що забруднюють воду, виводяться через напівпроникні мембрани в одні камери (наприклад, парні) електродіалізатора, а очищена вода з інших (непарних) направляється в зворотній цикл. Сконцентровані речовини повертаються у виробництво для повторного використання.

Достатня хімічна стійкість мембран дозволяє усе ширше застосовувати електродіаліз у схемах глибокого очищення, повторного використання води та відпрацьованих розчинів гальванічних виробництв і утилізації коштовних металів з них. Вирішальне значення має безвідходність процесу. Порівняльний аналіз вартості очищення стічних вод гальванічних виробництв хімічним і електрохімічним способом віддає перевагу електрохімічному методу. Цей метод простий у застосуванні, а також не вимагає будівництва складних пристрій, типових для хімічного методу. Вартість електроенергії, що витрачається, повністю окупається поверненням у виробництво коштовних матеріалів (метали, хромова кислота) та зменшенням збитків оточуючому

середовищу [8].

Спосіб очищення стічних вод гальванічних виробництв зворотнім осмосом засновано на їх фільтрації під тиском крізь напівпроникні мембрани, що пропускають воду, але затримують гідратовані іони розчинених у воді речовин. Силою, що двигає процес осмотичного переносу, є різниця концентрацій солей по обидві стороні мембрани. Мембрани затримують практично всі багатовалентні катіони, тому їх застосування для очищення промивних стічних вод і регенерації електролітів гальванічного виробництва представляються перспективними. Обробка зворотнім осмосом стічних вод гальванічного виробництва дозволяє виключити скид у каналізацію стоків, що включають токсичні речовини, значно зменшити витрати цінних компонентів на приготування технологічних розчинів та електролітів, створювати маловідходні та безвідходні виробництва. До переваг мембраних процесів очищення варто також віднести можливість їх повної автоматизації.

Однак, широке впровадження цього методу для очищення стічних вод доки що стримується недостатнім випуском спеціальних насосів високого тиску, полімерних мембран, що є стійкими у агресивних середах, малою продуктивністю установок. Тому мембраничні технології доки ще не можуть конкурувати з іншими технологіями при необхідності очищення великих об'ємів стоків.

Термічне знешкодження стічних вод гальванічних виробництв, як правило, включає дві стадії: попереднє концентрування і вогневе знешкодження концентратів (шламу).

Метою першої стадії є повернення частини води у виробництво. Вогневе знешкодження концентрату здійснюється у високотемпературних печах, топках котлоагрегатів і ін. Так, наприклад, стоки і шлами, що вміщують ціаніди, спалюються в трубчатих обертових і циклонних печах, у киплячому шарі, або в печах із завантаженням каталізатора. При цьому ціаніди цілком окислюються, а зв'язані з ними метали виділяються у виді окислів чи чистих металів. Кatalітичне окислювання знижує температуру процесу і, отже, витрати палива.

Серед методів очищення стічних вод гальванічного виробництва цікавими також є біологічні методи, що засновані на використанні закономірностей біохімічного та фізіологічного самоочищення водойм. Існує багато пристрійв для біологічного очищення стічних вод: біофільтри, біологічні пруди, аеротенки. Застосування біохімічних способів дозволяє забезпечити досить високий ступінь очищення, але виключає можливість повторного використання з'єднань важких металів [5].

Очищення стічних вод гальванічних виробництв від кожної конкретної забруднюючої речовини має свою специфіку. Розглянемо докладніше методи очистки стоків від іонів хрому.

### **2.3 Загальний огляд існуючих методів очистки стічних вод від іонів хрому**

Очищення стічних вод від розчинених речовин, що є основною складовою стічних вод гальванічного виробництва, проводять різними способами в залежності від цінності, токсичності, концентрації, фізичних і хімічних властивостей забруднювачів, що знаходяться в розчиненому стані у виді молекул чи іонів [8]. У таблиці 2.2 наведено перелік та характеристики методів очистки стічних вод гальванічних виробництв від іонів хрому.

З аналізу літератури [9] виходить, що в даний час найбільш розповсюдженим є реагентний (хімічний) метод очищення стічних вод від хрому, але більш перспективними способами вирішення даного питання є фізико-хімічні методи, а саме: електрохімічні (електрофлотація з нерозчинними електродами, електрокорекція pH, електродіаліз, електроліз, електроагуляція); іонний обмін.

Використання нових фізико-хімічних методів очищення у поєднанні з реагентним дозволять вирішити проблему зниження вмісту іонів важких металів в стічних водах гальванічних виробництв до 0,01-0,05 мг/л з одночасною утилізацією відходів [10].

Таблиця 2.2 – Методи очистки стоків гальванічного виробництва від іонів хрому

| Назва методу              | Сутність методу   | Переваги  | Недоліки   |
|---------------------------|---|---|--|
| 1                         | 2   | 3   | 4  |
| Хімічний реагентний метод | Застосування хімічних реакцій, у результаті яких забруднення, що міститься в стічних водах, перетворюються в з'єднання, що безпечні для споживача чи легко виділяються у виді осаду. Обробка стічних вод здійснюється у два ступені: 1. Відновлення хрому (VI) до хрому (III). 2. Осадження хрому (III) у вигляді гідроокису. | Високий ступінь очищення, невисока вартість реагентів, можливість автоматизації, відносна простота в експлуатації.  | Високий солевміст очищеної води, велика витрата реагентів, потреба в значних площах для реагентного господарства і шламовідвалів, труднощі витягу зі шламів солей.               |
| Фізико-хімічні            |   |   |  |
| Іонний обмін              | Процес взаємодії розчину з твердою фазою, що може обмінювати іони, які входять до неї, на інші іони, присутні в розчині. Речовини, що складають цю тверду фазу, носять назву іонітів. Ті, що можуть поглинати з розчину електролітів позитивні іони, називаються катіонітами, а негативні – аніонітами.                       | Високий ступінь очищення стоків, можливість повторного використання очищеної води та цінних компонентів для технологічних нужд підприємства, просте апаратурне оформлення.                | Витрати великої кількості хімікатів та води для регенерування іонітів, великі витрати хімікатів на знешкодження рідких відходів регенерації іонітів.                             |
| Електроагуляція           | Сталеві аноди розчиняються під впливом електричного струму, утворюючи іони дводвалентного заліза, що відновлює шестивалентний хром до тривалентного. В подальшому при нейтралізації такого розчину лугом гідроокис тривалентного хрому коагулює, та випадає в осад.   | Компактність устаткування та простота керування, відсутність потреб в реагентах, мала чутливість до змін умов проведення процесу очистки (температура, pH), легко підлягає автоматизації. | Осади, що утворюються, важко фільтруються, концентровані стоки перед очищенням необхідно розводити, істотні витрати металу на розчинні електроди, енергоємність процесу очистки. |

Продовження табл. 2.2.

| Назва методу  | Сутність методу  | Переваги   | Недоліки  |
|---|--|--|---|
| Електродіаліз                                       | Електродифузія домішок через мембрани. Під дією постійного електричного струму катіони та аніони забрудників виводяться через напівпроникні мембрани в одні камери електродіалізатора, а очищена вода в інші, звідки направляється в зворотний цикл. Сконцентровані речовини (хромова кислота) повертаються у виробництво для повторного використання.   | Не вимагає додаткових реагентів, обладнання компактне, процес легко підлягає автоматизації, метод дозволяє як очищувати промивні води від іонів металів, так і регенерувати відпрацьовані гальванічні розчини.   | Концентраційна поляризація, що призводить до осадженню солей на поверхні мембран та до зниження показників очистки. Мембрани не стійкі в агресивних середовищах та дорого коштують. |
| Електрофлотація                                     | Очищення стічних вод здійснюється за допомогою бульбашок газу, що утворюються при електролізі води на електродах. На аноді виникають бульбашки кисню, а на аноді – водню. Під час підйому бульбашок вони флотують забруднювачі, тобто відбувається злипання бульбашки з забруднювачем. Потім комплекс бульбашка–забруднювач підіймається на поверхню води, де виникає пінний шар з вилученими домішками. При використанні розчинних електродів відбувається утворення пластівців коагулянтів та бульбашок газу, що сприяє більш ефективній флотації. | Безперервність процесу, широкий діапазон застосування, невеликі капітальні витрати, проста апаратура, селективність виділення домішок, в порівнянні з відстоюванням велика швидкість процесу, високий ступінь очищення (95-98%), можливість рекуперації речовин, що видаляються, легкість автоматизації процесу. | Великі експлуатаційні витрати, пов’язані з витратами електроенергії.  |
| Реагентний з використанням електромагнітної обробки | Стічна вода з доданими до неї реагентами пропускається через електромагнітний апарат, у якому створюється магнітне поле. У результаті такої додаткової обробки зростає поверхнева активність реагентів і збільшується їх розчинність у воді, здійснюється інтенсифікація процесу відновлення хрому та осадження його нерозчинних сполучень.  | Не вносить додаткових з’єднань у стоки, скорочуються витрати реагентів, збільшується ефективність осадження продуктів хімічної реакції, легко підлягає автоматизації.  | Складність устаткування.  |

## **2.4 Хімічні методи знешкодження хромвміщуючих стоків гальванічних виробництв**

Для нанесення хромових покріттів використовують електроліти, основним компонентом яких являється хромова кислота. З'єднання хрому (VI) застосовують також при електрохімічному хромуванні, травленні в розчинах, що містять хромову кислоту, при хромистій пасивації та в інших процесах. Високотоксичні сполучення хрому (VI) знаходяться у відроблених технологічних розчинах та промивних водах цих процесів [2]. У стічних водах хром знаходиться у виді іонів  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Концентрація  $\text{Cr}^{6+}$  у цих водах коливається в діапазоні 5-200 мг/л. Стічні води, що містять сполучення  $\text{Cr}^{6+}$ , належать до дуже токсичних і без очищення не можуть бути спрямовані в міську каналізацію чи ріку [5].

Основним завданням хімічного методу знешкодження стічних вод, що містять з'єднання Cr (VI) є відновлення їх до трьохвалентного стану. З'єднання Cr (III) більш ніж в 100 разів менш токсичні і схильні до гідролізу в лужному середовищі, що дозволяє видаляти їх у вигляді гідроксиду при подальшому очищенні. Відомі способи відновлення Cr (VI) можна умовно підрозділити на ті, що протікають в рідкій фазі (у кислотному, лужному і нейтральному середовищах) і гетерофазі (відновні, сорбційно-відновні і електрохімічні). Хід реакції відновлення хрому в кислому середовищі залежить від початкової концентрації Cr (VI), величини pH, температури. Ці параметри впливають на повноту відновлення і необхідну величину надлишку відновника. Присутність іонів заліза, кадмію, цинку удвічі уповільнює процес. Відновлення хрому в кислому середовищі можна здійснювати при будь-яких об'ємних витратах води в досить широкому діапазоні концентрацій [10].

Обробка хромвміщуючих стічних вод здійснюється у два ступені:

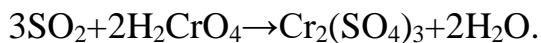
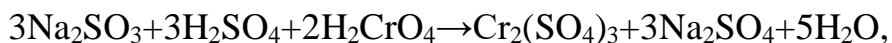
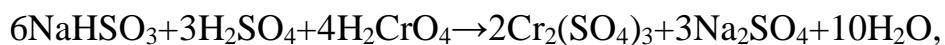
1. Відновлення хрому (VI) до хрому (III).
2. Осадження хрому (III) у вигляді гідроокису [2].

Як реагенти-відновники найбільше застосування отримали натрієві солі

сірчистої кислоти – сульфіт ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), бісульфіт ( $\text{NaHSO}_3$ ), сірчаний натрій ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), піросульфіт ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ), дітіоніт натрію ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ), залізний купорос ( $\text{FeSO}_4$ ), сірчаний газ ( $\text{SO}_2$ ), димові гази, що вміщують  $\text{SO}_2$ .

Теоретичні дози реагентів-відновників складають (мг/1мг  $\text{Cr}^{6+}$ ): для сульфіту 3,63; бісульфіту 3,0; піросульфіту 2,88; дітіоніта натрію 1,67.

В даний час для відновлення сполучень  $\text{Cr}^{6+}$  найчастіше застосовують сульфати або газоподібний сірководень. При цьому реакція протікає в наступному порядку:



Солі сірчистої кислоти додають до стічних вод у вигляді 10 %-вих водних розчинів. Доза відновника залежить від початкової концентрації  $\text{Cr}^{3+}$  в стічній воді і величини pH. Швидкість і повнота реакцій відновлення  $\text{Cr}^{6+}$  до  $\text{Cr}^{3+}$  у великій мірі також залежать від величини pH реакційної суміші. Найбільша швидкість реакцій відновлення досягається в кислому середовищі при pH =2-2,5, що зазвичай вимагає додаткового підкислення стічних вод 10-15%-вим розчином сірчаної кислоти (можливе використання розчинів інших мінеральних кислот). У цьому випадку недоцільне збільшення обсягу стічних хромистих вод у результаті змішування їх з іншими злегка кислими стічними водами, тому що це привело б до значної витрати кислоти, що потім повинна бути нейтралізована. Передозування відновника неприпустимо, перевитрата реагенту навіть на 10% приводить до утворення комплексних солей тривалентного хрому і сірчаної кислоти, які не повністю руйнуються при подальшій нейтралізації стічних вод.

