

**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ВОДНОГО ГОСПОДАРСТВА ТА  
ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ**

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
“КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО”**

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

Кирилюк Світлана Володимирівна

Гриф.

Прим.№

УДК 628.16.084.4

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**ОЧИЩЕННЯ КОНЦЕНТРОВАНИХ СТІЧНИХ ВОД ГАЛЬВАНІЧНОГО  
ВИРОБНИЦТВА У КОМБІНОВАНІЙ СИСТЕМІ**

05.17.21 – технологія водоочищення

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук.

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

\_\_\_\_\_ -

Науковий керівник: Яцков Микола Васильович, к.т.н., ст.н.сп.

Рівне – 2017

## АНОТАЦІЯ

Кирилюк С.В. Очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва у комбінованій системі. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.21 – технологія водоочищення – Національний університет водного господарства та природокористування – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2017.

У вступі наведено загальну характеристику роботи, обґрунтована актуальність теми, сформувані мета і задачі дисертаційної роботи, визначені наукова новизна і практичне значення роботи.

У першому розділі проведено аналітичний огляд літературних джерел за темою дисертаційної роботи, а саме – проаналізовано сучасний стан вирішення проблеми очищення стічних вод гальванічного виробництва. Проведено аналіз якісного та кількісного складу стічних вод гальванічного виробництва за останні 30 років, результати якого показали, що стічні води гальванічного виробництва від операцій промивання потрібно розглядати як концентровані розчини, в яких загальна концентрація електролітів  $\geq 0,02$  моль/дм<sup>3</sup>. Обґрунтовано, що в умовах кількісних та якісних змін існуючі системи очищення не завжди виправдовують технологічно, економічно і практично доцільність їх використання. Тому у роботі запропоновано новий технологічний підхід з метою удосконалення наявних систем очищення, шляхом використання комбінованої системи, яка базується на :

- класифікації концентрованих стічних вод (яка дозволяє визначити доцільні методи очищення залежно від структури водної системи основою якої є гідратованих йон);
- використанні окремих потоків стічних вод як хімічних реагентів (з метою зменшення собівартості очищення);
- реалізації поетапного дозування реагентів та поетапного очищення (що дозволить забезпечити максимальний ефект очищення концентрованих стічних вод).

Таким чином, запропонована у роботі комбінована система очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва передбачає комбінацію локальних, періодично діючих систем для очищення поділених на окремі категорії концентрованих стічних вод та централізованої неперервнодіючої системи для спільного їх доочищення.

У другому розділі представлено методики експерименту, опис експериментально-лабораторної установки, застосовувані матеріали й обладнання, хімічні реактиви для очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва.

У третьому розділі теоретично обґрунтовано класифікацію концентрованих стічних вод гальванічного виробництва за ознаками: за технологічною операцією (покриття або підготовки поверхні); за кислотно-основною рівновагою (рН) яка пов'язана з окисно-відновним потенціалом (Eh); за хімічною природою основного йона-метала, типом гідратації, що зумовлює структуру гідратованого йона та системи в цілому (упорядкована та неупорядкована): хромовмісні; металовмісні лужні після підготовки поверхні; металовмісні кислі після підготовки поверхні; металовмісні лужні після покриття; металовмісні кислі після покриття. Запропонований розподіл уможливорює на ґрунті властивостей міжкомпонентної взаємодії зменшити витрати реагентів та оперувати окремими потоками як реагентами.

Розроблено алгоритм, на основі методу Quality Function Deployment (QFD), для визначення доцільної кількості технологічних операцій та їх основних параметрів для комбінованої системи очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва. Відповідно до методу QFD основні елементи системи (хімічне осадження та співосадження, окисно-відновні процеси, процес йонного обміну) комбінованої системи представлено у вигляді схем побудованих за такою послідовністю: характер процесу → тип обладнання → параметри контролю.

Проведено дослідження гетерогенної рівноваги в системі “йоніт – розчин”, у результаті чого теоретично обґрунтовано, що використання йонного обміну як

побічної підсистеми в комбінованих системах очищення стічних вод гальванічного виробництва забезпечує значне зменшення об'єму елюатів.

У четвертому розділі дисертації проведено експериментальні дослідження на предмет визначення технологічних, кінетичних параметрів основних та побічних підсистем комбінованої системи очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва. Дослідження проводили на модельних розчинах, після чого результати досліджень апробували на реальних концентрованих стічних водах гальванічних підприємств України.

На підставі результатів проведених кінетичних досліджень реагентного очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва у реакторах періодичної дії, рекомендовано, що для досягнення заданого ефекту очищення й доцільних умов осадження без перевитрати або надлишку реагентів доцільне забезпечення постадійного (двухстадійного) дозування лужного реагенту та його регулювання, а саме:

– для першої стадії регулювання рекомендуємо проводити за витратою або необхідним значенням рН. За результатами досліджень визначено рекомендований витратний коефіцієнт лужного реагенту, який складає від 0,25 до 0,5 від значення стехіометричної норми, в залежності від категорії концентрованих стічних вод.

– для другої стадії реакції, регулювання рекомендуємо проводити за часом, останній складає від 560 до 2950 сек., в залежності від категорії концентрованих стічних вод.

Розроблені та експериментально обґрунтовані рекомендації щодо використання як хімічних реагентів окремих категорій концентрованих стічних вод гальванічного виробництва, що зумовлює зменшення витрати товарного реагенту на 40%, а відтак зниження додаткового забруднення стічних вод: ефективність очищення за йонами металів складає до 99%.

У Розділі 5 проведено розрахунки техніко-економічного обґрунтування запропонованих рекомендацій щодо удосконалення існуючих схем очищення впровадженням комбінованої системи в результаті розрахунків – собівартість очищення зменшиться на 40 %.

У Розділі 6 викладено рекомендації щодо розроблення комбінованої системи очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва.

Ключові слова: концентровані стічні води, гальванічне виробництво, гідратація, системи очищення, витратний коефіцієнт, періодична система, осадження, спів осадження.

Публікації, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Яцков М.В. Комплексна схема переробки технологічних розчинів, як складна технологічна система та її аналіз / Яцков М.В., Корчик Н.М., Белікова С.В. (Кирилюк С.В.) // Вісник Національного університету водного господарства та природокористування. – Рівне: НУВГП, 2007. – Вип. 3 (39) – С.166–173.

2. Яцков М.В. Систематизація процесу знешкодження хромовмісних стічних вод гальванічного виробництва різної концентрації та складу / Яцков М.В., Корчик Н.М., Белікова С.В. (Кирилюк С.В.) // Вісник Національного університету водного господарства та природокористування. – Рівне: НУВГП, 2008. – Вип. 1(45) – С.159–162.

3. Яцков М.В. Знешкодження хромовмісних стічних вод гальванічного виробництва / Яцков М.В., Корчик Н.М., Белікова С.В. (Кирилюк С.В.), Швець О.В. // Вісник Національного університету водного господарства та природокористування. – Рівне: НУВГП, 2009. – Вип. 4 (48).ч.2 – С. 193–200.

4. Корчик Н.М. Очищення стічних вод гальванічного виробництва (друкованих плат) від органічних домішок / Корчик Н.М., Нестер А.А., Белікова С.В. (Кирилюк С.В.) // Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах. Міжнародний науково-технічний журнал. – Хмельницьк, 2009. – Вип. 2 – С. 204–207.

5. Корчик Н.М. Накопичення та формування стоку при очищенні стічних вод гальванічного виробництва. / Корчик Н.М., Нестер А.А., Белікова С.В. (Кирилюк С.В.) // Прецизійні вимірювання та новітні технології. – Хмельницьк, 2012. – Вип. 1 (54). – С. 152 – 156.

6. Корчик Н.М. Електрохімічні процеси в технологіях переробки відпрацьованих технологічних розчинів гальванічного виробництва. / Корчик Н.М., Белікова С.В. (Кирилюк С.В.), Швець О.Р. // Вісник Національного університету водного

господарства та природокористування. – Рівне: НУВГП, 2012. – Вип. 3 (55). – С. 165 – 173.

7. Яцков М.В. Фізико-хімічні особливості процесу йонного обміну в комбінованих системах очищення стічних вод гальванічного виробництва / Яцков М.В., Корчик Н.М., Белікова С.В. (Кирилюк С.В.) // Вісник Національного університету водного господарства та природокористування. – Рівне: НУВГП, 2013. – Вип. 3 (63). – С. 101 – 107.

8. Яцков М.В. Добування літію із природних, промислових та стічних вод / Яцков М.В., Корчик Н.М., Белікова С.В. (Кирилюк С.В.), Пророк О.А. // Вісник Національного університету водного господарства та природокористування. – Рівне: НУВГП, 2014. – Вип. 2. Технічні науки. – С. 254–264.

9. Яцков М.В. Кінетичні дослідження йонного обміну в системі “йоніт-розчин” при очищенні стічних вод гальванічного виробництва / Яцков М.В., Корчик Н.М., Кирилюк С.В. (Кирилюк С.В.) // Вісник Національного університету водного господарства та природокористування. — Рівне: НУВГП, 2014. — Вип.2. — С. 248—255.

10. Корчик Н.М. Очистка сточных вод гальванического производства с возвратом воды на операции промывки. / Корчик Н.М., Белікова С.В. (Кирилюк С.В.) // Водоочистка. – Москва, 2010. – Вип.9 – С. 10 –15. (*Іноземне видання*).

11. Корчик Н.М. Комбинированная схема очистки сточных вод гальванического производства / Корчик Н.М., Белікова С.В. (Кирилюк С.В.) // Водоочистка. – Москва, 2012. Вип.4 – С. 27 –315. (*Іноземне видання*).

12. Корчик Н.М. Параметры технологического процесса обработки фторборсодержащих отработанных технологических растворов / Корчик Н.М., Нестер А.А., Кирилюк С.В. // Прикладана екологія. Урбаністика. Вісник Пермського науково-дослідного політехнічного університету. — Перм, 2014. — Вип. 4(16). — С. 107. (*Іноземне видання*).

13. Яцков М.В. Development of technology for recycling the liquid iron-containing wastes of steel surface etching / Яцков М.В., Корчик Н.М. Буденкова Н.М. Кирилюк

С.В., Пророк О. В // Східно-європейський журнал передових технологій.— Харків 2017— Вип.2/6 (86) —С. 70–77. (Включене до бази Scopus)

Публікації, які додатково відображають наукові результати дисертації:

1. Белікова С.В. Математична модель управління процесом знешкодження концентрованих технологічних розчинів гальванічного виробництва / С.В.Белікова, Н.М.Корчик, М.В. Яцков // Міжнародна студентська конференція присвяченої 85-ти річчю НУВГП: збірник наукових праць, 2007р., Рівне, Україна. – Рівне: НУВГП, 2007. – С.27–30.

2. Яцков М.В. Формування регулюючого впливу на комбіновані системи очистки стічних вод. / М.В.Яцков, Н.М.Корчик, С.В. Белікова (Кирилюк С.В.) // Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях: збірник тез I науково-технічної конференції, 12–16 травня 2008 р., Черкаси, Україна. – Черкаси: Черкаський ЦНТЕІ, 2008. – С.32–46.

3. Яцков М.В. Розробка окремих варіантів систем знешкодження хромвмісних стічних вод / М.В. Яцков, Н.М. Корчик, С.В. Белікова (С.В.Кирилюк)// Актуальні проблеми водного господарства та природокористування: збірник наукових праць, 2009 р., Рівне, Україна. – Рівне: НУВГП, 2009. – Вип. 3 (47).ч.2 – С. 227–234.

4. Яцков М.В. Математичне моделювання процесу очищення хромовмісних стічних вод гальванічного виробництва / М.В.Яцков, Н.М.Корчик, С.В.Белікова (С.В.Кирилюк) // Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і сталий розвиток: збірник тез II-гої науково практичної конференції, 12-15 травня 2010 р., Київ, Україна. – Київ: НТУУ «КПІ», 2010. – С.163 – 164.

5. Корчик Н.М. Очищення стічних вод гальванічного виробництва / Н.М.Корчик, С.В.Белікова (С.В.Кирилюк) // Сотрудничество для решения проблемы отходов: збірник тез доповідей VII-ої міжнародної конференції, 7-8 квітня 2010 р., Харків, Україна. – Харків: Х, 2010. – С.143–144.

6. Белікова С.В. Визначення умов автоматичного керування процесу знешкодження стічних вод гальванічного виробництва/ С.В.Белікова (С.В.Кирилюк) // Екологія. Людина. Суспільство: збірник статей XIII міжнародної науково-

практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, 19 – 23 травня 2010 р., Київ, Україна – Київ: КПІ, 2011. – С.105–106

7. Яцков М.В. Очищення стічних вод гальванічного виробництва та виробництва друкованих плат з поверненням води в технологічний цикл на операції промивання. / М.В.Яцков, Н.М.Корчик, С.В.Белікова (С.В.Кирилюк) // КАЗАНТИП-ЕКО2011. Інноваційні шляхи вирішення проблем базових галузей, екології, енерго- і ресурсозбереження: збірник праць ІХ міжнародної науково-практичної конференції, 6–10 червня 2011 р., г. Щелкино, АР Крим. – УкрГНТЦ “Енергосталь”. – Харків: <НТМТ>, – Т.3. – С.48-56.

8. Белікова С.В. Комбінований метод доочищення стічних вод гальванічного виробництва. / С.В.Белікова (С.В.Кирилюк)// Екологія. Людина. Суспільство: збірник статей XIV міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, 18-22 травня 2011 р., Київ, Україна – Київ: КПІ, 2011. – С.125–127

9. Корчик Н.М. Математичне моделювання системи очищення стічних вод гальванічного виробництва у хімічному реакторі періодичної дії. / Н.М.Корчик, С.В.Белікова (С.В.Кирилюк), О.В.Швець // Математичні методи в техніці та технологіях: збірник доповідей XXV міжнародної науково технічної конференції, 24-26 квітня 2012 р., Саратов, Росія – Саратов: Наука, 2012. – С. 191–193

10. Яцков М.В. Фізико-хімічні особливості процесу йонного обміну в технології очищення стічних вод гальванічного виробництва. / М.В.Яцков, Н.М.Корчик, С.В. Белікова (С.В.Кирилюк) // Сучасні проблеми та шляхи їх рішення в науці, транспорті, виробництва та освіти 2012: збірник тези міжнародної науково-практичної інтернет –конференції, 18-27 грудня 2012 м. Одеса, Україна – Одеса: КУПРИЕНКО, 2012. – С. 41 – 47. Режим доступу [www.sword.com.ua](http://www.sword.com.ua).

11. Яцков М.В. Технологические особенности очистки сточных вод хромосодержащих примесей / М.В. Яцков, Н.М. Корчик, С.В. Кирилюк // Поліфункціональні хімічні матеріали та технології: збірник наукових праць всеросійської конференції з міжнародною участю, 21–23 листопада 2013 р., Томск, Росія – Томск, Изд. ДомТГУ 2013. – С. 185 – 186.

12. Кирилюк С.В. Кінетичні дослідження процесу реагентного очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва розтворів / С.В. Кирилюк, Н.М. Корчик, Н.М. Буденкова // Фундаментальні та прикладні дослідження в сучасній хімії: збірка матеріалів II міжнародної заочної науково-практичної конференції молодих учених, 10 квітня 2015 р., Ніжин, Україна– Ніжин: НДУ ім. Миколи Гоголя, 2015. – С. 107–110.

13. Яцков М.В. Доочищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва процесом йонного обміну / М.В. Яцков, Н.М. Корчик, С.В. Кирилюк // Львівські хімічні читання: збірка наукових праць XV наукової конференції, 24–27 травня 2015р., Львів, Україна – Львів: ВЦ ЛНУ ім.Івана Франка, 2015. – С. 75.

14. Корчик Н.М. Гальваностоки в технології очищення стічних вод деревообробної промисловості/ Н.М. Корчик, Н.М. Буденкова, С.В. Кирилюк // Інноваційний потенціал світової науки - XXI сторіччя: збірник наукових праць XXXV- всеукраїнської науково-практичної конференції , 13 – 17 жовтня 2015р., Запоріжжя, Україна – Запоріжжя: ПГА, 2015 – С. 21–22.

15. Кирилюк С.В. Гальваностоки – як реагенти в технології очищення рідких металовмісних відходів/ С.В. Кирилюк // збірник наукових праць VI міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 20–22 квітня 2016р., Київ, Україна – Київ:КПІ, 2016 – С.174.

15. Яцков М.В. Оптимальне дозування реагентів при очищенні концентрованих стічних вод гальванічного виробництва у системах періодичної дії / М.В. Яцков, Н.М. Корчик, С.В. Кирилюк // Актуальні проблеми хімії і хімічної технології: матеріали II всеукраїнської науково-практичної конференції, 21 – 23 листопада 2016 р., Київ, Україна – Київ:НУХТ, 2016. – С. 227–229.

## ANNOTATION

Kyryliuk S.V. Purification of concentrated sewage of galvanic production in a combined system. - Qualifying scientific work on the rights of the manuscript. Dissertation for obtaining the scientific degree of the candidate of technical sciences on the specialty 05.17.21 - technology of water purification. - National university of water and environmental engineering –National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Polytechnic Institute", Kyiv, 2017.

The introduction provides general description of reasonably topicality formed the goal and objectives of the thesis defined scientific novelty and significance of practical work.

The first chapter conducted an analytical review of the literature on the topic of the thesis - namely, the modern state solution to the problem of sewage treatment galvanic production. It was conducted the analysis of qualitative and quantitative composition of sewage of galvanic production in the last 30 years, and according to the results of which it is evident that wastewater of galvanic production from washing operations should be considered as concentrated solutions where the total concentration of electrolytes is  $\geq 0,02$  mol / dm<sup>3</sup>. It is shown that in the conditions of quantitative and qualitative changes the existing purification systems do not always justify technological, economic and practical expediency of their use. Therefore, a new technological approach is proposed in order to improve existing purification systems by using a combined system based on:

- classification of concentrated waste water (which allows to determine the appropriate purification methods depending on the structure of the water system, the basis of which is hydrated ion);
- the use of separate streams of sewage as chemical reagents (in order to reduce the cost of cleaning);
- phased implementation dispensing of reagents and the phase of cleaning (which will provide the maximum effect of concentrated waste water purification).

Thus, the proposed combined system of purification of concentrated wastewater of galvanic production involves a combination of local, periodically operating systems for the purification of divided into separate categories of concentrated sewage and a centralized continuous system for their joint purification.

The second chapter presents the techniques of the experiment, materials and equipment used, chemical reagents for the purification of concentrated sewage of galvanic production.

In the third chapter, the classification of concentrated waste water of the galvanic production is theoretically grounded on the basis of: the technological operation (coating or surface preparation); by the acid-basic equilibrium (pH) associated with the oxidation-reducing potential (Eh); by the chemical nature of the basic ion-metal, type of hydration, which determines the structure of the hydrated ion and the system as a whole (ordered and disordered): chromium-containing; metal-containing alkali after preparation of a surface; metal-containing sours after surface preparation; metal-based alkali after coating; metal-containing sours after coating. On the basis of properties of inter-component interaction, the proposed distribution makes it possible to reduce the cost of reagents and to operate with separate streams as reagents.

It was developed an algorithm based on the Quality Function Deployment (QFD) which helps to determine the appropriate amount of technological operations and their main parameters for a combined system of purification of concentrated wastewater of galvanic production. According to the QFD method, the elements (the main processes: chemical deposition and co-precipitation, oxidation-reducing processes, ion exchange process) of the combined system are presented in the form of schemes constructed according to the following sequence: nature of the process → type of equipment → control parameters. It was conducted the research of heterogeneous equilibrium in the system "ionite - solution", which theoretically proved that the use of ion exchange as a adverse subsystem in combined systems of sewage treatment of galvanic production provides a significant reduction in the volume of eluates.

In the fourth chapter of the dissertation, experimental studies were carried out on the determination of technological, kinetic parameters of the main and secondary subsystems of a combined system of purification of concentrated waste water of galvanic production. The research was carried out on model solutions, after which the research results were tested on the actual concentrated waste water of the galvanic enterprises of Ukraine.

It is proved that, based on the kinetic studies of the sedimentation process with an alkaline reagent, it is expedient to provide a fast (two-stage) dosage of the alkaline reagent and its regulation, in order to achieve the desired purification effect and optimum conditions of deposition without excessive or excess reagents, namely:

– for the first stage of regulation, we recommend adjusting the dosage by flow rate or the required pH value. It was determined the recommended consumption factor of alkaline reagent, which is from 0.25 to 0.5 from the value of stoichiometric norm, which depends on the category of concentrated wastewater.

– for the second stage of the reaction, we recommend that the regulation should be carried out according to the time, the last is from 560 to 2950 seconds, depending on the category of concentrated sewage.

Developed and experimentally grounded recommendations on the use of chemicals as certain categories of concentrated wastewater galvanic production, which leads to cost reduction reagent trade by 40%, thus reducing additional contamination of waste water, cleaning efficiency for metal ions up to 99%.

In chapter 5 were made the calculations of the feasibility study of the proposed recommendations for improving the existing cleaning schemes for the implementation of the combined system as a result of the calculations were made - the cost of cleaning will be reduced by 40%.

In chapter 6 describe recommendations for the development of a combined system for purifying sewage from galvanic production.

Key words: concentrated waste water, galvanic production, hydration, purification systems, expense factor, periodic system, deposition, deposition coincidence.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	15
1 ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА ЯК СКЛАДНА ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНА СИСТЕМА.....	24
1.1. Аналіз стічних вод гальванічного виробництва.....	24
1.2. Аналіз існуючих схем очищення стічних вод гальванічного виробництва.....	29
1.3. Комбінована схема очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва як складна хіміко-технологічна система.....	35
1.3. Хімічна модель процесів реагентного очищення стічних вод гальванічного виробництва.....	40
1.4. Йонний обмін як елемент комбінованої системи очищення стічних вод гальванічного виробництва.....	46
1.4.1 Аналіз фізико-хімічних особливостей процесу йонного обміну	47
1.4.2 Йонний обмін у системах водоочищення як допоміжна підсистема.....	49
1.4.3. Йонний обмін у системах водоочищення як головна підсистема.....	51
1.5. Висновки до розділу 1.....	54
2. ВИХІДНІ МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	58
2.1. Характеристика вихідних матеріалів.....	58
2.2. Висновки до розділу 2.....	77
3. ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ І ХАРАКТЕРИСТИКА КОЖНОЇ ІЗ ПІДСИСТЕМ КОМБІНОВНОЇ СИСТЕМИ ОЧИЩЕННЯ КОНЦТРОВаних СТІЧНИХ ВОД ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА.....	78

3.1.	Теоретичне обґрунтування класифікації концентрованих стічних вод гальванічного виробництва для створення комбінованої системи.....	78
3.2.	Гетерогенна рівновага в системі «йоніт – розчин» .....	86
3.3.	Теоретичний аналіз і характеристика кожної із підсистем станції комплексного очищення стічних вод гальванічного виробництва .....	91
3.3.1.	Реагентне очищення як елемент комбінованої системи очищення .....	91
3.3.2.	Процес йонного обміну, як елемент комбінованої системи очищення .....	94
3.4.	Висновки до розділу 4.....	101
4.	ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАГЕНТНОГО ОЧИЩЕННЯ У КОМБІНОВАНИХ СИСТЕМАХ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА.....	102
4.1.	Експериментальні дослідження реагентного очищення хромовмісних стічних вод.....	103
4.2.	Експериментальні дослідження реагентного очищення кислолужних концентрованих стічних вод.....	116
4.3.	Кінетичні дослідження процесу реагентного очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва.....	141
4.4.	Кінетичні дослідження йонного обміну в системі “йоніт-розчин” при очищенні концентрованих стічних вод гальванічного виробництва.....	157
4.5.	Висновки до розділу 4.....	163
5.	ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБґРУНТУВАННЯ ОЧИЩЕННЯ КОНЦЕНТРОВАНИХ СТІЧНИХ ВОД ГАЛЬВАНІЧНОГО	

		15
	ВИРОБНИЦТВА У КОМБІНОВАНІЙ СИСТЕМІ.....	166
6.	РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО РОЗРОБЛЕННЯ КОМБІНОВАНОЇ	
В	СИСТЕМИ ОЧИЩЕННЯ КОНЦЕНТРОВАНИХ СТІЧНИХ	172
	ВОД ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА.....	
	ВИСНОВКИ.....	183
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	188
	ДОДАТКИ	206

## ВСТУП

*Актуальність теми.* Зменшення виробничої діяльності в Україні, а також порушення технологічних норм виробництва та екологічного нагляду, стало наслідком збільшення концентрації стічних вод при зменшенні їх об'єму.

Приведений у представленій роботі якісний та кількісний аналіз стічних вод гальванічного виробництва показав, що у промивних водах загальна концентрація електролітів складає  $m \geq 0,02$  моль/дм<sup>3</sup>, що дає підстави їх зарахувати до концентрованих водних розчинів електролітів (концентрованих стічних вод).

На основі теорії концентрованих розчинів, які викладені у роботах О.Л. Самойлова, Н.А. Ізмайлова, Л.І. Антропова, слід вважати, що у концентрованих стічних водах гальванічного виробництва внаслідок посилення всіх форм координаційних взаємодій, при визначенні основних технологічних параметрів процесу очищення необхідно враховувати структуру розчину, хімічну природу окремих компонентів і взаємозв'язки між ними, включаючи частинки, які виникають при утворенні водної системи, основним елементом якої є гідратований йон. При цьому для прогнозування ефекту очищення концентрованих стічних вод слід використовувати основні положення формальної термодинаміки, а саме: визначення доцільних умов процесу при яких заданий ефект очищення супроводжується зменшенням ентропії системи. Крім того, при очищенні концентрованих стічних вод гальванічного виробництва, збільшення ефекту очищення може бути досягнуте отриманням більш однорідної вихідної суміші (зменшенням ентропії змішування) тому є актуальним поділ стічних вод на окремі категорії, що також дозволить зменшити собівартість очищення, оперуючи окремими категоріями в якості реагентів та спростує систему регулювання процесом очищення.

Відповідно до вищенаведеного, актуальним є покращення роботи існуючих очисних систем, в умовах кількісних та якісних змін стічних вод, шляхом визначення технологічних параметрів очищення стічних вод гальванічного виробництва на ґрунті теоретичних закономірностей перебігу процесів у концентрованих водних розчинах електролітів.

Тому у роботі запропоновано новий технологічний підхід з метою покращення існуючих систем очищення, шляхом використання комбінованої системи, яка базується на:

- класифікації концентрованих стічних вод (яка дозволяє визначити доцільні методи очищення залежно від структури водної системи основою якої є гідратованих йон);
- використанні окремих потоків стічних вод як хімічних реагентів (з метою зменшення собівартості очищення);
- реалізації поетапного дозування реагентів та поетапного очищення (що дозволить забезпечити максимальний ефект очищення концентрованих стічних вод).

Тому *актуальним* є розглянути комбіновану систему очищення концентрованих стічних вод яка забезпечує поетапне очищення, а саме: на першому етапі – у локальних системах для відповідних категорій стічних вод, а на другому – спільне очищення на централізованих спорудах.

*Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.* Тема дисертаційного дослідження безпосередньо пов'язана з планом науково-дослідницької роботи кафедри хімії та фізики Національного університету водного господарства в яких здобувач брала участь як співвиконавець “Фізико-хімічні методи очищення водних систем” (номер державної реєстрації 0112U005997, від 01.09.2012р.).

*Мета і задачі досліджень.* Мета дисертації полягає в розробленні комбінованої системи очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва.

Відповідно до поставленої мети необхідним було вирішення таких завдань дисертаційної роботи:

1. Провести аналіз стічних вод гальванічного виробництва і обґрунтувати заходи щодо удосконалення наявних систем очищення в умовах кількісних та якісних змін стоків.

2. Обґрунтувати процеси комбінованої системи очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва з точки зору методології системного аналізу Quality Function Deployment.

3. Обґрунтувати розподіл концентрованих стічних вод гальванічного виробництва на окремі категорії.

4. Експериментально дослідити локальне очищення запропонованих категорій стічних вод у періодично діючих системах, при цьому визначити основні параметри (раціональні значення витратних коефіцієнтів, рН, Eh) та доцільні методи реагентного очищення (осадження чи співосадження) залежно від структури водної системи, основою якої є гідратований йон.

5. Обґрунтувати можливість використання як хімічних реагентів окремих категорій концентрованих стічних вод гальванічного виробництва.

6. Провести кінетичні дослідження процесу реагентного очищення локального очищення, запропонованих у роботі, категорій концентрованих стічних вод гальванічного виробництва в реакторах періодичної дії.

7. Провести дослідження з метою визначення раціональних параметрів спільного доочищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва в централізованій системі та глибокого доочищення на блоці йонного обміну.

8. Розробити рекомендації щодо очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва в комбінованій системі.

9. Провести техніко-економічне обґрунтування, запропонованих у роботі, заходів щодо вдосконалення наявних схем очищення шляхом упровадження комбінованої системи.

*Об'єкт дослідження* – включає реагентний метод очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва (нейтралізацію кислот, лугів, перетворення йонів металів і супутніх компонентів органічного та неорганічного походження з їх видаленням, осадженням та співосадженням) та йонообмінний метод для глибокого доочищення від розчинних солей у комбінованій системі.

*Предмет дослідження* – модельні розчини та промислові концентровані стічні води гальванічного виробництва підприємств України.

*Методи досліджень* – у теоретичних дослідженнях використовували методики для розрахунку матеріальних балансів хіміко-технологічних процесів на основі методу рівняння ізотерми осадження; для систематизації процесів та їх параметрів у

комбінованій системі використовували експертний метод Quality Function Deployment (метод QFD). В експериментальних дослідженнях використано рН-метрію, фотоколориметрію, потенціометричне титрування, витратовимірювання. Математичне моделювання комбінованої системи здійснювали із застосуванням програмного забезпечення персональних комп'ютерів (MathLab, Microsoft Visual Studio 2015, Excel) та стандартних методик.

*Наукова новизна одержаних результатів.*

Теоретично обґрунтовано та вперше запропоновано класифікацію концентрованих стічних вод гальванічного виробництва з врахуванням специфіки технології за такими ознаками: за кислотно-основною рівновагою (рН), яка пов'язана з окисно-відновним потенціалом (Eh); за хімічною природою основного йона-метала, типом гідратації, що зумовлює структуру гідратованого йона та системи в цілому (впорядкована та неупорядкована). Запропонована класифікація дозволяє передбачати шляхи зменшення витрат реагентів і використання окремих потоків стічних вод як реагентів шляхом урахування специфічних особливостей міжкомпонентної взаємодії складових систем.

Розроблено алгоритм на основі методу Quality Function Deployment для визначення доцільної кількості технологічних операцій та їх основних параметрів для комбінованої системи очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва.

Теоретично та експериментально обґрунтовано, що для категорій концентрованих стічних вод гальванічного виробництва, у яких переважають йони з позитивним типом гідратації, термодинамічно вигідними є реакції хімічного осадження (відповідає енергія активації процесу осадження лужним реагентом  $E_a = 61 \div 1167$  кДж/моль), при цьому витрата для реагентів збігається або незначно перевищує стехіометричну норму, а для категорій стічних вод, у яких переважають йони з негативним типом гідратації, термодинамічно вигідними є реакції хімічного співосадження ( $E_a = 2362 \div 3000$  кДж/моль).

*Практичне значення одержаних результатів.*

Обґрунтовані заходи для удосконалення наявних систем очищення стічних вод гальванічного виробництва, а саме використання комбінованої системи, яка передбачає поетапне очищення: на першому етапі – у локальних системах для відповідних категорій стічних вод, а на другому – спільне доочищення на централізованих спорудах.

Розроблені та експериментально обґрунтовані рекомендації щодо використання в якості хімічних реагентів окремих категорій концентрованих стічних вод гальванічного виробництва, що зумовлює зменшення витрати товарного реагенту на 40%, а відтак зниження додаткового забруднення стічних вод: ефективність очищення за йонами металів складає до 99%.

Обґрунтовано на підставі кінетичних досліджень процесу осадження лужним реагентом, що для досягнення заданого ефекту очищення й раціональних умов осадження без перевитрати або надлишку реагентів доцільне забезпечення постадійного (двухстадійного) дозування лужного реагенту та його регулювання, а саме:

– для першої стадії рекомендуємо регулювати дозування лужного реагенту за витратою. За результатами досліджень визначено рекомендований витратний коефіцієнт лужного реагенту, який складає від 0,25 до 5 від значення стехіометричної норми, в залежності від категорії концентрованих стічних вод.

– для другої стадії реакції рекомендуємо регулювати дозування лужного реагенту за часом, останній складає від 560 до 2950 сек., у залежності від категорії концентрованих стічних вод.

Рекомендована комбінована система очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва є типовим рішенням, на основі якого запроектовано й упроваджено станції очищення на таких підприємствах: м. Броди ТОВ “Бропіль”, м. Макіївка ТОВ “Завод метизних виробів”, про що отримано акти про впровадження.

*Особистий внесок здобувача.* У дисертаційній роботі узагальнено результати теоретичних та експериментальних досліджень, виконаних особисто здобувачем.

Роботи [132, 140, 147] написані автором дисертації особисто. У роботах опублікованих з співавторами, дисертанту належать: [41, 42, 48, 135] – розробка доцільної схеми очищення хромовмісних стічних вод гальванічного виробництва залежно від початкової концентрації  $\text{Cr}^{6+}$ ; [23] – обґрунтовано класифікацію концентрованих стічних вод гальванічного виробництва залежно від структури водної системи (впорядкована, неупорядкована); [95, 97, 132, 133, 134] – дослідження процесу йонного обміну, як елементу комбінованої системи для глибокого доочищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва; [145, 146, 147] – розробка способу очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва, а також молоко – та дерево- обробних промисловостей з використанням як реагентів окремих потоків стічних вод гальванічного виробництва; [149, 150] – розробка доцільного способу дозування реагенту при очищенні концентрованих стічних вод гальванічного виробництва; [142, 143, 144, 151] – розробка доцільної технології регенерації та утилізації відпрацьованих травильних розчинів; [22, 24, 25, 98, 105, 106, 134, 139] – розробка способів удосконалення існуючих систем очищення стічних вод гальванічного виробництва в умовах якісних та кількісних змін, шляхом використання комбінованої системи; [54, 136, 148] – розробка математичної моделі реагентного очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва.

*Апробація результатів досліджень.* Основні положення та результати досліджень викладено в доповідях, обговорено й апробовано на науково-практичних конференціях: науково-технічних конференціях професорсько-викладацького складу Національного університету водного господарства та природокористування (НУВГП) (Рівне, 2008–2013 рр.); Міжнародній студентській конференції, присвяченій 85-річчю НУВГП (Рівне, 2007 р.); I Міжнародній науково-практичній конференції “Комп’ютерне моделювання в хімії та технологіях” (Київ, 2008 р.); II Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології “НТУУ КПІ” (Київ, 2009 р.); Міжнародній науково-технічній конференції “Актуальні проблеми водного господарства та природокористування” (Рівне, 2009 р.); VII, VIII, IX міжнародних конференціях “Співробітництво для вирішення

проблеми з відходами” (Харків, 2010 р.); II науково-практичній конференції “Комп’ютерне моделювання в хімії та технологіях і сталий розвиток” (Київ, 2010 р.); XIII, XIX, міжнародних науково-практичних конференціях студентів, аспірантів та молодих вчених “Екологія. Людина. Суспільство” (Київ, 2010 р., 2011 р.); IX Міжнародній науково-практичній конференції “Екологія, енерго- і ресурсозбереження, охорона навколишнього середовища і здоров’я людства, утилізація відходів” (АР Крим, Щолкіно, 2011 р.); XXV Міжнародній науковій конференції “Математичні методи в техніці та технологіях ММТТ-25” (Саратов, 2012 р.); Міжнародній науковій конференції “Математичні методи в техніці та технологіях ММТТ-25” (Харків, 2012 р.); II Міжнародній Інтернет-конференції SWorld “Сучасні проблеми та шляхи їхнього вирішення в науці, транспорті, виробництві та освіті ” (Одеса, 2012 р.), Всеросійській конференції з міжнародною участю “Поліфункціональні хімічні матеріали та технології”, (Томск, 2013 р), II Міжнародній заочній науково-практичній конференції молодих учених “Фундаментальні та прикладні дослідження в сучасній хімії”, (Ніжин, 2015 р.), XXXV Всеукраїнській науково-практичній конференції “Інноваційний потенціал світової науки - XXI сторіччя, (Київ, 2016р.), I всеукраїнській науковій конференції “Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів” (Дніпро 2017р.).

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 30 наукових праць, у тому числі 13 статей у професійних фахових виданнях (з них 3 статті у виданнях іноземних держав, 1 стаття у виданні України, яке включене до міжнародних наукометричних баз), 1 патент України на корисну модель, 16 тез доповідей в збірниках матеріалів конференцій.

**Структура та обсяг роботи.** Дисертація складається зі вступу, 6 розділів, основних висновків, додатків, списку використаних джерел зі 158 найменувань. Робота складається зі 191 сторінки основного тексту та містить 86 рисунків, 30 таблиць, додатків. Загальний обсяг роботи – 208 сторінок.

## РОЗДІЛ 1

### ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА ЯК СКЛАДНА ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНА СИСТЕМА

#### 1.1. Аналіз стічних вод гальванічного виробництва

Стічні води гальванічного виробництва є основним джерелом надходження до навколишнього середовища кислот, лугів, йонів важких металів, органічних домішок, які під час потрапляння у водне природне середовище утворюють джерело отруєння навколишнього середовища протягом багатьох років [1 – 6].

На даний час, стічні води гальванічного виробництва поділяють на відпрацьовані технологічні розчини (ВТР), які складають 6-10% від загального обсягу стічних вод, та відносяться до категорії висококонцентрованих водних систем (загальна концентрація електролітів  $m \geq 1 \text{ моль/дм}^3$ ) та стічні води від операцій промивання (промивні води), які складають 90-94% від загального обсягу стічних вод, які відносяться до категорії розведених водних систем ( $m \leq 0,02 \text{ моль/дм}^3$ ) [7]. Відповідно до цього, найбільш поширені технологічні системи оброблення даних категорій включають очищення у локальних періодично діючих системах відпрацьованих технологічних розчинів та очищення у централізованих неперервно або напівнеперервно діючих промивних вод [8 – 14].

Особливості очищення вищенаведених категорій стічних вод гальванічного виробництва стали предметом наукових пошуків таких учених, як А. К. Запольский, С. С. Виноградов, В. Л. Філіпчук, О. В. Рогов, С. С. Душкін, С. М. Епоян, Л. А. Кульський, А. М. Когановський, В. В. Образцов, В. М. Рогов, М. М. Сенявін, С. В. Яковлев., В. В. Найдено, Н. М. Корчик, В.В. , Н. В. Губанов та ін. [4, 7, 9, 12, 15, 16, 51, 57, 68, 84] .

У роботі проведений якісний та кількісний аналіз складу стічних вод гальванічного виробництва за останні 30 років, на основі технічних завдань низки об'єктів, в результаті досліджень виявлено збільшення рівня мінералізації стічних вод на тлі значного скорочення об'єму останніх (рис. 1.1, рис. 1.2)<sup>1</sup>.