Деякі методи передбачають застосування для відновлення  $\text{Cr}^{6+}$

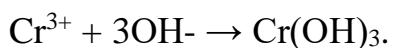
газоподібного з'єднання  $\text{SO}_2$ . У цьому випадку приготовляють у відповідному пристрої водяний розчин  $\text{SO}_2$ , і подають його в реактор.

Як реагенти-відновники можна також використовувати відходи металевого заліза (у вигляді сталевої стружки, скрапу і тому подібне), або сульфат двовалентного заліза. У першому випадку стічні води підкислюють до  $\text{pH}=2$  та фільтрують через шар залізної стружки, що знаходиться в реакторі, при постійному барботуванні повітрям. У другому випадку розчин сульфату заліза (у вигляді 10%-вого водного розчину) вводять в реактор, в який поступають стічні води. На відміну від солей сірчистої кислоти відновлення  $\text{Cr}^{6+}$  до  $\text{Cr}^{3+}$  солями двовалентного заліза протікає з достатньо високою швидкістю не тільки в кислому, але і в нейтральному та лужному середовищах. Тому у разі застосування сульфату заліза (ІІ) як реагента-відновника попереднє підкислення стічних вод не потрібне, а для повного відновлення  $\text{Cr}^{6+}$  до  $\text{Cr}^{3+}$  необхідний лише незначний надлишок реагенту (блізько 5% від стехіометричної кількості) незалежно від початкової концентрації  $\text{Cr}^{6+}$  в стічних водах і від величини  $\text{pH}$ . Недоліком використання сульфату заліза, а також залізовмісної суспензії в якості реагентів-відновників в порівнянні з солями сірчистої кислоти є більш ніж 4-кратне збільшення об'єму твердих осадів, що утворюються при подальшій нейтралізації, оскільки на 1 масову частину осаду гідроокису хрому додатково утворюється 3,12 масових частин осаду гідроксиду заліза (ІІІ).

Як реагенти для відновлення  $\text{Cr}^{6+}$  до  $\text{Cr}^{3+}$  можна також застосовувати пероксид водню (у кислому середовищі), сірчистий газ, гідразин (у нейтральному або слабо лужному середовищі) [2].

При обробці хромвміщуючих стічних вод на установках періодичної дії рекомендується використовувати два реактори, причому корисний об'єм кожного з реакторів слід приймати рівним розрахунковій годинній витраті стічних вод. При обробці стоків на установках безперервної дії корисну ємкість реактора рекомендується приймати рівній 30-ти хвилинній розрахунковій витраті.

Після закінчення реакції відновлення Cr<sup>6+</sup> в кислому середовищі стічні води піддають нейтралізації з метою осадження Cr<sup>3+</sup> у вигляді гідроксиду по реакції:



Оптимальна величина pH для осадження Cr(OH)<sub>3</sub> складає 8,5-9, при виході за ці межі розчинність Cr(OH)<sub>3</sub> збільшується і, як наслідок, погіршується повнота витягу гідроокису хрому із стічних вод. При pH >11 амфoterний гідроокис Cr<sup>3+</sup> в надлишку лугу утворює розчинні хромати.

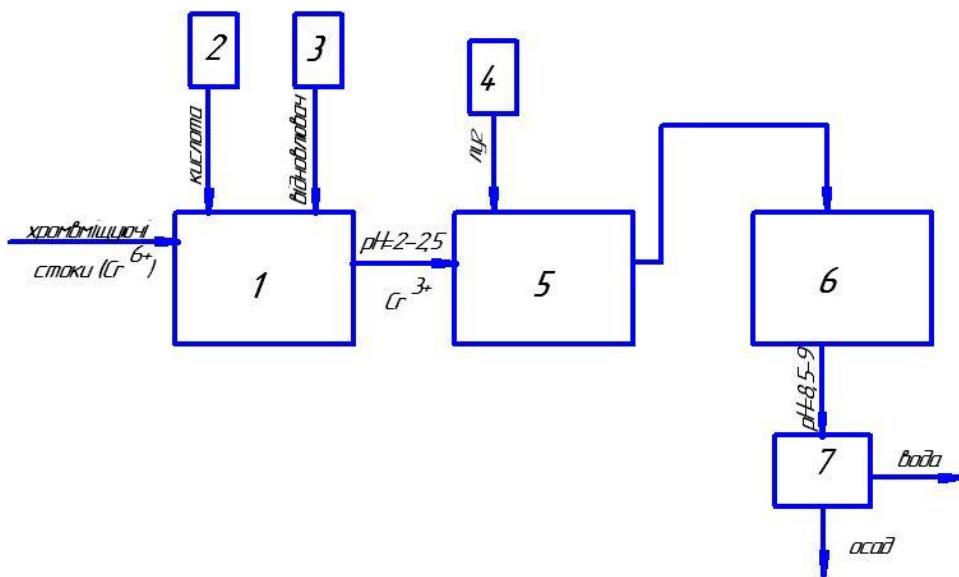
На установках безперервної дії нейтралізацію кислих вод, що містять Cr<sup>3+</sup>, проводять після їх попереднього змішування з іншими кислими і лужними стічними водами гальвановиробництва. На установках періодичної дії іноді хромвміщуючі стічні води нейтралізують окремо від стічних вод інших видів. Для нейтралізації зазвичай використовують вапняне молоко, в більш окремих випадках – соду та їдкий натрій.

У вітчизняній і закордонній практиці стоки гальванічних цехів, що містять важкі кольорові метали, залізо, хром, звичайно піддають обробці вапняним молоком, попередньо відновивши шестивалентний хром сульфітом натрію. Однак застосування цього способу не завжди забезпечує потрібний ступінь очищення, у результаті чого забруднюється водний басейн. Крім того, пульпа після відстоювання ще вимагає значних витрат на виділення з її твердої фази. Найчастіше її захоронюють у відвалих, що також наносить шкоду навколишньому середовищу. Зазначені недоліки можна виключити, застосувавши як реагент так називаний вапняно-сірчаний осаджувач (розчин сірки у вапняному молоці). Поряд з очищенням промислових стоків цей реагент дозволяє регенерувати коштовні метали в сульфідний продукт. Реагент-осаджувач готовиться з негашеного вапна (75 % активної CaO) і елементарної сірки чистотою 99,9%. Вапняно-сірчаний осаджувач має високий окислювально-відновний потенціал: шестивалентний хром легко відновлюється до тривалентного навіть у слабокислих середовищах (pH 5-6). Таким чином,

виключається необхідність у підкисленні стоків перед їхнім відновленням. Пульпа, що виходить після обробки стоків вапняно-сірчаним осаджувачем, відстоюється протягом 15-20 хвилин, ущільнюється удвічі швидше, ніж при обробці тільки вапняним молоком, порівняно легко фільтрується. Розчини після відстоювання не містять сульфідної сірки.

Вивчення складу осадів, що утворюються, показує, що кольорові метали і залізо знаходяться в них у виді сульфідів. Крім того, до складу осадів входять гідроокис хрому, гіпс, вапно, елементарна сірка. Ці осади можуть бути перероблені на підприємствах кольорової металургії. Слід зазначити, що в стоках гальванічних цехів, оброблених вапняно-сірчаним осаджувачем, хрому не виявлено, а концентрація кольорових металів і заліза нижче гранично припустимих [5].

Принципова схема очищення хромвміщуючих стічних вод з початковою концентрацією іонів хрому (VI) до 600 мг/л реагентним методом представлена на рисунку 2.1.



1 – реактор-накопичувач хромових стоків; 2 – дозатор кислоти; 3 – дозатор відновлювачу; 4 – дозатор лугу; 5 – реактор-нейтралізатор; 6 – відстійник; 7 – механічний фільтр.

Рисунок 2.1 – Принципова схема очищення хромвміщуючих стічних вод реагентним методом

Принципова схема включає в себе реагентне господарство, дозуючі пристрой, камеру реакції та відстійник. Ця схема може працювати як періодично так і безперервно.

Мета очистки хромвміщуючих стічних вод – досягнення економічного та надійного режиму роботи станції очистки. Для скидання стічних вод у каналізацію придатна та вода, у якій відсутні усі домішки, важкі метали, особливо хром (VI).

Хімічні методи регенерації хромової кислоти зв'язані з великими матеріальними витратами і з економічної точки зору їх вважають нераціональними [7].

## **2.5 Фізико-хімічні методи очищення хромвміщучих стоків гальванічних виробництв**

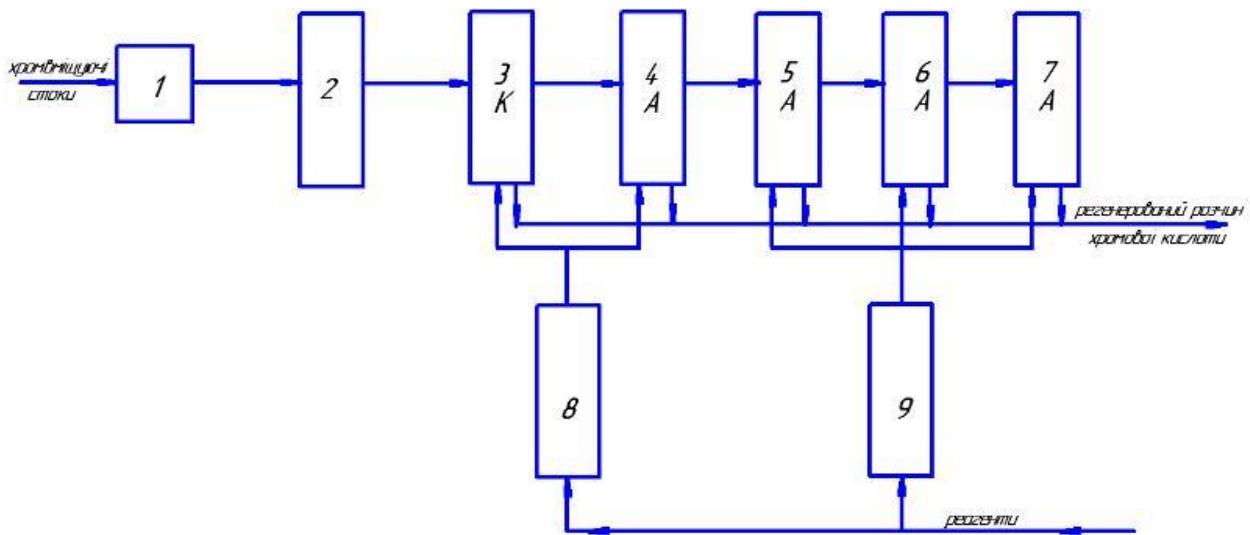
До фізико-хімічних методів, що використовують для очищення хромвміщуючих стічних вод, відносяться: іонний обмін, електрофлотацію, електрокоагуляцію, електроліз, електродіаліз, реагентне очищення з використанням магнітної обробки. Використання фізико-хімічних методів має ряд переваг перед хімічними: досягнення глибокого і стабільного ступеня очищення; зменшення розмірів споруд; зменшення чутливості до змін навантажень; можливість повної автоматизації; глибше вивчені питання моделювання, математичного опису і оптимізації, що важливе для правильного вибору і розрахунку апаратури; можливість рекуперації різних речовин.

**Іонний обмін.** Іонообмінний метод дозволяє регенерувати з'єднання шестивалентного хрому, знижувати витрати на очищення води і переробку осаду.

Принципова схема іонообмінної установки для очистки стічних вод гальванічного виробництва від іонів хрому показана на рисунку 2.2 [5].

Використану хромову кислоту, з накопиченими в ній забруднювачами (метали, що роблять кислоту непридатною для подальшого використання

навіть тоді, коли в розчині ще є велика концентрація вільної хромової кислоти) пропускають через катіонобмінну іонітову колонку, при цьому велика частина небажаних іонів залишається в обміннику, а до хромової кислоти додаються іони водню.



1 – ємкість хромвміщуючих стоків; 2 – механічний фільтр; 3 – катіонообмінник; 4-7 – аніонообмінники; 8, 9 – збірники реагентів для промивання колон

Рисунок 2.2 – Принципова схема іонообмінної установки очищення стічних вод гальванічних виробництв від іонів хруму

Очищений розчин хромової кислоти випарюють, у результаті чого він концентрується і знову стає придатним до подальшого використання. Із сильно розведених (промивних) хромовокислих стічних вод можна регенерувати хромову кислоту за допомогою аніонного обмінника. Відомі аніонні обмінники стійкі проти хроматів, але не проти вільної хромової кислоти. Тому розчин спочатку нейтралізують лугом до  $\text{pH}=8,5$ . Нейтралізовані стічні води пропускають через аніонний обмінник, у якому зв'язується хромова кислота. Якщо в розчині міститься велика кількість металів, то їх видаляють за допомогою катіонного обмінника перед регенерацією хромової кислоти.

Аніонний обмінник, збагачений хромовою кислотою, промивають 5-15% розчином їдкого натру. При цьому хромова кислота спочатку виходить у виді розчину хромату натрію, що пропускають через використаний катіонний обмінник для видалення металів. При цьому натрій заміщається іоном водню й отриманий знову розчин чистої хромової кислоти після випарювання можна знову використовувати.

Вимоги, що пред'являються до іонообмінних смол, які призначено для очищення хромовокислих розчинів, зводяться до великої хімічної стійкості до сильної окислюючої дії хромової кислоти, а також до досить великої обмінної ємності. Цим вимогам відповідають синтетичні іонообмінні смоли.