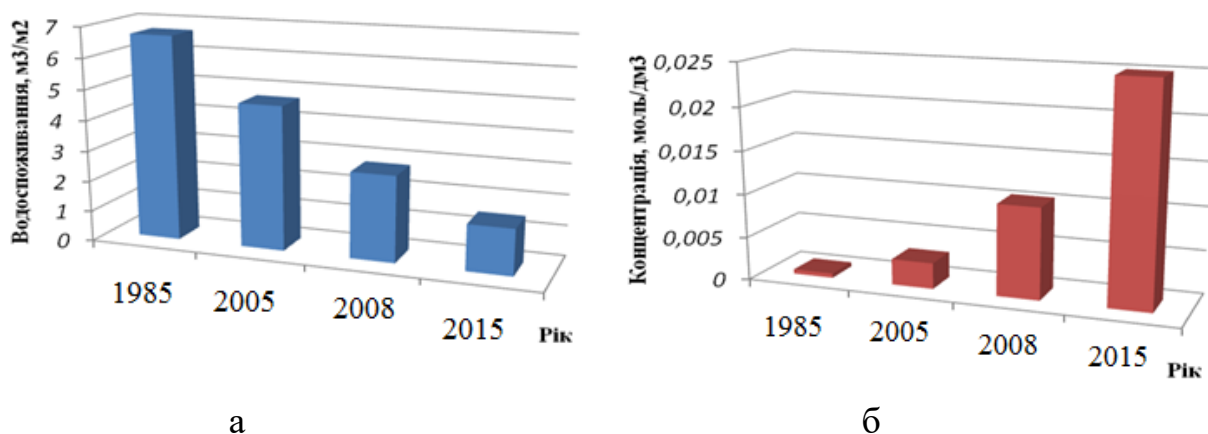


Рисунок 1.1 – Якісні та кількісні зміни стічних вод гальванічного виробництва за період 1985-2015 р.р. підприємства ТзОВ «Брополь» м.Броди: а – зміна водоспоживання для м<sup>2</sup> гальванопокриття; б – Зміна концентрації (загальної концентрації йонів металів) у стічних водах.

Представлені результати проведеного аналізу свідчать про те, що за останніх 30 років водоспоживання та відповідно об'єм стічних вод гальванічного виробництва зменшився на 50÷75%, при цьому концентрації промивних стічних вод збільшились у 5 ÷ 65 разів за окремими компонентами, наприклад: середня концентрація йонів Хрому зросла від 0,5 г/дм<sup>3</sup> до 1,5 г/дм<sup>3</sup>, йонів Сульфатів з 0,5 г/дм<sup>3</sup> до 2 мг/дм<sup>3</sup>. Тобто, проведені результати досліджень показали, що у промивних стічних водах загальна концентрація електролітів складає  $m \geq 0,02$  моль/дм<sup>3</sup>, що дає підстави їх зарахувати до концентрованих водних розчинів електролітів (концентрованих стічних вод) [15, 18].

Крім того, відбулися значні зміни якісного складу гальванічних стічних вод, через використання новітніх реактивів, внаслідок чого зросла кількість органічних домішок, які, попри токсичність, також впливають на ступінь очищення від йонів металів та зміну діапазону доцільних значень окисно-відновного (Eh) та кислотно-основного (pH) показників [19 – 21].

У більшості відомих технологіях, очищення стічних вод гальванічного виробництва не передбачено цільового оброблення від органічних сполук, оскільки стічні води поділяють на лужні або кислі, що передбачає їх нейтралізацію з подальшим видаленням йонів важких металів. В зв'язку з цим, проведений аналіз

вмісту стічних вод гальванічного виробництва на органічні сполуки, який представлений у Таблиці 1.2., з аналізу якої слідує, що найбільш токсичні речовини містяться у промивних стічних вод від операцій знежирення, ніколювання, хроматування, миття в мильному розчині, видалення нагару, очищення анодів, зняття алюмографітного шару, травлення натрій гідроксидом тощо [22, 23].

У роботі представлено класифікацію органічних домішок (за походженням і токсичністю), які наявні у стічних водах гальванічного виробництва.

Таблиця 1.1 – Органічні сполуки, які входять до складу стічних вод гальванічного виробництва

№ з/п	Органічні речовини	Похідні органічних речовин			
		Назва	Токси - чність	Розчин - ність	Сфера використання
1.	Спирти	- 1-4 бутандіол(бутан-1, 4-діол)	+	+	ніколювання
		- гліцерин, гліцерил (пропан-1, 2, 3-триол)	-	+	цинкування
		- етиленгліколь (етан-1, 2-діол)	+	+	хроматування
		- моноеталомін (аміностерати), триетаноламін	+	+	ніколювання
	Похідні спирту	- бетаціанетокси пропан (1, 2, 3- трис) етер (простий ефір)	+	обмеж. розчин.	кадмування
2.	Карбонові кислоти	- лимонна кислота	-	+	купрумвання
		- сульфоса-ліцилова кислота (2-гідрокси 5-сульфобензоатна кислота)	-	+	ніколювання
		- фталамід	-	+	ніколювання
		- натрій мурашинокислий (сіль карбонової кислоти, форміат натрію, метаноат натрію)	-	+	хроматування
		- оцтова кислота (етанова ацетатна)	-	+	купрумвання
3.	Солі карбонатних кислот	- амоній ацетат (етаноат амонію)	+	+	ніколювання
		- барій ацетат (етаноат барію)	-	+	хроматування

Продовження таблиці 1.1.

		- натрій ацетат (етаноат натрію)	+	+	лужнення
4	Пероксидні сполуки	- ацетаномітрил	-	+	ніколювання
		- сахарин (імід-о-сульфобензольної кислоти)	-	малорозчин.	ніколювання
		- амінобензол сульфамід	+	малорозчин.	хроматування

Вищезазначені якісні та кількісні зміни у промивних стічних водах гальванічного виробництва стали причиною відхилення від заданих норм роботи існуючих систем очищення. Внаслідок цього, не забезпечується необхідна якість очищення, а також можливий вихід з ладу окремих елементів системи [24, 25].

Тому, актуальним є покращення роботи існуючих систем очищення, шляхом визначення технологічних параметрів оброблення стічних вод гальванічного виробництва на ґрунті теоретичних закономірностей перебігу процесів у концентрованих водних розчинах електролітів.

Таким чином, у роботі запропоновано новий технологічний підхід з метою покращення наявних систем очищення шляхом використання комбінованої системи, яка базується на:

- класифікації концентрованих стічних вод, яка дозволяє визначити доцільні методи очищення залежно від структури водної системи, основою якої є гідратований йон;

- використанні окремих потоків стічних вод як хімічних реагентів (з метою зменшення собівартості очищення);

- реалізації поетапного дозування реагентів та поетапного очищення (що дозволить забезпечити максимальний ефект очищення концентрованих стічних вод).

Для неконцентрованих водних систем визначення основних технологічних параметрів: витрати реагентів, швидкості реакції, як правило не представляє труднощів. Задача ускладнюється при розгляді концентрованих водних систем, в зв'язку з посиленням усіх форм взаємодій у розчині (йон-йон, йон-диполь, диполь-диполь) комплексоутворення [26, 27].

Відомо, що при теоретичному підході до концентрованих розчинів електролітів, у теорії для розрахунків внесено стільки поправочних коефіцієнтів, що результати їх обчислень втрачають свою фізичну сутність [26, 28]. Тому такі роботи не дозволяють описати всю сукупність властивостей водної системи стічних вод гальванічного виробництва. У такому разі, для концентрованих розчинів, а в нашому випадку концентрованих, багатокomпонентних стічних вод гальванічного виробництва, основні параметри необхідно визначати експериментальним шляхом .

При розгляді особливостей структури водних систем концентрованих стічних вод гальванічного виробництва у роботі базувались на наступних наукових положеннях:

1) при очищенні необхідно враховувати хімічні та фізичні взаємодії між компонентами концентрованих стічних вод, включаючи частинки, які виникають при утворенні водної системи, основним елементом якої є гідратований йон [26];

2) сукупність змін при гідратації проявляється в зміні стану йону в водній системі (їх рухливості, утворення агрегатів з йону, тощо), а також в зміні властивостей та структури води [26];

3) процес гідратації характеризується на основі положень про кінетичну і термодинамічну стійкість асоціату: йон-молекула води [31, 33];

4) за своєю дією молекули води в системі (розчинів) поділяються на дві групи. До першої групи відносяться великі одно- і багатозарядні йони, для яких ефекти дестабілізації структури водної системи є переважними (від'ємна гідратація), до другої – відносяться невеликі одно- і багатозарядні йони для яких переважними є ефекти впорядкування структури водної системи (позитивна гідратація) [29].

На основі теорії концентрованих розчинів, які викладені у роботах О.Л. Самойлова, Н.А. Ізмайлова, Л.І. Антропова, слід вважати, що у концентрованих стічних водах гальванічного виробництва внаслідок посилення всіх форм координаційних взаємодій, при визначення основних технологічних параметрів процесу очищення необхідно враховувати структуру розчину, хімічну природу окремих компонентів стічних вод і взаємозв'язки між ними, включаючи частинки, які виникають при утворенні водної системи, основним елементом якої є

гідратований йон [26, 31, 33, 38]. При цьому для прогнозування ефекту очищення концентрованих стічних вод потрібно використовувати основні положення формальної термодинаміки, а саме: визначення доцільних умов процесу при яких заданий ефект очищення супроводжується зменшенням ентропії системи [31 – 33].

З метою визначення заходів щодо удосконалення існуючих систем очищення, з метою їх використання для оброблення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва, у роботі проведемо їх аналіз.

## 1.2. Аналіз існуючих схем очищення стічних вод гальванічного виробництва

За результатами теоретичного аналізу існуючих систем очищення стічних вод гальванічного виробництва [2, 5, 11, 26 – 29, 31, 32], за типом організації умовно поділимо їх на три основні типи:

- 1) спільного очищення промивних вод (ПВ) і відпрацьованих технологічних розчинів (ВТР) у централізованій системі;
- 2) спільного очищення ПВ і ВТР (ВТР дозуються у централізовану схему, з постійною витратою);
- 3) локального очищення ВТР та їхнього подальшого доочищення спільно з ПВ у централізованій системі (комбінована система).

Пріоритетним завданням згаданих систем є забезпечення стабільного ефекту очищення стічних вод, заданої якості відповідно до вимог очищеної води [9].

Для якісного та кількісного порівняння існуючих схем технологічних систем (СТС) очищення стічних вод гальванічного виробництва розглянемо їх у вигляді балансових схем.

Розрахунки балансових схем очищення стічних вод гальванічного виробництва проводили на основі рівнянь ізотерми осадження металів [34 – 37] та рівняння, яке дає змогу визначити долю гідроксиду металу та йона металу в розчині залежно від значення рН середовища.

На ґрунті приведених розрахунків, приклад яких наведено у розділі 2.2, складено балансові схеми (рис.1.3 – 1.7).

Як зазначалося раніше, стічні води гальванічного виробництва найчастіше поділяють за концентрацією (ВТР – висококонцентровані та ПВ - розведені), та залежно від основного типу забруднень (наприклад на хромовмісні та кисло-лужні), відповідно до цього, наведені балансові схеми. При розрахунках прийняли, що система очищення працює у двох режимах: нормальний режим (НР) (режим, за якого на очищення надходять розчини лише після операцій промивки – промивні води) та режим підвищеного навантаження (РПН) (режим, за якого на очищення періодично (згідно з технологічною картою скиду) надходять розчини після основних технологічних операцій ВТР [37].

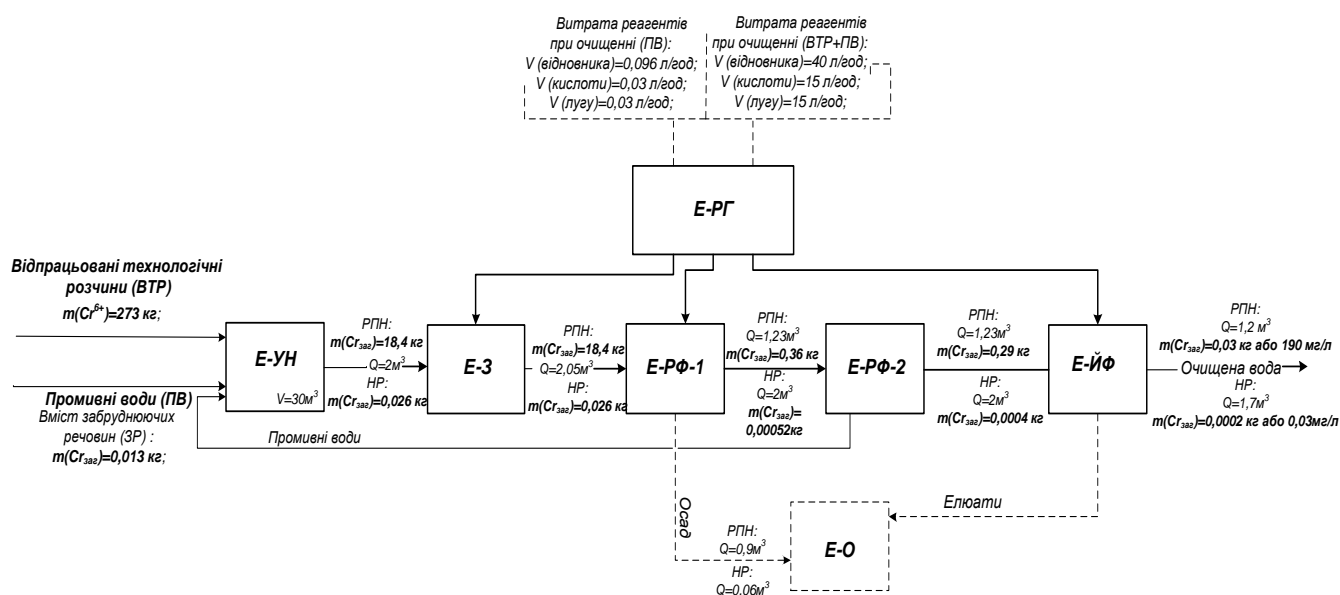


Рисунок 1.2 – Балансова схема спільного очищення хромовмісних стічних вод ВТР і ПВ у централізованій системі за нормального режиму (НР) і режиму підвищеного навантаження (РПН)

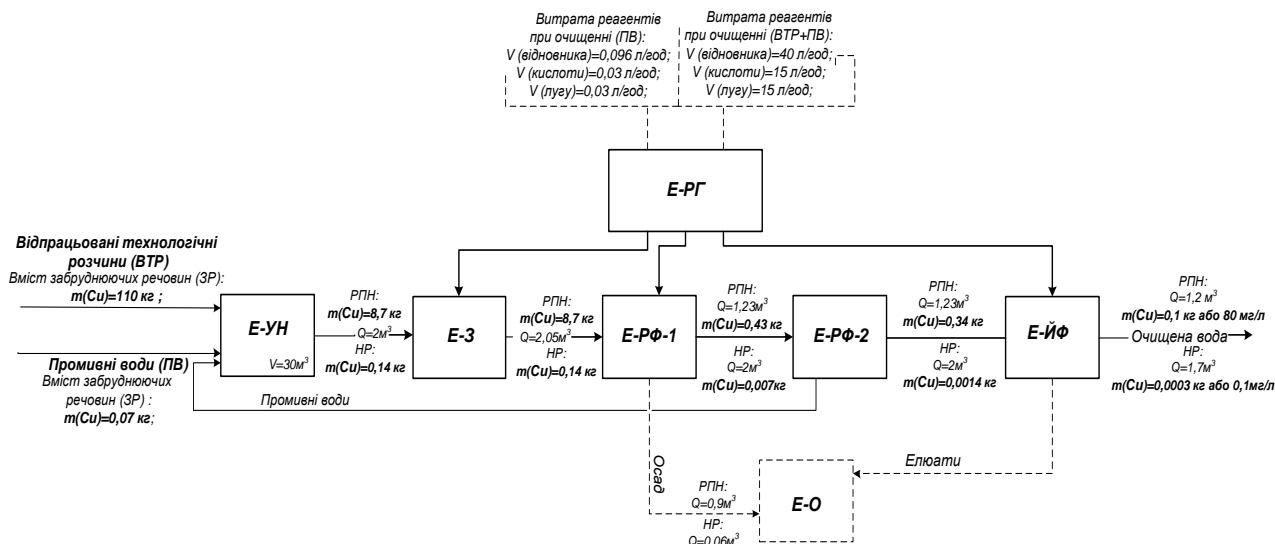


Рисунок 1.3 – Балансова схема спільного очищення кисло-лужних (від операцій купурумвання) ВТР і ПВ у централізованій системі за нормального режиму (НР) та режиму підвищеного навантаження (РПН)

За результатами аналізу балансових схем технологічної централізованої системи спільного очищення ВТР і ПВ видно, що при надходженні на очисні споруди ВТР, без попереднього оброблення, концентрації забруднюючих речовин збільшуються приблизно у 500 разів, що призводить до дестабілізації системи в цілому, а саме, зміщення доцільних значень РФ, зміни витрат реагентів (на що, не завжди розраховані насоси-дозатори), збільшення кількості осадів, і відповідно не задовільного ефекту очищення.

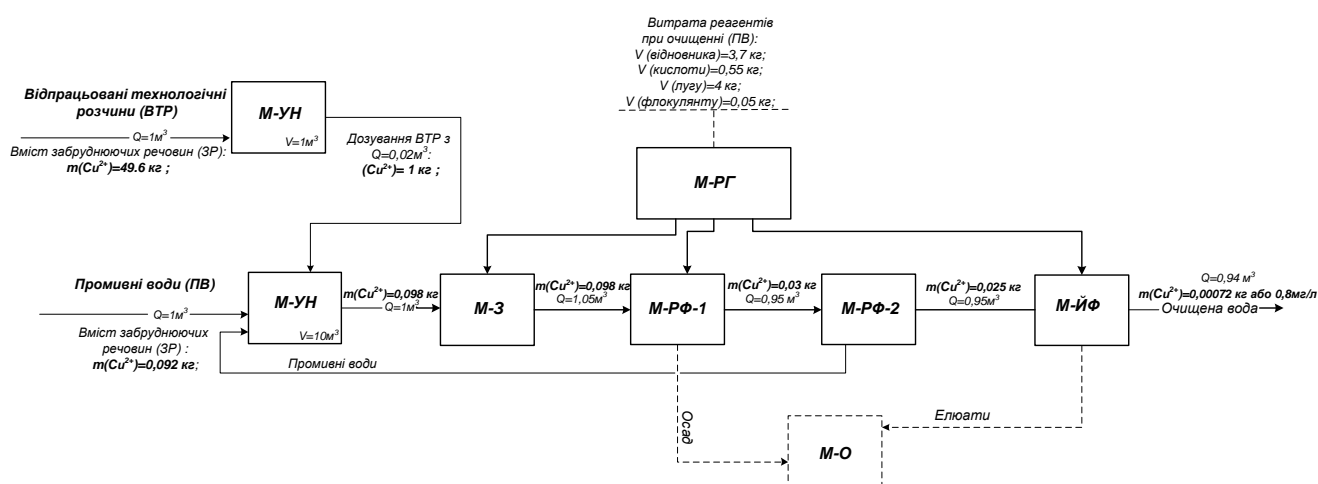


Рисунок 1.4 – Балансова схема очищення кисло-лужних (від операцій купурумвання) стічних вод із дозуванням ВТР у накопичувач ПВ

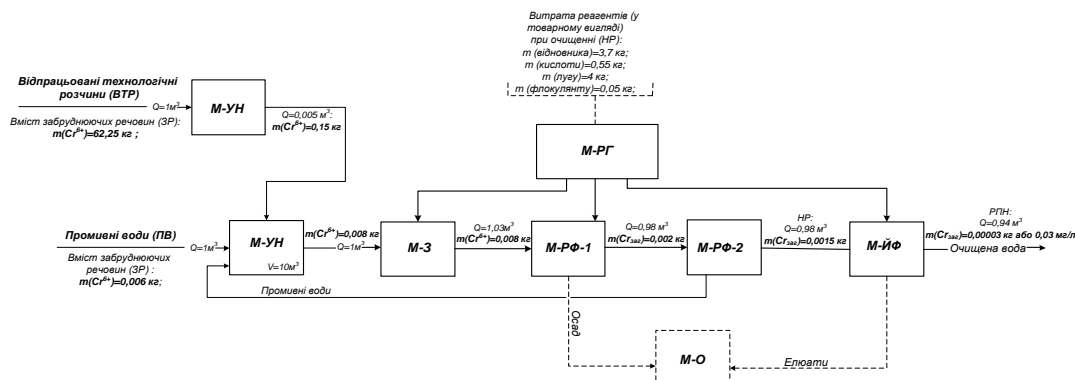


Рисунок 1.5 – Балансова схема очищення хромовмісних стічних вод з дозуванням ВТР у накопичувач ПВ

За результатами аналізу балансових схем очищення стічних вод із дозуванням ВТР у накопичувач ПВ можна зробити наступні висновки:

- збільшення концентрації забруднювальних речовин у середньому на 95%;
- зростання за режиму підвищеного навантаження витрат реагентів у середньому на 80%;
- збільшення кількості утворених осадів у середньому на 60%.

Вищенаведені показники, як і у технологічній схемі за централізованого очищення ВТР і ПВ, спричиняють дестабілізацію системи, відповідно значні енергетичні і матеріальні витрати й унеможливають досягнення такою системою стабільного ефекту очищення.

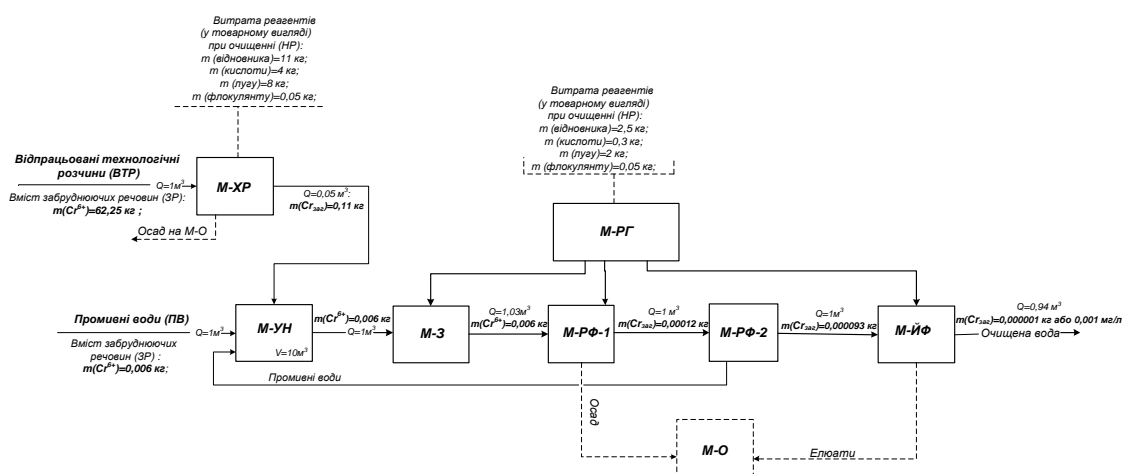


Рисунок 1.6 – Балансова схема очищення хромовмісних стічних вод з локальним очищенням ВТР із подальшим їхнім очищенням у централізованій схемі разом із ПР

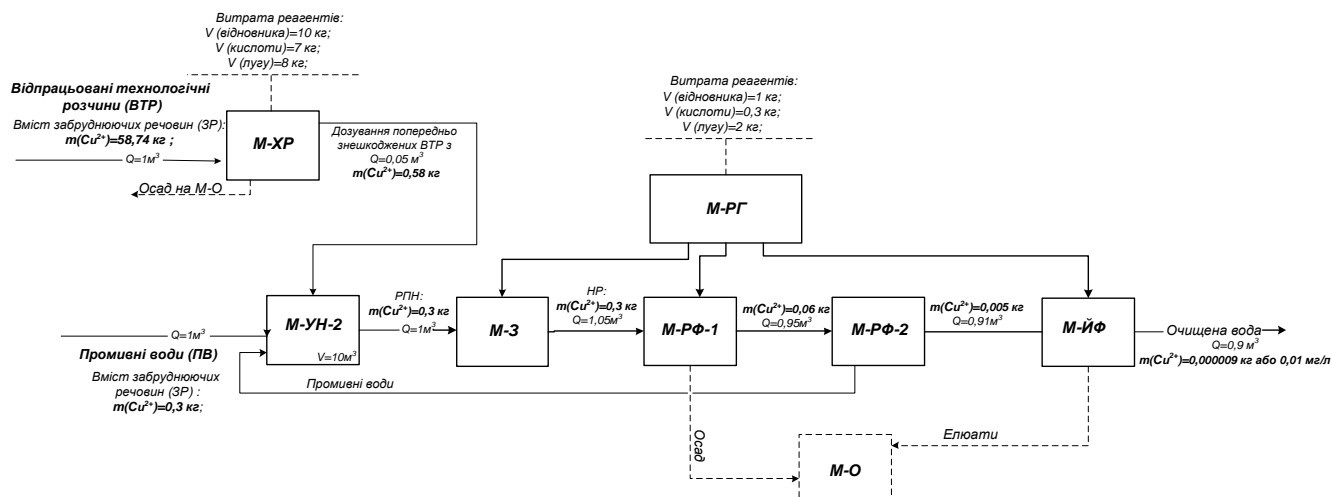


Рисунок 1.7 – Балансова схема очищення кисло-лужних (від операцій купрумвання) стічних вод із локальним очищенням ВТР із подальшим їхнім очищенням у централізованій схемі разом із ПР

Шляхом аналізу балансових схем очищення стічних вод із локальним очищенням ВТР із подальшим їхнім доочищенням у централізованій схемі разом із ПВ можна зробити висновки, що відхилення показників (витрат реагентів, кількості осадів) не буде перевищувати 5% і очищена вода відповідатиме нормам скиду у каналізаційну мережу. Зважаючи на вищевказані висновки, очевидно є найвища ефективність схеми очищення стічних вод із локальним очищенням ВТР та подальшим їх доочищенням у централізованій системі щодо якості очистки, а також щодо зменшення впливу збурювальних (дестабілізаційних) факторів на систему за рахунок розділення потоків і їх локального знешкодження.

Результати аналізу розрахункових балансових схем складної системи очищення стічних вод гальванічного виробництва представлено у таблиці 1.3.

Таблиця 1.2 – Зведена таблиця показників якості очищення після кожного із розглянутих варіантів очищення стічних вод гальванічного виробництва

Позначення Компонентів	Способи організації систем очищення та показники їхньої ефективності (масова концентрація забруднювальних речовин в очищених водах)				
	Перед очищенням, мг/дм <sup>3</sup>	Сумісне очищення ВТР і промивних вод (залповий варіант), мг/дм <sup>3</sup>	Дозування ВТР у промивні води (крапельний варіант), мг/дм <sup>3</sup>	Спільне очищення ПВ і попередньо локально оброблених ВТР (комбінований варіант), мг/дм <sup>3</sup>	ГДК скиду у міську каналізаційну мережу, мг/дм <sup>3</sup> [5]
SO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	1200	432	200	120	188
Cu <sup>2+</sup>	620	0,1	0,8	0,01	0,28
Ni <sup>2+</sup>	795	1,2	0,8	0,1	0,13
Fe <sup>3+</sup>	420	2,2	1,4	0,5	1,47
Zn <sup>2+</sup>	560	2	1,35	0,2	0,31
Cr <sup>3+</sup>	950	0,03	0,03	0,001	0,05

З результатів проведеного аналізу слідує, що існуючі системи очищення не забезпечують необхідної якості очищеної води, а також надійності системи, пов'язаної зі здатністю зберігати експлуатаційні характеристики в умовах збільшення концентрацій у стічних водах після операцій промивання.

Таким чином, існуючі системи очищення потребують покращення та нових рішень щодо вибору доцільних параметрів, режиму роботи, основних процесів, рекомендацій щодо накопичення та формування стоку, для забезпечення ефективного очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва.

Крім того, за результатами проведених розрахунків коефіцієнту активності та добутку розчинності для стічних вод гальванічного виробництва слідує, що при очищенні концентрованих стічних вод ( $m \geq 0,02$  моль/дм<sup>3</sup>), добуток розчинності більший, в наслідок цього і ефект очищення, як правило складаю понад 80%, але

при цьому вихідна концентрація не досягає необхідного заданого значення. Тому такі розчини потребують поетапного очищення [24].

В основному, у літературі [28, 30] значення добутку розчинності йонів приводиться для розбавлених розчинів (концентраціями забруднюючих речовин  $m \leq 0,02$  моль/дм<sup>3</sup>). Однак при збільшенні концентрації йонів стічних вод – значення добутку розчинності зростає, що видно з побудованих кривих, на підставі проведених розрахунків добутку розчинності при різних значеннях концентрацій йону купруму (для розчину від операцій купрумування) та хрому (розчину від операцій пасивації) рис. 1.8. 1.9.

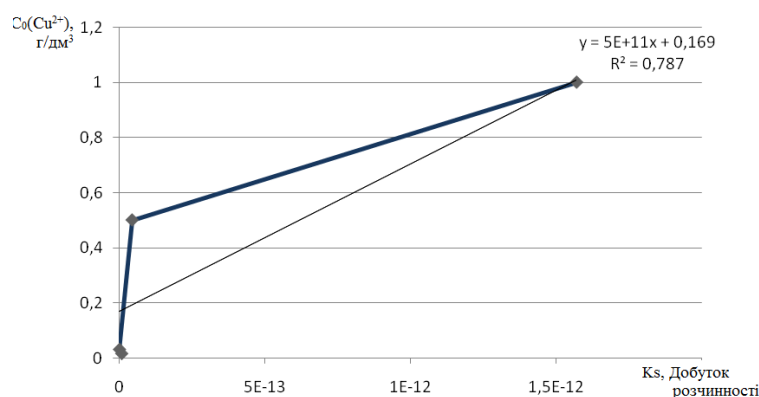


Рисунок 1.8 – Крива залежності добутку активності від значення початкової концентрації у кисло-лужних стічних водах від операцій металопокриття (операції купрумування)

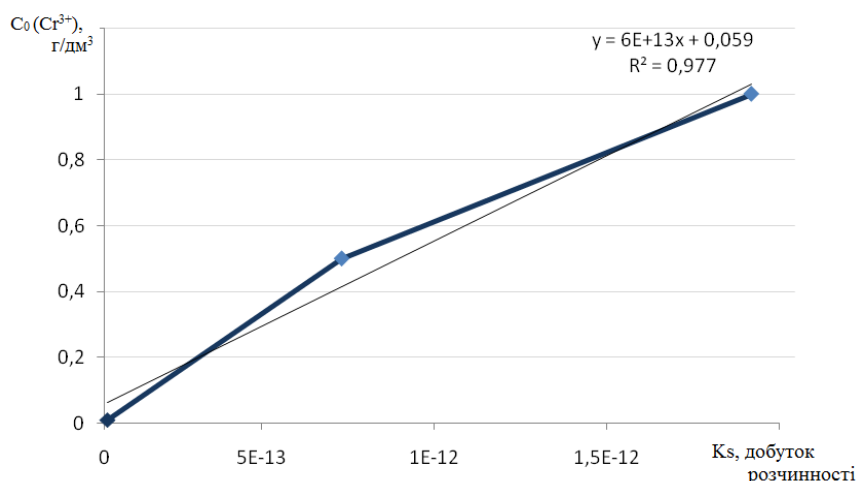


Рисунок 1.9 – Крива залежності добутку активності від значення початкової концентрації у хромовмісних стічних водах

Відповідно до отриманих кривих, можна зробити висновок про те, що при збільшенні концентрацій забруднюючих речовин, добуток розчинності також збільшується, в наслідок цього і ефект очищення, як правило складає понад 80%, але при цьому кінцева концентрація не досягає необхідного заданого значення, тому концентровані розчини потребують поетапного очищення.

Таким чином для ефективного очищення стічних вод гальванічного виробництва більш раціонально використовувати комбіновану систему очищення де здійснюється локальне очищення концентрованих стічних вод ( $m \geq 0,02$  моль/дм<sup>3</sup>) з визначеним набором операцій та їх кількістю, та їх подальше доочищення у централізованих системах [24, 25].

Відсутність кількісних теорій для концентрованих водних розчинів електролітів не дає можливість сформулювати математичної моделі, або використати один з нових підходів до моделювання процесів очищення стічних вод гальванічного виробництва. Тому, у роботі розглянуто комбіновану систему очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва на основі структурного підходу (системного аналізу).

### 1.3. Комбінована схема очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва як складна хіміко-технологічна система

Аналіз схеми технологічної системи (СТС) очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва як складної хіміко-технологічної системи (ХТС) доцільно виконувати в руслі системного підходу, що передбачає розгляд об'єктів як системи, що складається із взаємопов'язаних підсистем та елементів, для розкриття цілісності об'єкта, виявлення різноманітності зв'язків у ньому і приведення їх до єдиного цілого. ХТС, незважаючи на її складність і багатогранність, можна представити у вигляді спектра типових процесів – об'єктів керування [13, 14, 15].

Для розгляду СТС очищення стічних вод гальванічного виробництва раціонально враховувати природу та хімічні властивості окремих компонентів концентрованих стічних вод, фізико-хімічну сутність кожного типового процесу, а

також можливість дослідження останніх на основі побудови хімічної, графічної та математичної моделей [13, 15, 118, 119].

Надалі для проведення аналізу різних типів організації СТС очищення стічних вод гальванічного виробництва з точки зору системного аналізу введено позначення (Таблиця 1.4):

З точки зору забезпечення основної задачі очищення, а саме перетворення забруднюючих речовин з токсичної форми в малотоксичну або нетоксичну форму з наступним їх розділенням, елементи СТС розділяємо на основні та допоміжні підсистеми.

Таблиця 1.3 – Елементи фізико-хімічної системи очищення стічних вод [16, 17, 18]

№ з/п	Назва елемента	Позначення елемента
Основної підсистеми		
1.	Усереднювач-накопичувач	Е-УН
2.	Реактор-змішувач	Е-З
3.	Хімічний реактор	Е-ХР
4.	Розділювач фаз (фільтр, флотатор, відстійник або їх комбінація)	Е-РФ
Допоміжної підсистеми		
5.	Йонообмінні фільтри	Е-ЙФ
6.	Обладнання обробки осаду	Е-О
7.	Обладнання реагентного господарства	Е-РГ

На основі проведеного системного дослідження, описаного у пропонованому розділі дисертації, для вибору основних технологічних операцій встановлено, що основна підсистема охоплює:

- усереднювач-накопичувач (елемент Е-УН). В елементі Е-УН відбувається усереднення стоків за витратою та концентраціями забруднювальних речовин для

зменшення збурювальних впливів на роботу подальшої системи. Типовий процес – гідромеханічний;

- реактор-змішувач (елемент Е-З). Елемент Е-З передбачає операцію перемішування усереднених стоків із реагентами. Типовий процес – гідромеханічний;

- хімічний реактор (елемент Е-ХР). Елемент Е-ХР призначений для перетворення компонентів стічних вод у малотоксичну або нетоксичну, зокрема нерозчинну форму під дією реагентів (окисників, відновників, кислот, лугів). Типовий процес – хімічний;

- розділювач фаз: фільтр, флотатор, відстійник або їхня комбінація (елемент Е-РФ). Елемент Е-РФ використовують для розмежування осаду й очищеної води. Типовий процес – гідромеханічний.

Допоміжна підсистема охоплює:

- йонообмінні фільтри (елемент Е-ЙФ). Елемент Е-ЙФ застосовують для глибокого доочищення стічних вод від йонів добре розчинних солей, залишків йонів важких металів. Типовий процес – масообмінний;

- обладнання обробки осаду (елемент Е-О). Елемент Е-О складається з обладнання для стабілізації (в разі необхідності знешкодження) та зневоднення осаду. Типові процеси – хімічні та гідромеханічні;

- обладнання реагентного господарства (елемент Е-РГ). Елемент Е-РГ утворюють розчинно-витратні баки для приготування і зберігання розчинів реагентів та насоси-дозатори для їхнього дозування.

Схему технологічної системи 1 – системи спільного очищення хромовмісних відпрацьованих розчинів (ВТР) і промивних розчинів (ПВ) – представлено на рис.1.10.

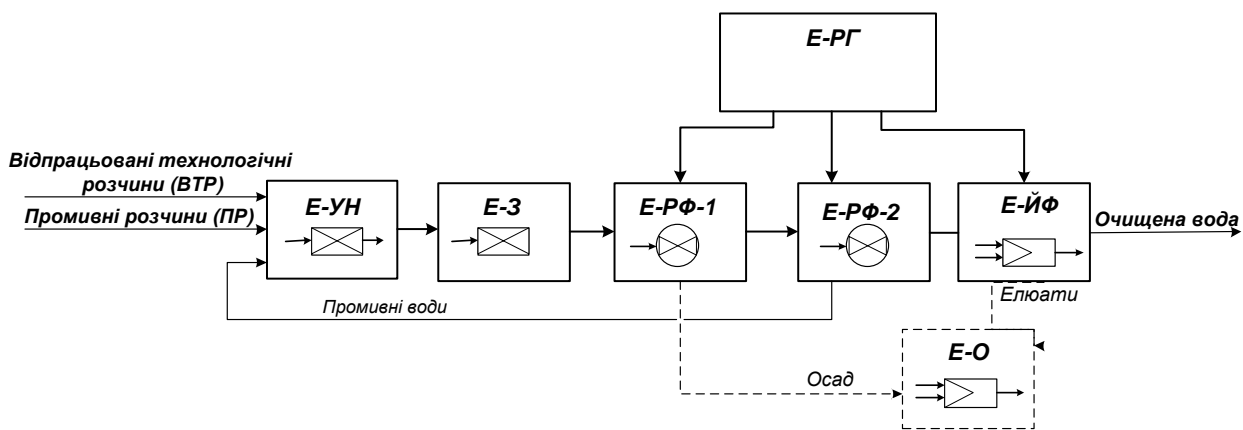


Рисунок 1.10 – Схема технологічної системи спільного очищення ВТР та ПР

Особливістю схеми на рис. 1.6 є спільність оброблення ПР і ВТР у централізованій системі очищення: ПР надходять з ванн промивок після основних операцій безперервно зі сталою витратою і концентраціями забруднювальних речовин; ВТР надходять залповою витратою (раз на тиждень, місяць, квартал) згідно з картою скиду ВТР промислової ділянки з різною витратою і концентраціями забруднювальних речовин.

Недоліком схеми технологічної системи 1 на рис.1.6 спільного очищення ВР та ПР визначено нестабільність роботи станції очищення через динамічні скиди ВТР з піковими значеннями концентрацій йонів важких металів [19].

Схему технологічної системи 2 – системи очищення стічних вод із дозуванням ВТР у накопичувач ПР – представлено на рис.1.11.

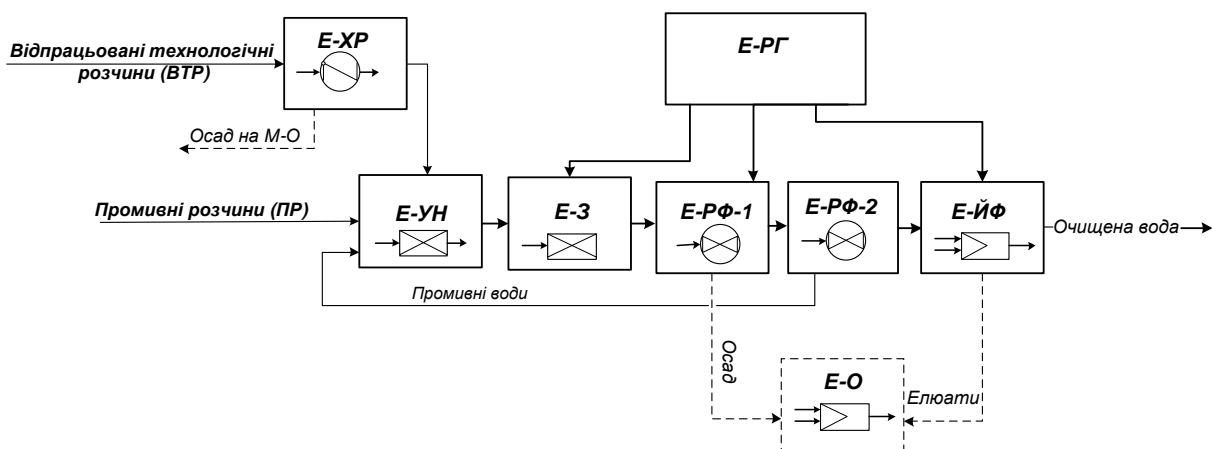


Рисунок 1.11 – Схема технологічної системи очищення стічних вод з дозуванням ВТР у накопичувач ПР

Особливістю схеми на рис. 1.11 є те, що ВТР надходять із нестаціонарною витратою (раз в тиждень, місяць, квартал згідно з картою скидання ВТР промислової ділянки) і концентраціями забруднювальних речовин до Е-ХР, звідки усереднені та частково взаємознешкоджені ВТР потрапляють до Е-УН ПР, звідки разом із ПР – на очищення до централізованої системи.

Недоліком схеми технологічної системи 2 на рис. 1.11 вважають нагромадження обладнання, тривалий час обробки ВТР.

Схему технологічної системи 3 – системи очищення стічних вод із попередньою локальною обробкою ВТР – представлено на рис.1.12.

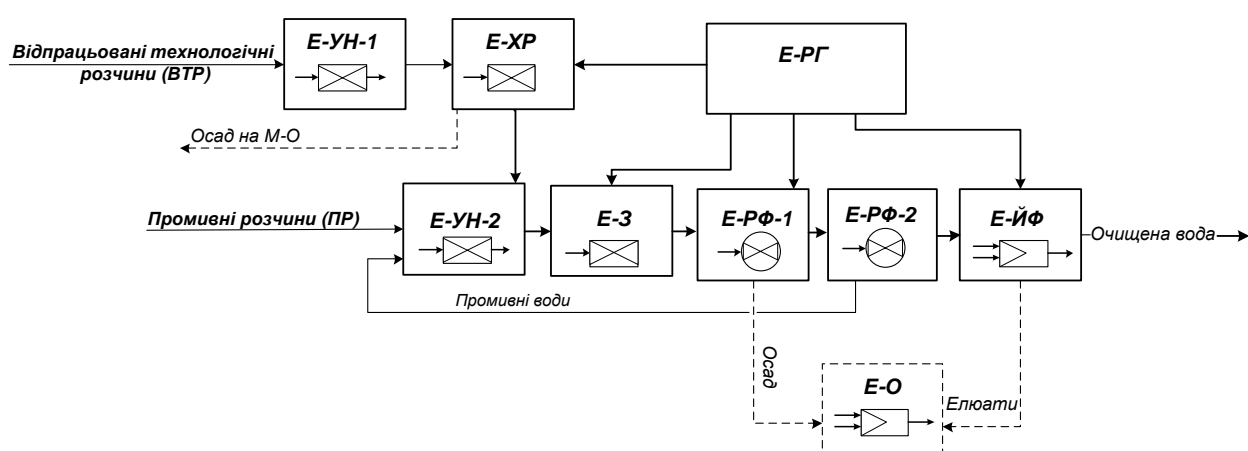


Рисунок 1.12 – Схема технологічної системи очищення стічних вод із попередньою локальною обробкою ВТР

Особливістю схеми на рис. 1.12 є те, що ВТР проходять локальне очищення в Е-УН-1 та Е-ХР після чого із постійною витратою надходять до в Е-УН2, де після змішуються з ПР їх подають на спільну обробку на централізовану систему.

Недоліки схеми технологічної системи 3 на рис.1.12: нагромадження обладнання, необхідність великої кількості реагентів і складів для них.

В результаті такого аналізу визначено, що при проектуванні схем для очищення, найбільш доцільним є впровадження періодично діючих систем для концентрованих стічних вод гальванічного виробництва; в якості основної підсистеми слід використовувати реагентні методи очищення, а сорбційні методи (йонобмінна сорбція), як побічні підсистеми – з метою доочищення від залишкових концентрацій йонів розчинних солей та аніонної складової реагентів (наприклад йонів  $\text{Ca}^{2+}$ ).

#### 1.4. Хімічна модель процесів реагентного очищення стічних вод гальванічного виробництва

Із урахуванням хімічної природи певних компонентів для вибору процесів у комбінованій системі далі розглянемо хімічні моделі реагентного очищення для окремих категорій концентрованих стічних вод гальванічного виробництва. Для цього необхідно вважати, що процеси гідратації йонів, наявних у стічних водах гальванічного виробництва, зумовлюють змінюваність і структури води, і власне структури реагентів, що відповідно впливає на термодинаміку хімічних реакцій – у розрізі й уповільнення і прискорення [31 – 33, 38].

На сьогодні системи очисних споруд класифікують залежно від хімічної природи компонентів, які необхідно вилучити (знешкодити) [10, 13, 14, 18, 24, 39]:

- технологічні системи очищення хромовмісних стічних вод;
- технологічні системи очищення кисло-лужних стічних вод (зокрема від йонів важких металів).

Основний компонент хромовмісних стічних вод – хром (VI) оксид, який в разі розчинення у воді утворює суміш поліхромових кислот: у розведеному розчині відбувається утворення  $H_2[CrO_4]$ , за середньою концентрацією –  $H_2[CrO_3(CrO_4)]$ , за подальшого збільшення концентрації –  $H_2[CrO_3(CrO_4)]$  [40, 41].

Особливостями технологій обробки хромовмісних стічних вод є багатостадійність, що охоплює окисно-відновні процеси, хімічне осадження, співосадження та інше [43 – 47]. Хромовмісні стічні води передбачають наявність здебільшого  $Cr^{+6}$ , сульфатної кислоти від операцій переробки поверхні (талиця 1.4), та домішок йонів сторонніх металів:  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{+6}$  [40 – 48].

Таблиця 1.4 – Компоненти хромовмісних стічних вод

Технологічна операція	Компоненти стічної води	Концентрація компонентів, г/дм <sup>3</sup>	Концентрація Cr <sup>6+</sup> , що надходить із концентрованим і СВ від цієї операції, г/дм <sup>3</sup>	Концентрація Cr <sup>6+</sup> , що поступає з промивними С.В.(перша промивка) від даної операції, г/дм <sup>3</sup>
На основі біхроматів				
Пасивація сталевих деталей	$Na_2Cr_2O_7$	190–200 г/дм <sup>3</sup>	78,8 г/дм <sup>3</sup>	0,7 г/дм <sup>3</sup>
	$H_2SO_4$	8–12 г/дм <sup>3</sup>		
Оксидофосфатування Mg-сплавів	$K_2Cr_2O_7$ ,	30–50 г/дм <sup>3</sup>	17,7 г/дм <sup>3</sup>	0,2 г/дм <sup>3</sup>
	$CH_3COOH$ ,	5–8 г/дм <sup>3</sup>		
	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$	8–12 г/дм <sup>3</sup>		
На основі хроматів				
Ванни хімічного оксидування	$Na_2CO_3$ ,	45–50 г/дм <sup>3</sup>	3,23 г/дм <sup>3</sup>	0,03 г/дм <sup>3</sup>
	$K_2CrO_4$ ,	15–17 г/дм <sup>3</sup>		
	$NaOH$	5–6 г/дм <sup>3</sup>		
На основі Хром (III) оксиду				
Пасивація Ni	$CrO_3$ ,	200–250 г/дм <sup>3</sup>	130 г/дм <sup>3</sup>	1,5 г/дм <sup>3</sup>
	$H_3PO_4$ .	60 г/дм <sup>3</sup>		
Розчин електрополірування	$CrO_3$ ,	100 г/дм <sup>3</sup>	52 г/дм <sup>3</sup>	0,5г/дм <sup>3</sup>
	$H_3PO_4$ ,	-		
	$H_2SO_4$	-		
Оксидування	$H_2SO_4$	180–330 г/дм <sup>3</sup>	1,56 г/дм <sup>3</sup>	0,02 г/дм <sup>3</sup>
	$CrO_3$	3 г/дм <sup>3</sup>		

Згідно з даними наведеними у табл. 1.4 найбільші концентрації Cr<sup>6+</sup> надходять від ванн основних операцій пасивації та ванн їхнього промивання, а найменші – від ванн операцій оксидування та їхнього промивання, що дає підстави умовно розподілити хромовмісні стічні води (за концентрацією Cr<sup>6+</sup>) на слабо концентровані, або розведені (<0,02 моль/дм<sup>3</sup>), концентровані (>0,02 моль/ дм<sup>3</sup>) та висококонцентровані (2÷5 моль/дм<sup>3</sup>) [42].

Системи очищення хромовмісних стічних вод охоплюють:

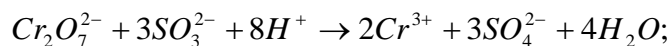
- 1) окисно-відновні процеси, що зумовлюють утворення нетоксичних і малотоксичних продуктів ( $Cr^{+6} \rightarrow Cr^{+3}$ );
- 2) перетворення домішок у нерозчинні у воді сполуки з подальшим видаленням осаду;  $Cr^{+3} \xrightarrow{OH^-} Cr(OH)_3 \downarrow$ .

Як реагенти-відновники найбільшого застосування набули натрієві солі сульфїтної кислоти – ( $Na_2SO_3$ ), ( $NaHSO_3$ ), ( $Na_2S_2O_5$ ), ( $Na_2S_2O_4$ ) та Феруму (II). Відновлення  $Cr^{6+}$  до  $Cr^{3+}$  відбувається в кислому середовищі [17, 18, 49, 50].

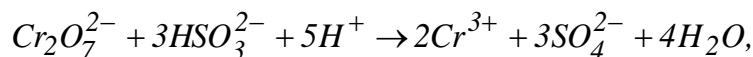
У роботах [40, 51 – 53] наведено закономірності процесів відновлення  $Cr^{6+}$  до  $Cr^{3+}$ , що ґрунтуються на теорії розведених розчинів із використанням сульфїтних реагентів.

Так, за наступними реакціями:

- відновлення натрій сульфїтом:



- відновлення натрій гідросульфїтом:



рекомендовані стехіометричні дози реагентів-відновників складають (мг/1мг  $Cr^{6+}$ ): для натрій сульфїту – 3,63 мг; для натрій гідросульфїту – 3,0 мг [49].

Однак відомо [14, 40, 52], що від початкової концентрації  $Cr^{6+}$  залежать значення витрат реагентів, швидкість і повнота реакцій відновлення  $Cr^{6+}$  до  $Cr^{3+}$ , значення рН. Найвищою є швидкість реакцій відновлення  $Cr^{6+}$  до  $Cr^{3+}$  в кислому середовищі за значенням рН = 2 – 2,5, що зазвичай вимагає додаткового підкислення стічних вод 10 – 15%-ним розчином сульфатної кислоти (можливе використання розчинів інших мінеральних кислот).

Відомо також, що передозування відновника неприпустиме: перевитрата реагенту навіть на 10% призводить до утворення комплексних солей  $Cr^{3+}$  і сульфатної кислоти, які не зазнають повного руйнування під час подальшої нейтралізації стічних вод; здебільшого це типово для концентрованих стічних вод.

З огляду на вищезазначене окреслюється необхідність розгляду процесів знешкодження (відновлення)  $Cr^{+6}$  у концентрованих розчинах для визначення таких доцільних параметрів, як: доцільні параметри рН і Eh, витратні коефіцієнти та кінетичних параметрів, потрібні для розрахунків доцільних розмірів споруд і створення систем автоматизації аналізованого процесу зважаючи на недостатність інформації про його механізм [49, 54].

До категорії кисло-лужних стічних вод можна за загальними принципами, зарахувати всі категорії стоків за умови обрання в якості класифікаційного параметра водневого показника рН [14, 17, 18, 55, 56, 57].

Як правило, до кисло-лужних стічних вод належать такі потоки: лужні (після операцій знежирення, лужного миття); кислі (після операцій декапірування, травлення); цинквмісні розчини (після операцій цинкування); купрумвмісні (після операцій купрумвання); нікельвмісні розчини (після операцій ніколювання) [9].

Оскільки кисло-лужні стічні води є багатоконпонентними та надходять з великої кількості ванн після основних операцій та їх промивань, у таблиці 4.2. наведено градацію за концентраціями найважливіших забруднень кисло-лужних стічних вод від основних операцій та їхніх промивань [50, 52].

Таблиця 1.4 – Класифікація за концентраціями забруднювальних компонентів  
кисло-лужних стічних вод

№	Назва групи технологічних розчинів	Основний компонент							
		Cu <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al	Ni	Sn	Zn	Cr	Cd
I.	Кислі від операцій травлення:								
1.	Сульфатнокислі	К	ВК	К	–	–	–	–	–
2.	Хлорводневі	ВК	ВК	–	–	–	–	–	–
3.	Нітратнокислі	ПК	–	–	–	–	–	–	–
4.	Хромовокислі	ВК	–	–	–	–	–	–	–
II.	Кислі від операцій покриття:								
1.	Сульфатнокислі	К	–	–	К	ВК	ВК	К	–
2.	Хлорводневі	–	К	–	К	К	–	–	–
3.	Сульфоамінові	–	–	–	К	–	–	–	–

Продовження таблиці 1.4

4.	Нітратнокислі	–	–	–	–	–	К	–	–
III	Лужні від операцій травлення	К	–	К	–	–	–	–	–
IV	Лужні від операцій покриття	К	–	–	К	–	–	–	К

Примітка: К – концентровані розчини з концентрацією  $\geq 0,02$  моль/дм<sup>3</sup> ; ВК – високо концентровані розчини з концентрацією  $\geq 2 \div 5$  моль/дм<sup>3</sup>.

Із урахуванням класифікації, представленої у табл. 1.4, постає очевидною потреба проведення локального оброблення концентрованих стічних вод (К) із подальшим їх доочищенням у централізованій системі.

Треба відзначити, що кисло-лужні стічні води гальванічного виробництва є багатокомпонентною системою, утвореною речовинами органічного та неорганічного походження, – йонами металів, кислотами, лугами, а також фторидами, похідними амінами, полісахаридами, аміакатними та пірофосфатними комплексами, ПАВ тощо [7, 9, 30, 56, 57], які впливають на доцільні параметри (рН) та ефект вилучення металів.

Для обробки кисло-лужних стічних вод доцільно передбачити виконання таких операцій:

- нейтралізація кислот і видалення йонів важких металів (відбувається в головних підсистемах) шляхом утворення нерозчинних гідроксидів, карбонатів, і їхнього сумісного співосадження із ферумовмісним або алюмінієвмісним коагулянтом, а також механічного розмежування за наявності гідроксиду алюмінію (феруму) і ПАВ (флокулянти); типовий процес – хімічний;

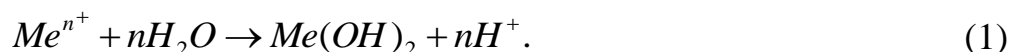
- комплексне очищення від фосфатів, сульфатів (відбувається в головних підсистемах) шляхом утворення в лужному середовищі йонами коагулянту з йонами кальцію сполук  $Ca^{+2}$ , які взаємодіють з  $SO_4^{2-}$  з утворенням важкорозчинних з'єднань та одночасно повного видалення з розчину флуоридів: типовий процес – хімічний;

- комплексне очищення від добре розчинних з'єднань (нітратів, хлоридів тощо) шляхом їхньої хемосорбції на фільтрах (відбувається в допоміжних підсистемах); типовий процес масообмінний.

Нейтралізацію кисло-лужних стічних вод проводять без застосування реагентів, а внаслідок змішування двох потоків (кислих і лужних стічних вод), за попередньо розробленою схемою скиду стічних вод гальванічного виробництва [18, 59, 62, 64].

Гідроксиди важких металів, отримувані під час очищення стічних вод мають вигляд водного (до 99,5%) осаду, розчинність якого залежить від багатьох факторів: рН, сольового складу, йонної сили розчину, температури, «віку» та ін. З огляду на складність гідроксидних систем дані щодо рН осадження гідроксидів та щодо їхньої розчинності різняться [35].

Для з'ясування причин неповного осадження гідроксидів важких металів розглянемо процес їхнього утворення. З фізико-хімічної точки зору аналізований процес є спрямованим гідролізом солей [35]:



Використовуючи схему (1), розрахуємо значення рН осадження за формулою [35]:

$$pH = -\lg a_{H^+} = \frac{1}{n} \lg PP - \lg K_w - \frac{1}{n} \lg a_{Me^{n+}}, \quad (2)$$

де  $K_w$  – йонний добуток води,  $10^{-14}$ ,  $a_{Me^{n+}}$  – активність йонів металів у розчині.

Значення фактичної концентрації йонів металів після осадження значно відрізняються від табличних значень іноді досягають десятків та сотень мг/дм<sup>3</sup>, що зумовлено стадійністю перебігу гідролізу таких катіонів та статусом проміжних з'єднань багатозарядних полікатіонатів, для яких притаманна властивість збереження власної стійкості аж до значень рН, близьких до рН гідраутворювача [35, 59]. Зважаючи на це навіть незначне відхилення від доцільних значень рН під час очищення води може призвести до неповноти її очищення.

Крім того, гідроксиди важких металів відзначаються потенціалом до утворення достатньо стійких золів, що складаються з гідратованих заряджених мікрочастинок, які за відповідних умов спроможні знаходитися в розчинах необмежений проміжок часу [34, 48]. Процес очищення ускладнений наявністю в складі стоків комплексоутворювачів ( $NH_4^+$ ,  $CN^-$  і другі), які здатні, в лужному середовищі, переводити окремі гідроксиди важких металів у розчинні в воді комплексні

з'єднання. Слід відзначити, що гідроксиди важких металів які співосаджуються можуть виявляти взаємний вплив один на другого [8, 10, 30, 34, 50, 55].

На ефективності очищення стічних вод позначається також наявність у кисло-лужних стічних водах у значній кількості поверхнево-активних речовин (ПАР). Вплив міцел ПАР на йонні рівноваги добре відомий [12, 13, 56]. Найбільш повно вивчено залежність від міцел ПАР констант дисоціації кислот і лугів.

Загалом результати очищення стічних вод значно детерміновані походженням стоків, вихідною концентрацією забруднювальних речовин, рН, наявністю комплексоутворювачів ПАР, йонною силою розчинів, природою лужного реагенту, а також особливостями коагуляції, флокуляції та розділенням осаду і рідкої фази.

Таким чином, системи очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва доцільно характеризувати з точки зору організації процесу як комбіновані, тобто такі, що передбачають реалізацію централізованих і локальних схем обробки з використання типових процесів (хімічний, гідромеханічний, масообмінний) для нейтралізації, відновлення, окислення, зневоднення та доочищення.

Під час розроблення комбінованої системи очищення, для зменшення вартості та збільшення ефекту очищення, є раціональною реалізація розподілених систем очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва.

#### 1.4. Йонний обмін як елемент комбінованої системи очищення стічних вод гальванічного виробництва

Йонний обмін як дифузійний процес знайшов широке практичне застосування у системах очищення стічних вод і водопідготовки, а саме: пом'якшення, знесолення, корекція хімічного складу води, вилучення токсичних і цінних компонентів із природних і промислових стічних вод [17, 61, 62].

З точки зору системного аналізу йонний обмін у системах водоочищення можна розглядати як основну підсистему для вилучення та повернення у виробництво

реагентів та допоміжну для глибокого очищення води з метою повернення води у виробництво.

Питання використання йонообмінного процесу для очищення промислових стічних вод зокрема гальванічного виробництва, опрацьовували такі науковці, як: А. М. Аширов, Ю. А. Кокотов, М.А.Сінякова, Д.П. Ізмайлова, А. М.Когановський, Л. М.Рождественска, Г.А.Крістов та ін., що відображено у роботах [14, 57, 58, 59, 61, 62, 67].

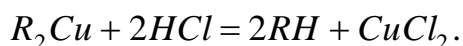
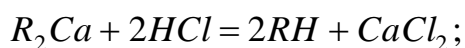
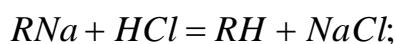
#### 1.4.1. Аналіз фізико-хімічних особливостей процесу йонного обміну

Відомо, що очищення стічних вод гальванічного виробництва розпочинають з їхньої обробки на катіоннообміннику із сульфогрупою, яка має найбільшу спорідненість із багатозарядними йонами, тобто з основними домішками стічних вод гальванічних виробництв, унаслідок чого досягають зміцнення [17]:

- електростатичної взаємодії багатозарядних протийонів із фіксованими йонами;
- водневих зв'язків між молекулами гідратної води;
- зв'язків із протийонами та фіксованими йонами.

Посилення вищевказаної взаємодії зумовлює необхідність застосування надлишку реагентів для регенерації.

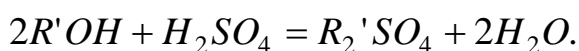
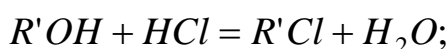
У технології, здебільшого практикують хімічну регенерацію катіонітів кислотами [70-75]:



З огляду на те, що для повної регенерації катіоніта у натрієвій формі потрібен 2,5 кратний надлишок кислоти, а для десорбції двохзарядних йонів з катіоніту – ще більший надлишок кислот, у стічних водах катіонообмінних фільтрів після регенерації наявний, крім солей натрію, купруму, кальцію тощо, значний надлишок

кислот, що відповідно обмежує застосування елюатів (регенераційних розчинів) для їхньої утилізації [10, 12].

Після катіонного обміну воду піддають декарбонізації для видалення карбон (II) оксиду та можливості проведення аніонного обміну. Процес аніонного обміну реалізують послідовно спочатку на низькоосновних, а далі на високоосновних аніонообмінниках. Низькоосновні аніонообмінники містять в якості йоногенних груп первинні, вторинні або третинні аміни, які ефективно функціонують тільки в кислому середовищі, зважаючи на що аніонообмінними цього типу сорбують аніони сильних кислот:



Потреба використання низькоосновних аніонообмінників пов'язана з їхньою високою регенераційною здатністю (витрати луку на регенерацію 1,2 – 1,5 кратні порівняно зі стехіометричними). Втім низькоосновні аніонообмінники практично не сорбують слабкі кислоти. Важливо, що високоосновні аніонообмінники функціонують практично в будь-якому інтервалі рН, однак високоосновні аніонообмінники значно важче регенерувати (затрати реагентів 5 – 10 кратні порівняно зі стехіометричними) [97].

Відтак, очевидною постає необхідність надлишку реагентів для регенерації йонітів, а також подвійної маси реагентів порівняно з масою домішок, вилучення яких зумовлене окремою регенерацією катіонітів та аніонітів.

У розрізі обґрунтування процесу очищення стічних вод гальванічного виробництва видається важливим враховувати утворення органічними речовинами комплексних сполук з металом, що виділяється, і переведення його гідратованих йонів у комплексні, оскільки наявність унаслідок цього комплексоутворення невизначеної частини йонів металів у формі складного йону спричиняє значне ускладнення процесу очищення стічних вод гальванічного виробництва, зокрема на основі йонного обміну [70-75].

Таким чином, йонний обмін – це найбільш екологічно небезпечна технологія для глибокого очищення води, а тому обґрунтування його застосування потребує

попередніх досліджень. Вимога останнього особливо виразна у зв'язку із різким загостренням на сучасному етапі екологічної ситуації.

#### 1.4.2. Йонний обмін у системах водоочищення як допоміжна підсистема

Найбільш розповсюдженими на сьогодні є такі схеми очищення стічних вод гальванічного виробництва, що передбачають як основну підсистему реагентне оброблення для відновлення  $\text{Cr}^{6+}$  до  $\text{Cr}^{3+}$ , хімічне осадження йонів металів, утворення та розподілення осаду; як допоміжну – йонний обмін для знесолення (рис.1.13) та пом'якшення води; а також виведення основних забруднень у формі осадів, а частини у формі елюатів після реалізації блоку йонного обміну.

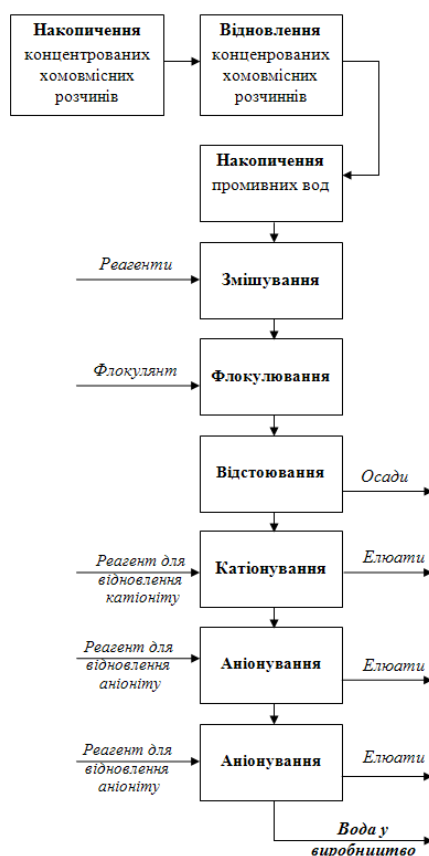


Рисунок 1.13 – Функціональна схема очищення стічних вод гальванічного виробництва для повернення води у виробництво

На рис.1.13. представлено функціональну схему знесолення, яку проводять на йонообмінних фільтрах, послідовно пропускаючи воду через  $\text{H}^+$ -катіонітовий

фільтр із сильнокислотним катіонітом, декарбонізатор,  $\text{OH}^-$ -аніонітовий фільтр із сильноосновним аніонітом і фільтр змішаної дії (ФЗД) із сумішшю сильнокислотного Н-катіоніту та сильноосновного  $\text{OH}^-$ -аніоніту.

За результатами аналізу літературних джерел [68 – 74], визначено найвищу ефективність використання для знесолення стічної води таких типів йонообмінних матеріалів: сильнокислотний катіоніт С100 Н (Смоли), сильнокислотний катіоніт NRW 100 R (Purolite), сильнокислотний катіоніт SGC 100×10Н (Purolite), сильноосновний аніоніт АМ-п (Смоли), сильноосновний аніоніт АВ-14-8 (Смоли).

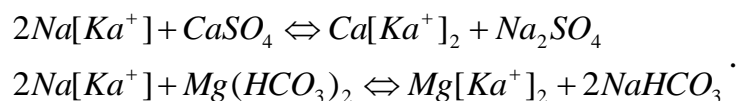
Оскільки для стічних вод гальванічного виробництва здебільшого типові збільшені концентрації масел (нафтопродуктів), які відзначаються руйнівною дією на йонообмінні смоли, перед блоком доочищення на йонообмінних смолах застосовують нафтозбірники (див. схему 1.14).



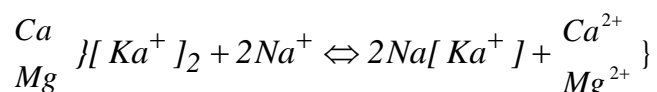
Рисунок 1.14 – Функціональна схема очищення концентрованих розчинів і промивних вод гальванічного виробництва

Пом'якшення води зазвичай проводять на основі двох йонообмінних процесів:  $\text{Na}^+$  та  $\text{H}^+$  катіонування: вихідну воду пропускають через шар йонообмінного

матеріалу, в складі якого першопочатково передбачено введення йонів натрію (Na-катіонування); в міру проходження води через шар матеріалу відбувається видалення йонів магнію та кальцію з розчину та перехід їх у шар йоніту [17, 70].



Регенерація сольовим розчином під час Na-катіонування розгортається за рівнянням [17]:



В ході H<sup>+</sup>-катіонування регенераційним розчином слугує сильна кислота.

Таким чином, йонний обмін як допоміжну підсистему процесу очищення стічних вод гальванічного виробництва використовують для знесолення та пом'якшення води перед поверненням її у виробництво. Втім, у розроблених схемах не розглянуто йонний обмін як елемент складної хіміко-технологічної системи яка охоплює системи регенерації йонообмінного матеріалу, його відмивку, розпушення шару йонообмінного матеріалу шляхом проведення зворотного промивання перед його регенерацією, знешкодження (регенерацію) елюатів.

#### 1.4.3. Йонний обмін у системах водоочищення як головна підсистема

Йонний обмін як головну підсистему застосовують і в локальних, і в централізованих системах очищення стічних вод. На рис. 1.15 представлено схему технологічної системи, у якій передбачено реалізацію реагентних методів як побічних підсистем для хімічного знешкодження відпрацьованих технологічних розчинів та елюатів. Очищення стічних вод відбувається на рівні кожного із чотирьох послідовно встановлених фільтрів із таким сорбційним завантаженням: вугілля-гравій, сильнокислотний катіоніт, слабкоосновний і сильноосновний аніоніт [69].

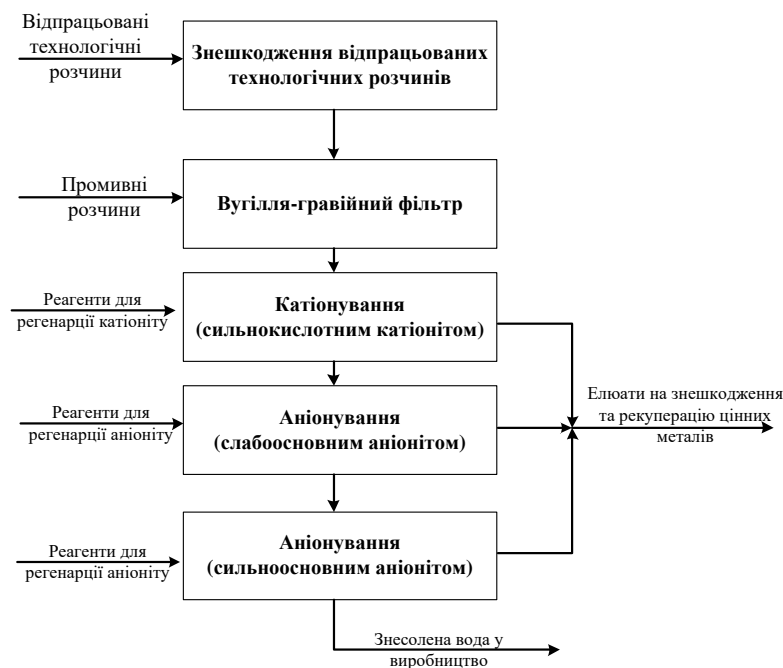


Рисунок 1.15 – Функціональна схема очищення концентрованих розчинів та промивних вод гальванічного виробництва (йонний обмін як головна підсистема)

Послідовність очищення води на чотирьох фільтрах є такою: на вугільно-гравітаційному фільтрі відбувається затримування зважених речовин, масел, частин органічних речовин; на фільтрі з катіонітом – затримування катіонів, а також розклад ціанідів та інших комплексів; на фільтрі із слабкоосновним йонітом – поглинання аніонів сильних кислот і залишків органічних речовин; на фільтрі із сильноосновним йонітом поглинання аніонів слабких кислот; надалі – повернення знесоленої води в гальванічний цех для промивки деталей.

Доведено ефективність використання йонообмінних смол таких марок і виробників: Сильнокислотний катіоніт С100 Н (Смоли), Сильнокислотний катіоніт NRW 100 R (Purolite), Сильнокислотний катіоніт SGC 100×10Н (Purolite), сильноосновний аніоніт АМ-п (Смоли), Сильноосновний аніоніт АВ-14-8 (Смоли) [17, 68]. Під час очищення висококонцентровані стічні води та елюати знешкоджують за допомогою рідкого хлору гідросульфату натрію та нейтралізують. Розчин після виділення осаду гідроксидів металів на прес-фільтрі подають на доочищення на слабкокислотний катіоніт, де проходить поглинання залишків йонів металів. Продуктивність описаних водоочисних систем може сягати 40 м<sup>3</sup>/год.

Загалом об'єм поверненої у гальванічний цех води складає 90 – 95%.

На основі аналізу досвіду експлуатації водоочисних систем із йонним обміном для знесолення (централізована система) визначено такі недоліки [16, 83]:

- потреба наявності для регенерації йонітів натрію гідроксиду та хлорводневої кислоти класу „Хімічно чиста” [76];
- складність обслуговування йонообмінних фільтрів;
- необхідність ретельної попередньої обробки води, що надходить на йонообмінні фільтри;
- вимога розділення малоконцентрованих і концентрованих стічних вод;
- неприпустимість потрапляння на йонообмінні фільтри розчинників, масел, жирів, фарб, лаків, детрогентів, які не затримуються йонітами, а руйнують їх.

Таким чином, йонообмінне очищення стічних вод гальванічного виробництва може бути застосовано за умов необхідності відповідно до технології покриття деталей значної кількості знесоленої води, високої ціни на свіжу воду, а також для доочищення знешкоджених стічних вод. У фаховій літературі наведено багато прикладів порівняльного аналізу економічності установок реагентного та йонообмінного очищення [75].

Здебільшого не йдеться про необхідність використання знесоленої води для всього виробництва гальванічного цеху, а лише про потребу на рівні 20 – 40% для кінцевого промивання блискучих виробів. У такому разі може бути реалізовано два методи очищення – хімічний (реагентний) та йонообмінний, так звана комбінована схема очищення.

Застосування йонообмінного методу в локальних системах водоочищення дає змогу вилучити цінні компоненти зі стічних промивних вод і технологічних розчинів із поверненням їх у виробництво (рекуперація) [12, 77].

Відомо, що оперування локальними схемами рекуперації уможливорює збільшення терміну експлуатації розчину, але не знімає вимоги його знешкодження.

Методом йонного обміну як головною підсистемою обслуговуються для рекуперації цінних металів – попри спектр недоліків та обмежень, а саме – надлишок реагентів на регенерацію та великий об'єм елюатів. З огляду на наявність

останніх залучення йонного обміну як головної підсистеми має бути обґрунтовано і технологічно, й економічно, зокрема видається необхідним передбачити попереднє очищення стічних вод.

### 1.5. Висновки до розділу 1

Підсумовуючи викладене в розділі 1, можна зробити такі висновки та сформулювати задачі дисертаційного дослідження:

1. Шляхом теоретичних і практичних досліджень встановлено, значну змінюваність упродовж останніх років якісного та кількісного складу стічних вод гальванічного виробництва, а саме:

- збільшення концентрації промивних вод у  $5 \div 65$  разів, тобто досягнення концентрації забруднень ( $m$ ) рівня  $m \geq 0,02$  моль/дм<sup>3</sup>, що дає зарахувати промивні води до категорії концентрованих розчинів;

- досягнення концентрації забруднень відпрацьованих технологічних розчинів рівня  $m \geq 2 \div 5$  моль/дм<sup>3</sup>, що дає змогу вважати їх висококонцентрованими розчинами;

- наявність у якісному складі стічних вод гальванічного виробництва значного вмісту органічних речовин, комплексоутворювачів, йонів солей, які здебільшого не враховують під час їхнього очищення.

2. Проблема очищення та вибору параметрів очищення стічних вод гальванічного виробництва з концентрацією  $m \geq 0,02$  моль/дм<sup>3</sup> (концентровані стічні води) залишається актуальною з огляду на некоректність застосування відомих кількісних теорій та стехіометричних розрахунків.

3. У результаті проведених теоретичних досліджень з'ясовано, що в хімічних моделях очищення стічних вод гальванічного виробництва не відображено різноаспектні процеси, що розгортаються під час очищення, а саме – вплив йонів на структуру водної системи як на реакційне середовище та модель гідратованого йону як елементу цієї системи.

4. З огляду на посилення, внаслідок збільшення концентрації стічних вод гальванічного виробництва, всіх форм координаційних взаємодій у ході очищення концентрованих стічних вод необхідно враховувати хімічну природу окремих

компонентів і взаємозв'язки між ними, що уможлиблює забезпечення постадійності їхнього оброблення в комбінованих системах: у періодично діючих локальних циклах – для концентрованих стічних вод та в безперервно діючих або напівбезперервно діючих системах – для слабкоконцентрованих (розведених) стічних вод. Концентровані стічні води, попередньо оброблені в локальних циклах, визначено як слабкоконцентровані (розведені) стічні води.

5. Зважаючи на необхідність застосування розподілених систем очищення стічних вод через потребу зменшення вартості та збільшення ефекту такого очищення, комбіновану схему розглянуто як складну хіміко-технологічну систему, утворену сукупністю типових процесів в якості об'єктів керування і взаємозв'язків між ними. Вибір типового процесу обґрунтовано на підставі теоретичних закономірностей перебігу процесів у концентрованих розчинах.

7. На основі аналізу комбінованої схеми очищення стічних вод гальванічного виробництва як складної хіміко-технологічної системи, встановлено що за способом організації системи очищення йдеться, як правило про безперервно діючі системи; типовими технологічними процесами виступають хімічні (як основна підсистема) та сорбційні як основані (для вилучення катіонів металів, рекуперації металів) і як побічні підсистеми (для доочищення від солей жорсткості та йонів розчинних солей).

8. Шляхом аналізу комбінованої системи очищення як об'єкта автоматизації визначено що саме комбінована система є параметрично стійкою, тобто підлягає автоматизації й оптимізації.

9. Унаслідок аналізу фізико-хімічних особливостей процесу йонного обміну відзначено, що в разі використання йонного обміну для видалення катіонів металів (головна підсистема) проведення регенерації йонітів потребує наявності подвійної маси реагентів порівняно з масою вилучених домішок через окрему регенерацію катіонітів і аніонітів; після регенерації в елюатах утворюється крім солей Натрію, Купруму, Кальцію тощо значний надлишок кислот, що обмежує застосування елюатів (регенераційних розчинів) для їхньої утилізації. Відтак, очевидно, що процес йонного обміну є найбільш екологічно небезпечною технологією глибокого

очищення води й обґрунтування його застосування вимагає попередніх досліджень, що на сьогодні особливо актуально в ракурсі різкого загострення екологічної ситуації.

Таким чином у роботі пропонується вирішити такі задачі:

1. Провести аналіз стічних вод гальванічного виробництва і обґрунтувати заходи щодо удосконалення наявних систем очищення в умовах кількісних та якісних змін стоків.

2. Обґрунтувати процеси комбінованої системи очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва з точки зору методології системного аналізу Quality Function Deployment.

3. Обґрунтувати розподіл концентрованих стічних вод гальванічного виробництва на окремі категорії.

4. Експериментально дослідити локальне очищення запропонованих категорій стічних вод у періодично діючих системах, при цьому визначити основні параметри (раціональні значення витратних коефіцієнтів, рН, Eh) та доцільні методи реагентного очищення (осадження чи співосадження) залежно від структури водної системи, основою якої є гідратований йон.

5. Обґрунтувати можливість використання як хімічних реагентів окремих категорій концентрованих стічних вод гальванічного виробництва.

6. Провести кінетичні дослідження процесу реагентного очищення локального очищення, запропонованих у роботі, категорій концентрованих стічних вод гальванічного виробництва в реакторах періодичної дії.

7. Провести дослідження з метою визначення раціональних параметрів спільного доочищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва в централізованій системі та глибокого доочищення на блоці йонного обміну.

8. Розробити рекомендації щодо очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва в комбінованій системі.

9. Провести техніко-економічне обґрунтування, запропонованих у роботі, заходів щодо вдосконалення наявних схем очищення шляхом упровадження комбінованої системи.

Результати даного розділу опубліковані у роботах 22, 24, 25, 41, 42, 48, 95, 97.

## РОЗДІЛ 2

### ВИХІДНІ МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Вирішення поставленої у дисертації мети передбачало добір вихідних матеріалів із подальшим розглядом їхніх основних показників якості. Для виконання експериментальних досліджень насамперед видавалося необхідним прийняти план експерименту, доцільний з точки зору обсягу експериментальних робіт і статистичних вимог; проаналізувати методи проведення дослідно-промислових досліджень із визначення доцільних параметрів для забезпечення ефективного очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва у комбінованій системі; встановлення потрібної кількості реагентів залежно від вхідних матеріальних потоків; передбачити хід і характер хімічної взаємодії.