Кількість іонітних колон, обсяг іонообмінного шару і циклічність роботи пристрой встановлюють у залежності від загальної кількості стічних вод і їх тиску при відводі від гальванічних відділень [7].

Електрохімічні методи очистки від іонів хрому. Для видалення іонів хрому зі стічних вод використовують ряд електрохімічних методів.

Одним з електрохімічних методів очищення хромистих стічних вод є катодне відновлення, яке засновано на тому, що в електролізерах з залізними катодами та анодами, при накладенні струму іони заліза виділяються до розчину та реагують хімічно з аніонами хромату та дають нерозчинний осад хромистого залізняку, що по закінченню електролізу відділяється від очищеної стічної води механічним способом. Під час електролізу стічних вод, що включають  $H_2CrO_7$  оптимальне значення  $pH=2$ , а щільність струму  $0,2-2 \text{ A/dm}^2$ . Реакція відновлення протикає таким чином:

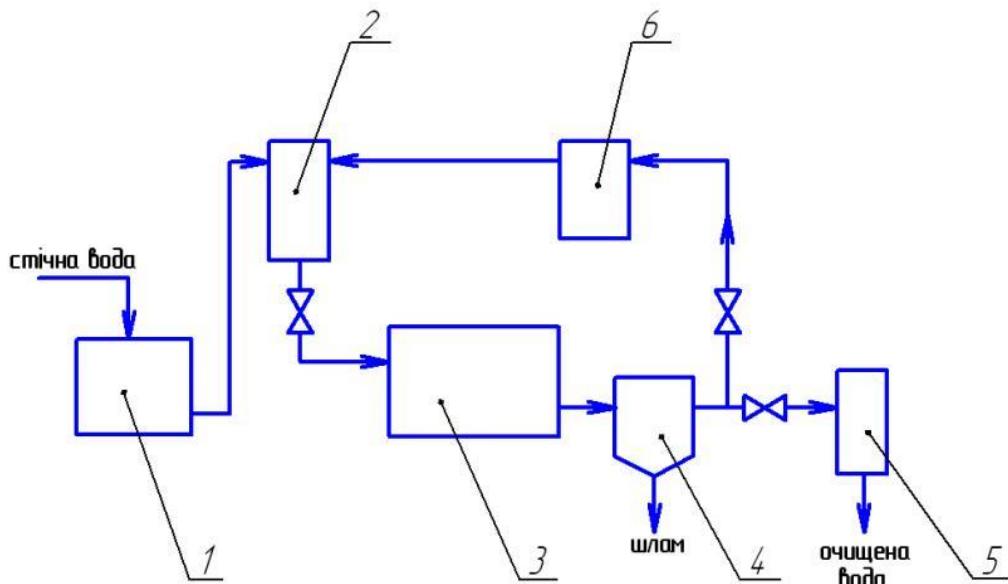


Вказаний метод дозволяє значно досягти високого ступеня очистки: концентрація може бути знижена з 1000 до 1 мг/л [10].

Інший принцип електрохімічного очищення (електроагуляція) засновано на тому, що сталеві аноди розчиняються під впливом електричного

струму, утворюючи іони двовалентного заліза, що відновлює шестивалентний хром до тривалентного. В подальшому при нейтралізації такого розчину лугом гідроокис тривалентного хрому коагулює в хлоп'я, та випадає в осад. На поверхні пластівців адсорбуються інші компоненти, що знаходяться в сточі (ПАР, нафтопродукти і т.п.), вода освітлюється, знижується її токсичність. Осади, що утворюються при реагентному і електроагуляційному очищенню стоків гальванічних виробництв, мають подібні характеристики і важко фільтруються. Недоліками цих двох методів є необхідність роздавлення концентрованих стоків перед очищеннем і істотна витрата металу на розчинні електроди [10].

Очищення стоків від іонів хрому, що засноване на електроагуляційному методі, є високоефективним та здійснюється в апаратах очищення нового типу. На рисунку 2.3 наведено загальний вигляд технологічного комплексу очищення промислових стоків електроагуляційним методом.



1 – приймальний бак; 2 – напірний бак; 3 – апарат очищення; 4 – відстійник знешкоджуваних стоків; 5 – фільтраційна установка; 6 – проміжний бак

Рисунок 2.3 – Загальний вигляд технологічного комплексу очищення промислових стоків від іонів хрому електроагуляційним методом

Склад комплексу: апарат очищення; прилади і засоби автоматизації; допоміжне технологічне устаткування; стандартне устаткування для відділення осаду і освітлення води (відстійник, фільтр, сепаратор осаду).

В даному комплексі в якості розчинних анодів замість сталевих листів використовується більш дешевий матеріал: металізовані залізорудні окатиші або металева стружка. Робота комплексу характеризується низькими капітальними і експлуатаційними витратами. Модульний принцип побудови комплексу при великих витратах стоків і високих початкових концентраціях домішок дозволяє вирішувати завдання знешкодження стоків шляхом апаратурної компоновки схеми очищення.

Основні характеристики комплексу наведено у таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 – Основні характеристики комплексу

| Характеристика  | Показник                   |
|---|----------------------------|
| Продуктивність при очищенні основних домішок                    | до 3,0 м <sup>3</sup> /год |
| Маса завантажувального залізного скрапу і коксу<br>(разова)     | 0,3 т                      |
| Живлення від трифазної мережі змінного струму<br>частотою 50 Гц | 380/220                    |
| Напруга, В  |                            |
| Тиск повітря на вході в апарат                                  | 0,4 МПа                    |
| Габаритні розміри   | 2500×1100×1475мм           |
| Маса  | 400 кг                     |

Переваги комплексу:

- поєднання високої ефективності очищення стічних вод з простотою апаратного оформлення;
- повна автоматизація технологічного процесу очищення;
- швидка адаптація технології очищення при зміні складу і концентрації домішок в стоках;

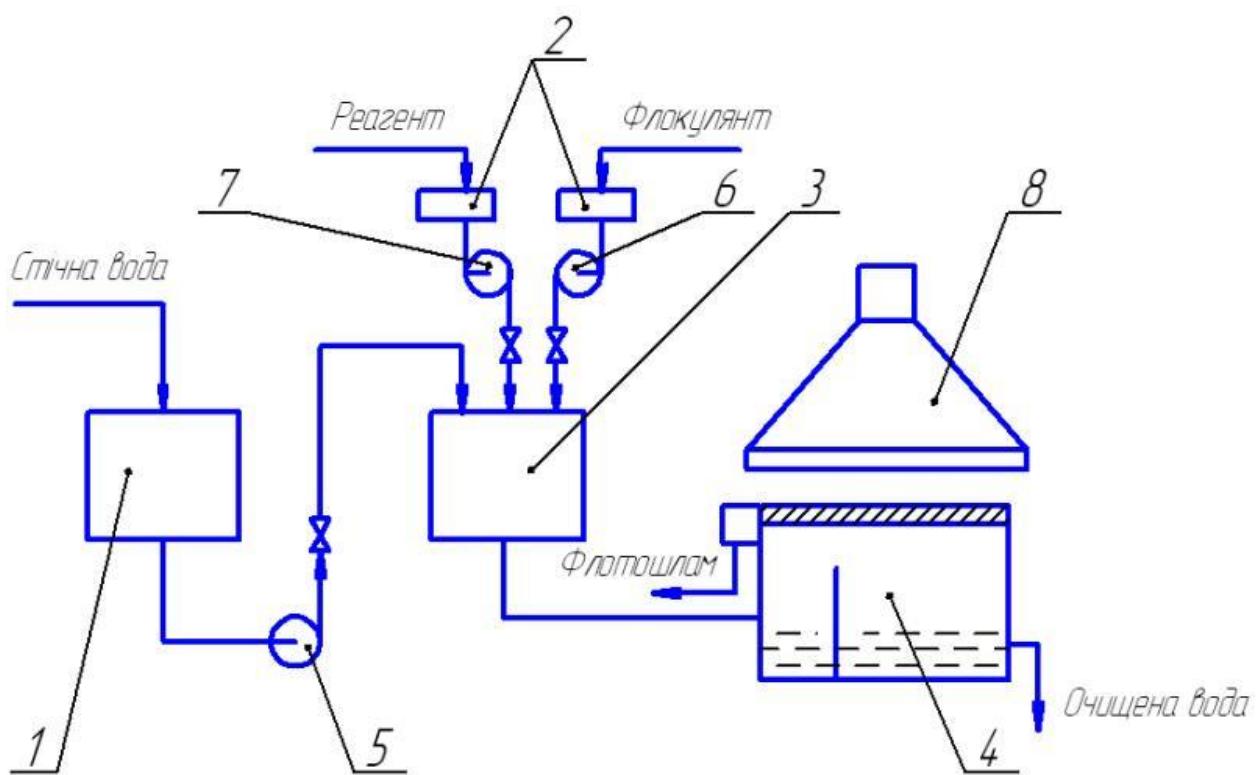
- компактність устаткування і відповідно мала потреба у виробничих площах;
- можливість утилізації осаду кольорових металів.

Переваги методу електроагуляції: компактність устаткування та простота керування, відсутність потреб в реагентах, мала чутливість до змін умов проведення процесу очистки (температура, pH, присутність токсичних речовин), отримання шламу з добрими структурно-механічними якостями. Недоліком метода є підвищені витрати метала та електроенергії [10].

У методі електрофлотації очищенння стічних вод здійснюється за допомогою бульбашок газу, що утворюються при електролізі води. На аноді виникають бульбашки кисню, а на катоді – водню. Під час підйому бульбашок вони флотують забруднювачі, тобто відбувається злипання бульбашки з забруднювачем. Потім комплекс бульбашка–забруднювач підіймається на поверхню води, де виникає пінний шар з вилученими домішками. При використанні розчинних електродів відбувається утворення пластівців коагулянтів та бульбашок газу, що сприяє більш ефективній флотації.

Основну роль при електрофлотації грають бульбашки, що утворюються на катоді. Розмір бульбашок водню значно менший, ніж при інших методах флотації. Він залежить від кураєвого кута змочування та кривизни поверхні електродів. Діаметр бульбашок змінюється від 20 до 100 мкм. Для отримання бульбашок необхідного розміру потрібно правильно підібрати матеріал, діаметр проволоки катоду та щільність струму. Оптимальне значення щільності струму 200-260 А/м<sup>2</sup>, газовміст 0,1%. З пересичених розчинів бульбашки виділяються на поверхні часток забруднень та сприяють ефекту флотації. Вірогідність злипання бульбашок з забруднювачами залежить від змочуваності домішки, яка характеризується величиною кураєвого кута. Чим більше кураєвий кут змочування, тим більше вірогідність злипання і міцність утримання бульбашки на поверхні домішки. Злипання відбувається при зіткненні бульбашки з забруднювачем або при виникненні бульбашки з розчину на його поверхні. На величину змочуваності поверхні забруднювачів впливають адсорбційні явища і

присутність у воді домішок ПАР, електролітів. Ефект розділення електрофлотацією залежить від розміру і кількості бульбашок. При цьому необхідний високий ступінь насичення води бульбашками, або великий газовміст. Питома витрата повітря знижується з підвищенням концентрації домішок, оскільки збільшується вірогідність зіткнення і злипання. Велике значення має стабілізація розмірів бульбашок в процесі електрофлотації. Для цієї мети вводять різні піноутворювачі, які зменшують поверхневу енергію розділу фаз [10]. Електрофлотаційний метод призначено для очищення стічних вод від іонів важких металів з подальшим скиданням очищеної води в систему каналізації або з поверненням на повторне використання. Технологічна схема очищення стічних вод від іонів важких металів до ГДК методом електрофлотації наведена на рисунку 2.4.



1 – ємність для накопичення стоків; 2 – ємності реагентів; 3 – реакційна ємність; 4 – електрофлотатор; 5, 6, 7 – насоси; 8 – витяжний зонт

Рисунок 2.4 – Технологічна схема очищення стічних вод від іонів важких металів методом електрофлотації

Схема складається з електрофлотатора з нерозчинними електродами, системи збору флотошламу, джерела постійного струму, допоміжних ємкостей для реагенту, стічної і очищеної води, насосів.

Схема працює в безперервному режимі і забезпечує витягання катіонів важких металів  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  і ін. у вигляді гидрооксифосфатів в будь-якому співвідношенні катіонів у присутності різних аніонів.

Схему можна застосовувати для очищення як локальних стічних вод, так і стічних вод змішаного складу.

Основні технічні характеристики схеми наведено у таблиці 2.4.