#### 2.1. Характеристика вихідних матеріалів

Дослідження за темою дисертаційної роботи охоплюють 3 етапи.

I етап дослідження.

1.1. Аналіз кількісного та якісного складу стічних вод гальванічного виробництва за період 1985 – 2015 р.р.

1.2. Аналіз роботи існуючих систем очищення в умовах кількісних та якісних змін промивних стічних вод гальванічного виробництва.

1.3. Обґрунтування застосування комбінованої системи для очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва.

II етап дослідження

2.1. Визначення завдань та характеристик основних та побічних підсистем комбінованої системи очищення за методом Розгортання функції якості (Quality Function Deployment (QFD)).

2.2. Визначення основних задач експериментальних досліджень.

2.3. Накопичення та формування стоку (поділ концентрованих стічних вод на окремі категорії та визначення їх характеристик).

### III етап дослідження

3.1. Експериментальне визначення основних параметрів локального очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва окремих категорій, а саме: витратних коефіцієнтів, значення рН середовища, ступінь перетворення, спосіб дозування реагентів та умови регулювання процесом.

3.2. Експериментальне дослідження на предмет використання окремих категорій стічних вод гальванічного виробництва як хімічних реагентів.

3.3. Кінетичні дослідження реагентного очищення окремих категорій концентрованих стічних вод: визначення особливостей реагентного очищення (осадження, співосадження), спосіб дозування реагентів та умови регулювання процесом.

3.4. Визначення основних параметрів спільного доочищення концентрованих стічних вод (реагентним методом): витрати реагентів, значення рН, ступінь перетворення.

3.5. Визначення основних параметрів доочищення стічних вод (методом йонообмінної сорбції).

3.6. Техніко-економічне обґрунтування комбінованої системи очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва.

### Перший етап досліджень.

На даному етапі досліджень було проаналізовано якісний і кількісний склад стічних вод підприємств гальванічного виробництва 1985–2015 р.р.. Розрахунки виконували за формулами обробки статистичних даних, для розрахунків статистичного аналізу використовували програму Microsoft Excel. За результатами означених досліджень є можливим простеження динаміки змін якісного та кількісного складу стічних вод гальванічного виробництва впродовж періоду у 30 років.

Для досліджень формування стоку було використано технологічні карти скиду стічних вод гальванічного виробництва із вказівкою номера технологічної ванни, об'єму ванни, якісного складу ванни та кратності її скиду.

Обґрунтування застосування комбінованої системи для очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва здійснювали на основі аналізу матеріальних балансових схем основних існуючих схем: схема спільного очищення ВТР та ПВ; схема з дозування ВТР у накопичувач ПВ; схема з локальним очищенням ВТР та наступним їх доочищення разом з ПВ.

Розрахунки концентрацій забруднювальних речовин проводили, зважаючи на вихідні дані стічних вод (технологічні карти стічних вод використовувані на гальванічній ділянці) й ефект очищення на кожній ділянці очищення для кожного компонента окремо.

Як дають підстави стверджувати дані першого етапу досліджень, аналізовані стічні води, є концентрованими стічними водами [19]. Так, наприклад, їх можна характеризувати з точки зору молекулярної концентрації складових: суміш двох солей, кислоти з водою; суміш солі, кислоти з водою; суміш двох солей із водою.

Матеріальні балансові схеми складені на основі методики розрахунку матеріальних балансів хіміко-технологічних процесів [12, 13]:

$$m_A + m_B + m_C + \dots m_I = m_A' + m_B' + m_C' + \dots m_{\text{втррати}}, \quad (2.1)$$

де  $m_A + m_B + m_C + \dots m_I$  – маса компонентів, які надходять на обробку;

$m_A' + m_B' + m_C' + \dots$  – маса компонентів, отриманих після обробки (в складі води й осаду);  $m_{\text{втррати}}$  – виробничі втрати (до 15%).

Масу компонентів визначали на основі теорії [37], за якою багатоконпонентний розчин у стані рівноваги дорівнює:

$$m_A = \frac{M_A}{M_{AB}} \cdot m_{AB} + \frac{M_A}{M_{AC}} \cdot m_{AC} \dots, \quad (2.2)$$

де  $M_A, M_B \dots$  – маса моля йонів  $A, B$ , що входять до складу  $AB, AC$ ;

$m_{AB}, m_{AC}$  – маса речовин, що надходять у стічну воду; визначають на ґрунті вихідних даних.

Приклад розрахунку для п'ятикомпонентного сульфатнокислого електроліту ніколювання:

1). молярна концентрація речовин:

$$C_{NiSO_4} = \frac{m_{NiSO_4}}{M_{NiSO_4}} = \frac{165}{155} = 1,07 \text{ (моль / дм}^3 \text{)} ; ;$$

$$C_{NiCl_2} = \frac{m_{NiCl_2}}{M_{NiCl_2}} = \frac{45}{129} = 0,3 \text{ (моль / дм}^3 \text{)} ;$$

$$C_{H_3BO_3} = \frac{m_{H_3BO_3}}{M_{H_3BO_3}} = \frac{35}{62} = 0,56 \text{ (моль / дм}^3 \text{)} ;$$

2). маса складових:

$$m_{Ni} = \frac{M_{Ni}}{M_{NiSO_4}} \cdot m_{NiSO_4} + \frac{M_{Ni}}{M_{NiCl_2}} \cdot m_{NiCl_2} = \frac{59}{165} \cdot 165 + \frac{59}{129} \cdot 45 = 80 \cdot 10^3 \text{ (мг / дм}^3 \text{)} ;$$

$$m_{Cl} = \frac{H_{Cl}}{M_{NiCl_2}} \cdot m_{NiCl_2} = \frac{35,5}{125} \cdot 49 = 12 \cdot 10^3 \text{ (мг / дм}^3 \text{)} ;$$

$$M_H = \frac{M_H}{M_{H_3BO_3}} \cdot m_{H_3BO_3} = \frac{1}{62} \cdot 35 = 0,56 \cdot 10^3 \text{ (мг / дм}^3 \text{)} ;$$

$$m_{BO_3} = \frac{M_{BO_3}}{M_{H_3BO_3}} \cdot m_{H_3BO_3} = \frac{59}{62} \cdot 35 = 33 \cdot 10^3 \text{ (мг / дм}^3 \text{)} ;$$

$$m_{SO_4} = \frac{M_{SO_4}}{M_{NiSO_4}} \cdot m_{NiSO_4} = \frac{96}{155} \cdot 165 = 102 \cdot 10^3 \text{ (мг / дм}^3 \text{)} ;$$

3). концентрація складових:

$$C_{Ni} = \frac{m_{Ni}}{M_{Ni}} \cdot V^{-1} = \frac{80}{59} = 1,4 \text{ (моль / дм}^3 \text{)} ;$$

$$C_{Cl} = \frac{m_{Cl}}{M_{Cl}} \cdot V^{-1} = \frac{12}{35,5} \cdot V^{-1} = 0,34 \text{ (моль / дм}^3 \text{)} ;$$

$$C_H = \frac{m_H}{M_H} \cdot V^{-1} = \frac{0,56}{1} \cdot V^{-1} = 0,59 \text{ (моль / дм}^3 \text{)} ;$$

$$C_{BO_3} = \frac{m_{BO_3}}{M_{BO_3}} \cdot V^{-1} = \frac{33,3}{62} = 0,54 \text{ (моль / дм}^3 \text{)} ;$$

$$C_{SO_4} = \frac{m_{SO_4}}{M_{SO_4}} \cdot V^{-1} = \frac{102}{96} = 1,06 \text{ (моль / дм}^3 \text{)};$$

Можна однозначно описати розчин:

1) загальною масою розчинених речовин:

$$m_S = m_{NiSO_4} + m_{NiCl_2} + m_{H_3BO_3} = 245 \text{ (г)};$$

2) сумарним числом молів розчиненої речовини:

$$C_S = C_{NiSO_4} + C_{NiCl_2} + C_{H_3BO_3} = 1,93 \text{ (моль / дм}^3 \text{)}.$$

Хімічну модель систем очищення стічних вод гальванічного виробництва (балансові схеми) розраховували за допомогою методу рівняння ізотерми осадження металів згідно методики представленої у [18, 68].

Другий етап досліджень.

Для визначення завдань та характеристик основних та побічних підсистем комбінованої системи очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва використано методику розгортання (структуризація) системи - розгортання функції якості – Quality Function Deployment. Відповідно до системного підходу QFD основні елементи (хімічне осадження та співосадження, окисно-відновні процеси, процес йонного обміну) комбінованої системи представлено у вигляді схем побудованих за наступною послідовністю: характер процесу → тип обладнання → параметри контролю.

**На третьому етапі** проведено експериментальні дослідження на модельних розчинах та реальних стічних водах гальванічного виробництва у лабораторних і дослідно-промислових умовах.

Дослідження на модельних розчинах проводили для хромовмісних стоків, для інших категорій металовмісних концентрованих стічних вод дослідження проводили на реальних стічних водах від ТзОВ «Брополь», ТзОВ «Завод метизних виробів», ТзОВ «Мотор», від наступних операцій:

- концентровані стічні води після операції ніколювання (категорія: кислі металовмісні стічні води після операцій покриття) з концентрацією йонів Ніколю у межах 300 – 90 000 мг/дм<sup>3</sup>;

- концентровані стічні води після операцій лудіння, що вміщують йони Стануму (категорія: лужні металовмісні після операцій покриття), з концентрацією йонів Стануму у межах 500 – 35 000 мг/дм<sup>3</sup>;

- концентровані стічні води, після операцій травлення (категорія: кислі металовмісні концентровані після операцій підготовки поверхні), з концентрацією йонів Купруму в межах 10 000 – 20 000 мг/дм<sup>3</sup>;

- концентровані стічні води, після операцій підготовок поверхні знежирення (категорія: лужні металовмісні концентровані після операцій підготовки поверхні), характеризуються як концентровані за співвідношенням добре розчинних солей, що вміщують жорсткі катіони Натрію, Кальцію, а також наявністю значної кількості органічних домішок, зокрема ПАР.

Об'єктом дослідження в роботі були процеси реагентного очищення СВ гальванічного виробництва.

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

У лабораторних умовах експериментальні дослідження проводили у мірних стаканах та на експериментально-лабораторній установці (рис.2.1), у статичних та динамічних умовах. Експериментально-лабораторна установка розрахована на очищення 5 літрів оброблених стічних вод (модельних, промислових).

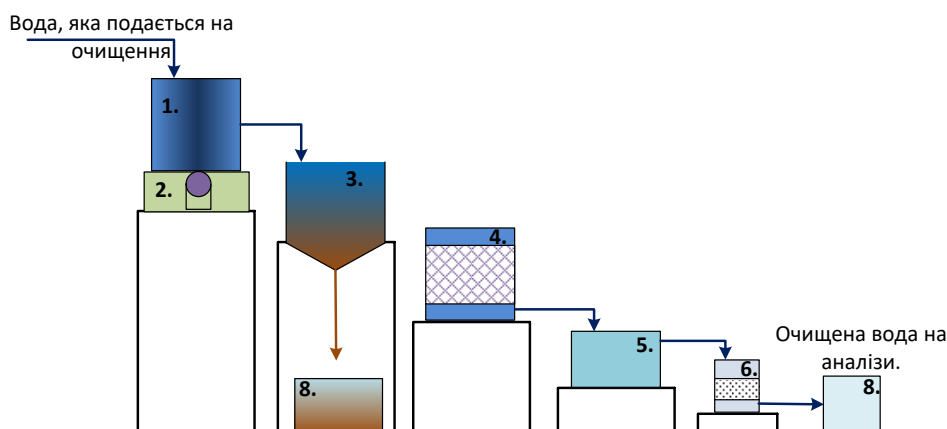


Рисунок 2.1– Схема експериментально-лабораторної установки

Позначення на рис.2.1. 1 - накопичувач накопичувач, усереднювач – хімічний реактор, 2 – електрична мішалка. 3 – відстійник, 4 – фільтр з пінополістирольним завантаженням, 5 – проміжна ємність, 6 – фільтр з завантаженням іонообмінною смолою. 7 – накопичувач очищеної води, 8 – накопичувач осаду.



Рисунок 2.2 – Фото експериментально-лабораторної установки



Рисунок 2.3 – Фото лабораторних досліджень стадії йонообміного доочищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва



Рисунок 2.4 – Фото експериментально-лабораторної установки (блок реагентного очищення)



Рисунок 2.5 – Фото експериментально-лабораторної установки (блок йонообмінного доочищення)

Апробація отриманих результатів досліджень проходила на пілотних системах очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва ТзОВ «Брополь», ТзОВ «Завод метизних виробів» (рис.2.6., 2.7., 2.8.).



Рисунок 2.6 – Фото системи очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва ТзОВ «Брополь»



Рисунок 2.7 – Фото блоку локального очищення окремих категорій концентрованих стічних вод гальванічного виробництва ТзОВ «Завод метизних виробів»



Рисунок 2.8 – Фото блоку обробки осадів системи очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва ТзОВ «Завод метизних виробів»

## 2.2. Опис методик аналізу концентрацій окремих компонентів у стічних водах

Аналізи проводили за методиками виконання вимірювань відповідно для кожного компонента Таблиця 2.3.

Таблиця 2.1 – Методики вимірювань проведених у роботі

Показник	Назва та позначення МВВ	Позначення одиниці	Діапазон і похибка вимірювань	Метод вимірювання
Цинк (Zn <sup>+2</sup> )	МВВ № 081/12-0173-05 Поверхневі, підземні та зворотні води Методика виконання	мг/дм <sup>3</sup> %	0,005 - 1,0 $\delta = \pm (25 - 15)$	Фотоколориметричний

## Продовження таблиці 2.1

	вимірювань масової концентрації цинку фотоколориметричним методом			
Нікель (Ni <sup>+2</sup> )	Фотометрическое определение никеля с диметилглиоксимом [3], с.190	мг/дм <sup>3</sup> %	0,005 - 0,2 $\delta = \pm (50 - 35)^*$	Фотоколориметричний
Фосфати (PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	МВВ 081/12-0005-01 Поверхневі та очищені стічні води. Методика виконання вимірювань масової концентрації розчинених ортофосфатів фотометричним методом	мг/дм <sup>3</sup> %	0,05 - 100 $\delta = \pm (15 - 10)$	Фотоколориметричний
Сульфати (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	РД 52.24.53-88 Методические указания по выполнению измерений массовой концентрации сульфатов в пробах природных вод титриметрическим методом с солью свинца	мг/дм <sup>3</sup> %	10 - 300 $\delta = \pm (18 - 4)$	Титриметричний
	МВВ 081/12-0007-01 Поверхневі та очищені стічні води. Методика виконання вимірювань масової концентрації сульфатів гравіметричним методом	мг/дм <sup>3</sup> %	50 - 5000 $\delta = \pm 10$	Гравіметричний

## Продовження таблиці 2.1

Нітрати (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	РД 118.02.2-91 Методика виконання вимірювань масової концентрації хлоридів методом аргентометричного титрування	мг/дм <sup>3</sup> %	1 - 70 δ = ± (16 - 15)	Потенціометричний
Хлориди (Cl <sup>-</sup> )	МВВ 081/12-0004-01 Поверхневі та очищені стічні води. Методика виконання вимірювань масової концентрації хлоридів методом аргентометричного титрування	мг/дм <sup>3</sup> %	10 - 500 δ = ± 10	Титрометричний
Мідь (Cu <sup>2+</sup> )	КНД 211.1.4.035-95 Методика екстраційно- фотометричного визначення міді з діетилдітіокарбаматом свинцю в поверхневих та стічних водах	мг/дм <sup>3</sup>	0,01 - 0,08 Δ = ± (0,005 - 0,012)	Фотоколориметричний
Кадмій (Cd <sup>2+</sup> )	МВВ 103-12-98 Методика виконання вимірювань масової концентрації кадмія в пробах природної, питтьової і сточної води на аналізаторі жидкості “Флюорат-02” (М01-16-95	мг/дм <sup>3</sup> %	0,0005 - 2 δ = ± (55 - 25)	Флуоресцентний
ХСК	КНД 211.1.4.021-95 Методика визначення хімічного споживання кисню (ХСК) в поверхневих і стічних водах	мгО/дм <sup>3</sup>	5 - 10000 Δ = ± (0,7 - 800)	Титрометричний

## Продовження таблиці 2.1

Натрій (Na <sup>+</sup> )	МВИ ПНД Ф 14.1:2:4.167-2000 Методика выполнения измерений массовых концентраций катионов калия, натрия, лития, магния, кальция, аммония, стронция, бария в пробах питьевых, природных, сточных вод методом капиллярного электрофореза с использованием системы капиллярного электрофореза „Капель”	мг/дм <sup>3</sup> %	0,5 - 5000 $\delta = \pm (20 - 10)$	Капілярний електрофорез
Нітрити (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	МВВ № 04725935-670-2006. Сточные, поверхностные и подземные воды. Нитриты. Определение массовой концентрации фотоколориметрическим методом	мг/дм <sup>3</sup> %	0,002 - 50,0 $\delta = \pm 22$	Фотоколориметричний
Алюміній (Al <sup>3+</sup> )	МВВ 081/12-0432-07 Поверхневі, підземні і зворотні води. Методика виконання вимірювань масової концентрації алюмінію титриметричним методом	мг/дм <sup>3</sup> %	0,003 - 5,0 $\delta = \pm 17$	Титриметричний

## Продовження таблиці 2.1

Хром (Cr <sup>6+</sup> , Cr <sup>3+</sup> )	1. МВВ № 081/12-0114-03 Поверхневі, підземні та зворотні води. Методика виконання вимірювань масової концентрації хрому загального, хрому (VI) та хрому (III) екстракційно- фотоколориметричним методом з	мг/дм <sup>3</sup> %	0,001 - 2 $\delta = \pm (35 - 23)$	Фотоколорим етричний
	дифенілкарбазидом 2. МВВ 107-12-98 Методика выполнения измерений массовой концентрации хрома общего в пробах природной, питьевой и сточной воды на анализаторе жидкости “Флюорат-02” (М01-11-94)	мг/дм <sup>3</sup> %	0,002 - 0,2 $\delta = \pm (75 - 20)$	Хемілюмінесц ентний
Ферум (Fe <sub>заг</sub> )	МВВ № 04725935-392-06 Сточные, поверхностные и подземные воды. Железо общее. Определение массовой концентрации фотоколориметрическим методом	мг/дм <sup>3</sup> %	0,1 - 1000,0 $\delta = \pm 10$	Фотоколорим етричний
Азот амонійни й (NH <sub>4</sub> )	КНД 211.1.4.031-95 Методика титриметричного визначення загального азоту в стічних водах	мг/дм <sup>3</sup>	1 - 200 $\Delta = \pm (0,25 - 20)$	Титриметричн ий

В якості реагентів під час дослідження застосовували:

- для коригування та підтримання значення окисно-відновного та кислотного середовища – 10%-ний розчин  $H_2SO_4$ , 10%-ний розчин  $Ca(OH)_2$ ;
- як реагент для окислення - відновлення – 10%-ний розчин  $FeSO_4$ , 10%-ний розчин  $NaHSO_3$ , 15%-ний розчин  $H_2O_2$ ;
- для коагуляції — утворення гідроксидів нерозчинних з'єднань, 20%-ний розчин  $FeCl_3$ , 10%-ний розчин  $Al_2(SO_4)_3$ ;
- для інтенсифікації процесів осадження – флокулянти Zetag-8180, Magnoflok, AN-512.
- для регенерації йонообмінних фільтрів – 10%-ний розчин  $HCl$ , 10%-ний розчин  $NaCl$ .

Характеристики реагентів представлено у таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Характеристика реагентів

Найменування реагентів	Фізичні властивості	Токсичність	Показники вибухо-пожежонебезпеки		ГДК (в робочій зоні), мг/м <sup>3</sup> (ГОСТ 12.1.007-	Клас безпеки (ГОСТ 12.1.007-
			Група горючості (ГОСТ 12.1.044-64)	Здатність горіти і вибухати при взаємодії з водою, повітрям та ін. речовинами		
Ферум (II) сульфатнокислий, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ДСТУ 2463-94	Купорос залізний технічний зелено-голубі кристали	Малотоксичний	Негорюче	Не горить, не вибухає	2	
Вапно гашене ДСТУ В 2.7-90-99	Вапно мелене 2 сорт.	Нетоксичне	Негорюче	Не горить, не вибухає	10	

Флокулянт AN 913 SH (висновок державної санітарно-епідеміологічної експертизи №05.03.02-03/31866 від 25.06.2007)	Сипуча, білого кольору речовина	Нетоксичний	Негорючий	Не горить не вибухає	10	
Натрій хлористий, NaCl ГОСТ 4233-77	сипуча кристалічна речовина	Нетоксичний	Негорючий	Не вибухає, не горить	5	
Сульфатна кислота, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ГОСТ 2184-77),	Кислота технічна 96%, прозора безколірна рідина	Токсична	Негорюча	Унаслідок взаємодії з водою проходить бурхлива реакція з великим виділенням тепла, пари та газів	1	
Перексид водню, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , ГОСТ 177-88	35%, безколірна прозора рідина	Токсичний	Негорюча	Пожежовибухо-небезпечний	0,3	

У ході вивчення ефективності процесів хімічного осадження застосовували такі методики дослідження як [88]: побудова кривих потенціометричного титрування (1 та 2-го порядку), побудова кривої буферної інтенсивності. Значення буферного індексу розраховували за співвідношенням:

$$\sigma = \frac{\Delta pH}{\Delta \varphi}$$

Після чого будували диференціальну криву потенціометричного титрування в координатах  $\sigma - V_{10\%H_2SO_4 (NaOH)}$ , мл/л.

Надалі, для визначення точки доцільного регулювання системи за значенням рН порівнювали криву буферної інтенсивності з кривою потенціометричного титрування, наприклад, рис.2.9.

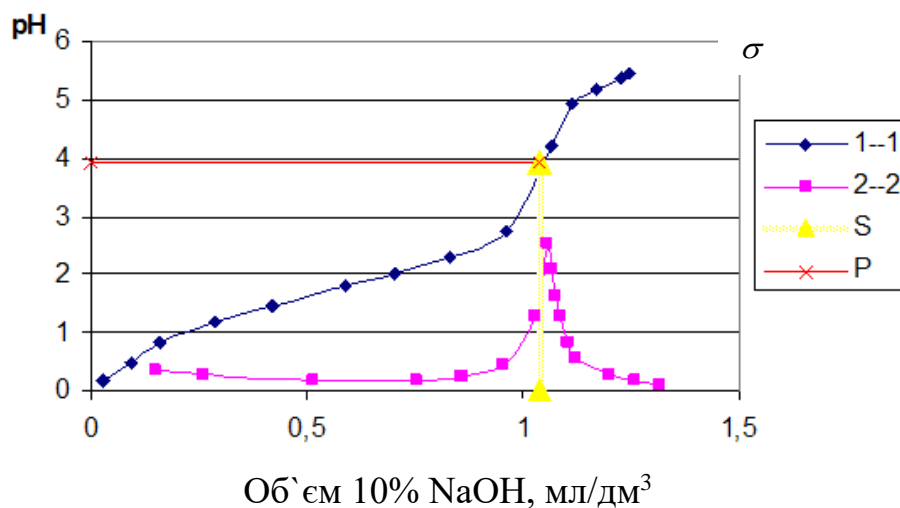


Рисунок 2.9 – Вибір доцільних умов автоматичного регулювання  $pH$  процесу хімічного осадження у системі  $FeCl_3-H_2O$ :

1-1 – крива потенціометричного титрування; 2-2 – диференціальна крива потенціометричного титрування;  $S$  – очікувана крива змін у навантаженні системи;  $P$  – очікувана крива регулювання значень  $pH$ ;  $\alpha$  – точка еквівалентності системи;  $K$  – точка доцільного регулювання системи за значенням  $pH$

За методикою хімічного осадження також було проведено кінетичні дослідження у такій послідовності [88]:

До розчинів із різною концентрацією  $Cr^{+6}$  (500 – 10 000 мг/дм<sup>3</sup>) спочатку за  $pH$  2,5, а потім –  $pH$  4,0 у збільшувальній кількості додавали розчин натрій сульфїту до отримання 15-ти кратного надлишку. Для контролю  $pH$  у процесі реакції використовували портативний  $pH$ -метр HANNA (з вбудованим електродом). Контроль надлишкової концентрації  $Cr^{+6}$  здійснювали за допомогою реєструючого спектрофотометра фірми Ray Unicam у кюветі товщиною шару 10 мм через 3 год після змішування реагентів, зокрема після повного закінчення реакції.

У ході лабораторних досліджень отримано неперервні криві зміни в часі концентрації  $Cr^{+6}$  за різних значень  $pH$ . Аналогічні залежності одержано і для інших початкових концентрацій  $Cr^{+6}$ . На основі наявних даних можна вибрати доцільне значення  $pH$ , яке необхідне підтримувати у промислових реакторах для забезпечення достатньо швидкого перебігу реакції за найменших затрат кислоти.

Також було проведено дослідження впливу початкової концентрації  $\text{Cr}^{+6}$  (у діапазоні –  $500 \div 10000$  мг/дм<sup>3</sup>) на швидкість перебігу реакції, а також ступінь перетворення ( $\alpha$ )  $\text{Cr}^{+6} \rightarrow \text{Cr}^{+3}$  залежно від часу проходження реакції та початкової концентрації  $\text{Cr}^{+6}$ , результати яких відображено на кривих у координатах  $V_{\text{реак}} = f(C_0(\text{Cr}^{6+}), C_0(\text{Cr}^{6+}) = f(\alpha)$ .

За отриманими результатами досліджень також побудовано криву розгону у координатах  $C_0 = f(t)$  з початковою концентрацією шестивалентного хрому  $500 \div 10000$  мг/дм<sup>3</sup>. Оскільки  $K = 1/T_{\text{реакц}}$ , то шляхом визначення графічно  $T_{\text{реакц}}$  і проведення дотичної до отриманої кривої, встановили коефіцієнт  $K$ . За проведеними дотичними до кривої розгону отримали залежність концентрації  $\text{Cr}^{+6}$  від часу проходження реакції.

Дослідження процесу йонного обміну як допоміжної підсистема комбінованої схеми очищення стічних вод гальванічного виробництва виконували у статичному та динамічному режимах (за різних температур, із різною швидкістю, з дозування реагентів).

Дослідження проводили на стічних водах гальванічного виробництва після основного фізико-хімічного очищення. В якості досліджуваних йонообмінних смол вибрали сильнокислотний катіоніт NRV 100 R у формі  $\text{H}^+$  і сильнокислотний катіоніт С 100 Е у формі  $\text{Na}^+$ .

Дослідження передбачало розмежування аналізованого розчину в окремих стаканах, перемішування його мішалкою та закінчення процесу в різні проміжки часу з інтервалом у 5 хв. Контроль процесу очищення охоплював аналізом вихідного й отриманого розчину на концентрацію йонів  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{Zn}^{2+}$ .

Дослідження у динамічному режимі проводили у йонообмінній колонці в лабораторних умовах шляхом пропускання досліджуваного розчину різного об'єму  $200 \div 1000$  л через шар йоніту (висота йоніту – 95см). Контроль процесу очищення передбачав аналіз вихідного й отриманого розчину на концентрацію йонів  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ; часу проходження розчину через шар йонітового завантаження; значень рН та Eh середовища.

Дослідження у динамічному режимі також здійснювали згідно з методикою Перлова В.І. представленої у роботі [109] за різних значень температури – 20°C та 50°C, із дозуванням та без дозування  $H_2O_2$ ,  $Ca(OH)_2$ .

## 2.2. Висновки до розділу 2

1. Складено програму лабораторних досліджень очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва у комбінованій системі.
2. Визначено основні технологічні параметри та конструктивні параметри лабораторного експерименту, встановлено діапазони їх значень.
3. У дослідженнях застосовано стандартні методики визначено основних фізико-хімічних показників стічних вод.

## РОЗДІЛ 3

ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ І ХАРАКТЕРИСТИКА КОЖНОЇ ІЗ  
ПІДСИСТЕМ КОМБІНОВНОЇ СИСТЕМИ ОЧИЩЕННЯ  
КОНЦЕНТРОВАНИХ СТІЧНИХ ВОД ГАЛЬВАНІЧНОГО  
ВИРОБНИЦТВА3.1. Теоретичне обґрунтування класифікації концентрованих стічних вод  
гальванічного виробництва для створення комбінованої системи

На основі теорії концентрованих розчинів, з робіт О.Л. Самойлова, Н.А. Ізмайлова, Л.І.Антропова, відомо, що у концентрованих стічних водах гальванічного виробництва внаслідок посилення всіх форм координаційних взаємодій, при визначенні основних технологічних параметрів процесу очищення необхідно враховувати: структуру розчину, хімічну природу окремих компонентів і взаємозв'язки між ними, включаючи частинки, які виникають при утворенні водної системи, основним елементом якої є гідратований йон [26, 30, 63].

При цьому, для прогнозування ефекту очищення концентрованих стічних вод слід використовувати основні положення формальної термодинаміки, а саме: визначення режимних параметрів процесу при яких заданий ефект очищення супроводжується зменшенням ентропії системи. Крім того, збільшення ефекту очищення може бути досягнуте отриманням більш однорідної вихідної суміші (зменшенням ентропії змішування) тому, є актуальним поділ стічних вод на окремі категорії.

На сьогодні на підприємствах гальванічного виробництва стічні води поділяють на два потоки: кисло-лужні та хромовмісні, які після відновлення  $Cr^{+6}$  обробляють загальним потоком у централізованій системі, а саме – проводять нейтралізацію до рН 6,5 – 8,5. Як правило, після цього вміст йонів важких металів у очищеній воді залишається у десятки та сотні разів вищий за вимоги ГДК [7, 18, 56, 57, 96].

У роботі [78] автором теоретично обґрунтовано рекомендації щодо поділу стічних вод на чотири потоки з подальшою їхньою обробкою до заданих значень рН. Однак у згаданій праці не взято до уваги вихідної концентрації металів у стічних

водах і відповідних структурних особливостей водної системи загалом, наявності органічних речовин (зокрема ПАР), що впливають на кінетичні та термодинамічні закономірності проходження реакцій, а саме – на зміщення діапазону доцільних значень рН, витрату реагентів, способи дозування реагентів.

На основі досліджень формування стоку, визначено йони металів є основними компонентами стічних вод гальванічного виробництва, тому кисло-лужних стічні води розглядаємо як металовмісні.

Під час поділу концентрованих стічних вод також варто зважати на їхні кислотно-основні (РФ) та окисно-відновні властивості (Еh) в ракурсі забезпечення доцільних умов обробки та можливості їх застосування в якості реагентів.

Здатність до гідратації, а також механізм утворення гідратованого йону пояснюють автори у роботах [58, 82, 112] з точки зору його електронної структури, тобто за положенням у періодичній системі Д. М. Менделєєва. До характеристик, пов'язаних із можливістю катіона взаємодіяти зі своїм оточенням, належать йонний потенціал і його електронна структура. Згідно з такими характеристиками більшість простих (одноатомних катіонів) поділяють на два типи – жорсткі та м'які [58, 81].

Таким чином, при гідратації змінюється як структура води, так і структура самих реагентів. В зв'язку з цим, зміна властивостей при утворенні водної системи визначається їх структурними змінами. Слід також вказати на суттєвий вплив структури водної системи на термодинаміку хімічних реакцій, кількісною мірою такого впливу служать термодинамічні характеристики гідратації стехіометричної суміші йонів, які встановлені для багатьох систем.

Таблиця 3.1 – Йонні радіуси, йонні потенціали окремих катіонів стічних вод та теплота гідратації гальванічного виробництва [81]

№з/п	Йон	Йонний радіус, А	Йонний потенціал, е/А	Теплота гідратації, ккал/моль	Технологічні операції
Жорсткі (типові) з йонною з конфігурацією $s^2p^6$					
1	Na <sup>+</sup>	0,95	1,05	-100	підготовка поверхні

Продовження таблиці 3.1

2	Ca <sup>2+</sup>	0,99	2,02	-382	підготовка поверхні
3	Mg <sup>2+</sup>	0,66	3,03	-464	підготовка поверхні
4	Al <sup>3+</sup>	0,52	5,77	-1122	металопокриття
М'які (нетипові) з йонною з конфігурацією s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> d <sup>1-10</sup> s <sup>0-2</sup>					
6	Cd <sup>2+</sup>	0,96	2,08	-437	металопокриття
7	Pb <sup>2+</sup>	0,84	2,38	-359	металопокриття
8	Fe <sup>2+</sup>	0,76	2,63	-468	металопокриття, підготовка поверхні
9	Zn <sup>2+</sup>	0,72	2,77	-492	металопокриття
10	Cu <sup>2+</sup>	0,72	2,77	-507	металопокриття
11	Fe <sup>3+</sup>	0,64	4,7	-1072	підготовка поверхні, металопокриття
12	Cr <sup>3+</sup>	0,62	4,82	-1105	металопокриття

З аналізу представлених у таблиці 3.1 даних слідує, що йони (крім Алюмінію) які в переважній кількості присутні у розчинах після операцій підготовки поверхні мають низькі значення теплоти гідратації ( $\Delta H_{\text{гідр.100}} - 480$  ккал/моль), тобто відповідні йони є низько гідратованими. У розчинах після операцій металопокриття переважаюча кількість йонів мають високе значення теплоти гідратації ( $\Delta H_{\text{гідр.500}} - 1105$  ккал/моль), тобто вони є високогідратованими.

Наукову інформацію, щодо йонних радіусів йонних потенціалів основних катонітів стічних вод і теплоти гідратації, подану в таблиці 3.10, використано в ході теоретичного обґрунтування розподілу концентрованих стічних вод гальванічного виробництва [81, 114].

У процесі очищення стічних вод, як правило, основною операцією є вилучення катіонної складової і забруднень, і реагентів. З точки зору системного аналізу водну систему стічних вод гальванічного виробництва доцільно розглядати як реальну хімічну систему, яка містить сукупність катіонів та аніонів, що утворюють молекулу, асоціати, комплекси, зокрема гідратокомплекси [81, 112].

Проаналізуємо поведінку у водній системі стічних вод гальванічного виробництва аніонів, скласифікованих на прості та складні. На основі поведінки простих йонів у водній системі можна поділити останні на три типи [81]:

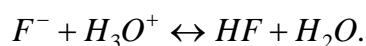
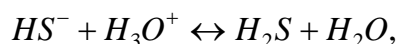
1-ший тип – прості аніони, які не можуть існувати у водному середовищі, оскільки енергетично притягують протони води й утворюють ковалентні зв'язки;

2-гий тип – прості аніони, які частково реагують з водою і тому існують у вигляді вільних аніонів у невеликих концентраціях;

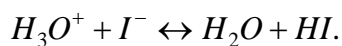
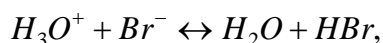
3-тип тип – прості аніони, концентрація яких може бути доволі високою.

Унаслідок дослідження складу стічних вод гальванічних виробництв можна зробити висновок, про наявність у них простих аніонів, що належать до другого та третього типів.

Прості аніони другого типу ( $S^{2-}$ ,  $F^-$ ) не значно реагують з молекулами води в лужних розчинах, у кислих, через приєднання протонів знаходяться у формі вільних йонів, а у кислих розчинах – у вигляді повністю недисоційованих кислот [81]:



Прості аніони третього ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ) типу практично не реагують з молекулами води або йонами гідроксонію:



Властивість складних аніонів пов'язують з важливими характеристиками центрального атома: електронної конфігурації, ступеня окислення, йонного потенціалу.

Відомо [82], що характер зв'язку аніонів залежить також від природи наявних у стічних водах катіонів: міцний зв'язок катіонів зумовлює посилення гідролізу або гідратації аніонів.

В залежності від природи йонів, взаємодія гідратної води з ними може бути сильніше або слабше взаємодії молекул води між собою. Сполучення пар

протівойонів з різним характером їх гідратації може призвести до різного сумарного ефекту взаємодії молекул води між ними [82].

В той же час незмінним є: послаблення поля між протівойонами зі збільшенням ступеня гідратації, втрати частини заряду катіона внаслідок ковалентної взаємодії з молекулами води, збільшення дипольного моменту гідратної води в результаті електростатичної і ковалентної взаємодії з катіоном.

На основі наведених відомих факторів проаналізовано технологічні операції і різні типи розчинів, які співставленні з типом гідратації та характером зв'язку і представляється на розгляд модель гідратованого йону у таблиці 3.2.

Таблиця 3.2. – Тип структури гідратованого йона для різного складу стічних вод гальванічного виробництва

№	Технологічні операції	Тип розчину	Компонент розчину	Характер зв'язку із молекулами води	Модель гідратованого йона
1.	Металопокриття	Кислий нікельвмісний	Ni	ковалентний	$[NiOH^+]$
2.	Металопокриття	Кислий купрумвмісний	Cu	ковалентний	$[Cu OH^+]$
3.	Металопокриття	Станумвмісний	Sn SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ковалентний водневий	$[SnOH^+]^{+2}$
4.	Підготовки поверхні	Солонокислі, ферумвмісні	Fe Cl	ковалентний	$[FeOH]^{+2}$
5.	Підготовки поверхні	Нітратнокислі, купрумвмісні	Cu NO <sub>3</sub>	водневий	$[Cu(H_2O)_n]$
6	Підготовки поверхні	Відпрацьовані луги	Na Ca OH	йон- диполь	$[NaH_2O)_n]$
7	Підготовки поверхні	Відпрацьовані розчини хлоридної кислоти	H Cl	водневий	$[H_5O_2^+] \dots Cl^-$

## Продовження таблиці 3.2

	Відпрацьовані розчини суміші нітратної, сульфатної, хлоридної кислот	H Cl SO <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	водневий	$[H_5O_2^+] \dots Cl$ $[H_5O_2^+] \dots SO_4^{2-}$ $[H_5O_2^+] \dots NO_3^-$
	Відпрацьовані розчини хлоридної і плавикової кислот	H NO <sub>3</sub> F	водневий	$[H_5O_2^+] \dots F^-$

Таким чином, гідратація призводить до зміни природи часточок, що реагують, і до утворення певного середовища, в якому проходять хімічні перетворення і фізичні процеси, саме – структури утворення осаду та його відділення.

Через відсутність кількісної теорії розчинів із концентрацією більше ніж  $m > 0,02$  моль/дм<sup>3</sup>, характер реакції, як правило, розглядають з точки зору основ формальної термодинаміки.

З причин термодинамічного характеру реакції, що доведено даними в таблиці 3.13, осадження йонів металів у формі гідроксидів відбувається екзотермічно і відзначається зменшенням ентропії [32, 35, 86, 113].

Таблиця 3.3 – Термодинамічні характеристики йонних реакцій осадження для кисло-лужних стічних вод

Йонна взаємодія випадання осаду	$\Delta H^0$ , кДж / моль	$\Delta S^0$ , кДж / моль	$\Delta G^0$ , кДж / моль
$Fe^{3+} + 3(OH)^- \rightarrow Fe(OH)_3 \downarrow$	-904,18	-844,97	-101,56
$Fe^{2+} + 2(OH)^- \rightarrow Fe(OH)_2 \downarrow$	-565,4	-174,77	-474,18
$Cu^{2+} + 2(OH)^- \rightarrow Cu(OH)_2 \downarrow$	-598,17	-268,18	-9,34
$Ni^{2+} + 2(OH)^- \rightarrow Ni(OH)_2 \downarrow$	-570,03	-162,17	-480,22

Осадженню сприяє ентропійний фактор, збільшення якого за абсолютною величиною пов'язане зі зростанням йонного потенціалу для катіонів із помірним йонним потенціалом у водному середовищі, які під час нейтралізації кислоти утворюють у результаті гідролізу нерозчинні гідроксиди (таблиця 3.10). Такий процес типовий для йонів металів, наявних у металовмісних кислих стічних водах після операції покриття.

Але, з огляду на вищевказане не варто робити висновки, що для всіх реакцій осадження в розчинах властивий екзотермічний ефект і зменшення ентропії, хоча на перший погляд утворення впорядкованих структур, якими є тверді фази (осад), повинно було б розгортатися саме так.

Слід також мати на увазі, що все сказане справедливе тільки щодо розведених водних систем стічних вод гальванічного виробництва [86]. Стосовно водних систем із середніми та високими концентраціями та взаємодією йонів із розчинником – водою, вагомим чинником слугує також їхня взаємодія внаслідок утворення навколо цього йона йонної атмосфери, що складається з йонів протилежного знаку. У більш концентрованих розчинах відбувається утворення асоціатів із гідратованих йонів: йонних пар, трійників та зміна структури водної системи. Залежності від типу йона (такий, що руйнує структуру води, або такий, що стабілізує її), характеру гідратації (позитивна чи негативна гідратація) загальний знак зміни ентропії, пов'язаної зі структурними змінами води, залежить від впливу переважаючого з ефектів упорядкування або розупорядкування [81, 86].

Відтак, результатом перетворення йона в нерозчинну форму (осад) може бути посилення неупорядкованості води, яке зумовлює сумарне підвищення термодинамічної стійкості системи, незважаючи на те, що утворення осаду призводить до зменшення останньої [86]. Останнє більш характерне для йонів металовмісних кислих стічних вод після підготовки поверхні.

За наявності комплексоутворювача, зокрема органічного походження, зі збільшенням концентрації, та умістом ПАР, необхідно брати до уваги процеси комплексоутворення, а саме – ті, що зумовлюють утворення багатоядерних структур

[20, 104, 105]. У такому разі стічні води не можна обробляти спільно з іншими [20, 22]. Така ситуація типова для металовмісних лужних стічних вод від операцій покриття та підготовки поверхні.

З урахуванням структурних змін, у водній системі, що пов'язані з гідратацією, хімічним осадженням, процесами комплексоутворення обґрунтовано класифікацію концентрованих стічних вод гальванічного виробництва на:

1) хромовмісні стічні води, які через їхню токсичність та багатостадійність обробки, належать до окремої категорії, після першої стадії очищення – стадії відновлення  $Cr^{+6}$  до  $Cr^{+3}$  можна зарахувати до категорії металовмісні кислі від операцій покриття;

2) концентровані металовмісні лужні від підготовки поверхні;

3) концентровані металовмісні кислі від підготовки поверхні;

4) концентровані металовмісні лужні від покриття;

5) концентровані металовмісні кислі від покриття.

Цей поділ дає змогу обґрунтувати вибір доцільних методів очищення, структуру системи та застосування окремих категорій як реагентів.

З точки зору формальної термодинаміки [86, 112, 113] на підставі уявлень про гідратацію йонів можна стверджувати, що більш термодинамічно ймовірні реакції хімічного осадження для концентрованих стічних вод, що містять переважно йони з позитивним типом гідратації, тобто металовмісні кислі стічні води після операцій покриття, а для металовмісних кислих стічних вод після операцій підготовки поверхні, які переважно містять йони з негативним типом гідратації, більш термодинамічно ймовірні реакції хімічного співосадження, наприклад, у формі основних солей змінного складу та їхнього співосадження з гідроксидом Феруму. Металовмісні лужні стічні води після операцій підготовки поверхні та металопокриття, що вміщують комплексоутворювачі, слід зарахувати до окремої категорії.

Таким чином, доцільно проводити очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва у комбінованих системах, що передбачає попередню обробку окремих категорій концентрованих стічних вод у локальних циклах

(хімічне осадження, спів осадження, окиснення, відновлення) та їхню подальше доочищення у централізованій системі (як розведених стічних вод).

### 3.2. Гетерогенна рівновага в системі «йоніт – розчин»

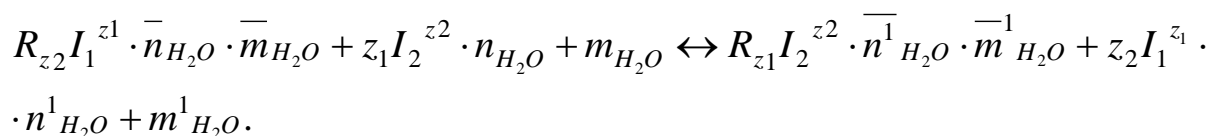
Зважаючи на різноманітність хімічних властивостей домішок стічних вод гальванічного виробництва й органічного, і неорганічного походження, важливого значення набуває специфічна хімічна взаємодія йонів, що вступають в обмін із йонітами (утворення комплексних функціональних груп, слабкоіонізованих форм йонітів) [69, 132, 133].

З огляду на вищевикладене видається необхідним розглянути фізико-хімічні особливості йонного обміну в комбінованих системах очищення стічних вод гальванічного виробництва, для забезпечення підвищення ефективності йонного обміну, глибокого очищення води і скорочення до стехіометричних витрат регенераційних розчинів.

З урахуванням того, що йонний обмін є найбільш екологічно небезпечною технологією глибокого очищення води [61], обґрунтування його застосування як елементу комбінованих систем очищення потребує попередніх досліджень, що на сьогодні постає особливо актуальним через значне загострення екологічної ситуації.

За результатами техніко-економічного розрахунок встановлено [8], що використання йонітів у технології очищення стічних вод за концентрації електролітів вище за 150–200 мг-екв/дм<sup>3</sup> не є раціональним. Відтак, було рекомендовано технологію йонообмінної сорбції для водних розчинів електролітів із концентрацією, що не перевищує 0,1 М [69].

Рівновага розподілу в таких системах відповідає такій схемі реакції [13]:



Рівняння, у якому відображено одночасний перебіг у йонообмінній системі

двох взаємопов'язаних процесів – обміну йонів між фазами і переносу розчинника, може бути записано у вигляді таких двох рівнянь [13]:

$$\frac{1}{z_1} \bar{I}_1^{z_1} + \frac{1}{z_2} I_2^{z_2} \leftrightarrow \frac{1}{z_1} I_1^{z_1} + \frac{1}{z_2} \bar{I}_2^{z_2},$$

$$H_2O \leftrightarrow \bar{H}_2O.$$

Результат рівноважного розподілу в таких системах є наслідком розподілу компонентів і хімічної реакції йонного обміну.

Використання закону дії мас для опису йонообмінних процесів не можна вважати достатньо обґрунтованим. Це пов'язано передусім із тим, що не розроблено ідеальних експериментальних методів визначення коефіцієнта активності компонентів фази йоніту  $i$ , відповідно, достовірність закону дії мас експериментально не може бути доведено – особливо для концентрованих водних розчинів, зокрема стічних вод гальванічного виробництва [61].

У роботах [17, 69], під час вибору того чи того йоніта велику увагу приділено вивченню залежності величини сорбції від концентрації розчиненої речовини.

Утім, учені припускають можливість двох випадків:

1-ший випадок – компоненти водної системи переходять в об'єм першої фази – адсорбція (поглинання до середини);

2-гий випадок – компоненти водної системи не переходять в об'єм, а утримуються на між фазній границі – адсорбція (зовнішнє поглинання).

Обидва явища можна пояснити у площині теорії концентрованих розчинів О.Я Самолова, в якій передбачено положення про позитивну та негативну гідратацію різних йонів [26]. Так, утворення гідратокомплексів (позитивна гідратація йонів) має велике значення в аспекті завдань йонообмінного очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва, оскільки значною мірою впливає на сорбційну здатність йонів на йонітах зумовлює, по перше, збільшення розміру йона; по-друге, зниження густини заряду; по-третє, непередбачені затрати енергії на дегідратацію йона в процесі сорбції на йоніті [32, 61].

Загалом утворення гідратокомплексів у розчині можна схарактеризувати як негативний щодо очищення стічних вод гальванічного виробництва фактор.

Утворення аквакомплексів у фазі йоніту, навпаки спричиняє його набухання та сприяє йонному обміну [17,69, 115].

Кислі стічні води гальванічного виробництва після операцій купрумування, ніколювання, хромування та ін. можна розглядати як водні системи з концентрацією основних компонентів до межі повної гідратації. При цьому характер зв'язку катіона з водою ковалентний. Катіони мають помірний йонний потенціал; у водному середовищі відбувається їхня гідролізація (позитивна гідратація).

Автор у роботі [52] наводить дані досліджень, що після обробки лужними реагенту (для вилучення йонів у формі нерозчинних сполук і подальшого розділу осаду) вміст йонів-руйнівників структури води зростає та наприкінці обробки складає 77% від загальної кількості молів речовин, які утворюють водну систему. Фактично, результатом такого переходу є посилення неупорядкованості розчинника, яка забезпечує сумарне підвищення ентропії системи, незважаючи на те, що утворення осаду призводить до її зменшення. Вищевказані перетворення структури водної системи сприяють посиленню термодинамічної ймовірності процесів йонного обміну [70, 71], тому слід вважати більш доцільним очищення стічних вод гальванічного виробництва за допомогою методу йонного обміну після попереднього реагентного очищення, наприклад, вапнування.

Результати досліджень щодо застосування блоку йонного обміну як допоміжної (блоку доочищення після реагентного оброблення) та основної підсистеми представлено на рис.3.1, 3.2 і на їхній основі побудовано гістограму кількості утворених елюатів (рис. 3.3), у двох варіантах для основних катіонів, які містяться у стічній воді гальванічного виробництва [133, 134].

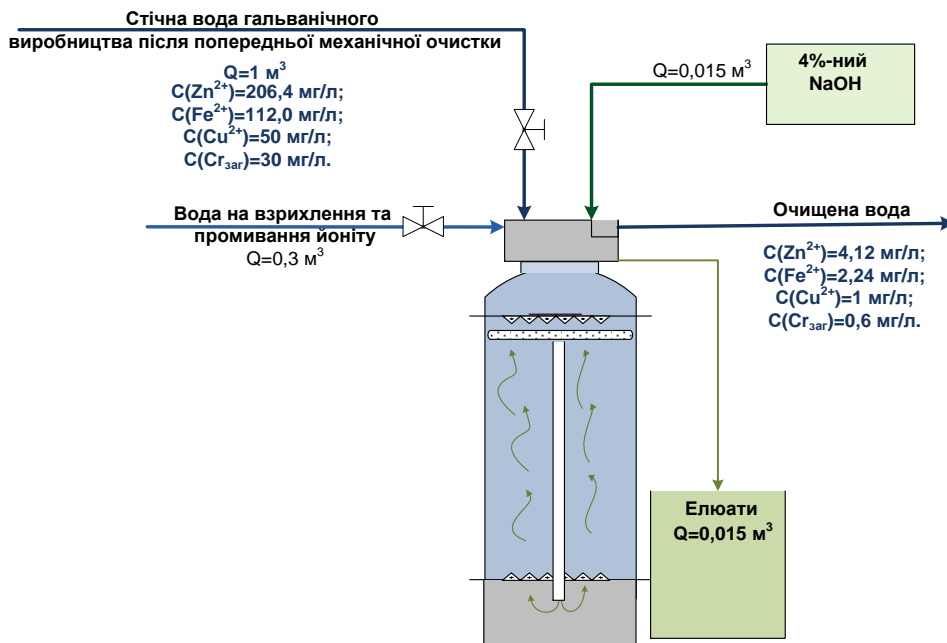


Рисунок 3.1 – Схема очищення стічних вод гальванічного виробництва на блоці глибокого очищення (йоннообмінних фільтрах) без попереднього очищення. Блок йонного обміну виступає як головна підсистема

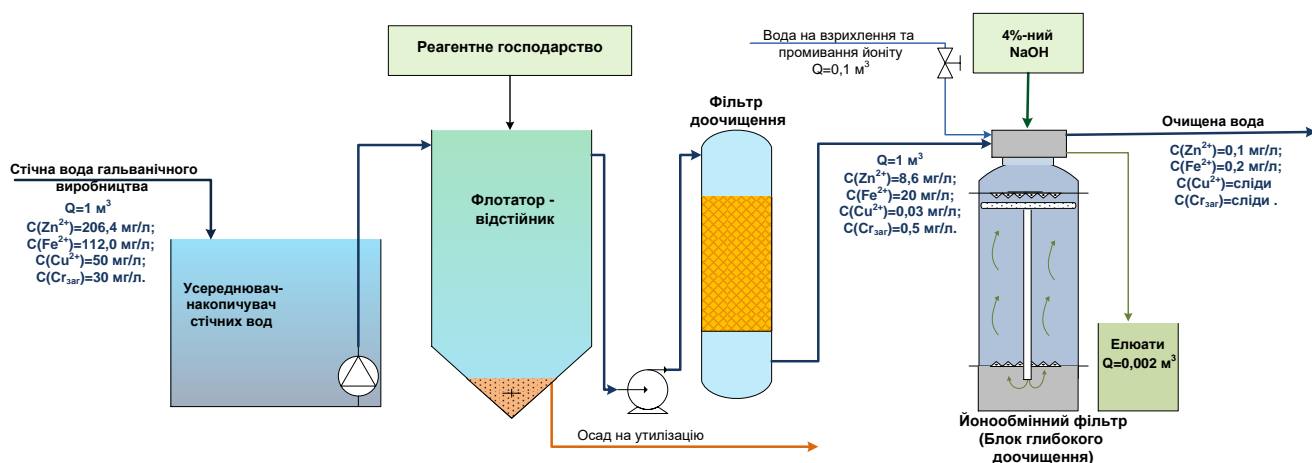


Рисунок 3.2 – Схема очищення стічних вод гальванічного виробництва на блоці глибокого очищення (йоннообмінних фільтрах) із попереднім фізико-хімічним очищенням. Блок йонного обміну виступає як побічна підсистема

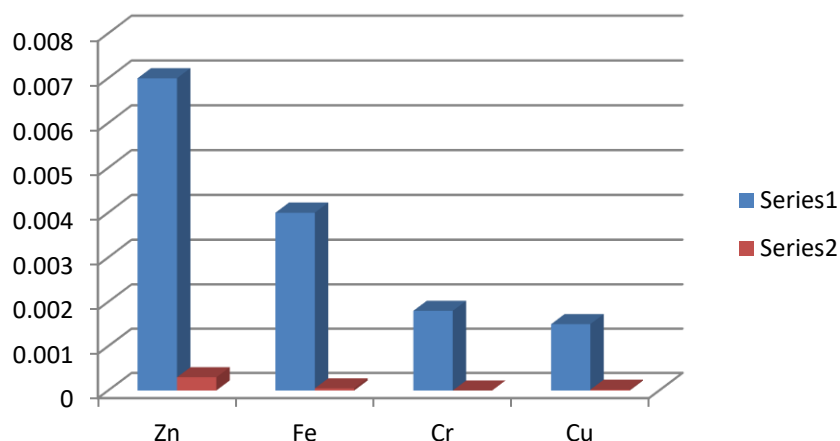


Рисунок 3.3 – Порівняльна гістограма утворення елюатів:  
 ряд 1 – очищення стічних вод гальванічного виробництва;  
 ряд 2 – під час очищення стічних вод гальванічного виробництва на блоці  
 йонного обміну з попереднім очищенням (на основі фізико-хімічного методу)

За результатами досліджень можна стверджувати, що за умови використання процесу йонного обміну як головної підсистеми час фільтроциклу менший у 10 разів, а кількість утворених у результаті регенерації елюатів більший у 7 разів порівняно із системою, де йонний обмін є побічною підсистемою.

З огляду на вищевказане можна вважати, що:

- застосування йонного обміну для знесолення, тобто вилучення добре розчинних солей, наприклад,  $\text{Ca}^{2+}$  після вапнування, більш енергетично вигідний процес ніж вилучення йонів важких металів, що знаходяться у вихідних стічних водах;

- реалізація йонообмінних технологій очищення стічних вод гальванічного виробництва від йонів металів потребує надлишку реагентів порівняно зі стехіометричними розрахунками, що призводить до утворення великого об'єму елюатів (кислот, лугів);

- стічні води гальванічного виробництва вміщують широкий спектр органічних речовин, що слугує причиною обмеження залучення йонообмінної технології для їхнього очищення;

- використання йонного обміну як побічної підсистеми в комбінованих системах очищення стічних вод гальванічного виробництва забезпечує значне зменшення об'єму елюатів.

### 3.3. Теоретичний аналіз і характеристика кожної із підсистем станції комплексного очищення стічних вод гальванічного виробництва

При проектуванні комбінованої системи очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва, для визначення основних закономірностей та параметрів процесів, раціональним шляхом, у роботі використано системний підхід Quality Function Deployment (QFD), де основні процеси (окисно-відновні, осадження, хімічне перетворення, йонний обмін) розглядаються як елементи комбінованої системи очищення. Використаний системний підхід QFD дозволяє установити доцільність використання розглянутих процесів у комплексі очисних споруд, а також проаналізувати їх як суму взаємопов'язаних елементів та продуктів їх взаємодії [89-93].

Відтак, за результатами теоретичних досліджень у роботі, вперше, для багатокомпонентних систем з хімічними взаємодіями, на основі методу QFD розроблено алгоритм для визначення доцільної кількості технологічних операцій (процесів) та їх основних параметрів для очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва.

Відповідно до системного підходу QFD для ефективного моделювання, систему зручно представляти у вигляді схеми, тому у роботі представлені складені схеми основних процесів комбінованої системи очищення за наступною послідовністю: характер процесу → тип обладнання → параметри контролю.

#### 3.3.1. Реагентне очищення як елемент комбінованої системи очищення

Умовно неподільною одиницею (елементом) комбінованої системи, при розгляді реагентного очищення типовим процесом є хімічний (коагуляція,

флокуляція, окиснення, відновлення), відповідно до чого можна визначити основні фізико-хімічні процеси, що відбуваються у кожному елементі підсистеми (реагентного очищення): перетворення домішок йонного, молекулярного, колоїдного та грубо дисперсного стану з наступним їх розділенням, під дією реагентів, що відображено у вигляді схем на рис.3.4 – 3.6. Відповідно складених схем процесу, визначається тип обладнання з подальшою деталізацією функцій елементів та визначенням параметрів контролю процесу.

Основним елементом (обладнанням) реагентного очищення є хімічний реактор, в якому хімічне перетворення супроводжується фазовими і дисперсними перетвореннями, крім того, відбуваються процеси хімічного осадження і спів осадження, тобто реактор для здійснення процесів у системі: рідина-тверда речовина. Відповідно до цього, основними параметрами процесу є:

- вхідні параметри: концентрація йонів важких металів і йонів розчинних солей, витрата стічних вод, значення рН, значення Eh стічних вод, дози реагентів;
- вихідні параметри: концентрація йонів важких металів і йонів розчинних солей, витрата стічних вод, значення рН, значення Eh стічних вод, кількість утвореного осаду;
- проміжні параметри: ступінь перетворення, ефект перетворення, час оброблення, теоретична витрата реагенту (відновника й осаджувача), коефіцієнт надлишку реагенту (відновника й осаджувача), практична витрата реагенту (відновника й осаджувача).

Наступними процесами реагентного очищення є розділення утвореної зависі флотуванням, фільтруванням, відповідно до чого наступні елементи, що розглядаються є флотатор, фільтр, тобто реактор для здійснення процесів у системі: рідина-тверда речовина-газ та здійснення процесів у системі: рідина-тверда речовина з фільтруючим шаром.

Основними параметрами процесу розділення у флотаторі є:

- вхідні параметри: витрата стоку; рН, Eh стоку, інтенсивність подачі водоповітряної суміші.

- вихідні параметри: каламутність, кількість утвореного осаду, ефект очищення.

- проміжні параметри: час флотації; ефект розділення.

Основними параметрами процесу розділення на фільтрі є:

- вхідні параметри: витрата стоку, фільтрувальний матеріал.

- вихідні параметри: каламутність, ефект очищення.

- проміжні параметри: час фільтроциклу.

Відповідно до системного підходу QFD на рис.3.4 Розглянуто окисно-відновні процеси які в основному використовуються для відновлення Хром (VI) (категорія хромовмісні концентровані стічні води) та окиснення органічних домішок (категорія металовмісні лужні після операції підготовки поверхні). Окисно-відновні процеси відносяться до гомогенно-рівнофазного процесу, що відбуваються в кінетичній області швидкість якого залежить від температури та концентрації. Слід вважати, що для концентрованих хромовмісних стічних вод, які протікають у системі рідина-рідина необхідно дослідити температурні режими у зв'язку з високим температурним коефіцієнтом та можливим утворенням побічних продуктів.

Розглянуті окисно-відновні процеси представлені на схемі рис.3.6. включають функцію системи та окремих елементів: утворення вільних радикалів, зміна валентності йонів, формування єдиної редокс системи, тощо. Складена схема процесу дозволяє визначити основні параметри, що характеризують окисно-відновлювальні властивості системи:  $E_h$ ,  $rH_2$ ,  $\varphi_0$ .

Основним елементом окисно-відновних процесів є хімічний реактор з можливим регулюванням температурного режиму, реактор для здійснення гомогенних процесів у системі рідина-рідина. Основними параметрами цього реактора є:

- вхідні параметри: витрата стоку, рН,  $E_h$  стоку, концентрація забруднюючих речовин, витрата реагентів.

- вихідні параметри: витрата стоку, рН,  $E_h$  стоку, концентрація забруднюючих речовин, кількість утвореного осаду, ефект очищення.

- проміжні параметри: ступінь перетворення, ефект перетворення, час оброблення, теоретична витрата реагенту (відновника та осаджувача), коефіцієнт надлишку реагенту (відновника та осаджувача), практична витрата реагенту (відновника та осаджувача).

### 3.3.2. Процес йонного обміну, як елемент комбінованої системи очищення

Відповідно до системного підходу QFD процес йонного обміну, відносять до типового процесу масообміну, який включає як стадію гетерогенну реакцію йонного обміну.

Складена в роботі схема процесу йонного обміну (рис.3.8), включає органічний йонообмінник, який представляє макромолекулярні сітки, в якій йонни одного типу - хімічно зв'язані з полімерною сіткою, тоді як йонни іншого типу протийони залишаються більш рухомими. При цьому йонообмінна система включає фіксовані йони, койони, протийонні смоли, молекули води (розчинника), які пов'язані взаємодією, що позначається як гідратація – комплексоутворення з протийонами смоли.

Основним визначаючим фактором, який дозволяє прогнозувати властивості складної системи типу йоніт-водний розчин є властивості окремих компонентів, що визначається електронною структурою їх окремих частинок.

Відповідно до цього, розрізняють три типи взаємодій в системах йонного обміну, а саме взаємодії катіонів з розчинником води, що призводить до її гідратації а в деяких випадках до гідролізу:

1-ший тип додавання лужного реагенту не впливає на катіони з низьким йонним потенціалом. Така поведінка характерна для катіонів  $\text{Ca}^{2+}$ ;

2-гий тип катіони з помірним йонним потенціалом (м'які катіони, а також жорсткі катіони з йонним потенціалом що не перевищує  $\approx 3,00$  наприклад  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) гідролізуються з утворенням нерозчинних гідроксидів.

3-тій тип катіони, які при гідролізі утворюють амфотерні гідроксиди (амфотерні гідроксиди або оксиди утворюються жорсткими катіонами з йонним потенціалом вище  $\approx 5$  Наприклад  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ).

Тому, без врахування вищевказаних взаємодій не можливе обґрунтування йонного обміну в системах очисних споруд гальванічного виробництва.

Основний тип реактора для здійснення гетерогенних процесів у системі рідина-тверда речовина з фільтруючим шаром.

Згідно аналізу складеної схеми за системним підходом QFD, основними параметрами процесу йонного обміну є:

– вхідні параметри: кількісний та якісний склад води що подається на доочищення, значення окисно-відновного та кислотно-основного потенціалу (pH, Eh).

– вихідні параметри: кількісний та якісний склад води що подається на доочищення, значення окисно-відновного та кислотно-основного потенціалу (pH, Eh), час фільтроциклу, якісний та кількісний склад елюатів, кількість води що витратилась на взривлення та відмивання йонообмінних смол, кількість регенераційного розчину, час фільтроциклу.

Проміжні параметри: хімічна природа функціональних груп, утворення вільних йонів  $H^+$ , природа матриці.

На підставі аналізу функції системи та елементів визначено, що найбільш практичні методи контролю процесів очищення багатокомпонентних стічних вод гальванічного виробництва за значенням параметрів pH та Eh, регулювання яких дозволяє змінити потенціал-напрявленя, швидкість процесів набухання йоніту, кислотноосновності функції, комплекс переносу речовин до поділу твердої та рідкої фаз та інші.



Рисунок 3.4 – Реагентне очищення як елемент комбінованої системи за методом QFD

Під час дослідження було систематизовано операції для розроблення комбінованої системи, а саме – процеси реагентного очищення (окисно-відновні, хімічного осадження та співосадження).

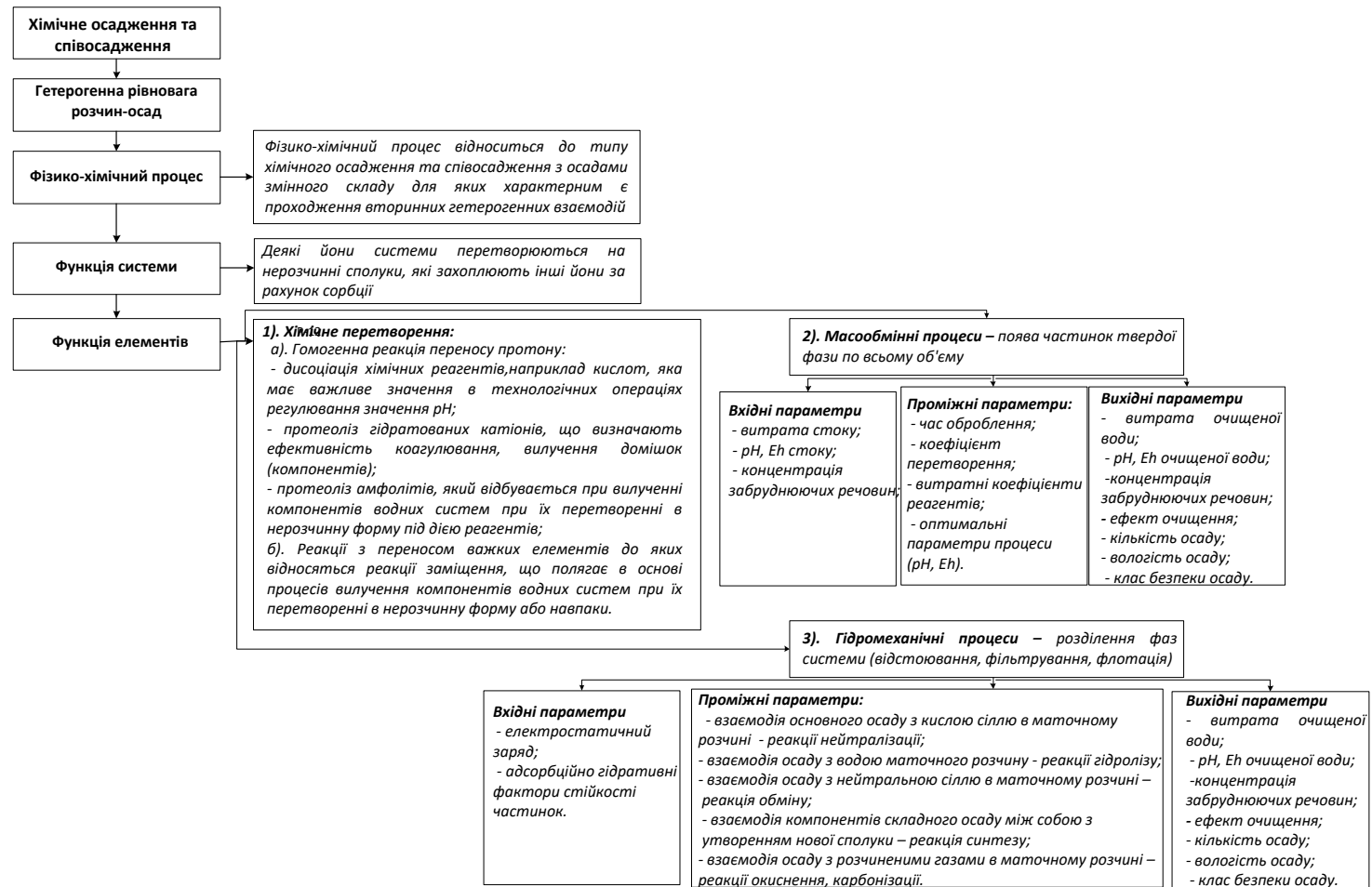


Рисунок 3.5 – Опис процесу хімічного осадження та співосадження як гетерогенної рівноваги розчин - осад за методом QFD

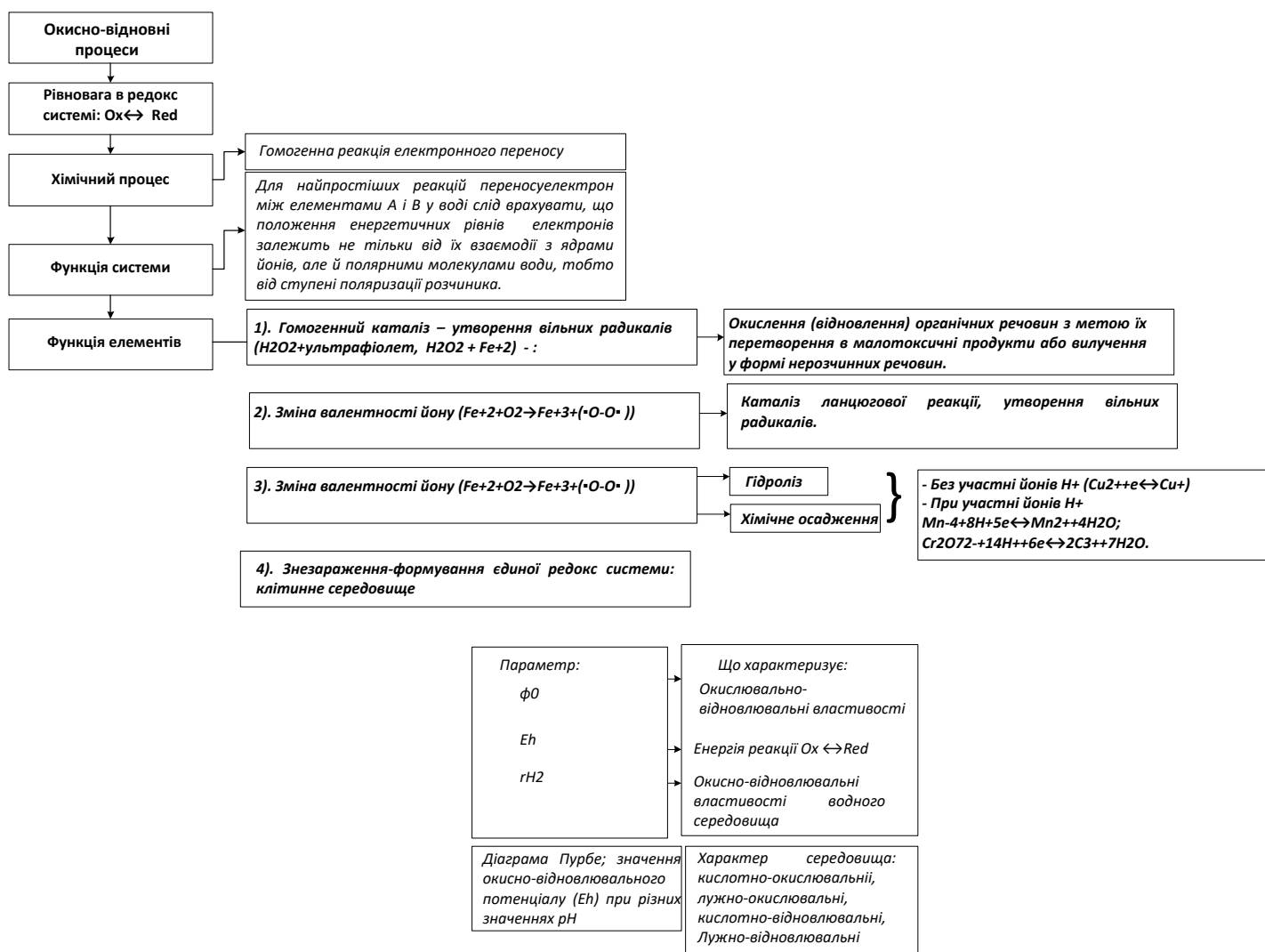


Рисунок 3.6 – Опис окисно-відновних процесів як рівноваги в редокс системі ( $Ox \leftrightarrow Red$ ) за методом QFD



Рисунок 3.7 – Опис комбінованої системи очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва за методом QFD

Проведення системного аналізу уможливорює комплексний розгляд йонного обміну для його обґрунтування як елементу комбінованої системи очищення стічних вод гальванічного виробництва.

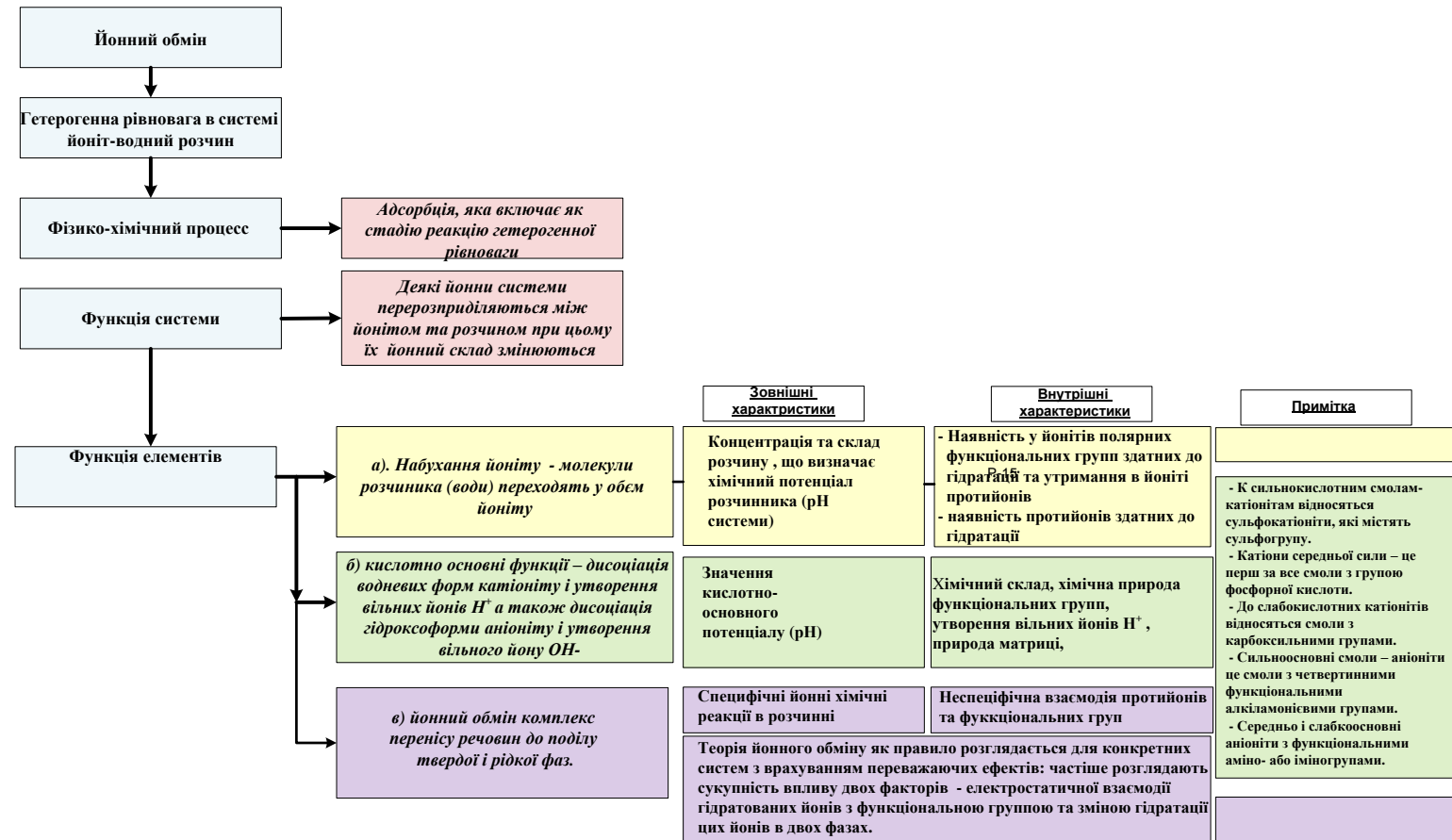


Рисунок 3.8 – Опис йонного обміну для як елементу комбінованої системи очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва за методом QFD

### 3.4. Висновки до розділу 3

1. На основі положень системного аналізу обґрунтовано доцільність очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва в комбінованій системі, яка з урахуванням хімічної природи окремих компонентів і їхніх взаємозв'язків передбачає таку поетапність оброблення: періодично діючі локальні цикли – для концентрованих стічних вод ( $m \geq 0,02$  моль/дм<sup>3</sup>) і неперервно діючі або напівнеперервно діючі системи – для слабкоконцентрованих (розведених) стічних вод ( $m < 0,02$  моль/дм<sup>3</sup>).

2. Теоретично обґрунтовано та вперше запропоновано класифікацію концентрованих стічних вод гальванічного виробництва, відповідно до технологічної операції, за такими ознаками: за кислотно-основною рівновагою (рН) яка пов'язана з окисно-відновним потенціалом (Eh); за хімічною природою основного йона-метала, типом гідратації, що зумовлює структуру гідратованого йона та системи вцілому (впорядкована та неупорядкована). Запропонована класифікація уможлиблює на ґрунті властивостей міжкомпонентної взаємодії зменшити витрати реагентів та оперувати окремими потоками в якості реагентів.

3. Розроблено алгоритм, на основі методу Quality Function Deployment (QFD), для визначення доцільної кількості технологічних операцій та їх основних параметрів для комбінованої системи очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва.

Результати даного розділу опубліковані у роботах 105, 106, 132, 133, 134, 139.

## РОЗДІЛ 4

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАГЕНТНОГО ОЧИЩЕННЯ У  
КОМБІНОВАНИХ СИСТЕМАХ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ГАЛЬВАНІЧНОГО  
ВИРОБНИЦТВА

У теорії реагентного очищення стічних вод гальванічного виробництва передбачено питання хімічного осадження металів у формі гідроксосполук [12, 30, 34, 36].

Стічні води гальванічного виробництва здебільшого поділяють на два потоки – хромовмісні та кисло-лужні [8, 18, 21, 55, 85]. Втім, після локального відновлення йонів  $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  хромовмісні стоки належать до кисло-лужних. Тому у роботах присвячених очищенню стічних вод гальванічного виробництва, автори вирішують питання нейтралізації, досягнення доцільних значень рН, Eh і стехіометричних розрахунків для визначення витрати реагентів [44, 45, 118, 120]. На сьогодні стічні води гальванічного виробництва характеризуються як концентровані багатоконпонентні розчини, для яких потрібно, крім вищезгаданого, брати до уваги специфічні координаційні взаємодії водної системи.

Так, у ракурсі теорії концентрованих розчинів [17, 28, 108], у якій враховано хімічну природу окремих компонентів, вважаємо раціональним стічні води поділяти на наступні категорії:

- 1) хромовмісні;
- 2) металовмісні лужні після підготовки поверхні;
- 3) металовмісні кислі після підготовки поверхні;
- 4) металовмісні лужні після покриття;
- 5) металовмісні кислі після покриття.