Таблиця 2.4 – Основні технічні характеристики системи очищення стічних вод від іонів важких металів методом електрофлотації

| Параметри                         | Значення                       |
|-----------------------------------|--------------------------------|
| Початкова стічна вода             |                                |
| Концентрація іонів важких металів | до 100 мг/л                    |
| Зважені речовини                  | до 300 мг/л                    |
| pH                                | 3-12                           |
| Очищена вода                      |                                |
| Концентрація іонів важких металів | 0,5-1 мг/л                     |
| Зважені речовини                  | не більше 0,5-1 мг/л           |
| pH                                | 6,5-8,5                        |
| Витрата реагенту                  | 5-10 г/м <sup>3</sup>          |
| Продуктивність модуля             | 1-10 м <sup>3</sup> /год       |
| Витрата електроенергії            | 0,2-0,5 кВт·год/м <sup>3</sup> |

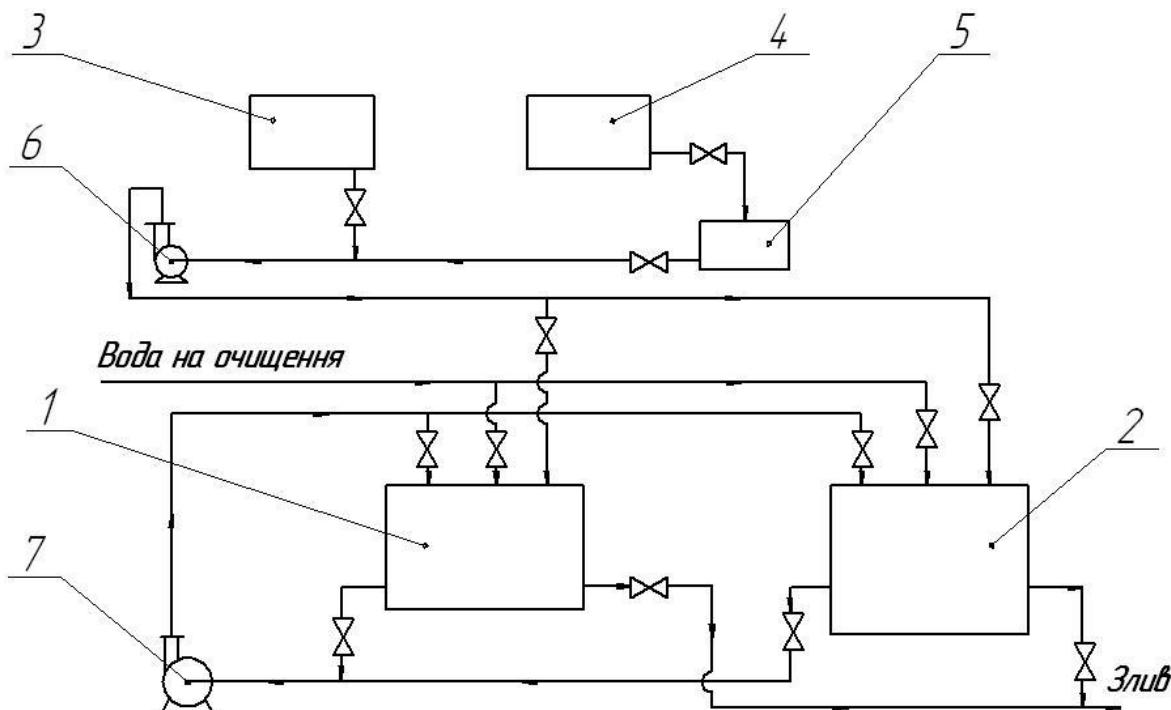
Перевагами електрофлотації є безперервність процесу, широкий діапазон застосування, невеликі капітальні витрати, проста апаратура, селективність виділення домішок, в порівнянні з відстоюванням велика швидкість процесу, високий ступінь очищення (95-98%), можливість рекуперації речовин, що видаляються. Недоліком є великі експлуатаційні витрати, пов’язані з витратами електроенергії.

## 2.6 Опис діючої схеми очистки хромвміщуючих стоків гальванічного виробництва ВАТ «Дніпропетровський агрегатний завод»

Сьогодні на підприємстві ВАТ «Дніпропетровський агрегатний завод» для очистки хромвміщуючих стоків гальванічного виробництва використовують хімічний (реагентний) метод. Схема очищення хромвміщуючих стічних вод від іонів хрому (VI) реагентним методом представлена на рисунку 2.5.

Схема включає в себе реагентне господарство, дозуючі пристрої, камеру реакції та відстійник. Ця схема працює періодично.

Мета очистки хромвміщуючих стічних вод – досягнення економічного та надійного режиму роботи станції очистки. Для скидання стічних вод у каналізацію придатна та вода, у якій відсутні усі домішки, важкі метали, особливо хром (VI).



1,2 – реактори-накопичувачі хромових стоків; 3 – дозатор кислоти; 4, 5 – дозатори відновлювачу; 6,7 – насоси.

Рисунок 2.5 – Схема очищення хромвміщуючих стічних вод реагентним методом

Хромисті стоки (промивні води та відпрацьовані розчини) збираються в усереднювачі 1 або 2. Спосіб знешкодження хромовміщуючих стоків заснований на відновленні шестивалентного хрому до тривалентного в кислому середовищі з наступним осадженням гідроокису хрому лугами. Для нейтралізації цих стоків застосовується 98% розчин сірчаної кислоти з ємкості 3, яким pH стічних вод доводиться до 2-2,5, після чого подається 10% розчин бісульфіту натрію з ємкості 5 й на протязі 30 хвилин стоки залишаються в спокійному стані. Для відновлення однієї частини шестивалентного хрому потрібно три частини бісульфіту натрію. На практиці застосовують 5-7-кратний надлишок.

Після проведення аналізу на вміст 6-валентного хрому при несприятливих даних аналізу проводиться додаткова подача реагенту, перемішування і заключний аналіз стоків. При підтвердженні аналізом відсутності хрому в стоках, знешкоджені стоки обробляються розчином вапняного молока. Після доведення pH стоків до бажаної величини, стоки подаються до відстійника або на фільтрацію. Стоки відстоюються на протязі 30 хвилин для осадження гідрату окису хрому в осад. Далі очищена вода скидається в зовнішню мережу зливової каналізації. Осад, що утворився у відстійнику, направляється до фільтру, де здійснюється розділення осаду на тверду фазу та воду. Вода повертається до відстійника, осад вивозиться в місця погоджені з органами Держсанінспекції.

Аналіз описаної вище схеми очистки стічних вод дозволяє виявити основні недоліки:

- для інтенсифікації хімічних процесів задіяно малоефективні способи перемішування хромвміщуючих стічних вод (перемішування здійснюють з допомогою насосів);
- процеси знешкодження ведуть у великих ємностях, що обумовлює необхідність тривалого часу знаходження реагуючих компонентів у зоні реакції та великі витрати реагентів;

- обсяг хромвміщуючих стічних вод вище пропускної здатності очисних споруд в результаті чого не виключається можливість просоку шкідливих компонентів та забруднення водного басейну;
- використовується періодична схема очистки, що не дає можливості використати високий ступінь автоматизації;
- очищені стічні води не можуть бути повторно використані в якості технічної води, тому що вони не відповідають нормативним вимогам до технічної води.

Тому необхідно розробити установку локального типу для хімічної очистки промислових стоків від з'єднань хрому реагентним методом, яка б забезпечувала якісне їх знешкодження у безперервному потоці.

Найефективнішими методами очищення стічних вод від розчинних речовин є фізико-хімічні, наприклад, реагентна очистка з використанням магнітної обробки стоків.

## **2.7 Реагентна очистка від іонів хрому з використанням магнітної обробки стоків**

Магнітний метод водоочищення [10] полягає в тому, що стічна вода з визначеною швидкістю пропускається через апарат, у якому створюється магнітне поле, у результаті чого вона здобуває нові властивості. В основі магнітного методу лежить магнітодинаміка, що вивчає закони поводження дисперсних феромагнітних часток у магнітних полях. Під дією сил поля можна змінити траєкторії руху часток і відокремити їх від середовища, що очищається. На практиці магнітні сили найчастіше використовують у сполученні з іншими силами: інерції, гравітації, що дає підставу розглядати в окремих випадках магнітний метод очищення як додатковий до відомих основних методів відстоювання і фільтрації.

Магнітна обробка розчинів сприяє збільшенню ступеня гідролізу солей, перешкоджає утворенню накипу на стінках теплообмінної апаратури. Під дією

магнітного поля зростає поверхнева активність реагентів і збільшується їх розчинність у воді. Обробка реагентів у магнітному полі дозволяє збільшити ступінь витягу продуктів при флотації на 1,5-16%. Обробка розчинів у магнітному полі збільшує ефективність шламовловлювання на 3-4%. У той же час після магнітної обробки стоків розміри домішок, що кристалізуються, зменшуються й одночасно знижується швидкість їх осадження, що ускладнює проблему виділення шламу. Ефект обробки залежить не тільки від напруженості магнітного поля і часу контакту рідини з магнітами, але і від хімічного складу оброблюваної рідини. Так, наприклад, підвищення температури стоку робить обробку її магнітним полем більш ефективною. Використання методу магнітної обробки не вносить додаткових з'єднань у стоки, а його застосування, як показують техніко-економічні розрахунки, дозволяє значно скоротити витрати на установки для переробки рідких стоків.

Однією з передумов використання реагентного методу з застосуванням магнітної обробки стоків є швидкість процесу перетворення. Хімічна реакція відновлення шестивалентного хрому реагентами є гомогенною та має велику швидкість у кислому середовищі. Також швидко протикає і наступна стадія – осадження трьохвалентного хрому. Принцип роботи електромагнітного апарату заснований на взаємодії електромагнітного поля з пружними феромагнітними пластинами, закріпленими у реакторі апарату. Під дією електромагнітного поля, що обертається, пластини здійснюють складні коливаючи рухи. Енергія коливання пластини передається стічній воді, що протікає через реактор, завдяки чому у рідині створюється інтенсивна турбулізація, що призводить до прискорення процесу очистки стічної води. Тому однією з умов для швидкого проведення процесу очистки хромвміщуючих стічних вод є миттєвий та рівномірний розподіл концентрацій реагуючих речовин по всьому об'єму реактора. Чим менше об'єм реактора та більш інтенсивне змішування у ньому, тим швидше буде здійснюватись вказана умова. Саме такими якостями володіють електромагнітні апарати з пластинчатим реактором.

Друга умова – необхідно, щоб реагуючі речовини можна було легко

транспортувати у зону інтенсивного змішування. У даному процесі усі реагенти знаходяться у рідкому стані і ця умова здійснима.

При роботі електромагнітного апарату більш повно використовуються реагенти, так як у реакторі безперервної дії при якісному перемішуванні відсутні застійні зони і більш рівномірно розподіляються концентрації.

Результати роботи електромагнітних апаратів вказують на їх надійність у роботі та високі експлуатаційні якості. За допомогою електромагнітних апаратів з пластинчатим реактором досягається очистка стічних вод від сполук хрому до ГДК, при цьому скорочується витрата реагентів, покращуються умови праці та культура виробництва [9].

## **2.8 Розробка пропозицій з підвищення ефективності роботи системи очистки хромвміщуючих стічних вод гальванічного виробництва**

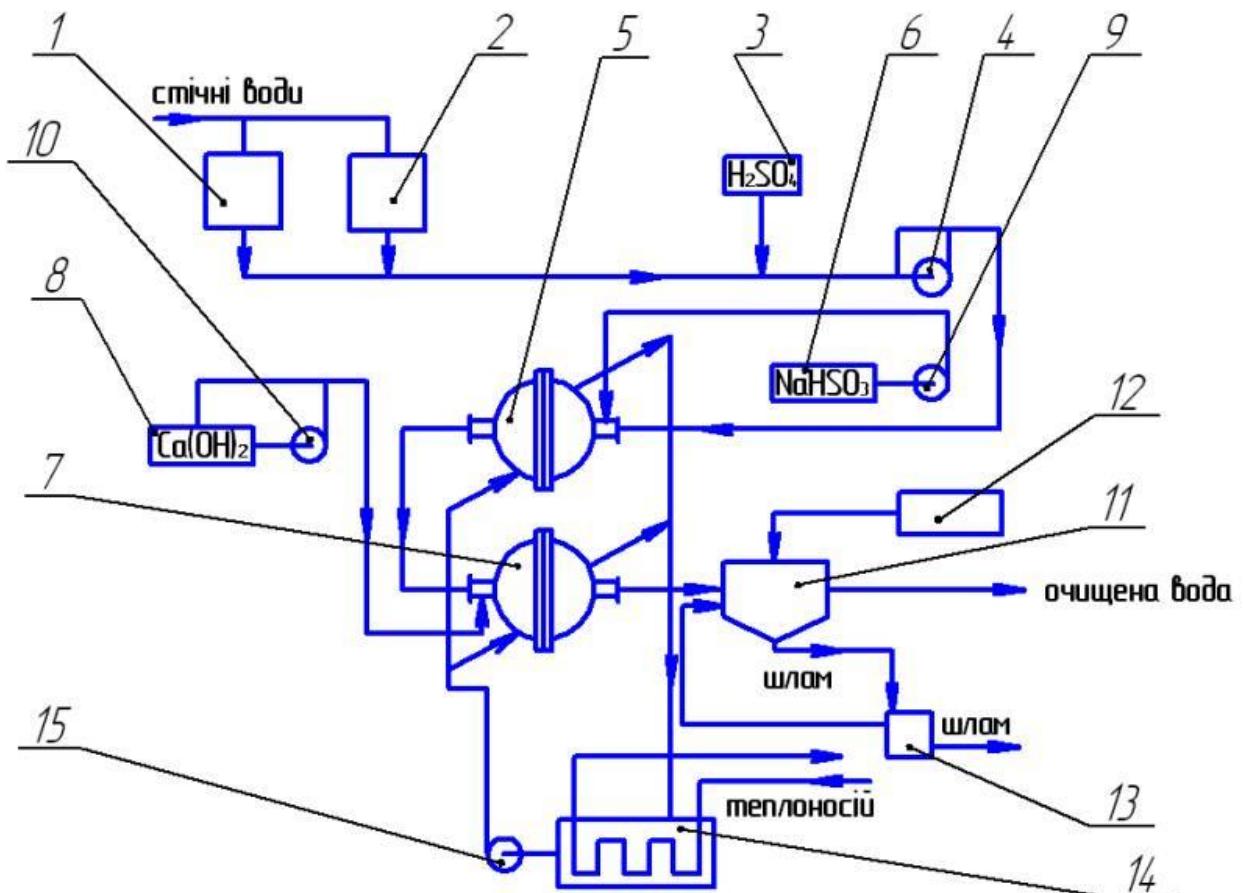
При виборі технологічної схеми очистки стоїть завдання вибору оптимального методу очищення стічних вод від з'єднань хрому для даного виробництва з урахуванням модернізації існуючої станції очищення.