У результаті проведення теоретичних досліджень з'ясовано, що в хімічних моделях очищення концентрованих стічних вод вищевказаних категорій гальванічного виробництва не відображено повноти процесів, що відбуваються під час очищення, а саме – вплив йонів на структуру водної системи як на реакційне середовище та модель гідратованого йону як елементу цієї системи [26, 27].

Відомо, що при теоретичному підході до концентрованих розчинів електролітів, у теорії для розрахунків внесено стільки поправочних коефіцієнтів, що результати їх обчислень втрачають свою фізичну сутність [125]. Тому такі роботи не дозволяють описати всю сукупність властивостей водної системи стічних вод гальванічного виробництва. Тому для концентрованих стічних вод гальванічного виробництва, основні параметри необхідно визначати експериментальним шляхом .

Таким чином, наступні дослідження ґрунтуються на експериментальних даних та уявленнях про гідратацію йонів та їх дію на структуру водних систем.

При проведенні досліджень, була звернена увага на множинність механізмів осадження, а також гідроксидів металів і основних солей зокрема [35]. Складність реакції осадження йонів, як і в інших реакціях, полягає в тому, що для побудови кількісної теорії необхідне знання хімізму реакції, тоді як для пізнання хімізму реакції необхідні кількісні теорії. Тому дослідження на розчинах проводили поєднанням емпіричного на напівемпіричного методів.

Перший етап запропонованої у роботі комбінованої схеми, включає локальне очищення обґрунтованих попередньо категорій концентрованих стічних вод гальванічного виробництва у реакторах періодичної дії, де реалізовується найбільш уніфікованим методом – реагентний, який включає як основну стадію хімічний процес.

#### 4.1. Експериментальні дослідження реагентного очищення хромовмісних стічних вод

Особливістю очищення хромовмісних стічних вод, є його реалізація у два етапи, перший це гомогенна хімічна реакція відновлення та гетерогенна реакція осадження [44, 45, 118, 120].

Оскільки передозування відновника навіть на 10% приводить до утворення комплексних солей  $\text{Cr}^{3+}$ , які не повністю руйнуються при подальшому знешкодженні стічних вод [43], тому завданням досліджень є встановлення закономірностей, що пов'язують надлишок реагенту, кінетичних параметрів (сталих

часу) від початкової концентрації  $Cr^{6+}$  в діапазоні концентрацій (500 мг/дм<sup>3</sup> – 30 000 мг/дм<sup>3</sup>).

Стічні води умовно поділили на розведенні (діапазон концентрацій 50÷500 мг/дм<sup>3</sup>), концентровані у двох діапазонах: 500 мг/дм<sup>3</sup>÷1000 мг/дм<sup>3</sup> та від 1000 мг/дм<sup>3</sup> ÷ 10 000 мг/дм<sup>3</sup>. При цьому визначали дози реагентів, які необхідні для відновлення  $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$  та ефективність вилучення Хрому у формі  $Cr(OH)_3$ . Оскільки відновлення йонів  $Cr^{6+}$  до  $Cr^{3+}$ , забезпечує взаємодію його з йонами  $OH^-$  з утворенням молекули  $Cr(OH)_3$  в широкому інтервалі водневого показника (рН) та окисно-відновного потенціалу (Eh), проводили регулювання за двома параметрами: за значеннями окисно-відновного потенціалу (Eh) та за активною реакцією середовища (рН).

У таблиці 4.1 наведено результати досліджень ефекту очищення залежно від витрат реагентів у різних стехіометричних співвідношеннях і значеннях рН, Eh, які відповідають таким умовам обробки.

Таблиця 4.1 – Зведена таблиця результатів досліджень реагентного очищення хромовмісних стічних вод

Початкова концентрація $Cr^{6+}$	Стехіометричне співвідношення	10% $Na_2SO_3$ мл	10% $H_2SO_4$ мл	Eh, В	рН	Результати якісного аналізу $Cr^{6+}$
50 мг/дм <sup>3</sup>	1:1	0,375	1,58	0,36	2	наявний
	1:3	0,6	0,6	0,25	2	наявний
	1:14	1,571	0,7	0,22	2	відсутній
100 мг/дм <sup>3</sup>	1:1	0,75	-	0,26	2	наявний
	1:3	2,25	2,6	0,24	2	наявний
	1:10	12,6	6,3	0,210	2	відсутній
200 мг/дм <sup>3</sup>	1:1	1,5	-	0,22	2	наявний
	1:3	4,5	3,8	0,23	2	наявний
	1:6	12	5,7	0,2	2	відсутній
500 мг/дм <sup>3</sup>	1:1	3,75	4,5	0,210	2	наявний
	1:3	7,5	3	0,2	2	наявний
	1:6	9	4	0,195	2	відсутній

Продовження таблиці 4.1

1000 мг/дм <sup>3</sup>	1:1	7,5	7,5	0,33	2	наявний
	1:3	15	7	0,21	2	наявний
	1:8	30	12,5	0,2	2	відсутній
5000 мг/дм <sup>3</sup>	1:1	37,5	24,5	0,3	2	наявний
	1:3	75	28	0,2	2	наявний
	1:6	90	30	0,18	2	відсутній
10000 мг/дм <sup>3</sup>	1:1	67,5	44	0,12	2	наявний
	1:3	90	41	0,19	2	наявний
	1:5	135	60	0,18	2	відсутній

З даних, представлених у таблиці 4.1 видно, що чим вищою є концентрація  $\text{Cr}^{6+}$ , тим менший надлишок реагенту необхідний для повного відновлення  $\text{Cr}^{6+}$  до  $\text{Cr}^{3+}$ , а саме:

- за початкового значення  $\text{Cr}^{6+}$  50 мг/дм<sup>3</sup> необхідний 14-тикратний надлишок реагенту – 0,25 г  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  товарного реагенту;
- за початкового значення  $\text{Cr}^{6+}$  100 мг/дм<sup>3</sup> – 10-тикратний надлишок реагенту – 3,63 г  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  товарного реагенту;
- за початкового значення  $\text{Cr}^{6+}$  200 мг/дм<sup>3</sup> – 6-тикратний надлишок реагенту – 4,36 г  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  товарного реагенту;
- за початкового значення  $\text{Cr}^{6+}$  500 мг/дм<sup>3</sup> – 6-тикратний надлишок реагенту – 10,89 г  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  товарного реагенту;
- за початкового значення  $\text{Cr}^{6+}$  1000 мг/дм<sup>3</sup> – 8-тикратний надлишок реагенту – 29,04 г  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  товарного реагенту;
- за початкового значення  $\text{Cr}^{6+}$  5000 мг/дм<sup>3</sup> – 6-тикратний надлишок реагенту – 108,9 г  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  товарного реагенту;
- за початкового значення  $\text{Cr}^{6+}$  10 000 мг/дм<sup>3</sup> – 5-тикратний надлишок реагенту – 181,5 г  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  товарного реагенту.

Складний характер залежності витрати реагенту від початкової концентрації  $\text{Cr}^{6+}$  можна пояснити, тим що йони хрому в розчинах за наявності йонів  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (які є компонентами стічних вод після операцій хромування, хроматування, пасивацій тощо) утворюють багатоядерні комплексні сполуки, що

можуть змінювати реакційну здатність залежно від структури комплексу (структура Кегіна).

Відомо, що підвищення концентрації зумовлює посилення всіх форм координаційних взаємодій. Тому на наступному етапі проведено дослідження на висококонцентрованих хромовмісних стічних водах гальванічного виробництва з метою визначення доцільних параметрів (рН, Eh) для їхнього ефективного очищення. В результаті досліджень встановлено, що перед поданням реагенту ( $\text{NaHSO}_3$ ) значення Eh складає 0,6 В. Після додавання реагенту відбувається зниження значення Eh до 0,3 В, що вказує на завершення реакції (рис. 4.1).

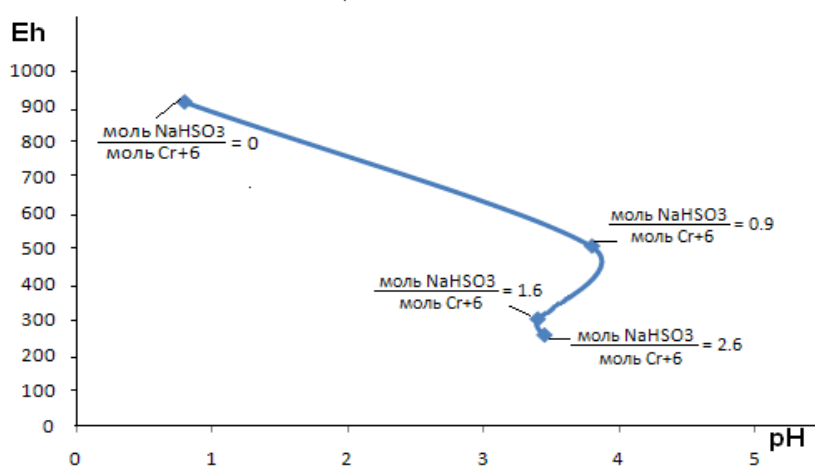


Рисунок 4.1 – Залежність значення рН від Eh залежно від кількості продозованого реагенту

На основі методу потенціометричного титрування висококонцентрованих стічних вод із початковою концентрацією  $\text{Cr}^{6+}$  30 000 мг/дм<sup>3</sup> визначено витрату реагенту  $\text{NaHSO}_3$  для повного відновлення хрому за значеннями параметрів рН та Eh, що не відповідає теоретичним розрахункам, а складає 0,6 від стехіометрії.

Відхилення значень рН та Eh (у межах  $\pm 50$  мВ) від відповідних доцільних параметрів може порушити рівновагу водної системи, що спричинить погіршення якості очищеної води. Таким чином, на рис. 4.2 представлено криву зміни значень Eh середовища залежно від початкового значення концентрації  $\text{Cr}^{6+}$ , наведеної на рис. 4.2.

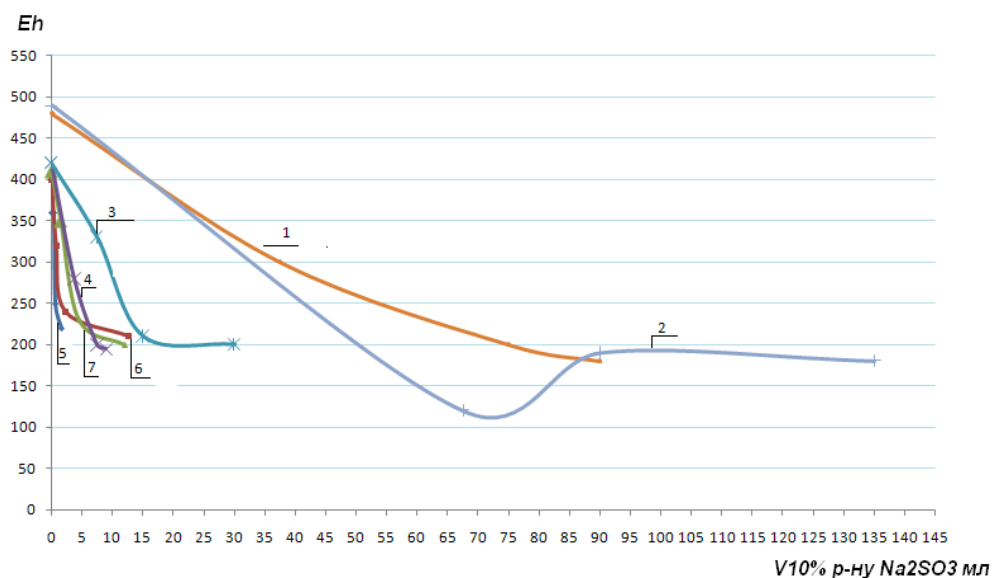


Рисунок 4.2 – Зміна значення Eh середовища залежно від кількості дозованого реагенту для відновлення Cr<sup>6+</sup> для різних стічних вод із різною початковою концентрацією Cr<sup>6+</sup>: 1 – крива при початковій концентрації Cr<sup>6+</sup> – 5000 мг/дм<sup>3</sup>; 2 – крива при початковій концентрації Cr<sup>6+</sup> – 30 000 мг/дм<sup>3</sup>; 3 – крива при початковій концентрації Cr<sup>6+</sup> – 1000 мг/дм<sup>3</sup>; 4 – крива при початковій концентрації Cr<sup>6+</sup> – 500 мг/дм<sup>3</sup>; 5 – крива при початковій концентрації Cr<sup>6+</sup> – 200 мг/дм<sup>3</sup>; 6 – крива при початковій концентрації Cr<sup>6+</sup> – 100 мг/дм<sup>3</sup>; 7 – крива при початковій концентрації Cr<sup>6+</sup> – 50 мг/дм<sup>3</sup>

На підставі поданих результатів досліджень (рис. 4.2) можна зробити висновок, що для стічних вод:

- розведених значення Eh складає +0,3 В ÷ +0,35 В, а після очищення – +0,2В ÷ +0,36В;

- концентрованих (в діапазоні концентрацій 500 ÷ 1000 мг/дм<sup>3</sup>) значення Eh складає +0,25 В ÷ +0,45 В, а після очищення +0,2В ÷ +0,33В,

- концентрованих (в діапазоні концентрацій 1000 ÷ 10 000 мг/дм<sup>3</sup>) стічних вод значення Eh складає + 0,4 В ÷ + 0,5 В, а кінцеве – +0,12В ÷ +0,5В;

Для перевірки отриманих даних на модельних розчинах наступний етап дослідження проводили на реальних стічних водах гальванічного виробництва ТЗОВ “Завод метизних виробів” м. Макіївка.

Для досліджень було взято хромовмісні стічні води різної концентрації  $Cr^{6+}$  (після основних операцій (30 г/дм<sup>3</sup>), після ванн першого промивання (1г/дм<sup>3</sup>), після ванн другого промивання (500 мг/дм<sup>3</sup>). Для корегування рН середовища додавали 10%-ний розчин  $H_2SO_4$ , в якості реагенту-відновника використовували  $Na_2SO_3$ .

Таблиця 4.2 – Результати досліджень очищення хромовмісних стічних вод із різним початковим значенням концентрації  $Cr^{6+}$

Характеристика вихідного розчину	Витратний коефіцієнт по реагенту-відновнику ( $Na_2SO_3$ )	Витрата 10%-ного розчину $H_2SO_4$ , мл	Значення Eh середовища після оброблення, В	Значення рН середовища після оброблення, од.	$Cr^{6+}$ після оброблення, мг/дм <sup>3</sup>
C( $Cr^{6+}$ ) = 200 мг/дм <sup>3</sup> рН <sub>поч.</sub> = 11,8 од. Eh <sub>поч.</sub> = +0,175 В	1	10,1	0,535	2,5	196
	3	6,6	0,435	2,7	100
	6	6,75	0,305	2,5	30
C( $Cr^{6+}$ ) = 500 мг/дм <sup>3</sup> рН <sub>поч.</sub> = 10,2 од. Eh <sub>поч.</sub> = +0,25 В	1	10,5	0,520	3,2	205
	3	7,6	0,4	3,9	64
	6	7,75	0,215	4	відсутній
C( $Cr^{6+}$ ) = 10 000 мг/дм <sup>3</sup> рН <sub>поч.</sub> = 9,9 од. Eh <sub>поч.</sub> = +0,29 В	1	11,1	0,355	4,4	560
	3	9,2	0,21	5,1	відсутній
	6	8,2	0,13	4	відсутній
C( $Cr^{6+}$ ) = 30 000 мг/дм <sup>3</sup> рН <sub>поч.</sub> = 6 од. Eh <sub>поч.</sub> = +0,23 В	1	8,3	0,31	6,3	відсутній
	3	17,5	0,215	6,5	відсутній
	6	25,5	0,16	5,5	відсутній

За результатами проведених досліджень (рис.4.1, табл. 4.2) з'ясовано, що в діапазоні концентрації (від 500 до 30 000 мг/дм<sup>3</sup>) не можна однозначно скорегувати

надлишок хімічного реагенту (витратні коефіцієнти) залежно від початкової концентрації; спостережено також неспівпадання доцільних параметрів рН та Еh, необхідних для повного відновлення  $\text{Cr}^{6+}$ , що зумовлено наявністю у реальних стічних водах додаткових компонентів йонів інших важких металів, йонів розчинних солей та органічних домішок [73]

Важливо зауважити, що для розведених стічних вод (концентрації яких знаходяться в діапазоні до  $500 \text{ мг/дм}^3$ ) надлишок реагентів, доцільні значення рН та Еh, отримані під час дослідження, співпадають з літературними даними, тобто становлять: витратний коефіцієнт  $V \geq 6$  від значення стехіометрії, рН  $2,5 \div 2,7$ , Еh  $0,75 \text{ В}$ .

Для концентрованих стічних вод ( $500 \div 1000 \text{ мг/дм}^3$ ) доцільні значення Еh та рН складають рН  $4,4 \div 6,3$ , Еh  $+0,16 \div 0,21 \text{ В}$ , витратний коефіцієнт  $V = 3 \div 6$  від значення стехіометрії.

Для концентрованих стічних вод ( $10\ 000 \div 30\ 000 \text{ мг/дм}^3$ ) доцільні значення Еh та рН складають рН  $= 4,4 \div 6,3$ , Еh  $= +0,13 \div 0,35 \text{ В}$ , витратний коефіцієнт  $V = 0,6 \div 3$  від значення стехіометрії.

Умови регулювання хімічної взаємодії в системі знешкодження хромовмісних концентрованих стічних вод за значенням рН середовища визначають на основі кривих потенціометричного титрування в інтегральній та диференційній формах (рис. 4.5). Наявність на інтегральній кривій ділянки різкої зміни рН за невеликої зміни витрати реагенту та максимуму на диференційній кривій відповідає значенням рН  $= 3,5 \div 6,2$ , що дає підстави стверджувати про можливість та умови автоматичного регулювання процесу знешкодження хромовмісних стічних вод за значенням рН.

Слід відзначити, що фосфати, ацетати тощо, які входять до складу стічних вод унаслідок проведення операцій пасивації, оксидування, електрополірування, фосфатування, травлення, утворюють специфічні буферні системи, найбільш сильні та концентровані з яких беруть участь в регулюванні рН. Таким чином, ступінь зміни рН залежить від сили наявних кислот та основ, а також від їхньої можливості утворювати або змінювати домінуючу буферну систему. В такому разі діапазон

значень рН, у якому можна регулювати процес знешкодження хромовмісних стічних вод, може бути визначено за значеннями буферних індексів.

Зміна буферного індексу має вигляд диференційної кривої, на підставі аналізу якої можна робити висновки про швидкість зміни рН у системі на основі кількісної характеристики однієї із важливих умов її регулювання. На рис. 4,5, 4.6 наведено криві титрування в інтегральній та диференційній формах, які дають змогу встановити діапазон автоматичного регулювання рН, що становить  $3,2 \div 6,2$ .

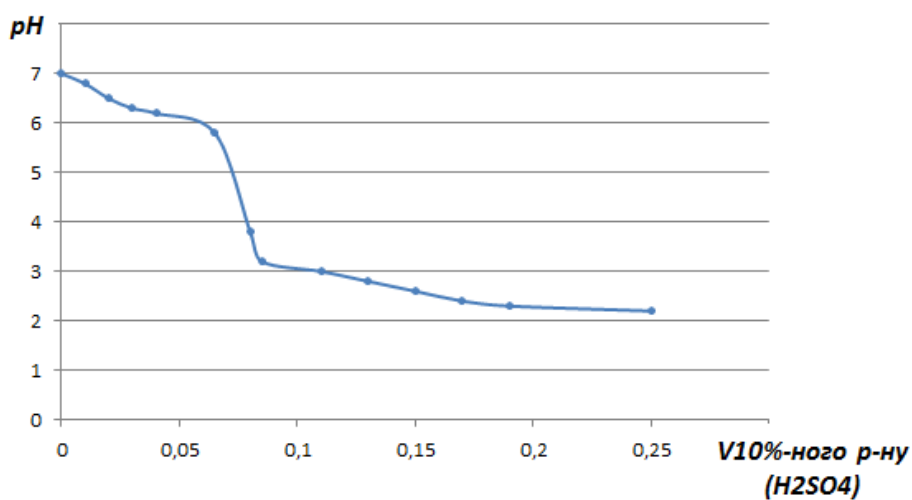


Рисунок 4.3 – Крива потенціометричного титрування хромовмісних стічних вод із початковою концентрацією  $\text{Cr}^{6+}$  –  $1000 \text{ мг/дм}^3$

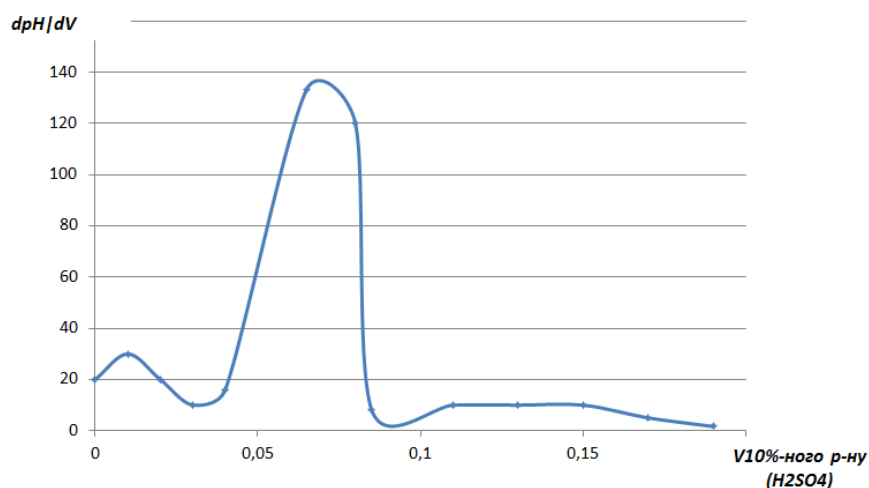


Рисунок 4.4 – Диференційна крива потенціометричного титрування хромовмісних стічних вод з початковою концентрацією  $\text{Cr}^{6+}$  –  $1000 \text{ мг/дм}^3$ .

Шляхом проведення відповідних розрахунків за результатами виконаних досліджень встановили зміну буферної ємності та буферної інтенсивності процесу знешкодження хромвмісних стічних вод для визначення доцільного діапазону для регулювання рН.

За розрахунковими даними побудовано криві зміни буферної ємності та буферної інтенсивності залежно від зміни значення рН середовища (рис.4.5).

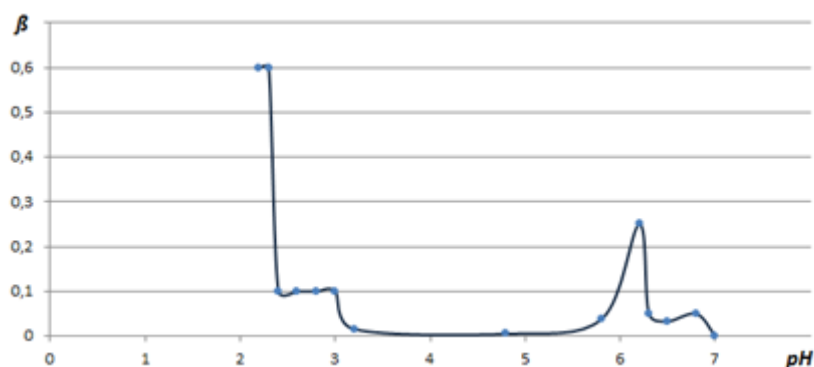


Рисунок 4.5 – Крива зміни буферної ємності у процесі знешкодження хромвмісних стічних вод із початковою концентрацією  $\text{Cr}^{6+}$  – 1000 мг/ дм<sup>3</sup>

За результатами аналізу кривої 4.5 очевидно, що у діапазоні  $\text{pH}=3,2\div 6,2$  (оскільки це межа між двома екстремумами), буферна ємність є мінімальною, не впливає на регулювання значення рН, найменше зумовлює зниження чутливості системи до регулювання; тобто у розглянутому діапазоні дія буферної ємності така, що не позначається негативно на чутливості системи до регулювання рН.

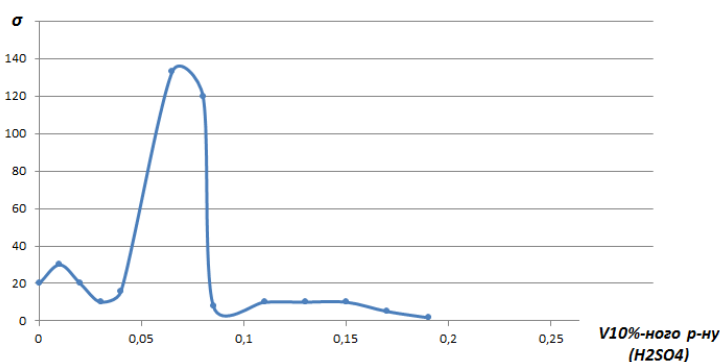


Рисунок 4.6 – Крива зміни буферного індексу у процесі знешкодження хромвмісних стічних вод з початковою концентрацією  $\text{Cr}^{6+}$  – 1000 мг/дм<sup>3</sup>

Після вивчення ходу отриманих кривих, представлених на рис. 4.3–4.6, зрозуміло, що за однакового співвідношення дозованої кислоти, значень рН середовища діапазони перехідного процесу будуть співпадати, що доводить можливість автоматичного регулювання процесом за значенням рН середовища в доцільних для регулювання межах рН  $3,2 \div 6,2$ . Регулювання процесу за значенням рН необхідно проводити залежно від ефективного значення буферного індексу. Найбільшу чутливість системи до регулювання спостережено в екстремумі, на кривій буферного індексу (рис. 4.6)  $20 \leq \sigma \leq 140$ , що відповідає значенням рН  $3,2 \div 6,2$  [54, 136].

Таким чином, визначено можливості автоматичного регулювання значення рН для концентрованих хромовмісних стічних вод в інтервалах  $3,2 \div 6,2$ , що відповідає умовам найбільш повного відновлення  $Cr^{6+}$  до  $Cr^{3+}$ .

Відповідно до промислових технологій відновлення  $Cr^{6+}$  на основі сульфідних реагентів регламентовано проведення процесів в оптимальному діапазоні концентрацій  $50\text{--}500\text{мг/дм}^3$ . Втім, якщо припустити обробку з вмістом  $Cr^{6+}$   $30\ 000\ \text{мг/дм}^3$  за допомогою реагенту-відновника, то до  $1\ \text{м}^3$  стоків необхідно додати за стехіометрією  $0,86\ \text{м}^3\ 20\%$  розчину  $NaHSO_3$ , а з урахуванням мінімального надлишку –  $1,74\ \text{м}^3$ .

Застосування високих концентрацій реагентів призводить до отримання ефекту кипіння, що є небезпечним для реалізації технології у промислових умовах, а також зумовлює значне збільшення загального солемісту стічних вод. Тому у пропонованій роботі досліджували можливість поетапної обробки висококонцентрованих хромовмісних стічних вод, а саме:

1) підкислення за рахунок дозування кислоти та подальше відновлення  $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$  залізними ошурками, до отримання загального ефекту очищення на рівні 40%;

2) відновлення  $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$  на основі сульфідних реагентів до одержання загального ефекту очищення на рівні 99 %. Результати проведеного дослідження відновлення  $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$  представлено на рис.4.7.

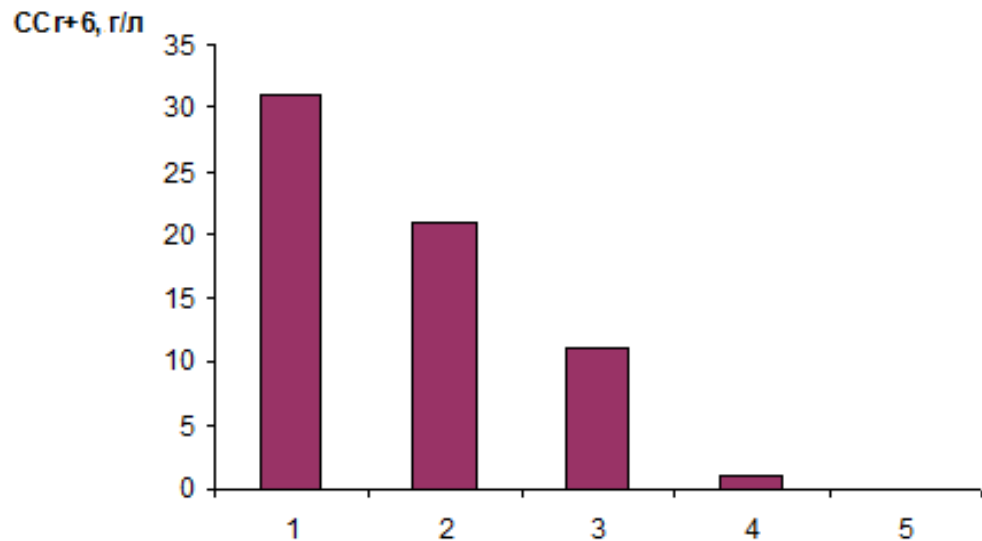


Рисунок 4.7 – Зміна концентрації  $Cr^{6+}$  у концентрованих стічних водах під час очищення на основі комбінації методів: 1 – вихідна концентрована стічна вода; 2 – розведений 20% розчином  $H_2SO_4$  (3:1); 3 – розведений 20% розчином  $H_2SO_4$  (3:1) та після контактування із залізними ошурками; 4 – розведений 20% розчином  $H_2SO_4$  (3:1) та після контактування із залізними ошурками та доочищенням 20% розчином  $Na_2SO_3$

Загалом, обробку концентрованих стічних вод гальванічного виробництва може бути забезпечено постадійною реалізацією процесів, що передбачає наявність, спеціального обладнання для проведення гомогенних хімічних перетворень – відновлення  $Cr^{6+}$  на основі використання реагентів; гетерогенних хімічних перетворень – відновлення  $Cr^{6+}$  за допомогою залізних ошурків. При цьому витрата залізних ошурок становить від 100 до 10 кг на  $1\text{ м}^3$  стічних вод [40].

Відомо, що під час обробки сульфідними реагентами час реакції складає до 300 с [88]. У роботі було проведено дослідження для визначення кінетичних параметрів, а саме – часу реакції та ступення перетворення в ході обробки концентрованих стічних вод ( $m \geq 0,2$ ) за допомогою залізних ошурків, що надалі уможливить отримання основних даних для проектування обладнання для гетерогенних хімічних перетворень  $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$ .

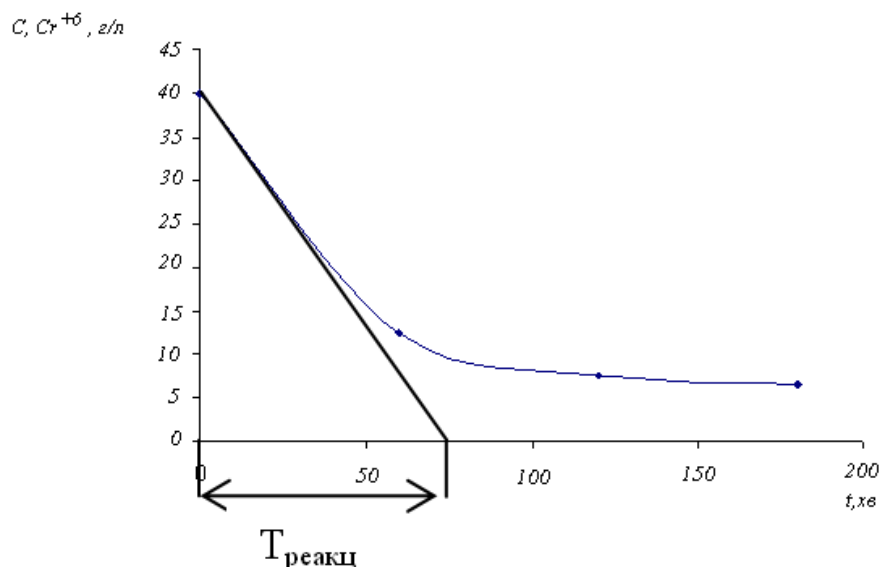


Рисунок 4.8 – Крива розгону реакції відновлення  $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$  цементациєю (із застосуванням залізних ошурків) за  $C_0(Cr^{6+}) = 40\ 000$  мг/дм<sup>3</sup>

З кривої розгону визначаємо сталу часу:

$$T_{\text{реакц.}} = 80 \text{ хв. } K = 1/T_{\text{реакц.}} = 0,0125 \text{ хв}^{-1}$$

Для гетерогенної реакції відновлення, стала часу складає  $0,0125 \text{ хв}^{-1}$ , а залишкова концентрація хрому –  $6760$  мг/дм<sup>3</sup>.

За допомогою досліджень також було встановлено, що практично повне знешкодження  $Cr^{6+}$  відбувається за початкової концентрації  $C_0(Cr^{6+})$   $1000$  мг/ дм<sup>3</sup>. (рис. 4. 9).

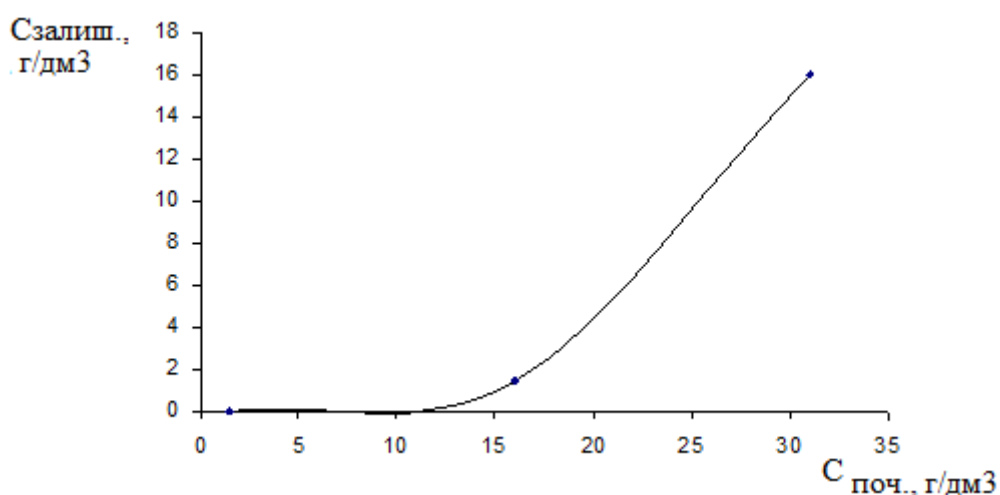


Рисунок 4.9 – Залежність залишкової концентрації ( $C_{\text{залиш}}$ ) від початкової концентрації ( $C_{\text{поч}}(Cr^{6+})$ )

Для цієї залежності встановлено степеневу функцію у вигляді:  
 $C_{\text{залиш.}} = 1,25C_{\text{поч.}}^{0,6}$ .

З огляду на те, що, як раніше було зазначено, структурні зміни концентрованих розчинів унеможливають застосування стехіометричних розрахунків, дослідним шляхом визначено витрати реагентів залежно від початкової концентрації та на основі проведених досліджень складено структурну схему локального очищення концентрованих хромовмісних стічних вод, яка відповідає експериментальним дослідженням у промислових умовах на ТзОВ «Завод метизних виробів».

Система локального очищення хромовмісних стічних вод, функціонує таким чином: концентровані хромовмісні стічні води подають у хімічний реактор періодичної дії, цикл обробки активують після того, як хімічний реактор наповниться до робочого рівня, після чого розпочинають знешкодження стоків, що охоплює такі стадії:

- подавання розчину кислоти (10%-ий розчин  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), витрата якого залежить від початкового значення  $\text{Cr}^{6+}$  та початкового значення  $\text{pH}_{\text{поч.}}$ . Витрату розчину кислоти контролюють за кінцевим значенням  $\text{pH}$ , що повинно становити  $\text{pH } 3,2 \pm 0,5$ ;

- подавання відновника  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , витрата якого залежить від початкового значення  $C_{\text{поч}}(\text{Cr}^{6+})$  та згідно з отриманими результатами досліджень може бути визначеною за формулою (г/100 мл):

$$V(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0,6 \times (C_{\text{поч}}(\text{Cr}^{6+}))^2 + 24 \times C_{\text{поч}}(\text{Cr}^{6+}) + 0,98;$$

- подавання лужного реагенту для процесу осадження  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , витрата якого залежить від  $C_{\text{поч}}(\text{Cr}^{6+})$  та значення  $\text{pH}$  після відновлення  $\text{Cr}^{6+}$ . Для концентрованих хромовмісних стічних вод ( $500 \div 1000 \text{ мг/дм}^3$ ) витрата  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  становить  $18\text{--}25 \text{ кг/м}^3$  (кг товарного реагенту/ $\text{м}^3$  стічних вод). Дозування лужного реагенту регулюють за допомогою  $\text{pH}$ -метра, значення  $\text{pH}$  осадження  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  складає  $8 \div 8,5$ ,  $E_h -0,35 \div -0,36 \text{ В}$ ;

- подавання флокулянта для інтенсифікації процесу осадження, що проводять зі сталою витратою  $20 \text{ г}$  товарного реагенту на  $\text{м}^3$  стічних вод.

- (при  $Spoch. \geq 10\ 000$  мг/дм<sup>3</sup>) дозування для зменшення витрати відновника  $Na_2SO_4$  та покращення процесу відновлення  $Cr^{6+}$  у хімічний реактор залізної стружки, витрата якої – 100 до 10 кг на 1 м<sup>3</sup> стічних вод [40].

Таким чином, у результаті досліджень встановлено параметри (вхідні та вихідні концентрації, значення рН, Eh, витрати реагентів) та рекомендовану послідовність операцій відновлення йонів  $Cr^{6+}$  до  $Cr^{3+}$  шляхом дії реагентів відновників ( $N_2SO_3$ ); отримано залежності, які уможливають визначення необхідної кількості реагентів, залишкової концентрації  $Cr_{zag.}$  залежно від початкової концентрації  $Cr_{поч}^{6+}$  у концентрованих стічних водах гальванічного виробництва, прогнозування ходу та характеру хімічних взаємодій.

#### 4.2. Експериментальні дослідження реагентного очищення окремих категорій концентрованих стічних вод гальванічного виробництва

У концентрованих стічних водах гальванічного виробництва наявні речовини органічного та неорганічного походження: йони металів, кислоти лугів, ті, що містять фториди, похідні амінів, полісахариди, аміакатні та пірофосфатні комплекси, ПАР тощо [15, 17, 18, 51, 53].

Крім того, через збільшення концентрації компонентів стічні води гальванічного виробництва, як-от металовмісні кисло-лужні, належать до категорії концентрованих, що увиразнює необхідність врахування не тільки природи їх компонентів, але й взаємодії між окремими компонентами, зокрема молекулами води [35].

Відповідно до висновків теоретичних досліджень та обґрунтувань, описаних у Розділі 3, металовмісні кисло-лужні стічні води поділяємо за кислотно-основними властивостями, особливостями їхньої структури, операцій, після яких вони надходять, на окремі потоки, що надалі уможливить визначення способу їхньої обробки, прогнозування об'єму та маси компонентів, що надходять на очищення, напрям перебігу процесів та передбачення деяких категорій (стічних вод) в якості хімічних реагентів [138, 139, 151].

Середні концентрації забруднювальних речовин кисло-лужних стічних вод гальванічного виробництва розділених за запропонованою класифікацією, представлено у таблиці 4.3.