Принципова схема очистки хромвміщуючих стічних вод із застосуванням електромагнітних апаратів представлена на рисунку 2.6.

Хромвмістні стічні води з цехів поступають в резервуар–усереднювач 1. В усереднювачі концентрація хрому в стічній воді вирівнюється і потім подається насосом 4 в пластинчастий реактор електромагнітного апарату 5. У цей момент часу стічна вода з цехів поступає в резервуар–усереднювач 2. При виході з резервуарів контролюють pH стічної води pH-метром промислового типу. Якщо  $pH > 3$ , то у стічну воду подають певну кількість сірчаної кислоти з ємкості 3. На виході води з насоса також контролюють значення pH та відповідною подачею кислоти витримують  $pH=2-2,5$ . Витрати води при концентрації  $Cr^{6+}=5$  мг/л повинні бути  $25 \text{ м}^3/\text{год}$ .

На вхід електромагнітного апарату 5 з ємкості 6 насосом 9 подають розчин бісульфіту, кількість якого контролюють. У пластинчастому реакторі 5

при інтенсивному перемішуванні бісульфіту і хромвміщуючої стічної води проходить окислюально-відновлююча реакція, в результаті якої з'єднання шестивалентного хрому переходят в з'єднання тривалентного.



1, 2 – резервуари-усереднювачі; 3 – ємкість сірчаної кислоти; 4, 9, 10, 15 – насоси; 5, 7 – електромагнітний апарат; 6 – ємкість розчину бісульфіту; 8 – ємкість вапняного молока; 11 – відстійник; 12 – ємкість поліакриламіду; 13 – фільтр; 14 – теплообмінник

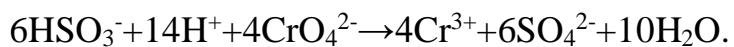
Рисунок 2.6 – Принципова схема очистки хромвміщуючих стічних вод реагентним методом із застосуванням електромагнітних апаратів

Якість реакції періодично перевіряють хіманалізом проб узятих після електромагнітного апарату 5. Далі стічна вода поступає на вход пластиначастого реактора електромагнітного апарату 7. Туди ж подають насосом 10 з ємкості 8

вапняне молоко, витрату якого контролюють. У електромагнітних апаратах 5 та 7 повинна підтримуватися постійна температура ( $T=20^{\circ}\text{C}$  оптимальна для протікання хімічних процесів). Підтримання незмінної температури здійснюється за допомогою системи охолодження: теплообмінника 14 та насосу 15. Теплоносій потрібної температури насосом 15 подається до апаратів 5, 7. Після осадження  $\text{Cr}^{3+}$  в реакторі 7, стічні води прямувати у відстійник 11, куди для покращання процесу осідання пластівців додають з ємності 12 поліакриламід. Після осідання пластівців, воду подають на фільтрацію у фільтр 13. Кислотність очищених стоків контролюють безперервно рН-метром. рН очищених стоків повинна дорівнювати 7-8.

## **2.9 Фізико-хімічні основи процесу очистки реагентним методом з використанням електромагнітного апарату**

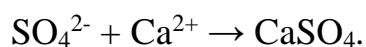
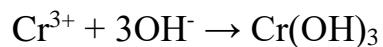
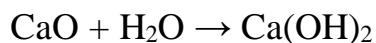
У пластинчастому реакторі при інтенсивному перемішуванні хромвміщуючої стічної води з розчином бісульфіту проходить окислювально-відновна реакція, в результаті якої з'єднання шестивалентного хрому переходят в з'єднання тривалентного. Електромагнітний апарат служить для інтенсифікації процесу відновлення. Відновлення хрому протикає при  $\text{pH}=2-3$ ,  $T=20^{\circ}\text{C}$ . За таких умов найповніше протикає процес і витрачається мінімальна кількість реагентів. Спочатку вода підкислюється сірчаною кислотою, а потім з'єднується з бісульфітом натрію. Цей процес проходить за наступною реакцією в іонному вигляді:



При проведенні подібних реакцій використовується просте обладнання, яке включає до себе ємності для зберігання реагентів, мірні пристрої для реагентів та обробляємого стоку, а також електромагнітний апарат.

Для того, щоб зв'язати тривалентний хром у нерозчинне сполучення використовують вапняне молоко. Осадження проводять в послідовно

сполученому пластинчастому реакторі електромагнітного апарату. Процеси, які проходять при обробці води вапняним молоком, можуть бути показані наступними рівняннями у іонному вигляді:



З реакцій виходить, що при вапнуванні утворюються пластівці тривалентного хрому та pH води приходить до значення 6,5-7. Основна маса зважених у воді домішок та зкоагульованих пластівців видаляється відстоюванням.

На швидкість процесу руху часток, що осідають у нерухомій рідині під дією сили тяжіння, впливають: форма та розмір часток, їх щільність та коефіцієнт опору рідини руху часток.

У практиці водопідготовки та очистки стічної води для видалення з води зважених речовин перед потраплянням їх на фільтри застосовують горизонтальні, вертикальні та радіальні відстійники, названі так по напрямку руху потоку води. Вміст зважених речовин у воді після відстійників не повинен перевищувати 8-12 мг/л.

У даній схеми для кращого осідання пластівців тривалентного хрому використовується залізобетонний вертикальний відстійник. Для прискорення процесу осідання пластівців, у відстійник додають флокулянт.

У світовій практиці очистки води велике поширення одержали синтетичні полімерні флокулянти, що пояснюється їх високими флокуляційними властивостями. Ряд флокулянтів цієї групи можна використовувати для очистки води та освітлення тонкодисперсних суспензій, причому в дуже малих дозах, не використовуючи при цьому коагулянти.

Синтетичні полімерні флокулянти поділяють на три групи: неонні, аніонні, катіонні. До першої групи відносяться поліакриламід (ППА), поліетіленоксид, полівінілпірамідон, полівениловий спирт. До другої групи - поліакрилат натрію, полістеролсульфокислота. Флокулянти третього (катіонного) типу – ВА-2, ВА-3, ВПК-101, ВПК-402 та інші.

При флокуляції зважених часток під дією синтетичних флокулянтів, в тому числі і полімерів на основі акриламіду, можливі наступні механізми:

- а) стиснення подвійного шару, зниження агрегативної стійкості часток і як наслідок, об'єднання часток під дією молекулярних сил;
- б) хімічна взаємодія макромолекул з речовинами, які входять у склад суспензії, чи з добавленими перед цим іонами коагулянтів, що гідролізуються;.
- в) формування мостиків полімеру між частками суспензії внаслідок закріплення молекулярних ланцюжків на поверхні часток.

Дія поліакриламіду основана головним чином на місточному механізмі. Цей механізм припускає, що кінчики макромолекул закріплені на поверхні часток суспензії, а вільні сегменти макромолекул можуть адсорбовуватися на вільних ділянках сусідніх часток. З мостової моделі випливають такі особливості:

- оптимальні умови флокуляції досягаються при дозах флокулянту, які забезпечують заповнення ними вільних ділянок поверхні твердих часток;
- пересичення поверхні часток молекулами полімеру призводить до погіршення флокуляції, оскільки в цьому випадку вільні кінчики макромолекул можуть адсорбовуватись на тієї ж поверхні, з утворенням петель, та число мостових зв'язків з сусідніми частинами зменшиться;
- при інтенсивному перемішуванні, здібному зруйнувати полімерні зв'язки, руйнуються флокули.

Після того, як пластівці осіли на дно відстійника цей осад направляється на зневоднення за допомогою фільтрування.

## 2.10 Принципова схема електромагнітного апарату

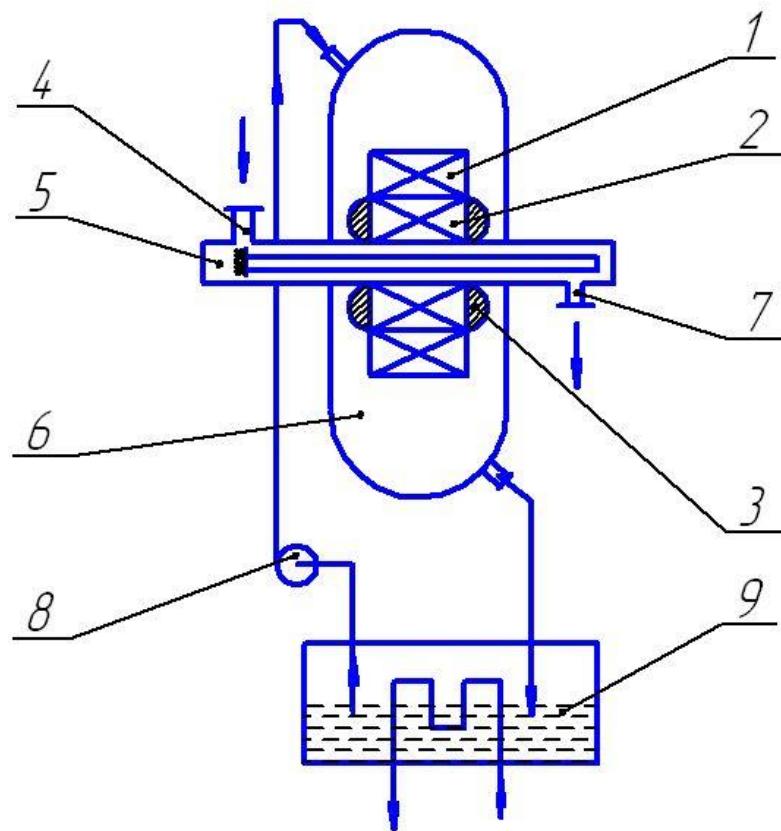
Однією з основних передумов є швидкість хімічної реакції перетворення. Реакція відновлення шестивалентного хрому у трьохвалентний є гомогенною та має велику швидкість у кислому середовищі. Також швидко протікає і наступна стадія – осідання трьохвалентного хрому. Тому єдиною умовою для швидкого проведення процесу очистки хромвміщуючих стічних вод є миттєвий та рівномірний розподіл концентрацій реагуючих речовин по всьому об'єму реактора. Чим менше об'єм реактора та більш інтенсивне змішування у ньому, тим швидше буде здійснюватись вказана умова. Саме таку властивість мають електромагнітні апарати з пластиинчатим реактором.

Електромагнітні апарати з пластиинчатим реактором призначені для знешкодження стічних вод у безперервному потоці.

Принципова схема електромагнітного апарату зображенено на рисунку 2.7 [9].

Електромагнітний апарат складається з наступних основних частин: індукційного обертача 1, призначеного для створення обертового електромагнітного поля; полюса у зборі 2 з електричною обмоткою 3; пластиинчатого реактора 5 з вхідним патрубком 4 та вихідним патрубком 7; корпуса індукційного обертача 6; системи охолодження 8, 9.

Принцип роботи електромагнітного апарату засновано на взаємодії обертового електромагнітного поля, що створюється індукційним обертачем 1, з пружними феромагнітними пластиинами, закріпленими у реакторі пластиинчатого апарату 5. Під дією електромагнітного поля, що обертається, пластиини здійснюють складні коливаючи рухи. Енергія коливання пластиин передається стічній воді, що протікає через реактор, завдяки чому у рідині створюється інтенсивна турбулізація, що призводить до прискорення процесу очистки стічної води.



1 – індукційний обертач; 2 – полюс у зборі; 3 – обмотка електрична; 4 – вхідний патрубок; 5 – пластинчатий реактор; 6 – корпус індукційного обертача; 7 – вихідний патрубок; 8 – насос системи охолодження; 9 – теплообмінник.

Рисунок 2.7 – Електромагнітний апарат

## 2.11 Розрахунок електромагнітного апарату

Розрахунок електромагнітного апарату полягає у визначенні його геометричних розмірів та амплітуди коливання вібраторів. Дані для конструктивного розрахунку пластинчатого реактора витікають з електромагнітного та технологічного розрахунку апарату.

Діаметр реактору апарату обираємо з наступних вимог: діаметр розточки індукційного обертача  $d_p = 110$  мм. Між корпусом реактора та полюсами генератора повинен бути зазор у межах 1–1,5 мм для задовільного охолодження насосів. Крім того, матеріал реактору повинен бути не феромагнітним. За нормативними документами обираємо для реактору трубу з зовнішнім

діаметром 110 мм та товщиною стінки 4 мм зі сталі 1×18H10T. Для кращого охолодження полюсів, обрану нами трубу протачували по зовнішньому діаметру 2,5 мм на сторону на довжині 170 мм.

Отже, внутрішній діаметр реактора знайдемо по формулі:

$$d_{\text{вн.}} = d_p - 2 \cdot S, \text{ мм} \quad (2.1)$$

де  $d_p$  – зовнішній діаметр труби, мм;

$S$  – товщина стінки, мм.

$$d_{\text{вн.}} = 110 - 2 \cdot 2,5 = 105 \text{ мм}$$

Площа поперечного перетину реактора знаходимо по формулі:

$$F = \frac{\pi \cdot d_{\text{вн.}}^2}{4}, \text{ м}^2 \quad (2.2)$$

$$F = \frac{3,14 \cdot 105^2}{4} = 0,00865 \text{ м}^2.$$

Довжину реактора (активну частину)  $l$  визначаємо по формулі:

$$l = \frac{Q \cdot \tau}{F}, \text{ м} \quad (2.3)$$

де  $Q$  – продуктивність реактору, 25 м<sup>3</sup>/год;

$\tau$  – середній час перебування реагентів у реакторі – 3600 год<sup>-1</sup>.

$$l = \frac{25 \cdot 1}{0,00865 \cdot 3600} = 0,8 \text{ м.}$$

За урахуванням розташування підвододящого та відводящого патрубків довжину робочої частини стержню приймаємо  $l_p = 1360$  мм.

Додаючи до цієї величини довжину вузлів кріплення, одержуємо загальну довжину стержню:

$$l_{\text{заг.}} = l_p + 2 \cdot \sigma, \text{ мм} \quad (2.4)$$

де  $\sigma$  – довжина вузлів кріплення, 60 мм.

$$l_{\text{заг}} = 1360 + 2 \cdot 60 = 1480 \text{ мм.}$$

Загальна довжина реактору за урахуванням крепіжних пристройів, довжина яких 200 мм, складатиме:

$$l_{\text{заг}} = 1480 + 200 = 1680 \text{ мм.}$$

Амплітуду коливання стержню можна визначити по формулі:

$$A = \frac{\gamma'}{\sqrt{4 \cdot H^2 + (1 - \alpha) + \gamma \cdot \gamma'}}, \quad (2.5)$$

де  $\gamma'$  – безрозмірний коефіцієнт, який знаходиться по формулі:

$$\gamma' = \frac{\pi \cdot m_0 \cdot (l + \frac{l_p}{\pi} \cdot \sin \frac{\pi \cdot l}{l_p})}{16 \cdot \omega_0^2 \cdot l_p^2 \cdot (\rho \cdot I_x + \rho_p \cdot I_m)}, \quad (2.6)$$

де  $m_0$  – інтенсивність крутального моменту, що викликається дією магнітного поля на феромагнітний стержень прямокутного перетину; визначається по залежності:

$$m_0 = 0,915 \cdot 10^6 \cdot B^2 \cdot b \cdot h \quad (2.7)$$

де  $B$  – величина індукції магнітного поля, 0,15 Тл.

$b, h$  – ширина та товщина стержню відповідно,  $b=20,5$  мм,  $h=1,5$  мм;

$l$  – довжина, на якій діє магнітне поле, 100 мм;

$\omega_0$  – швидкість обертання вектору індукції магнітного поля,  $314 \text{ сек}^{-1}$ ;

$l_p$  – довжина робочої частини стержню, дорівнює 1360 мм;

$\rho, \rho_p$  – щільність матеріла та обробляємої рідини відповідно;  $\rho=8 \cdot 10^{-6} \frac{\text{КГ} \cdot \text{с}^2}{\text{М}^4}$ ,

$$\rho_p = 1 \cdot 10^{-6} \frac{\text{КГ} \cdot \text{с}^2}{\text{М}^4};$$

$I_x$  – момент інерції стержня; знаходиться по формулі:

$$I_x = b \cdot h, \quad (2.8)$$

$I_m$  – момент інерції приєднаної рідини; знаходиться по формулі:

$$I_m = \frac{\pi \cdot b^2}{32}, \quad (2.9)$$

$H$  – безрозмірний коефіцієнт, який враховує опір рідини, знаходиться по формулі:

$$H = \frac{\eta}{\omega_0}, \quad (2.10)$$

де  $\eta$  – коефіцієнт опору рідини, дорівнює 2,22.

$\alpha$  – безрозмірний коефіцієнт, який знаходить по формулі:

$$\alpha = \frac{(G \cdot I_k + P^2) \cdot \pi^2}{4 \cdot \omega_0^2 \cdot l_p^2 \cdot (\rho \cdot I_x + \rho_p \cdot I_m)}, \quad (2.11)$$

де  $G$  – модуль пружності другого роду для матеріалів стержня,  $8 \cdot 10^5$  кг/см<sup>2</sup>; напруга у стержні, кг/см<sup>2</sup>;

$P$  – сила осьового натягу, дорівнює 225,7 кг;

$\gamma$  – безрозмірний коефіцієнт, який знаходиться по формулі:

$$\gamma = \frac{m_0 \cdot \pi \cdot l}{16 \cdot \omega_0^2 \cdot l_p \cdot (\rho \cdot I_x + \rho_p \cdot I_m)}. \quad (2.12)$$

По формулам (2.6) - (2.12) визначимо значення величин, які входять у формулу для розрахунку амплітуди:

$$m_0 = 0,915 \cdot 10^6 \cdot 0,0225 \cdot 0,0205 \cdot 0,015 = 0,633 \text{ кг},$$

$$I_x = 20,5 \cdot 1,5 = 30,75.$$

$$I_m = \frac{3,14 \cdot 20,5^2}{32} = 41,24.$$

$$H = \frac{2,22}{314} = 0,003.$$

$$\gamma = \frac{0,633 \cdot 3,14 \cdot 0,8}{16 \cdot 314^2 \cdot 1,36 \cdot 26,276} = 0,035.$$

$$\gamma' = \frac{3,14 \cdot 0,633 \cdot (0,8 + \frac{1,36}{3,14} \cdot \sin \frac{3,14 \cdot 0,8}{1,36}))}{16 \cdot 314^2 \cdot 1,36^2 \cdot 26,276} = 0,0375.$$

$$\alpha = \frac{(8 \cdot 10^5 \cdot 39,75 + 225,7^2) \cdot 3,14^2}{4 \cdot 314^2 \cdot 1,36^2 \cdot 26,276} = 0,16.$$

Розрахуємо амплітуду по формулі (2.5):

$$A = \frac{0,0375}{\sqrt{4 \cdot 0,003^2 + (1 - 0,16) + 0,035 \cdot 0,0375}} = 0,04.$$

Стічні води підприємства ВАТ «Дніпропетровський агрегатний завод» діляться на два класи: хромвміщуючі та ціанвміщуючі. Хромвміщуючі стічні води утворюються в результаті промивання хромованих виробів, ціанвміщуючі – в наслідок промивки ціанованих. Крім того, в стічні води потрапляють й відпрацьовані електроліти. У зв'язку з чим на підприємстві існує дві технологічні лінії очистки промислових стоків. Одна з них призначена для очистки стоків, що вміщують іони хрому, інша – для очистки стічних вод від іонів ціанідів. Сьогодні на підприємстві ВАТ «Дніпропетровський агрегатний завод» для очистки хромвміщуючих стоків гальванічного виробництва використовують хімічний (реагентний) метод. У зв'язку з недосконалістю існуючого методу очистки (перевищення ГДК за кількістю хрому), запропоновано додатково встановити у існуючій системі електромагнітні апарати. Значення показників забруднення до та після модернізації системи очистки наведено у табл. 2.5.

Таблиця 2.5 – Значення показників забруднення до та після модернізації системи очистки

| Показники забруднення           | Значення показників |                        |                              | ГДК, мг/л |
|---------------------------------|---------------------|------------------------|------------------------------|-----------|
|                                 | до очистки          | після існуючої очистки | після запропонованої очистки |           |
| Зважені речовини, мг/л          | 150-200             | 20                     | 20                           | 20        |
| Суха речовина, мг/л             | 600-800             | 600-800                | 600-800                      | 1000      |
| Сульфати, мг/л                  | 50-100              | 50                     | 50                           | 50        |
| Хром ( $\text{Cr}^{+6}$ ), мг/л | 6-20                | 0-0,5                  | 0-0,1                        | 0,1       |
| Реакція pH                      | 2-5                 | 7-8                    | 7-8                          | -         |

З наведених даних видно, що запропонована схема відповідає вимогам нормувань забруднення оточуючого середовища, залишкова кількість забруднюючих речовин не перевищує ГДК.

## РОЗДІЛ 3 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА

### 3.1 Основні шкідливі та небезпечні виробничі фактори

До шкідливих та небезпечних виробничих факторів у цеху очистки стічних вод відносяться хімічні речовини, що використовуються при очистці стоків гальванічного цеху; підвищений рівень шуму та вібрації на робочому місці, що може викликати розлад серцево-судинної та нервової системи, туговухість; небезпечний рівень напруги в електричному ланцюзі, замикання якого може трапитись через тіло людини, що може спричинити смертельне враження; недостатня освітленість робочої зони, що може привести до аварійно-небезпечних ситуацій; підвищена вологість повітря внаслідок розташування у цеху відкритих ємностей з водою.

У цеху, що розглядається, надлишків явного тепла немає (явне тепло – тепловиділення більш 20 ккал/м<sup>3</sup>·год), категорія важкості робіт середня IIб (енерговитрати до 250 ккал/час).

Фактичні та нормативні параметри мікроклімату наведено у таблиці 3.1.

**Таблиця 3.1 - Фактичні та нормативні параметри мікроклімату**

| Зна-чення   | Сезон року             | Температура повітря, °C |          | Відносна вологість, %  |          | Швидкість руху повітря, м/с |          |
|-------------|------------------------|-------------------------|----------|--|----------|-----------------------------|----------|
|             |                        | Нормативна              | Фактична | Нормативна   | Фактична | Нормативна                  | Фактична |
| опти-мальні | холодний та перехідний | 17-19                   | 16       | 60-40  | 70-60    | 0,2                         | 0,2      |
|             | теплий                 | 20-22                   | 22       | 60-40  | 70-60    | 0,3                         | 0,3      |
| допусти-мі  | холодний та перехідний | 15-21                   |          | 75   |          | 0,3                         |          |
|             | теплий                 | не більш 28°C           |          | при 26°C не більш 65<br>при 25°C не більш 70<br>при 24°C не більш 75 |          | 0,3-0,7                     |          |

З таблиці видно, що фактичні параметри мікроклімату у даному цеху не перевищують допустимі та відповідають вимогам нормативних документів.

У технологічному процесі очистці стічної води приймає участь сірчана кислота для підкислювання води.  $H_2SO_4$  - прозора, масляниста рідина, ГДКр.з.=1мг/м<sup>3</sup>. Клас небезпеки – 2. Сірчана кислота та її пари мають сильноприпікачу та подразнюючу слизові оболонки дію. При попаданні на шкіру та слизову оболонку викликає тяжкі опіки. Пари сірчаної кислоти подразнюють та опікають слизові оболонки верхніх дихальних шляхів.

Для відновлення шестивалентного хрому до тривалентного застосовується бісульфіт натрію ( $NaHSO_3$ ), який являє собою розчин кислої натрієвої солі сернистої кислоти. Це світло-жовтий розчин. Бісульфіт натрію при тривалому впливі може викликати порушення діяльності внутрішніх органів. Вдихання може викликати гострі отруєння хронічні інтоксикації. ГДКр.з. – 2 мг/м<sup>3</sup>. Клас небезпеки – 3.

Також для знешкодження виробничих стоків можуть застосовуватися хлорне вапно, їдкий натрій, залізний купорос, вапняне молоко.

Хлорне вапно - являє собою білий порошкоподібний продукт, що активно реагує з вологовою і легко втрачає хлор при збереженні, сильно підразнює дихальні шляхи і шкіру. Хлорне вапно вимагає обережного поводження і збереження в стандартному упакуванні.

Їдкий натрій - являє собою їдку речовину, що потрапляючи на слизову оболонку дихальних шляхів та шкіру, викликає опіки, вимагає обережного поводження.

Залізний купорос - являє собою прозорі зеленувато-блакитні кристали, що легко стають бурими на повітрі. При надходженні до організму людини викликає нудоту, рвоту, болі у животі, пронос, появу гемоглобіну у сечі, жовтухи, анемії.

Озон – газ з різким специфічним запахом, що відчувається при концентрації у повітрі 0,02 мг/м<sup>3</sup>, легко розпадається. Гранично допустима концентрація дорівнює 0,1 мг/м<sup>3</sup>. Є токсичним, відноситься до I класу небезпеки, максимальна допустима концентрація в повітрі робочої зони дорівнює 0,1 мг/м<sup>3</sup>. Впливає на органи дихання (може викликати сухість у роті,

кашель, набряк легенів). Також подразнює слизові оболонки очей, викликає головні болі.

ГДК та класи небезпеки деяких з вищеперелічених забруднювачів згідно наведено у таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – ГДК та класи небезпеки деяких забруднювачів

| Назва забруднювача | ГДК р.з., мг/м <sup>3</sup> | Фактична концентрація у цеху, мг/м <sup>3</sup> | Клас небезпеки |
|--------------------|-----------------------------|---|----------------|
| Сірчана кислота    | 1,0                         | 1,0   | 2              |
| Озон               | 0,1                         | 0,4-2   | 1              |
| Їдкий натрій       | 0,5                         | 0,5   | 2              |

Усі вищеперелічені речовини відносяться до I та II класу загрози (чреззвичайно та високонебезпечні), тому необхідно ретельно контролювати їх у повітрі робочої зони.

У цеху, що розглядається, показники шуму та вібрації не перевищують допустимих норм.