Таблиця 4.3 – Середні концентрації забруднювальних речовин концентрованих кисло-лужних стічних вод гальванічного виробництва

№ з/п	Назва показника	Од. вим	Значення рН	Концентрація забруднювальних речовин
Металовмісні кислі після операцій покриття (після операцій нікелювання, фосфатування, анодування тощо)				
1.	Цинк ( $Zn^{+2}$ )	мг/дм <sup>3</sup>	рН 2÷6	240
2.	Нікель ( $Ni^{+2}$ )	мг/дм <sup>3</sup>		795
3.	Фосфати ( $PO_4^{2-}$ )	мг/дм <sup>3</sup>		250
4.	Сульфати ( $SO_4^{2-}$ )	мг/дм <sup>3</sup>		360
5.	Нітрати ( $NO_3^-$ )	мг/дм <sup>3</sup>		175
6.	Борати ( $BO_3^-$ )	мг/дм <sup>3</sup>		56
7.	Хлориди ( $Cl^-$ )	мг/дм <sup>3</sup>		470
Металовмісні лужні після покриття (після операцій цинкування, кадмування, міднення, оксидування тощо)				
8.	Купрум ( $Cu^{2+}$ )	мг/дм <sup>3</sup>	рН 8,5÷9,5	650
9.	Калій ( $K^-$ )	мг/дм <sup>3</sup>		250
10.	Кадмій ( $Cd^{2-}$ )	мг/дм <sup>3</sup>		150
11.	Цинк ( $Zn^{2+}$ )	мг/дм <sup>3</sup>		560
12.	Натрій ( $Na^+$ )	мг/дм <sup>3</sup>		380
13.	Карбонати	мг/дм <sup>3</sup>		220
14.	Нітрити ( $NO_2^-$ )	мг/дм <sup>3</sup>		180
Металовмісні кислі після підготовки поверхні (після операцій зняття покриття, видалення корозії, декапірування, травлення сірчаною кислотою)				
15.	Купрум ( $Cu^{2+}$ )	мг/дм <sup>3</sup>	рН 2÷6	620
16.	Сульфати ( $SO_4^{2-}$ )	мг/дм <sup>3</sup>		270
17.	Хлориди ( $Cl^-$ )	мг/дм <sup>3</sup>		350
18.	Нітрити ( $NO_3^{2-}$ )	мг/дм <sup>3</sup>		160
19.	Ферум	мг/дм <sup>3</sup>		720

## Продовження таблиці 4.3

Металовмісні лужні після підготовки поверхні (знежирення, миття в мильному розчині, видалення нагару, очищення анодів, зняття алюмографітного шару, травлення натрій гідроксидом тощо)				
20.	ХСК	мг/дм <sup>3</sup>	рН 8,5÷9,5	1005
21.	Натрій (Na <sup>+</sup> )	мг/дм <sup>3</sup>		650
21.	Кальцій	мг/дм <sup>3</sup>		380
22.	Фосфати (PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	мг/дм <sup>3</sup>		850
23.	Карбонати (CO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	мг/дм <sup>3</sup>		780
24.	Сульфати (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	мг/дм <sup>3</sup>		1200
25.	Силікати (SiO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	мг/дм <sup>3</sup>		560
26.	Ферум	мг/дм <sup>3</sup>		45
27.	Алюміній	мг/дм <sup>3</sup>		38
28.	Цинк	мг/дм <sup>3</sup>		24
29.	Нікель	мг/дм <sup>3</sup>	40	

Примітка: концентрації забруднювальних речовин кисло-лужних стічних вод гальванічного підприємства ТОВ «Мотор» м. Луцьк

На руслі теорії концентрованих розчинів електролітів у пропонованій роботі досліджували процеси, що відбуваються під час очищення металовмісних кисло-лужних стічних вод, а саме:

- нейтралізації кислот, лугів шляхом їхнього взаємного змішування, а також введення в збірник лужного реагенту в головній підсистемі;

- видалення йонів важких металів шляхом утворення нерозчинних гідроксидів, карбонатів і їх сумісне співосадження із залізовмісним або алюмінієвмісним коагулянтном, а також механічний розподіл за наявності гідроксиду алюмінію (заліза) і ПАР (флокулянти) в головній підсистемі;

- удосконалення процесу очищення стічних вод гальванічного виробництва із загальною концентрацією  $m > 0,02$  моль/дм<sup>3</sup> (концентровані стічні води), а також вибір параметрів цього процесу з огляду на некоректність застосування розроблених кількісних теорій і стехіометричних розрахунків;

- комплексного очищення від фосфатів, сульфатів за рахунок утворення йонами коагулянта в лужному середовищі з йонами кальцію сполук, які взаємодіють

з  $SO_4$  з утворенням важкорозчинних з'єднань. Одночасно відбувається повне видалення з розчину фторидів у побічних підсистемах.

Оскільки кисло-лужні стічні води характеризуються різноманітністю компонентного складу й основних технологічних характеристик, то потребують особливої уваги до їхнього очищення та скиду, з огляду на відмінність параметрів очищення для кожного з йонів забруднювальних речовин, а тому важливості пошуку доцільних технологічних параметрів (рН, Eh, час проходження процесу, витратні коефіцієнти) для ефективного обробки окремих потоків.

Поділ стічних вод на потоки відповідно до типу гідратації забруднювальних речовин з урахуванням кислотно-основних та окисно-відновних властивостей забезпечує доцільні умови їхньої обробки, тому що дає змогу впливати на фізико-хімічні процеси, які відбуваються в ході очищення стічних вод від сполук важких металів .

Для отримання доцільних значень параметрів регулювання процесом (рН, Eh, час проходження процесу, витратні коефіцієнти) очищення стічних вод гальванічного виробництва було проведено дослідження на реальних стічних водах ТОВ “Брополь” м. Броди, ТОВ “Мотор” м. Луцьк, ТОВ “Завод метизних виробів” м. Макіївка [139 – 142].

Під час локального очищення металовмісних стічних вод, а саме – кислих і лужних після операції металопокриття та кислих після операцій підготовки поверхні, основним завданням є вилучення металів за допомогою методу хімічного осадження згідно з теорією концентрованих розчинів.

Відтак, зрозуміло, що для вищевказаних категорій стічних вод видається необхідним експериментальне визначення витратних коефіцієнтів, за яких буде проходити процес вилучення металів із водних систем.

За запропонованим раніше поділом розглянемо кислі металовмісні після операцій покриття стічні води на прикладі – концентрованих стічних вод після операції ніколювання.

Дослідження кислих металовмісних концентрованих стічних вод після операцій покриття проводили на прикладі стоку після операції ніколювання. У

водній системі, яка містить солі Ніколю, диполі води розташовані так, що кисень звернений до катіона, а пряма, яка з'єднує центр катіона із центром атома кисню утворює від молекул води кут  $38^\circ$ . Особливістю такої концентрованої водної системи є те, що молекули води у безпосередній близькості з йоном ніколю утворюють гідроксокомплекс, який має особливу міцність (порівняно з  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ). Гідратований йон відіграє роль слабкої кислоти:  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})^{n+} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$ .

У процесі додавання лужного реагенту відбувається хімічна взаємодія з компонентами розчину:

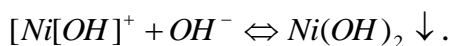
- катіонними кислотами ( $\text{H}_3\text{O}^{3+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_5^+$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})^+$ );

- аніонними кислотами  $\text{HSO}_4^-$ ;

яку можна описати, як:

- гомогенну реакцію перенесення протона:  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$ ;

- гетерогенну реакцію з перенесенням важких елементів:



Із представлених експериментальних даних дослідження проведеного на реальних стічних водах після операцій ніколювання, можна зробити висновок про зниження рН осадження йонів Ніколю з підвищенням концентрації розчину з  $7 \div 8$  для  $0,5 \div 0,05$  М, концентрованих стічних вод – до  $6 \div 7$  для  $1,5$  М  $\div$  2 М.

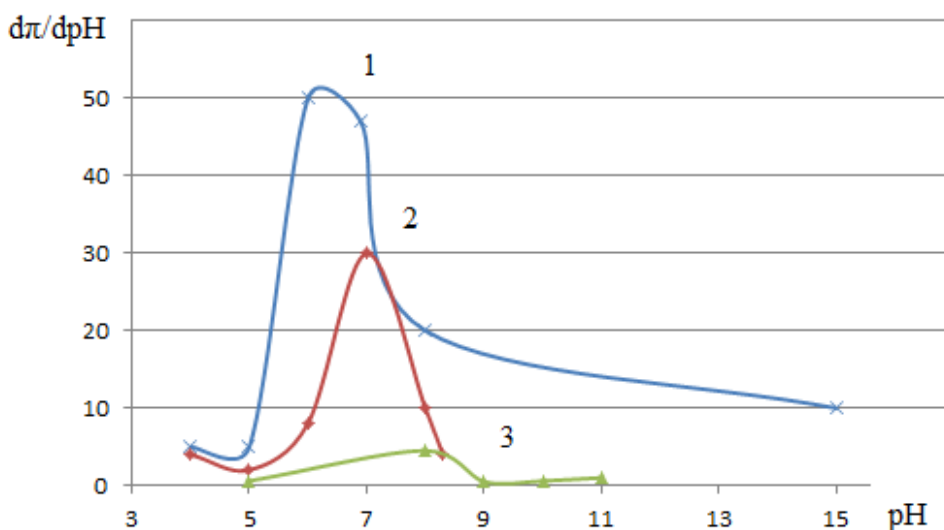


Рисунок 4.10 – Диференційна крива потенціометричного титрування електроліту ніколювання: крива 1 – з вихідною концентрацією ніколю 1,5 М;

крива 2 – з вихідною концентрацією ніколю 0,5 М; крива 3– з вихідною концентрацією ніколю 0,05 М.

Для цього потоку концентрованих стічних вод простежено особливо чітку залежність витрати реагенту на 1 моль вилученого металу від його початкової концентрації, що слід пояснити утворенням більш міцного гідратованого йона.

Таблиця 4.4 – Значення витратного коефіцієнта та ступеня перетворення залежно від початкової концентрації йону металу ( $\text{Ni}^{2+}$ )

№з/п	Початкова концентрація йонів Нікою $C_{\text{Ni}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	Ступінь перетворення, X	Витратний коефіцієнт, В
1	1,5	0,88	0,5
2	0,5	0,91	1,5
3	0,05	$\approx 1$	2,5

Як зрозуміло із представлених результатів досліджень, для 1,5 М концентрованих кислих від операцій металопокриття стічних вод витрата реагенту менша на 50% від стехіометричних розрахунків, тоді як для 0,05М витрата реагенту складає 250% від значення стехіометричної норми.

На основі одержаних даних унаслідок математичних перетворень отримано рівняння площини:  $0,65395x - 1,05265y + 0,88109z - 0,4986545 = 0$ , після опрацювання якого побудовано, в програмному середовищі Matlab, трьохвимірну модель залежності ступеня перетворення (осадження) від початкової концентрації Нікелю та витратного коефіцієнта.

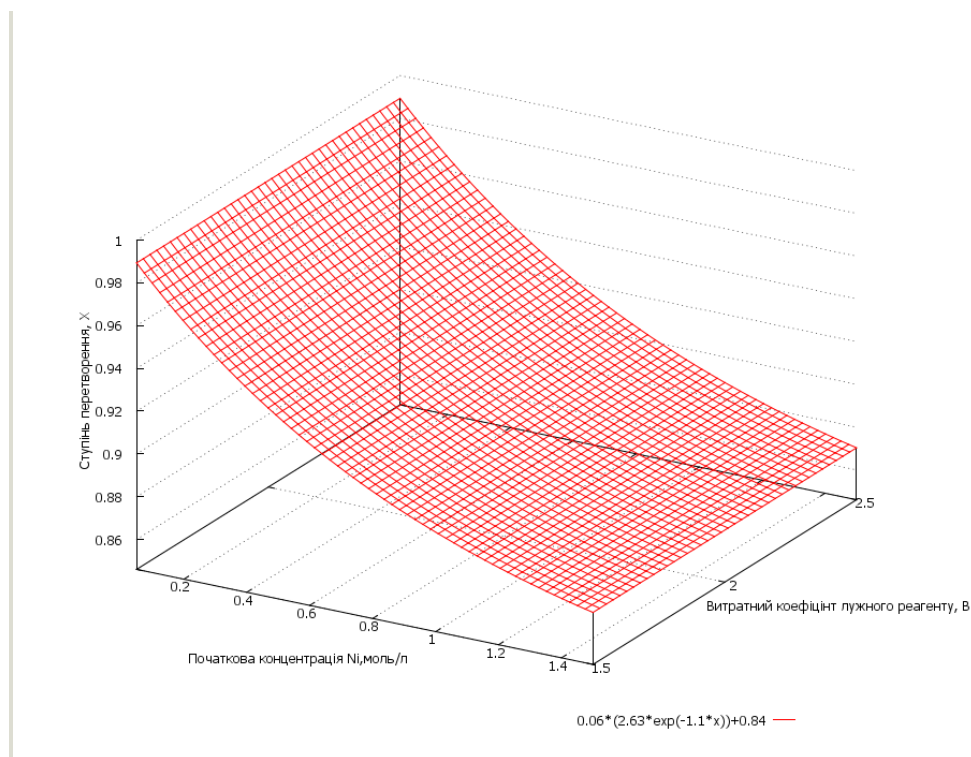


Рисунок 4.11 – Залежність витрати реагенту від початкового значення концентрації  $\text{Ni}^{2+}$  та ступеня перетворення  $X$ .

Як очевидно із представлених даних, вилучення ніколю у формі гідроксидів шляхом хімічного осадження є ефективним процесом в інтервалі концентрацій  $0,05 \div 1,5$  моль/дм<sup>3</sup> ( $B \leq 2,5$ ), що варто пояснювати структурною особливістю водної системи кислих металовмісних стічних вод після операцій металопокриття: основними компонентами притаманний позитивний тип гідратації, утворення гідратованого йона металу, який має частково ковалентний характер зв'язку з молекулами води (табл. 3.12.).

Дослідження лужних металовмісних концентрованих стічних вод після операцій покриття проводили на прикладі потоку після операцій лудіння, що вміщують йони Стануму. Структуру водної системи цієї категорії до оброблення можна схарактеризувати як упорядковану координаційними взаємодіями (переважають йони з додатній типом гідратації), зокрема можливим ковалентним зв'язком із молекулами гідратної води, тому для їх очищення доцільне використання методу осадження.

За результатами проведених експериментальних досліджень, наведеними у таблиці 4.5, простежуємо встановлену залежність витрати реагенту від концентрації йона, як і для кислих металовмісних після операцій покриття, а саме – зменшення її

порівняно зі стехіометрією в інтервалі концентрації  $0,01 \div 0,2$  моль/дм<sup>3</sup>. Особливістю водної системи концентрованих стічних вод гальванічного виробництва є амфотерні властивості йона металу  $\text{Sn}^{+4}$ . Унаслідок додавання надлишку лугу відбувається подальше розчинення станум гідроксиду: відщиплення додаткового протона й утворення аніонної форми за рівнянням:



Як встановлено під час дослідження, практично повне вилучення йонів стануму (99,9%) припадає на значення  $\text{pH}=4,2$ .

Таблиця 4.5 – Значення витратного коефіцієнта та ступеня перетворення залежно від початкової концентрації йону металу ( $\text{Sn}^{+4}$ )

№ з/п	Початкова концентрація $\text{Sn}$ , моль/дм <sup>3</sup>	Ступінь перетворення, X	Витратний коефіцієнт, B
1	$0,3 \div 0,2$	0,95	0,1
2	$0,01 - 0,05$	0,91	0,2
3	$>0,05$	1	$1,3 - 1,6$

У результаті проведених досліджень встановлено, що витратний коефіцієнт змінюється від 0,1 до 1,6, в інтервалі концентрацій від 0,3 до 0,05 моль/дм<sup>3</sup> відповідно ( $\text{pH}_{\text{кін.}} 4 \div 5$ ).

На основі одержаних даних шляхом математичних перетворень отримано рівняння площини:  $124,6 x - 99,5 y + 4,8 z - 2,3 = 0$ , після опрацювання якого побудовано, в програмному середовищі Matlab, трьохвимірну модель залежності ступеня перетворення (осадження) від початкової концентрації та витратного коефіцієнта.

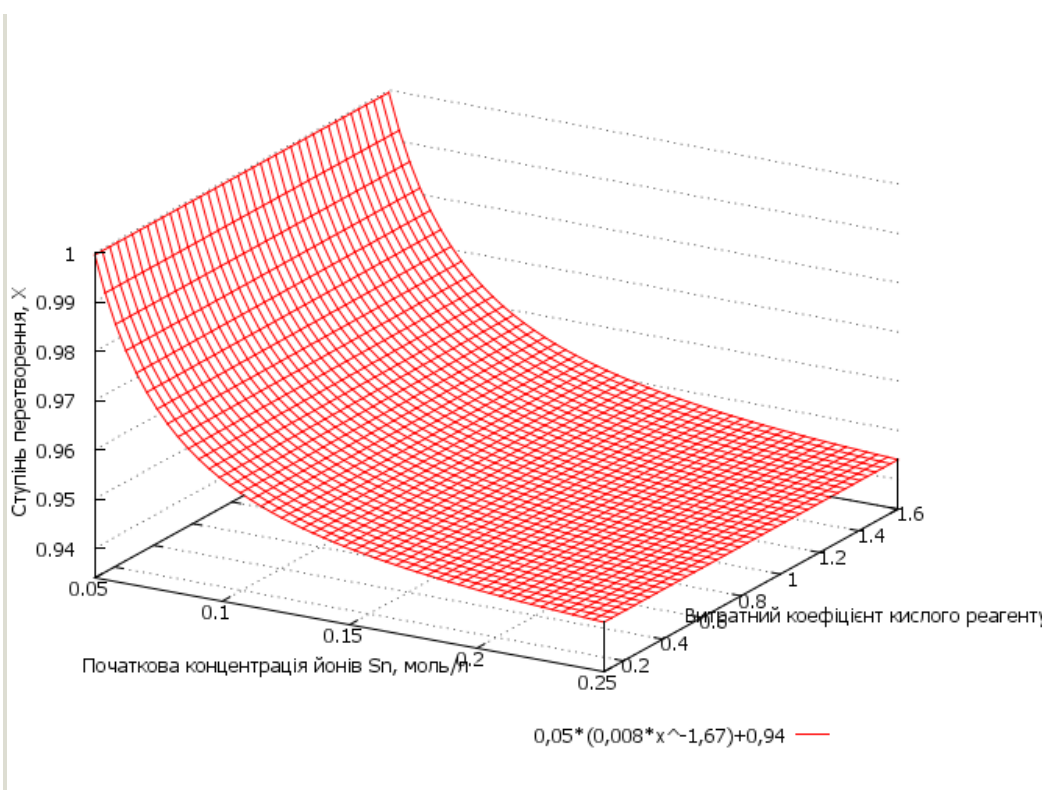


Рисунок 4.12 – Залежність витрати реагенту В від початкового значення концентрації  $\text{Sn}^{+4}$  та ступеня перетворення X.

Дослідження кислих металовмісних концентрованих стічних вод після операцій підготовки поверхні проводили на прикладі потоку після операцій травлення, що за хімічним складом належать до нітрат Cu-вмісних.

Структуру водної системи можна описати за характером зв'язку йона купруму та гідратної води – за утворенням гідрокомплексу (наявності ковалентного зв'язку) – та з урахуванням того, що йдеться про відносно розведений розчин (ступінь насичення – 7%). При цьому йон  $\text{NO}_3^-$  – це один із найбільш активних руйнівників води, що пов'язано з його плоскою трикутною формою, через яку він не може включатись в чотирьохкоординаційну структуру води [35].

Слід відзначити, що у процесі обробки загальна концентрація йонів у системі залишається незмінною, а вміст йонів, що руйнують структуру, збільшується від 30–50% до 100%.

Унаслідок проведених досліджень визначено витрати лужного реагенту для концентрованих стічних вод в інтервалі рН від 0,1 до 12 та в діапазоні концентрацій

від  $0,5 \cdot 10^3$  до  $30 \cdot 10^3$  мг/дм<sup>3</sup>. Шляхом аналізу результатів наведених у таблиці 4.11, встановлено, що за умов коли молярна концентрація нітрат-йонів не перевищує концентрацію купруму та сягає рівня 0,16 М, витрата лужного реагенту відповідає даним, отриманими для концентрованих стічних вод, що вміщують йон сульфату, а саме – знаходиться в інтервалі рН 4,35–4,1 та за зниження концентрації купруму до  $6 \cdot 10^3$  –  $5 \cdot 10^3$  мг/дм<sup>3</sup> витрати реагенту складають 16% від стехіометрії ( $B=0,16$ ); за рН=4,35–9,35 та зниження концентрації до  $0,27 \cdot 10^{-3}$  г/дм<sup>3</sup> – 170% ( $B=1,7$ ), загальна витрата становить 75% ( $B=0,75$ ), тобто близько до стехіометрії. За співвідношення

концентрацій  $\frac{C_{NO_3^-}}{C_{Cu^{+2}}} = 1$  основним детермінантом структури водної системи виступає

структура гідратованого йона, а саме – гідроксокомплекс, що забезпечує підвищення ефективності процесу (збільшення ступеня перетворення, зменшення

витрати реагенту). В разі збільшення співвідношення  $\frac{C_{NO_3^-}}{C_{Cu^{+2}}} = 1,5$  спостережено

зростання витрати реагенту порівнянно зі стехіометрією в інтервалі рН до 4,3 та досягнення загальною витратою реагенту рівня 200% ( $B=2$ ). З огляду на вищевикладене можна вважати, що визначальним структурним фактором слугує структурна зміна, а саме – руйнування структури води, що супроводжується зменшенням ефективності процесу хімічного осадження, що відповідає збільшенню витрати реагенту в порівнянні з стехіометричною нормою. Відомі [34] експериментальні дослідження, у яких доведено, що руйнування структури води призводить до збільшення розчинності гідратованого йона.

Таблиця 4.6 – Значення витратного коефіцієнта та ступеня перетворення залежно від початкової концентрації  $Cu^{+2}$  та  $NO_3^-$

Початкова концентрація йонів, моль/л		Витрата реагенту (B) порівняно зі стехіометричною нормою (N ст)	
$NO_3^-$	$Cu^{+2}$	за рН до 4,5	за рН у діапазоні 4,5 ÷ 9,5
0,3	0,16	4,0	1,0
0,16	0,16	1,2	0,32

Для даної категорії стічних вод гальванічного виробництва (кислих металовмісних концентрованих стічних вод після операцій підготовки поверхні) можна рекомендувати реагентне очищення, що включає: хімічне осадження, співосадження з застосуванням залізовмісного коагулянту, лужного реагенту, флокулянта. Витрати лужного реагенту близька до стехіометричних розрахунків ( $B \approx 1$ ), витрата коагулянту відповідає рекомендованій кількості.

Дослідження металовмісних лужних концентрованих стічних вод проводили на прикладі потоку від операцій знежирення. Ця категорія стічних вод характеризується як концентрована за співвідношенням розчинних солей, що вміщують катіони Натрію, Кальцію, а також наявністю значної кількості органічних домішок, зокрема ПАР, тому вони характеризуються неупорядкованою структурою водної системи (переважають йони з негативним типом гідратації). Відтак, вважаємо, що основним завданням оброблення металовмісних лужних стічних вод після операцій підготовки поверхні є нейтралізація, знешкодження домішок органічного походження і вилучення йонів важких металів за допомогою методу хімічного співосадження.

У металовмісних лужних стічних водах після підготовки поверхні знаходяться жорсткі катіони, які хоча і зазнають гідролізації, але оскільки є сильними основами, їхня здатність до гідролізації не залежить від наявності в розчині надлишку лужного реагенту (основи  $\text{OH}^-$ ). Означену категорію стоків, в аспекті кінетичної теорії, можна вважати водною системою, з йонами переважно негативного типу гідратації [28, 81]. Наявність йонів важких металів співвідносна з концентраціями, що відповідають розведеним водним системам.

Основним завданням обробки металовмісних лужних стічних вод після операцій підготовки поверхні є нейтралізація, знешкодження домішок органічного походження, і вилучення йонів важких металів за допомогою методу хімічного співосадження.

З метою визначення доцільних значень рН нейтралізації та можливості регулювання процесом вищезазваної категорії концентрованих стічних вод проведено ряд досліджень, результати яких представлені на рис.4.13, 4.15.

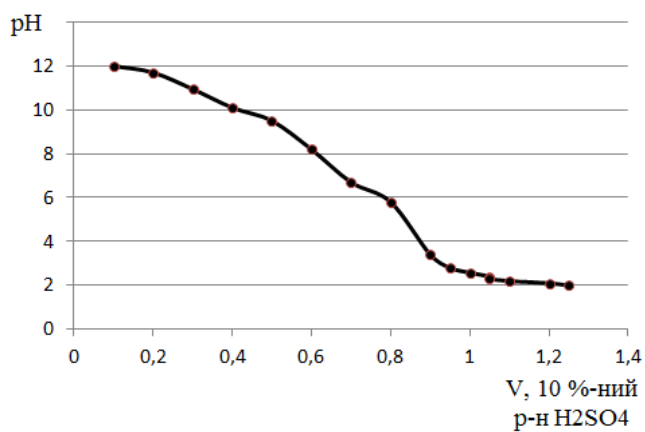


Рисунок 4.13 – Крива титрування концентрованих металовмісних лужних стічних вод після операцій підготовки поверхні (на прикладі стічних вод після операції знежирення)

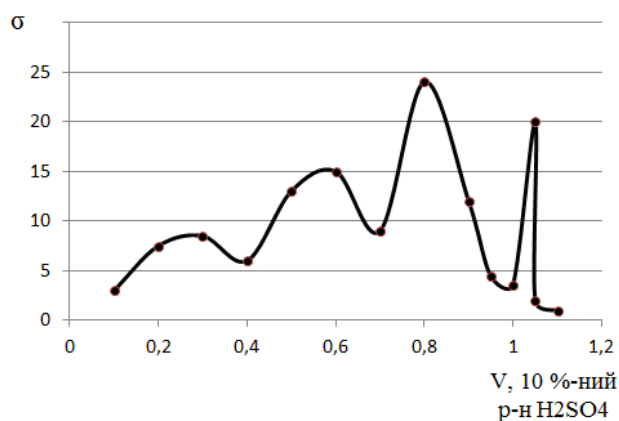


Рисунок 4.14 – Диференційна крива потенціометричного титрування концентрованих металовмісних лужних стічних вод після операцій підготовки поверхні (крива буферного індексу)

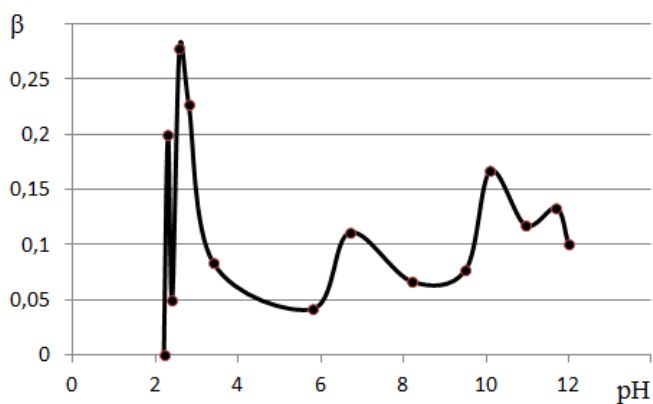


Рисунок 4.15 – Крива зміни буферної ємності у процесі очищення концентрованих металовмісних лужних стічних вод після операцій підготовки поверхні

В ході аналізу отриманих кривих титрування у інтегральній та диференційній формах та кривої зміни буферної ємності, зрозуміло, що система чутлива до регулювання значення рН з огляду на наявність на кривих (рис. 4.14–4.15) значної кількості піків.

Відповідно до отриманих кривих зміни значення рН середовища концентрованих металовмісних лужних стічних вод після операцій підготовки поверхні під час дозування кислоти оптимальним значенням є рН 2,5÷4,2, а під час дозування лугу рН 10÷12,6, оскільки за цих значень одержано найменше значення буферної ємності та найбільше значення буферної інтенсивності.

Слід зауважити, що для металовмісних лужних стічних вод після операцій підготовки поверхні характерний високий вміст органічних речовин, зокрема ПАВ.

Як було зазначено раніше, такі сполуки впливають на якість очищення, швидкість проходження процесу, а також значно позначаються на основних параметрах проходження процесу – рН, Eh, витратних коефіцієнтах, зважаючи на що визначено важливим очищення стічних вод від сполук органічного походження під час їхнього очищення або перед використанням їх у якості лужних реагентів.

Методом очищення стічних вод гальванічного виробництва від сполук органічного походження послуговуємося найпоширенішим – реагентним із застосуванням залізо- та алюмінієвмісних коагулянтів: використовували солі таких багатовалентних металів, як  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  (реагенти  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{SO}_4$ ).

У разі залучення неорганічних коагулянтів найважливішою умовою є забезпечення доцільного значення рН, за якого проходить формування пластівців коагулянта. Діапазон доцільних значень рН під час обробки стічних вод за допомогою коагулянтів залежить від аніонного складу стічної води та встановлюється експериментально.

Гідролітичне осадження сполук  $\text{Al}(\text{OH})_3$  та  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  зумовлює вияв їхньої здатності до утворення малорозчинних з'єднань з неорганічними аніонами (фосфатними, сульфатними тощо), аніонами органічних кислот (оцтової, лимонної, фенолом тощо).

Утворення міцних хімічних сполук йонів Алюмінію та Феруму із зазначеними вище речовинами спричиняє зміну доцільного значення рН під час осадження гідроксидів. З огляду на це окреслюється необхідність проведення додаткових досліджень для обчислення доцільного значення рН у ході очищення металовмісних лужних стічних вод після операцій підготовки поверхні від сполук органічного походження із застосуванням коагулянтів і флокулянтів.

Визначення доцільних параметрів очищення ґрунтується на оперуванні даними потенціометричного титрування.

На сьогодні розроблено способи глибокого очищення від органічних домішок шляхом сорбції або деструкції на поверхні свіжоутворених пергідроксокомплексів Феруму (II) в лужному середовищі. Тому для підвищення ефективності очищення до стічної води додавали пероксид водню.

Як дає підстави стверджувати розгляд кривої титрування 4.16, за  $\text{pH} \geq 5$  дія пероксиду водню відповідає схемі утворення гідроксогрупи.

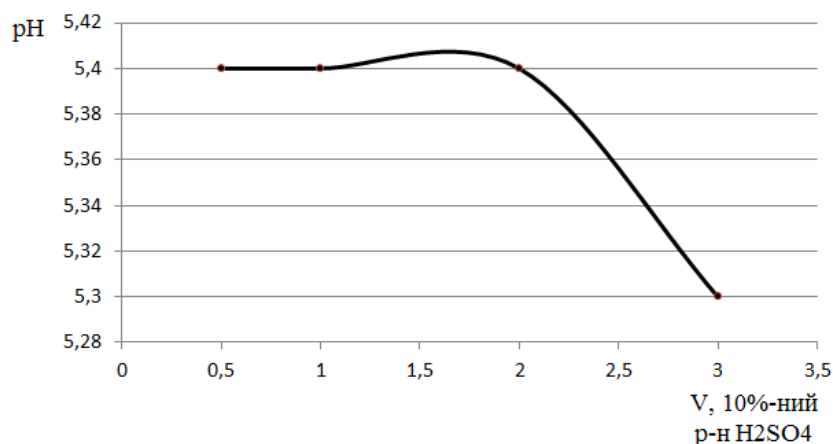


Рисунок 4.16 – Крива титрування металовмісних лужних стічних вод, що надходять після операцій підготовки поверхні, після обробки флокулянтном,  $\text{Fe}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$

За результатами проведених досліджень, для підвищення ефективності обробки доцільним є введення пероксиду водню за значенням  $\text{pH} \leq 5$ .

Застосування в якості коагулянта Ферум (III) хлориду замість Ферум (II) сульфату забезпечує зменшення витрати реагенту для регулювання рН, через більший ступінь гідролізу.

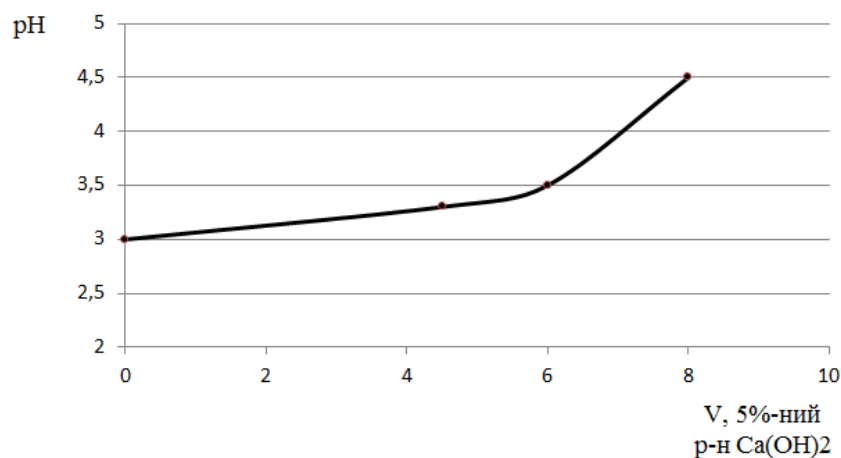


Рисунок 4.17 – Крива титрування розчином вапняного молока металовмісних лужних стічних вод, що надходять після операцій підготовки поверхні, після додавання  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$

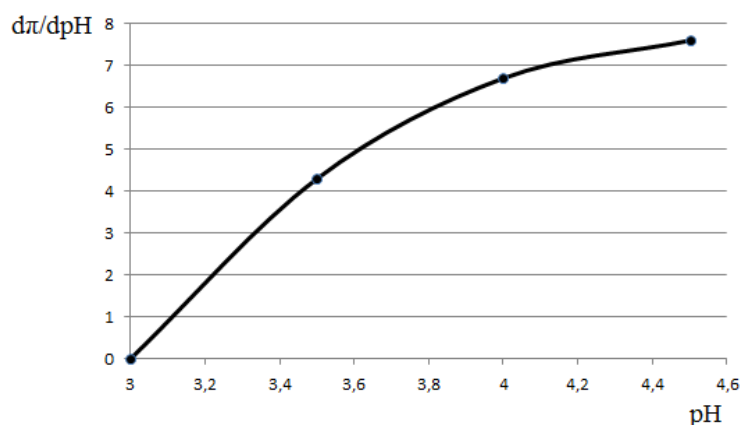


Рисунок 4.18 – Крива титрування розчином вапняного молока в диференційній формі металовмісних лужних стічних вод, що надходять після операцій підготовки поверхні, після додавання  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$

У результаті досліджень встановлено основні параметри обробки металовмісних лужних стічних вод після операцій підготовки поверхні від сполук органічного походження за допомогою залізовмісного коагулянту шляхом реалізації сукупності нижче вказаних операцій:

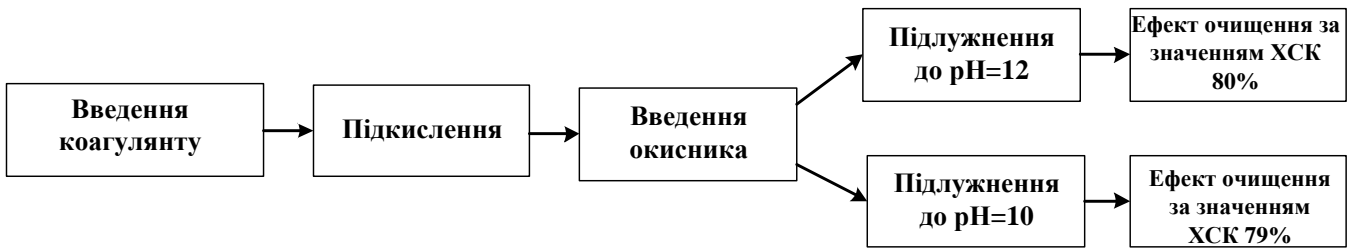


Рисунок 4.19 – Структурна схема досліджень із використанням залізовмісного коагулянту очищення металовмісних лужних стічних вод від операцій підготовки поверхні від сполук органічного походження

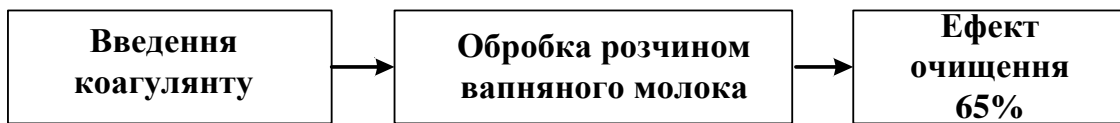


Рисунок 4.20 – Структурна схема досліджень із використанням ферумвмісного коагулянту очищення металовмісних лужних стічних вод після операцій підготовки поверхні від сполук органічного походження

За даними проведеного дослідження можна зробити висновок про те, що введення додатково окисника (гідроген пероксиду) уможлиблює збільшення ефекту очищення за значенням ХСК від 65 до 80% [143].

Також було проведено дослідження процесу очищення металовмісних лужних стічних вод після операцій підготовки поверхні від сполук органічного походження за допомогою алюмінієвого коагулянту ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ).

В разі очищення на основі алюмінієвмісного коагулянту спостережено істотне розширення інтервалу доцільних значень рН, особливо, в бік низьких значень. Оскільки пентагідроксохлорид алюмінію має меншу кислотність, він придатний для очищення вод із невеликим лужним резервом. Шляхом пробного коагулювання встановлено, що відбувається утворення зависі із коагульованих часточок за рН=8,5–7,5. Витрати кислоти визначено, зважаючи на зниження рН за рахунок гідролізу коагулянтом. Для підвищення ефективності поділу утвореного зависі,

додавали металосилікат натрію і флокулянт. Унаслідок виконання вищевказаних операцій ефект очищення за значенням ХСК склав 60% [144].

У результаті проведених досліджень отримано основні параметри обробки металовмісних лужних стічних вод після операцій підготовки поверхні від сполук органічного походження за допомогою алюмінієвмісного коагулянту за реалізації нижченаведених операцій:

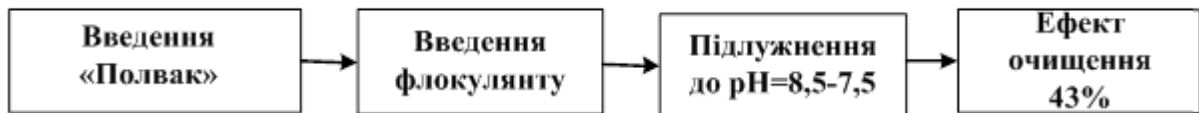


Рисунок 4.21 – Структурна схема досліджень першої серії (з використанням алюмінієвмісного коагулянту) очищення металовмісних лужних стічних вод після операцій підготовки поверхні від сполук органічного походження



Рисунок 4.22 – Структурна схема досліджень другої серії (з використанням алюмінієвмісного коагулянту) очищення металовмісних лужних стічних вод після операцій підготовки поверхні від сполук органічного походження

На основі аналізу результатів проведених досліджень можна зробити висновок, що для очищення металовмісних лужних стічних вод після операцій підготовки поверхні найбільш доцільно брати ферумвмісний коагулянт ( $\text{Fe}_2\text{SO}_4$ ) разом з окиснювачем ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ); крім того, регулювання рН із застосуванням сульфатної кислоти і розчину вапняного молока дає змогу забезпечити додатковий ефект окислення і коагуляції відповідно.

Розподіл стічних вод гальванічного виробництва на окремі потоки уможлиблює на ґрунті властивостей міжкомпонентної взаємодії зменшити витрати

реагентів та оперувати окремими потоками в якості реагентів [145 – 147]. Так, у ракурсі дослідження використання окремих потоків стічних вод гальванічного виробництва відповідно до розподілу, в якості хімічних реагентів, у роботі шляхом виконання спектра досліджень, встановлено:

1) металовмісні кислі стічні води після підготовки поверхні з показниками  $\text{pH} = -1,5 \div +1,5$  та  $\text{Eh} = +600 \div +1110$  мВ застосовують для очищення лужних стічних вод після операцій підготовки поверхні (знежирення) з  $\text{pH} = 10 \div 12$  та  $\text{Eh} = -200 \div -300$  мВ до досягнення  $\text{pH} = 3 \div 4$  та  $\text{Eh} = +300 \div +330$  мВ (рис. 4.25).