Цех очистки стічних вод у відношенні небезпеки поразки людей електричним струмом можливо віднести до особливо небезпечних, тому що ці приміщення є вологими (вологими приміщеннями називаються приміщення, у яких пари чи волога, що конденсується, виділяється лише коротко тимчасово в невеликих кількостях, а відносна вологість повітря більш 60%, але не перевищує 75%); середовище є хімічно-активним; у зв'язку з наявністю в даному приміщенні великої кількості приводів можлива поразка обслуговуючого персоналу електричним струмом; поли, що проводять електричний струм. Тобто існує одночасно декілька умов підвищеної небезпеки для персоналу. При керуванні технологічним процесом, і при необхідності здійснювання ручних операцій людина може потрапити під електричну напругу у випадку несправності електроустаткування. Огляд електроустаткування, що знаходиться під напругою, сполучений з небезпекою поразки електричним струмом, що виникає при випадковому дотику до неізольованих струмоведучих

частин чи при наближенні до них на таку близьку відстань, коли можливе перекриття повітряного проміжку і поразка через електричну дугу. Поразка також можлива при дотику до металевих корпусів і огорожень електроустановок, що мають внаслідок ушкодження ізоляції, замикання на корпус і незадовільний стан заземлення. Тому робітник, що робить огляд, повинен мати достатню кваліфікацію і знання ТБ.

Джерелами поразки електричним струмом можуть бути струмоведучі частини електроустаткування з живлячою напругою до 6 кВ. При випадковому дотику до них, а також до металевих частин, що знаходяться під напругою при ушкодженні ізоляції; або при порушенні правил техніки безпеки. Результат поразки електричним струмом залежить від сили і тривалості впливу, роду, частоти, і шляху проходження струму в тілі людини, опору тіла; індивідуальних властивостей людини й умов навколишнього середовища [11].

Світлова обстановка у виробничому приміщенні і на робочому місці характеризується наступними параметрами: світловим потоком, освітленістю, силою світла і яскравістю джерела світла [12]. Головним є вплив освітлення на органи зору. Значення фактичної та нормованої освітленості у цеху очистки стічних вод приведено в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 – Фактична та нормована освітленість у гальванічному цеху

| Приміщення і виробничі ділянки, устаткування, споруди | Робоча поверхня і площа, на якій нормується освітленість | Розряд зорової роботи | Нормована освітленість, лк | Фактична освітленість, лк |
|---|--|-----------------------|----------------------------|---------------------------|
| 1   | 2  | 3                     | 4                          | 5                         |
| Зливно-наливні естакади                               | Підлога  | XIII                  | 5                          | 5                         |
|   | Горловина цистерни                                       | XI                    | 20                         | 20                        |
| Прилади контролю                                      | Шкала приладів   | IV                    | 150                        | 150                       |
| Камери реакторів                                      | 1,5 м  | VIIIб                 | 75                         | 75                        |

Продовження табл. 3.3

| 1  | 2                 | 3     | 4   | 5   |
|--|-------------------|-------|-----|-----|
| Приміщення вентиляторів, бункерне відділення | 0,8 м від підлоги | IV    | 150 | 150 |
| Приміщення хімводоочищення                   | підлога           | VIIIб | 75  | 75  |

Таким чином, значення фактичної освітленості у цеху очистки стічних вод відповідають нормативним вимогам.

Згідно з проведеним аналізом шкідливих та небезпечних виробничих факторів даним проектом пропонуються ряд заходів зі зменшення чи усунення їх впливу на персонал.

### 3.2 Заходи зі зниження шкідливостей та небезпечностей у гальванічному цеху

Згідно з проведеним аналізом шкідливих та небезпечних виробничих факторів встановлено, що метеорологічні умови в цеху, фактичні рівні шуму, вібрації та освітленості відповідають встановленим нормам. Загальнообмінна вентиляція, що існує у цеху, не повністю забезпечує додержання санітарно-гігієнічних вимог до повітря робочої зони. Цех у відношенні небезпеки поразки людей електричним струмом відноситься до особливо небезпечних. Тому необхідно запропонувати інженерно-технічні заходи зі зменшення або усунення їх впливу на персонал. [13]

Вентиляція є одним з заходів, яке забезпечує у відповідності з санітарними нормами гігієнічні вимоги до повітряного середовища і метеорологічні умови у виробничих приміщеннях.

У водоочисної станції проектується проточно-витяжна вентиляція. Для приміщення з основним устаткуванням приймається подача повітря не менш  $20 \text{ м}^3/\text{годину}$ , так як об'єм на одного працюючого складає не менш  $20 \text{ м}^3/\text{год}$ .

У процесі очистки використовується бісульфіт натрію, вапняне молоко та сірчана кислота. З метою забезпечення гігієнічних вимог до повітряного середовища передбачена механічна вентиляція, гігієнічна оцінка ефективності якої складається у визначені продуктивності вентилятора. Здійснююмо розрахунок з використанням коефіцієнтів повітряобміну за формулою [14]:

$$W = K \cdot V_{\text{прим.}} \quad (3.1)$$

де  $W$  - продуктивність вентилятора,  $\text{m}^3/\text{годину}$ ;

$K$  - кратність повітряобміну,  $K = \text{години}$ ;

$V_{\text{прим.}}$  - об'єм приміщення,  $720 \text{ m}^3$ .

$$W = 3 \cdot 720 = 2160 \text{ m}^3/\text{год.}$$

Приймаємо вентилятори звичайного типу В-Ц4-70 №4, з температурою не більше  $150^\circ\text{C}$ . Тиск – 45 мм. вод. ст.; частота обертання – 1500 об./хв.; електродвигун типу – 4A71B4; потужність – 0,75 кВт.

Для безпечних умов праці приміщення водоочисної установки необхідно заземлити. Для штучного заземлення використовуються вертикальні стержні діаметром 12 мм. Довжина заземлювачів складає 10 м. Для з'єднання вертикальних електродів застосовують стальну смугу прямокутного перерізу не менш за  $4 \times 12$  мм. Заземлювачі розташовують у ґрунті як вказано на рис. 3.1 [15], де  $l$  – довжина стержневого електрода, м.;  $z$  – довжина сталевої смуги, яка з'єднує всі вертикальні електроди;  $d$  – діаметр стержневого або трубчастого електрода, м;  $t$  – глибина розташування середини електрода від поверхні землі, м;  $t_0$  – відстань від верхньої точки стержневого заземлювача до поверхні землі, м,  $0,5 \leq t_0 \leq 1,0$  м;  $b$  – ширина з'єднувальної смуги, м, як правило вона дорівнює діаметру електрода,  $b=d=0,010$  м.

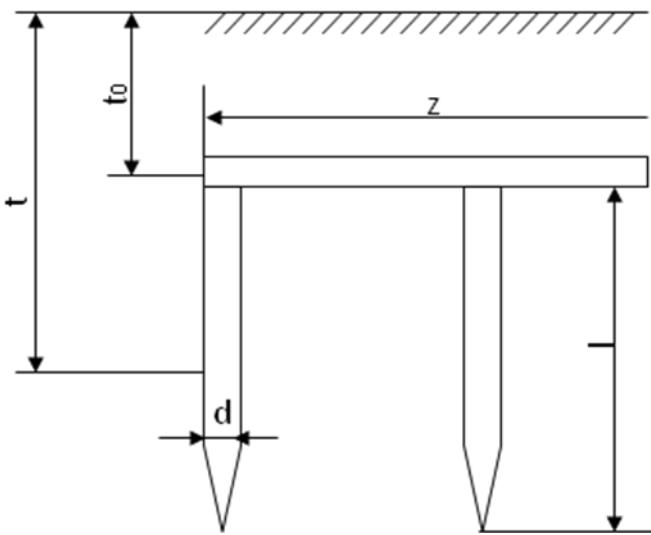


Рисунок 3.1 – Схема розміщення заземлювачів у ґрунті

Розрахуємо опір розтікання струму одного вертикального електроду по формулі:

$$R_l = \frac{\rho}{2 \cdot \pi \cdot L} \left( \ln \frac{2 \cdot L}{d} + \frac{1}{2} \ln \frac{4 \cdot t + L}{4 \cdot t - L} \right) \quad (3.2)$$

де  $\rho$  - питомий опір ґрунту у місці розташування заземлювачів, дорівнює 100 Ом·м;

$L$  - довжина, 8,0 м;

$d$  - діаметр електроду, 0,012 м

$t$  - глибина розташування середини електроду від поверхні землі, м;

$t_0$  - відстань від верхньої точки заземлювача до поверхні землі, м;

$0,5 < t_0 < 1,0$  м;

$$t = t_0 + \frac{L}{2}. \quad (3.3)$$

$$t = 0,5 + \frac{8,0}{2} = 4,5.$$

$$R_l = \frac{100}{2 \cdot 3,14 \cdot 8} \left( \ln \frac{2 \cdot 8}{0,012} + \frac{1}{2} \ln \frac{4 \cdot 4,5 + 8}{4 \cdot 4,5 - 8} \right) = 15,19 \text{ Ом.}$$

Розраховуємо попередню кількість заземлювачів без урахування смуги з'єднання за формулою:

$$n' = \frac{R_l}{R_{\text{доп}}} \quad (3.4)$$

де  $R_{\text{доп}}$  – допустимий опір пристрою, що заземлюється, застосованого відповідно до ПУЕ в залежності від напруги в електроустановці, Ом. Для установки напругою до 1000 В  $R_{\text{доп}} = 4$  Ом.  $R_l = 15,19$  Ом  $> R_{\text{доп}} = 4$  Ом

$$n' = \frac{15,19}{4} = 3,8 \text{ шт.}$$

Визначаємо необхідне число заземлювачів за формулою:

$$n = \frac{n'}{\eta l} \quad (3.5)$$

де  $\eta_l$  - коефіцієнт використання вертикальних електродів, який враховує обопільне екранування, приймаємо  $\eta_l = 0,63$ .

$$n = \frac{3,8}{0,63} = 6 \text{ шт.}$$

Приймаємо  $n = 6$  шт.

Знаючи кількість заземлювачів можна знайти довжину з'єднувальної смуги:

$$Z = a \cdot n \cdot L \quad (3.6)$$

де  $Z$  - довжина з'єднувальної смуги, яка з'єднує всі вертикальні трубчаті електроди, м;

$a$  - відношення відстані між електродами до їх довжини,  $a=2$ ;

$$L = 1 \cdot 6 \cdot 8 = 48 \text{ м.}$$

$$Z = 2 \cdot 6 \cdot 48 = 576 \text{ м}$$

Визначення опору розтіканню струму з'єднувальної смуги без урахування екранування:

$$R_{uu} = \frac{\rho}{2 \cdot \pi \cdot Z} \ln \frac{2 \cdot Z^2}{b \cdot t_0}, \quad (3.7)$$

де  $b$  - ширина з'єднувальної смуги, м, як правило, вона дорівнює діаметру електроду,  $b = d = 0,01$  м.

$$R_{uu} = \frac{100}{2 \cdot 3,14 \cdot 576} \ln \frac{2 \cdot 576^2}{0,01 \cdot 0,5} = 4,34 \text{ Ом.}$$

Визначаємо загальний опір пристрою, що заземлюється, яке складається з опору вертикальних електродів і опору з'єднувальної смуги:

$$R_3 = \frac{R_l \cdot R_{uu}}{R_l \cdot \eta_{uu} + R_{uu} \cdot \eta_l \cdot n} \quad (3.8)$$

де  $\eta_{uu}$  - коефіцієнт використання з'єднувальної смуги, дорівнює 0,45.

$$R_3 = \frac{15,19 \cdot 4,34}{15,19 \cdot 0,45 + 4,34 \cdot 0,63 \cdot 6} = 2,65 \text{ Ом}$$

Так як  $R_3 < R_{\text{доп}}$  ( $2,65 \text{ Ом} < 4 \text{ Ом}$ ), це свідчить про те, що виконується умова ПУЕ, розрахунок пристрою, що заземлюється, виконаний вірно і відповідає вимогам ПУЕ.

Для створення безпечних і здорових умов праці необхідно максимально автоматизувати процеси. При дистанційному керуванні процесом очистки води усувається безпосередній контакт людини та обладнання. Пристрой автоматичного контролю реєструють параметри технологічного процесу: наповнення резервуарів стічною водою, pH води, витрати матеріалів та інше. Це дає змогу своєчасно прийняти необхідні заходи.

До заходів, які полегшують ручну працю, запобігають травматизму робітників, покращують умови праці відносяться:

- огороження усіх заглиблених приміщень та рухомих частин обладнання;
- кожухи для частин обладнання які обертаються;
- забезпечення мінімальних проходів по фронту обслуговування апаратів та насосів – 1,5м, від агрегатів до стін споруди – 0,8м;
- передбачення етажерок для обслуговування обладнання;
- витримані безпечні відстані між спорудами, від автодоріг, ліній електропередач;
- забезпечення в приміщені очищення гальваностоків оптимальної температури.

Засоби індивідуального захисту служать для захисту робочих від шкідливих і небезпечних факторів виробничого процесу. Працівники забезпечуються засобами індивідуального захисту згідно зі штатним розписом і одержують безкоштовний спеціальний одяг на основі типових галузевих норм видачі. Річна потреба у засобах індивідуального захисту для робочих основних професій приведена у таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 – Норми видачі ЗІЗ робітників цеху очистки стічних вод

| Професія                                 | Найменування спецодягу та інших ЗІЗ                     | Строки носіння по місяцях |
|--|---|---------------------------|
| Апаратчик виготовлення хімічних розчинів | Костюм бавовняний                                       | 12                        |
|  | Білизна натільна  | 6                         |
|  | Чоботи шкіряні  | 12                        |
|  | Рукавиці брезентові                                     | 2                         |
|  | Рукавички гумові  | чергові                   |
| Хлораторщик                              | Білизна натільна  | 6                         |
|  | Костюм лавсано-хлопковий з кислото-захисним просоченням | 12                        |
| Оператор ПУ                              | комбінезон сукняний                                     | 12                        |
|  | черевики шкіряні  | 12                        |
|  | рукавиці комбіновані                                    | 1                         |

| Професія                | Найменування спецодягу та інших ЗІЗ | Строки носки по місяцях |
|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------|
| Апаратчик нейтралізації | Суконний костюм                     | 12                      |
|                         | Білизна натільна                    | 6                       |
|                         | Чоботи гумові                       | 12                      |
|                         | Рукавички гумові                    | 1                       |
|                         | Рукавиці брезентові                 | 2                       |
|                         | Окуляри                             | 36                      |

Аналіз засобів індивідуального захисту та спецодягу показали їх відповідність існуючим нормативам.

### 3.3 Пожежна профілактика

За вибухопожежною та пожежною небезпекою приміщення очисної станції відноситься до категорії Д.

Пожежна безпека цеху очистки стічних вод забезпечується за допомогою проведення організаційних, технічних та інших заходів, спрямованих на запобігання пожежі, зниження негативних екологічних наслідків, створення умов для швидкого виклику пожежних підрозділів та успішного гасіння пожежі.

Основні причини займання пожежі: замикання електропроводу, халатне відношення робочих к вимогам техніки безпеки, несправність електрообладнання.

Цех очистки хромвміщуючих стічних вод відноситься до цехів з наявністю негорючих речовин. Основний засіб гасіння пожеж у цеху – охолодження зони пожежі нижче температури займання. У цеху повинні передбачатися вогнегасники. В таблиці 3.5 приведено норми розрахунку первинних засобів пожежегасіння для цеху очистки стічних вод [16].

Будівлі та споруди повинні підлягати блискавозахисту, тому що струм блискавки чинить теплову, електромагнітну, а також механічну дію на ті об'єкти, через які він проходить. Цех очистки стічних вод відноситься до зони захисту типу Б.

Таблиця 3.5 – Норми необхідних первинних засобів пожежегасіння для гальванічного виробництва

| Кате-<br>горія<br>примі-<br>щення | Гранична<br>захишу-<br>вана<br>площа,<br>$m^2$ | Клас<br>пожежі | Пінні та<br>водяні<br>вогне-<br>гасники<br>місткістю<br>10 л | Порошкові<br>вогнегасники з<br>величиною<br>заряду, кг |     |    | Хладонові<br>вогне-<br>гасники<br>місткістю<br>2(3) л | Вуглекислотні<br>вогнегасники<br>місткістю, л |
|-----------------------------------|--|----------------|--|--|-----|----|---|---|
|                                   |  |                |  | 2  | 5   | 10 |   |   |
| Д                                 | 1800   | A              | 2++  | 4+   | 2++ | 1+ | -   | -   |
|                                   |  | D              | -  | -  | 2+  | 1+ | -   | -   |
|                                   |  | E              | -  | 2+   | 2++ | 1+ | 2+  | 4+      2++                                   |

Примітка. Знаком «++» позначені вогнегасники, рекомендовані до оснащення об'єктів, знаком «+» - вогнегасники, застосування яких дозволяється в разі відсутності рекомендованих вогнегасників та за наявності відповідного обґрунтування; знаком «-» - вогнегасники, котрі не допускаються для оснащення об'єктів.

Для зони захисту типу Б, висота окремого стержневого блискавковідводу може бути визначена за формулою:

$$h = \frac{r_x + 1,63 \cdot h_x}{1,5} \quad (3.9)$$

де  $h_x$  - висота будівлі або споруди, 6 м;

$r_x$  – радіус зони захисту на цій висоті, м.

Радіус зони захисту являє собою найменший радіус кола, в яке може бути повністю вписаний захищемий об'єкт.

Радіус зони захисту визначається за формулою:

$$r_x = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{S^2 + L^2} \quad (3.10)$$

$$r_x = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{6^2 + 12^2} = 6,71 \text{ м.}$$

Тоді

$$h = \frac{6,71 + 1,63 \cdot 6}{1,5} = 10,99 \text{ м.}$$

Протипожежне водопостачання здійснюється системою протипожежного трубопроводу. Витрата води на 1 пожежний кран – 2,5 л/с, пожежні крані розташовуються з урахуванням можливості використання для гасіння з 2-х струменів.

Для запобігання поширення вогню по цеху виробничими комунікаціями використовуються сухі вогнеперешкоди.

## ВИСНОВКИ

1. Гальванічне виробництво є одним з найбільших споживачів води, а його стічні води – одними з найтоксичніших і шкідливіших. Основним видом відходів в гальванічному виробництві є промивні води змішаного складу, що містять декілька видів важких металів і інших домішок. Проведені експерименти і дослідження показують, що навіть при незначній товщині покриття деталей середньої складності, кількість матеріалу, що виносиється з гальванічної ванни в проточно-промивні води, у декілька разів перевищує витрату металу на покриття. Щорічно при промивці виробів втрачається більше 3,3 тис. тонн цинку, 2,4 тис. тонн нікелю, 0,5 тис. тонн хрому і обмеженої кількості води – 3,2 км<sup>3</sup>/год. Очищення таких стоків ускладнене. При цьому не вдається виділити метали з шламу складного складу, а якщо і вдається, то виникають проблеми з подальшим використанням і переробкою відходів.

2. Стічні води гальванічного виробництва, що містять іони важких металів, завдають величезного економічного і екологічного збитку. Він пов'язаний з втратою дефіцитних матеріалів і руйнуванням навколишнього середовища і здоров'я людини. Тому відходи гальванічного виробництв потребують очищення перед скидом у навколишнє середовище.

3. Очищення стічних вод гальванічних виробництв від кожної конкретної забруднюючої речовини має свою специфіку. У кваліфікаційній роботі розглянуто методи очищення стічних вод гальванічного виробництва від дуже шкідливих сполучень хрому. Хімічні методи знешкодження хромвміщуючих стоків є розповсюдженими, але пов'язані з великими матеріальними витратами і з економічної точки зору їх вважають нераціональними. Більш перспективними є фізико-хімічні методи, які мають ряд переваг перед хімічними: досягнення глибокого і стабільного ступеня очищення; зменшення розмірів споруд; зменшення чутливості до змін навантажень; можливість повної автоматизації; глибше вивчені питання моделювання, математичного опису і оптимізації, що важливе для правильного вибору і розрахунку апаратури.

4. Для очистки від іонів хрому перспективним фізико-хімічним методом є реагентна очистка з використанням магнітної обробки стоків. Магнітний метод водоочищення полягає в тому, що стічна вода з визначеною швидкістю пропускається через електромагнітний апарат, у якому створюється магнітне поле, у результаті чого вона здобуває нові властивості, інтенсифікується процес відновлення іонів хрому та покращується процес осадження зважених часток. Використання вказаного методу дозволить значно підвищити ефективність процесу очищення стічних вод від з'єдань хрому та тим самим зменшити їх екологічну небезпеку.

5. Однією з основних передумов є швидкість хімічної реакції перетворення. Реакція відновлення шестивалентного хрому у трьохвалентний є гомогенною та має велику швидкість у кислому середовищі. Також швидко протікає і наступна стадія – осідання трьохвалентного хрому. Тому єдиною умовою для швидкого проведення процесу очистки хромвміщуючих стічних вод є миттєвий та рівномірний розподіл концентрацій реагуючих речовин по всьому об'єму реактора. Чим менше об'єм реактора та більш інтенсивне змішування у ньому, тим швидше буде здійснюватись вказана умова. Саме таку властивість мають електромагнітні апарати з пластинчатим реактором.

6. У пластинчастому реакторі при інтенсивному перемішуванні хромвміщуючої стічної води з розчином бісульфіту проходить окислювальна-відновна реакція, в результаті якої з'єдання шестивалентного хрому переходят в з'єдання тривалентного. Електромагнітний апарат служить для інтенсифікації процесу відновлення. Відновлення хрому протікає при pH=2-3, T=20<sup>0</sup>C. За таких умов найповніше протікає процес і витрачається мінімальна кількість реагентів. Спочатку вода підкислюється сірчаною кислотою, а потім з'єднується з бісульфітом натрію.

7. При проведенні подібних реакцій використовується просте обладнання, яке включає до себе ємності для зберігання реагентів, мірні пристрої для реагентів та обробляємого стоку, а також електромагнітний апарат. Для того, щоб зв'язати тривалентний хром у нерозчинне сполучення використовують

вапняне молоко. Осадження проводять в послідовно сполученому пластинчастому реакторі електромагнітного апарату. У даній схеми для кращого осідання пластівців тривалентного хрому використовується залізобетонний вертикальний відстійник. Для прискорення процесу осідання пластівців, у відстійник додають синтетичний полімерний флокулянт.

8. Стічні води підприємства ВАТ «Дніпропетровський агрегатний завод» діляться на два класи: хромвміщуючі та ціанвміщуючі. Хромвміщуючі стічні води утворюються в результаті промивання хромованих виробів, ціанвміщуючі – в наслідок промивки ціанованих. Крім того, в стічні води потрапляють й відпрацьовані електроліти. У зв'язку з чим на підприємстві існує дві технологічні лінії очистки промислових стоків. Одна з них призначена для очистки стоків, що вміщують іони хрому, інша – для очистки стічних вод від іонів ціанідів. Сьогодні на підприємстві ВАТ «Дніпропетровський агрегатний завод» для очистки хромвміщуючих стоків гальванічного виробництва використовують хімічний (реагентний) метод. У зв'язку з недосконалістю існуючого методу очистки (перевищення ГДК за кількістю хрому), запропоновано додатково встановити у існуючій системі електромагнітні апарати. Запропонована схема відповідає вимогам нормувань забруднення оточуючого середовища, залишкова кількість забруднюючих речовин не перевищує ГДК.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Самойленко Н.М., Аверченко В.І., Байрачний В.Б. Системи технологій та промислова екологія. Ч. I. Металургійний та енергетичний комплекс : навч. посіб. Харків : НТУ «ХПІ», Лідер, 2020. 212 с.
2. Айрапетян Т. С. Конспект лекцій з дисципліни «Технологія очистки промислових стічних вод» для студентів 4 курсу денної та 5 курсу заочної форм навчання напряму підготовки 6.060103 – Гідротехніка (Водні ресурси), фахове спрямування «Раціональне використання і охорона водних ресурсів». Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2017. 73 с.
3. Мальований М. С., Петрушка І. М. Очищення стічних вод природними дисперсними сорбентами : монографія. Львів : Львівська політехніка, 2012. 177 с.
3. Добрянський І. М., Дмитрів Г. М. Водопостачання та водовідведення будівель і споруд : навч. посіб. Львів : Афіша, 2008. 118 с.
4. Бакка М. Т., Дорощенко В. В. Очисні споруди і пристрой. Житомир : 2005. 180 с.
5. Гомеля М. Д., Шаблій Т. О., Радовенчик Я.В. Фізико-хімічні основи процесів очищення води: підручник. Київ : Кондор-Видавництво, 2019. 256 с.
6. Орлов В.О., Литвиненко Л.Л., Орлова А.М.. Водопостачання промислових підприємств : навч. посіб. Київ : Знання, 2014. 278 с.
7. Радовенчик Я.В., Гомеля М.Д. Фізико-хімічні методи доочищення води. Підручник. Київ : Кондор-Видавництво, 2016. 264 с.
8. Гомеля М.Д., Крисенко Т.В., Омельчук Ю.А. Методи та технології очищення стічних вод. Київ: Інститут ядерної енергії та промисловості, 2012. 244 с.
9. Гомеля М.Д., Радовенчик В.М., Шаблій Т.О. Основи проектування очисних споруд : навч. посіб. Київ : ТОВ «Інфодрук», 2013. 175 с.
10. Запольський А.К., Мішкова-Клименко Н.А., Астрелін І.М., Брик М.Т.,

Гвоздик П.І., Князькові Т.В. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод : підручник. Київ : Лібра. 2000. 551 с.

11. Жидецький В.Ц. Основи охорони праці : підручник. Львів : УАД, 2006. 336 с.

12. Сакун М.М., Москалюк І.В. Основи охорони праці. Навчально-методичний посібник. Херсон : «Южполиграфсервис», 2013. 67 с.

13. Зеркалов Д.В. Наукові основи охорони праці. Київ : «Основа», 2015. 934 с.

14. Запорожець О.І., Протоєрейський О.С., Франчук Г.М., Боровик І.М. Основи охорони праці. Підручник. Київ : Центр учебової літератури, 2009. 264 с.

15. Панченко С.В., Акімов О.І., Бабаєв М.М. Електробезпека: підручник. Харків : УкрДУЗТ, 2018. 295 с.

16. Білим П.А. Основи пожежної безпеки : конспект лекцій для студентів денної та заочної форм навчання освітнього рівня «бакалавр» за спеціальністю 263 Цивільна безпека. Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2018. 45 с.