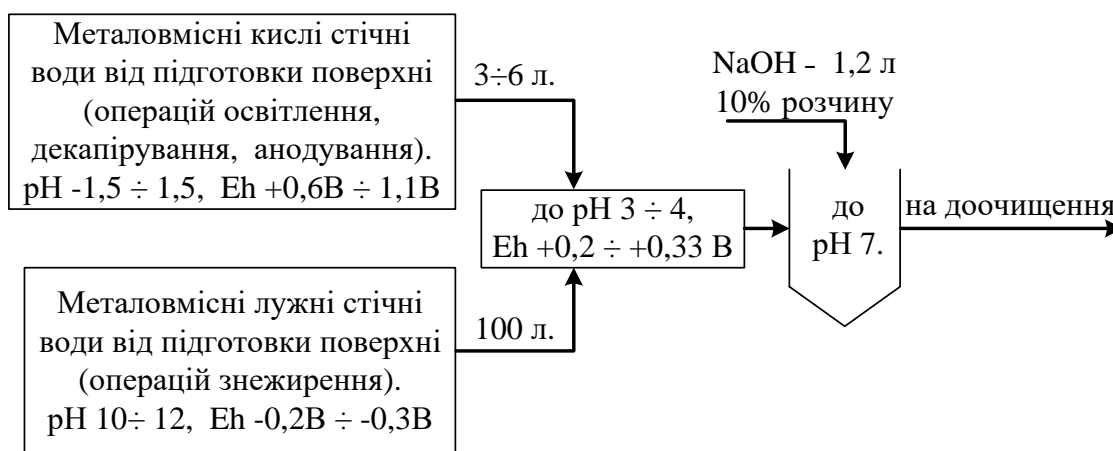


Рисунок 4.23 – Використання категорії металовмісних кислих стічних вод від підготовки поверхні (операцій освітлення, декапірування, анодування) як хімічного реагенту для очищення металовмісних лужних стічних вод від підготовки поверхні (операцій знежирення)

Таблиця 4.7 – Порівняння витрати реагентів за та без використання в якості хімічних реагентів окремих потоків стічних вод гальванічного виробництва

Назва реагенту	Кількість реагентів на 100 л металовмісних лужних стічних вод після підготовки поверхні	
	за використання в якості хімічних реагентів потоків стічних вод	без використання в якості хімічних реагентів потоків стічних вод
Лужний реагент NaOH	100÷120 г	500÷520 г
Кислий реагент H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	1800 г

Використання як хімічного реагенту кислих стічних вод після підготовки поверхні, що вміщують йони металів, дає змогу забезпечити доцільні умови окислення органічних сполук і їхнього подальшого вилучення з лужних стічних вод після операцій знежирення з огляду на те, що в таких стічних водах наявні сильні окислювачі та йони металів змінної валентності ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  та інші), які формують ділянку ефективного окислення більшості органічних сполук (що знаходяться в лужних стічних водах після операцій знежирення), а саме – рН  $2,9 \div 4$  та Eh  $+0,2 \div +0,3$  В; що за вмісту в якості каталізаторів йонів металів змінної валентності, у вказаному інтервалі рН, окислення органічних речовин може супроводжуватись сорбцією проміжних і кінцевих продуктів реакції на гідросокомплексах металів, які утворюються за рН  $>3,5$ , що додатково знижує їх вміст на 15–30% у процесі окислення, таким чином досягаючи доцільних умов очищення;

2) кислі стічні води після операції підготовки поверхні (травлення), що вміщують йони феруму з концентрацією  $20 \text{ г/дм}^3$ , рН  $0,2 \div 0,4$  та Eh =  $+0,4$ В, використовують для очищення кислих стічних вод після підготовки поверхні (після операцій аміакатного цинкування) з концентрацією йонів цинку  $8 \text{ г/дм}^3$ ; рН=3 та Eh =  $+0,43$  В до досягнення рН=8 та Eh =  $+0,43 \div +0,5$  В.

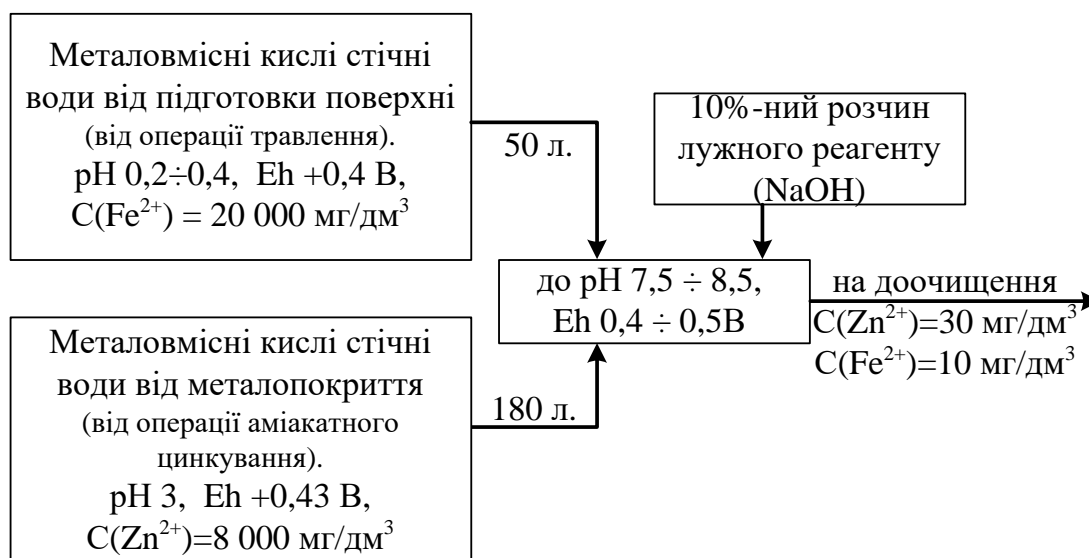


Рисунок 4.24 – Використання категорії металовмісних кислих стічних вод від підготовки поверхні (від операції травлення) як хімічного реагенту для очищення

металовмісних кислих стічних вод від металопокриття (від операції аміакатного цинкування)

Таблиця 4.8 – Порівняння витрати реагентів за та без використання в якості хімічних реагентів окремих потоків стічних вод гальванічного виробництва

Назва реагенту	Кількість реагентів на 100 л металовмісних лужних стічних вод після металопокриття	
	за використання в якості хімічних реагентів потоків стічних вод	без уведення в якості хімічних реагентів кислих стічних вод
Лужний реагент NaOH	500 г	2000 г
	Ефект очищення при цьому складає до 99%	Ефект очищення при цьому складає до 80%

Використання хімічного реагенту кислих стічних вод після операцій травлення, що вміщують йони феруму, дає змогу забезпечити доцільні умови вилучення цинку з комплексних сполук із подальшою нейтралізацією за допомогою лужного реагенту, оскільки ефективність вилучення цинку з комплексних сполук зазнає збільшення в разі його співосадження з ферумом: гідросполуки феруму чутливі до змін рН та Eh водного середовища, тому регулювання рН 8, Eh 0,43÷0,5 В є достатнє для його перетворення в нерозчинну форму, а саме – форму подвійного оксиду типу  $ZnFe_2O_4$ ;

3) кислі стічні води після підготовки поверхні, що вміщують йони купруму, використовують в якості хімічного реагенту для очищення лужних стічних вод після операцій проявлення фоторезисту до досягнення рН 6 та Eh +0,6 В (рис. 4.41).

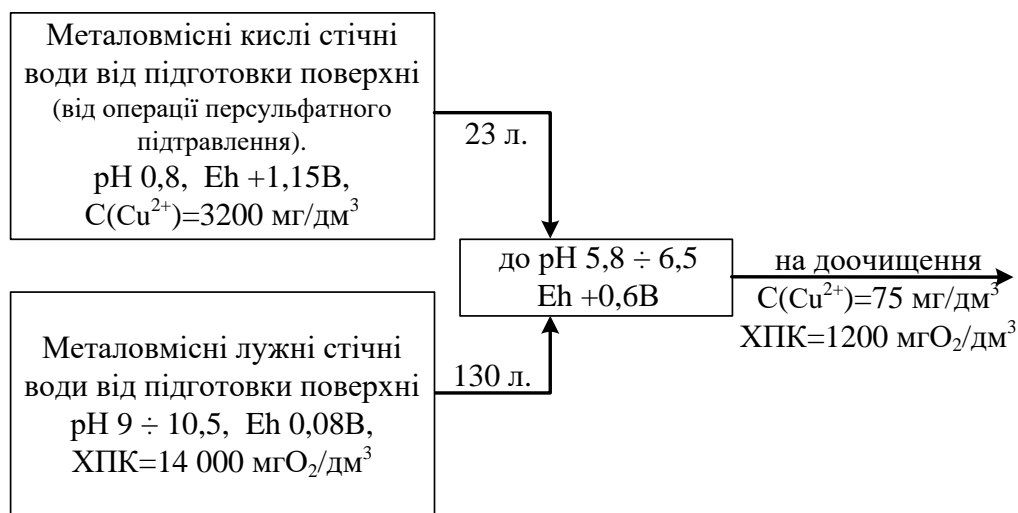


Рисунок – 4.25 Використання категорії металовмісних кислих стічних вод від підготовки поверхні (від операції персульфатного підтравлення) як хімічного реагенту для очищення металовмісних лужних стічних вод від підготовки поверхні (від операції проявлення фоторезисту)

Таблиця 4.9 – Порівняння витрати реагентів за та без використання в якості хімічних реагентів окремих потоків стічних вод гальванічного виробництва

Назва реагенту	Кількість реагентів	
	без уведення в якості хімічного реагенту кислих стічних вод для очищення лужних стічних вод	без уведення в якості хімічного реагенту лужних стічних вод для очищення кислих стічних вод
Лужний реагент NaOH	-	2300г/на 100 л
Кислий реагент H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1600 г/на 100 л	-
	ефект очищення при цьому складає 60% (ХПК 9700 $\text{mgO}_2/\text{dm}^3$ )	ефект очищення складає від 30 до 50% ( $C \text{ Cu}^{2+} = 1600 \div 1200 \text{ mg/dm}^3$ )

За результатами проведених досліджень постає очевидною взаємодія між компонентами кислих стічних вод після підготовки поверхні та проявлення, що

призводить до зменшення ХСК і концентрації йонів купруму на 90%. Змішування вищезгаданих категорій у співвідношенні 4:1 забезпечує їхнє сумісне очищення. Подальше збільшення об'єму кислих стічних вод призводить до більш повного окислення органічних домішок (кислі розчини містять сильні окислювачі), але збільшення концентрації йонів купруму. Із представлених даних також зрозуміло, що процес сумісного знешкодження за рахунок утворення металоорганічних сполук та окислення можливо контролювати за показником, що характеризує окисно-відновну та кислото-основну рівновагу водного розчину, тобто найбільш ефективним є перебіг процесу за  $E_h +0,6V$  рН 6, що відповідає теоретичним розрахункам, наведеним у формі діаграм Пурбе [81]. Очищення в лужному середовищі кислих стічних вод, що вміщують комплексні сполуки, не завжди ефективне, оскільки йони купруму в персульфатних розчинах утворюють тетраамінокомплекси, що перешкоджає повному їхньому виділенню.

Загалом унаслідок виконаних досліджень можна констатувати, що використання в якості хімічних реагентів окремих потоків стічних вод зумовлює зменшення витрати товарного реагенту, а відтак, зниження додаткового забруднення стічних вод: ефективність очищення за йонами металів складає до 99%.

Результати проведених досліджень показали, що використання в якості хімічних реагентів окремих категорій стічних вод зумовлює зменшення витрати товарного реагенту, а відтак зниження додаткового забруднення стічних вод: ефективність очищення за йонами металів складає до 99%. Результати вищеописаних досліджень захищено патентом України на корисну модель [145].

Установлено, що після локального очищення суміш концентрованих стічних вод гальванічного виробництва різних категорій належить до розведених водних систем із невпорядкованою структурою, концентрація яких менша від  $0,02$  моль/дм<sup>3</sup> (табл.4.10) , що підлягають спільному доочищенню в централізованій системі неперервного або напівнеперервного режиму із застосуванням коагулянтів, флокулянтів, лужного або кислого реагентів для осадження та співосадження компонентів стічних вод.

Таблиця 4.10 – Ефект очищення стічних вод за допомогою хімічних методів після локального передочищення всіх категорій стічних вод гальванічного виробництва

Показник	Одиниці вимірювання	Після локального очищення	Вимоги скиду до каналізаційної мережі [5]
Цинк ( $Zn^{+2}$ )	мг/дм <sup>3</sup>	70	0,9
Нікель ( $Ni^{+2}$ )	мг/дм <sup>3</sup>	46	0,5
Сульфати ( $SO_4^{2-}$ )	мг/дм <sup>3</sup>	756	380
Хлориди ( $Cl^-$ )	мг/дм <sup>3</sup>	1345	240
Купрум ( $Cu^{2+}$ )	мг/дм <sup>3</sup>	45	0,3
ХСК	мгO <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	1200	150
Натрій ( $Na^+$ )	мг/дм <sup>3</sup>	160	не нормовано
Хром ( $Cr_{заг}$ )	мг/дм <sup>3</sup>	13	2,3
Ферум ( $Fe_{заг}$ )	мг/дм <sup>3</sup>	24	2

Надалі у роботі проведено дослідження щодо визначення доцільних параметрів рН, Eh, витратних коефіцієнтів доочищення стічних вод у централізованій системі з концентраціями забруднювальних речовин, наведених у таблиці 4.10 після їхнього локального очищення.

Для реагентного очищення використовували розчин ферумвмісного коагулянта ( $FeSO_4$ ), для коригування значення рН середовища – розчин вапняного молока ( $Ca(OH)_2$ ) та розчин сульфатної кислоти ( $H_2SO_4$ ), для осадження – розчин карбонату кальцію ( $CaCO_3$ ), для інтенсифікації процесу осадження – флокулянт марки Zetag 8180.

Застосування в якості лужного реагенту вапняного молока уможлиблює, крім коригування значення рН середовища, зменшення концентрації фосфатів, сульфатів, карбонатів (силікатів), феруму, органічних домішок. У разі дозування у загальний потік розчинів  $Ca(OH)_2$  або  $CaCO_3$  відбувається утворення нерозчинних або

малорозчинних кальцієвих солей органічних кислот, унаслідок цього – значне зменшення показників окислення для забезпечення покращення перебігу процесу очищення та доочищення стічних вод.

Вибір коагулянту залежить від значення рН потоку стічних вод, тому що кожен із них має оптимум утворення малорозчинних гідроксидів. Солі алюмінію діють найкращим чином у діапазоні рН 6,5–7,5, а за більш високих значень рН може відбуватись утворення розчинних алюмінатів ( $AlO_2^-$ ). Солі тривалентного заліза ефективно коагулюють забруднення стічних вод у діапазоні рН 6,0–11,0, а солі двовалентного заліза – в діапазоні рН 7,5–11,0. Ці значення рН відповідають найбільш повному перебігу процесу гідролізу та найменшій розчинності гідроксидів відповідно утворених металів. Для досліджень було обрано коагулянт  $FeSO_4$ , оскільки остаточна частина коагулянта  $SO_4$  піддається легкому видаленню на блоці глибокого доочищення стічних вод.

Для встановлення діапазона регулювання рН та Eh виконано потенціометричне титрування, за результатами якого побудовано криві потенціометричного титрування в інтегральній та диференційній формах.

За даними отриманих кривих (рис. 4.26, 4.28) є можливим установа потенціалу спрямованості, швидкості хімічних реакцій, окисно-відновальної активності речовини в розчині та міцність комплексних сполук, що впливає на ефективність очищення.

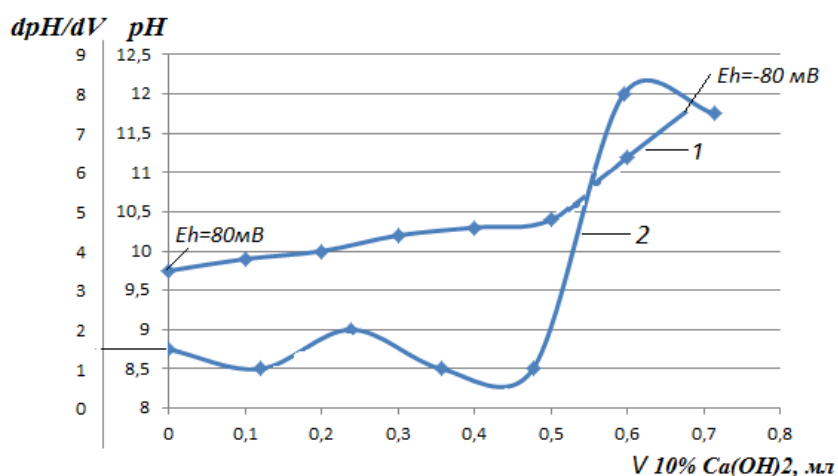


Рисунок 4.26 – Криві потенціометричного титрування вапном в інтегральній (1) та диференційній формах (2)

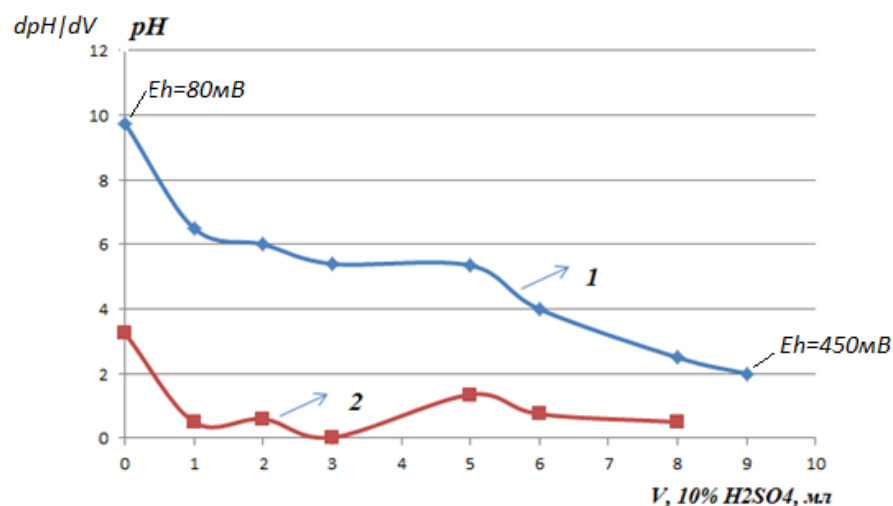


Рисунок 4.27 – Криві потенціометричного титрування кислотою в інтегральній (1) та диференційній формах (2)

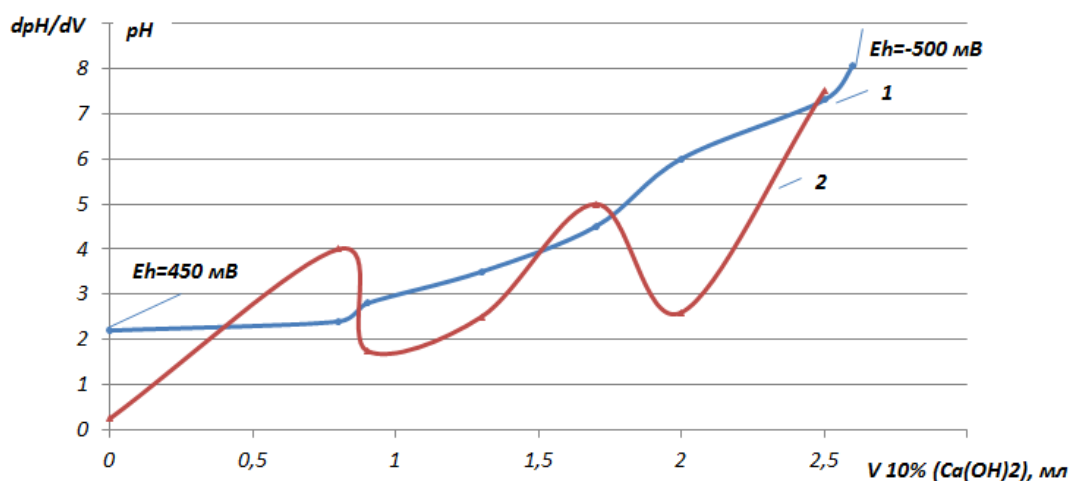


Рисунок 4.28 – Криві потенціометричного титрування вапном після підкислення та додавання коагулянта 10%–ного розчину  $\text{FeSO}_4$  у інтегральній (1) та диференційній формах (2)

Шляхом аналізу значень рН та Еh на кривих (рис. 4.26–4.28) отримали значення, які є доцільними показниками доочищення кисло-лужних стічних вод у централізованій системі.

Таблиця 4.11 – Доцільні параметри реагентного доочищення стічних вод гальванічного виробництва у централізованій системі

Значення рН, од.	Значення Еh, В
1.	Вихідні значення
7 ÷ 8	0,4 ÷ 0,3
2.	Після коагулювання

Продовження таблиці 4.11

$6 \div 6,5$	$0,25 \div 0,2$
3. Після підлужнення	
$9 \div 8,5$	-0,08

Витратні коефіцієнти коагулянтів і флокулянтів у централізованій системі доочищення стічних вод відповідають значенням згідно із стехіометричними розрахунками [12, 31, 49, 78, 81] та підлягають регулюванню за значеннями рН- та Eh- метрів.

#### 4.3. Кінетичні дослідження процесу реагентного очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва

Кінетичні дослідження процесу є важливою передумовою проектування станцій очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва. Унаслідок зменшення об'єму стічних вод рекомендованим є застосування для очищення хімічних реакторів періодичної дії [14, 87].

Дослідження специфіки реакторів періодичної дії передбачає необхідність розгляду особливостей усіх стадій процесу, що відбувається в ньому: хімічні перетворення, утворення та розділення завису [148].

Отже, завданням подальших досліджень проведених у роботі є експериментальне визначення основних параметрів процесу реагентного очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва у реакторах періодичної дії: швидкості реакцій, ступеня перетворення, витрати реагентів, часу осадження [148].

Для кінетичних досліджень було вибрано три типи стічних вод різних за своєю структурою та типом гідратації основних йонів (катіонів металу, що підлягають вилученню) та структурою водної системи:

- металовмісні кислі стічні води від операцій покриття поверхні – розчин сульфатнокислий ( $C(Cu^{2+})=1$  г/дм<sup>3</sup>; рН=2), водна система якого характеризується упорядкованою структурою водної системи;

- металовмісні кислі стічні води від операцій підготовки поверхні – розчин нітратокислий ( $C(\text{Cu}^{2+})=1$  г/дм; рН 1,8), водна система якого характеризується збільшенням неупорядкованою структурою водної системи через вміст до 80% йонів із негативним типом гідратації (активних руйнівників водної системи);

- металовмісні кислі стічні води – після операції підготовки поверхні з вмістом Ферум (II) сульфату ( $C(\text{Fe}^{2+})=0,8$  г/л; рН 0,5), водна система якого характеризується водна система якого характеризується упорядкованою структурою водної системи.

Найбільш практично та теоретично обґрунтовано методи контролю процесів хімічного перетворення за значеннями рН та Eh, але для концентрованих стічних вод унаслідок періодичності процесу, високих концентрацій буферних компонентів, наявності процесів постійного обміну йонів між розчином та осадом регулювати системою очищення потрібно за значенням витрати реагенту та часом, які гарантують забезпечення завершення реакції [35, 88].

Оскільки в реакторах періодичної дії реагентне очищення складається з двох стадій: хімічної (нейтралізація вільної кислоти, утворення основи, утворення основної солі) та фізичної (осадження гідроксидів металів), для забезпечення доцільних параметрів з метою досягнення заданого ступеня перетворення (ефекту очищення) у ході кінетичних досліджень визначено:

- для хімічної стадії: час дозування реагенту, витрата реагенту, доцільний спосіб регулювання подачі реагенту для досягнення заданого значення ступеня перетворення;

- для фізичної стадії: час розподілу твердої фази (відстоювання) й об'єм осаду.

Для визначення витрат реагентів для хімічної стадії процесу осадження побудовані криві потенціометричного титрування лужним реагентом відповідних категорій стічних вод (рис.4).

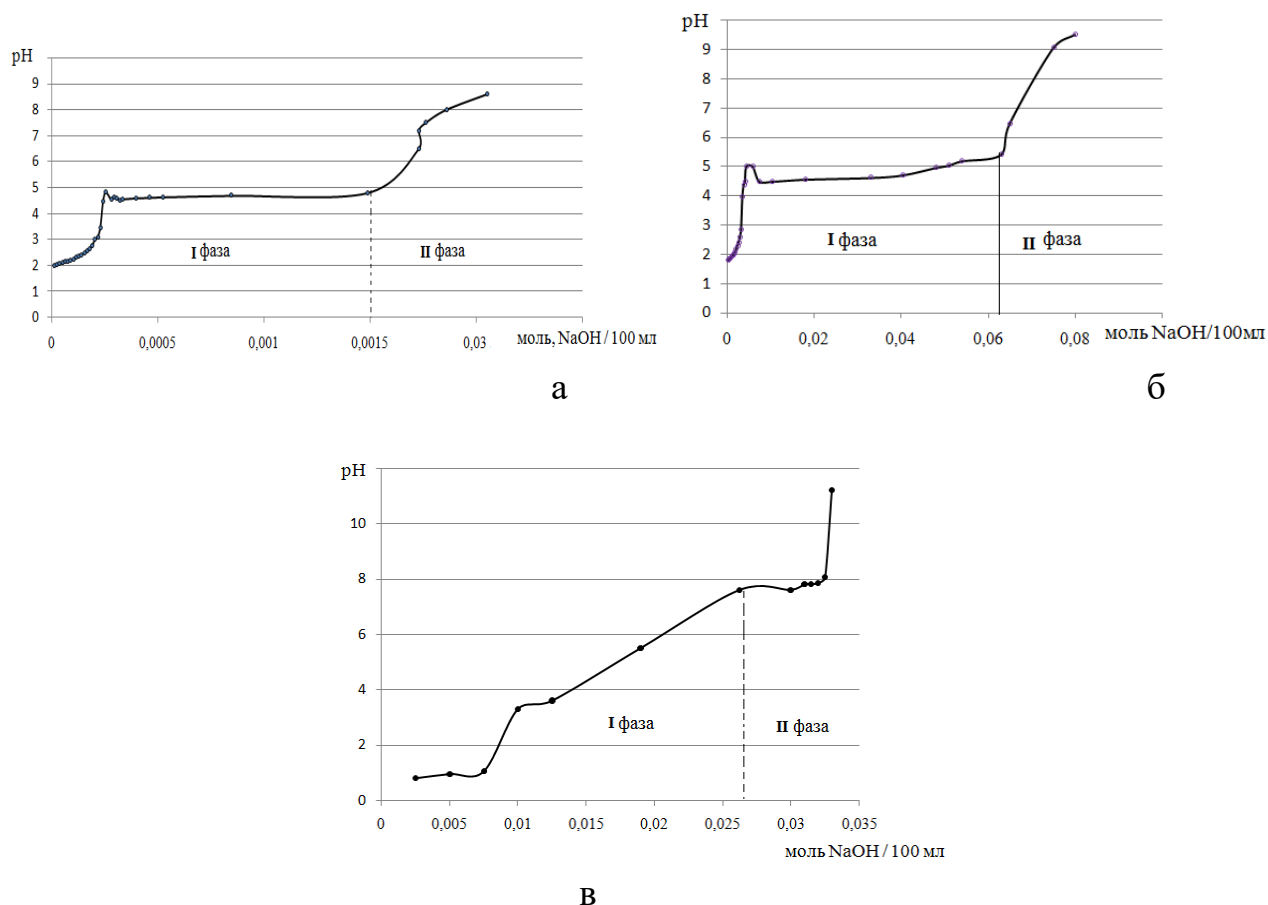


Рисунок 4.29 – Криві потенціометричного титрування лужним реагентом металовмісних кислих стічних вод: а) після операцій покриття поверхні – розчин сульфатнокислий ( $C_{\text{поч.}}(\text{Cu}^{2+}) = 1000 \text{ мг/дм}^3$ ;  $\text{pH} 2$ ,  $C_{\text{кін.}}(\text{Cu}^{2+}) = 20 \text{ мг/дм}^3$ ); б) після операцій підготовки поверхні – розчин нітратокислий ( $C_{\text{поч.}}(\text{Cu}^{2+}) = 1000 \text{ мг/дм}^3$ ;  $\text{pH} 1,8$ ,  $C_{\text{кін.}}(\text{Cu}^{2+}) = 15 \text{ мг/дм}^3$ ); в) після операції підготовки поверхні з умістом Ферум (II) сульфату ( $C(\text{Fe}^{2+}) = 800 \text{ мг/дм}^3$ ;  $\text{pH} 0,5$ ,  $C_{\text{кін.}}(\text{Fe}^{2+}) = 20 \text{ мг/дм}^3$ )

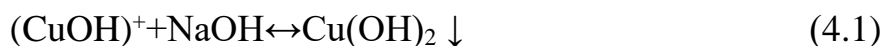
На основі аналізу поданих кривих рис.4.29 з метою регулювання, вважаємо доцільним хімічну стадію реагентного очищення розділити на дві фази: перша – нейтралізація кислоти; друга – утворення зародків нової фази, утворення пластівців гідроксидів металів. На основі досліджень у роботі рекомендуємо для першої фази регулювання дозування проводити за витратою реагенту, а для другої – за часом.

Витрати реагентів для кожної фази хімічної стадії процесу реагентного очищення зведено у табл. 4.12.

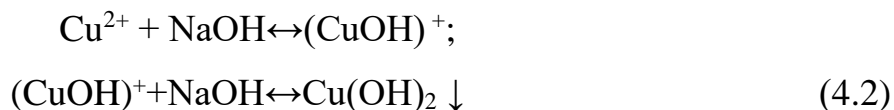
Таблиця 4.12 – Результати кінетичних досліджень реагентного очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва

№ з/п	Тип досліджуваного розчину	Визначені параметри		
		I фаза	II фаза	Значення за загальною витратою
		$C_{NaOH}/C_{Cu^{2+}}$ , моль/моль	$C_{NaOH}/C_{Cu^{2+}}$ , моль/моль	$C_{NaOH}/C_{Cu^{2+}}$ , витратний коефіцієнт моль/моль
1.	Металовмісні кислі стічні води після операцій покриття поверхні – розчин сульфатнокислий (основний йон металу $Cu^{2+}$ )	$\frac{0,0015 M (NaOH)}{0,003 M (Cu^{2+})}$ $(B=0,25)$	$\frac{0,036 M (NaOH)}{0,012 M (Cu^{2+})}$ $(B=1,5)$	$\frac{0,0375 M (NaOH)}{0,015 M (Cu^{2+})}$ $(B=1,25)$ $E.O.=99,9\%$
2.	Металовмісні кислі стічні води після операцій підготовки поверхні – розчин нітратокислий (основний йон металу $Cu^{2+}$ )	$\frac{0,063 M (NaOH)}{0,0063 M (Cu^{2+})}$ $(B=5)$	$\frac{0,02 M (NaOH)}{0,0092 M (Cu^{2+})}$ $(B=1,1)$	$\frac{0,083 M (NaOH)}{0,015 M (Cu^{2+})}$ $(B=2,8)$ $E.O.=95\%$
3.	Металовмісні кислі стічні води після операції підготовки поверхні з умістом Ферум (II) сульфату (основний йон металу $Fe^{2+}$ )	$\frac{0,025 M (NaOH)}{0,03 M (Fe^{2+})}$ $(B=0,4)$	$\frac{0,0082 M (NaOH)}{0,031 M (Fe^{2+})}$ $(B=1,3)$	$\frac{0,033 M (NaOH)}{0,006 M (Cu^{2+})}$ $(B=0,93)$ $E.O.=99,9\%$

З таблиці 4.12 слідує, що найменша витрата лужного реагенту на першу фазу необхідна для стічних вод, водна система яких має впорядковану структуру та характеризується тим, що гідратований йон металу  $Cu^{2+}$  вже існує у формі гідроксополук  $(CuOH)^+$ , тому лужний реагент витрачається на нейтралізацію кислоти та частково на осадження гідроксиду металу  $Cu(OH)_2 \downarrow$  :



Для нітратнокислих січних вод витрата лужного реагенту на першій стадії найбільша. Можна вважати, що це пов'язано з тим, що водна система цього розчину характеризується неупорядкованістю через наявність руйнівника структури води  $-\text{NO}_3^-$ . В цьому випадку, лужний реагент необхідний на нейтралізацію кислоти та утворення основної солі і гідроксиду металу:



На другій фазі хімічної стадії реагентного очищення витратний коефіцієнт близький до одиниці для всіх категорій стічних вод.

Оскільки, у контексті теорії хімічного осадження швидке осадження гідроксиду з концентрованих стічних вод може спричиняти утворення осадів у активній формі, що призводить до збільшення добутку розчинності, тобто зменшення ефекту очищення [35]. В зв'язку з цим, дозування реагенту, саме на другій фазі необхідно здійснювати за визначеним часом, а для першої фази – за витратою [149, 150].

У зв'язку з цим, проведені дослідження на предмет визначення зміни значення рН, при дозуванні лужного реагенту від часу. Отримані криві представлені на рис.4.30 – 4.32.

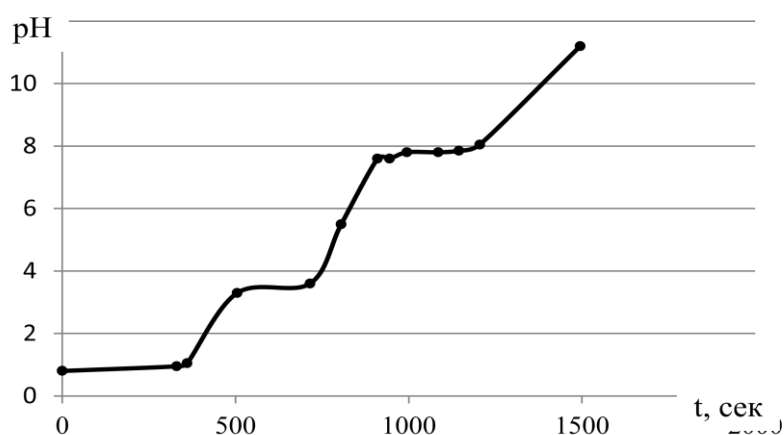


Рисунок 4.30 – Крива зміни значення рН від часу, при дозуванні лужного реагенту, кислих стічних вод після операції підготовки поверхні із вмістом Ферум (II) сульфату



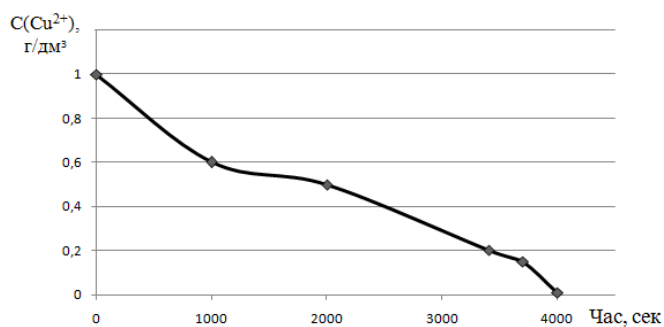
## Продовження таблиці 4.13

1.	Металовмісні кислі стічні води після операцій покриття поверхні – розчин сульфатнокислий	1,2	1050	28,8	2950	30	4000
2.	Металовмісні кислі стічні води після операцій підготовки поверхні – розчин нітратокислий	50,4	1300	14,8	1700	65,2	3000
3.	Металовмісні кислі стічні води після операції підготовки поверхні з умістом Ферум (II) сульфату	20	940	6,6	560	26,6	1500

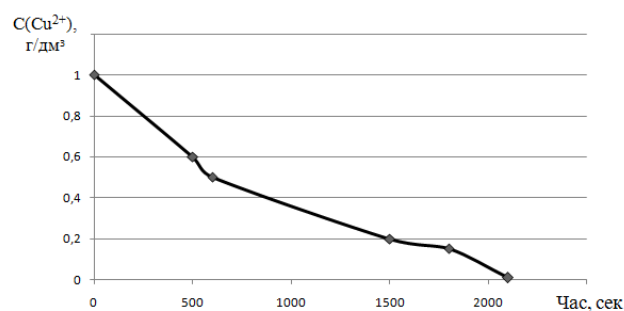
Примітка: витрата лужного реагенту вказана у літрах 5%-ного розчину на м<sup>3</sup> оброблюваних стічних вод.

Із аналізу експериментальних даних (табл.4.13) слідує, що, для розчину з впорядкованою структурою водної системи (категорії металовмісні кислі стічні води після операцій покриття поверхні та металовмісні кислі стічні води після операції підготовки поверхні з умістом ферум (II) сульфату) необхідний більший час дозування реагенту (менша швидкість дозування) ніж для розчину з невпорядкованою структурою водної системи (категорія металовмісні кислі стічні води після операцій підготовки поверхні – розчин нітратнокислий).

Методика, яка використана для досліджень експериментального визначення енергії активації наведена в роботі [88], та полягає у простеженні змінюваності температурної залежності від швидкості перебігу реакції. На рис. 4.33 – 4.35 наведені залежності зміни концентрації від часу проходження реакції від різних температур (із підігрівом і без підігріву).



а)



б)

Рисунок 4.33 – Криві зміни концентрації  $\text{Cu}^{2+}$  від часу реакції: а). без підігріву ( $T_1=288\text{ K}$ ), б). з підігрівом ( $T_2=303\text{ K}$ ), під час хімічного очищення концентрованих металовмісних кислих стічних вод після операцій покриття поверхні (розчин сульфатнокислий)

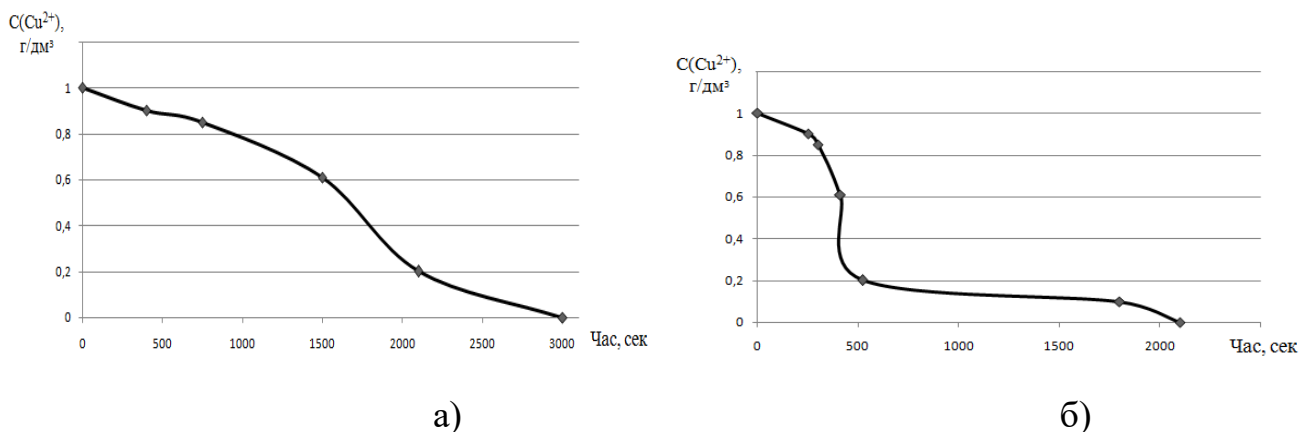


Рисунок 4.34 – Криві зміни концентрації  $\text{Cu}^{2+}$  від часу реакції: а). без підігріву ( $T_1=290\text{ K}$ ), б). з підігрівом ( $T_2=305\text{ K}$ ), під час хімічного очищення металовмісних кислих стічних вод після операцій підготовки поверхні – розчин нітратокислий

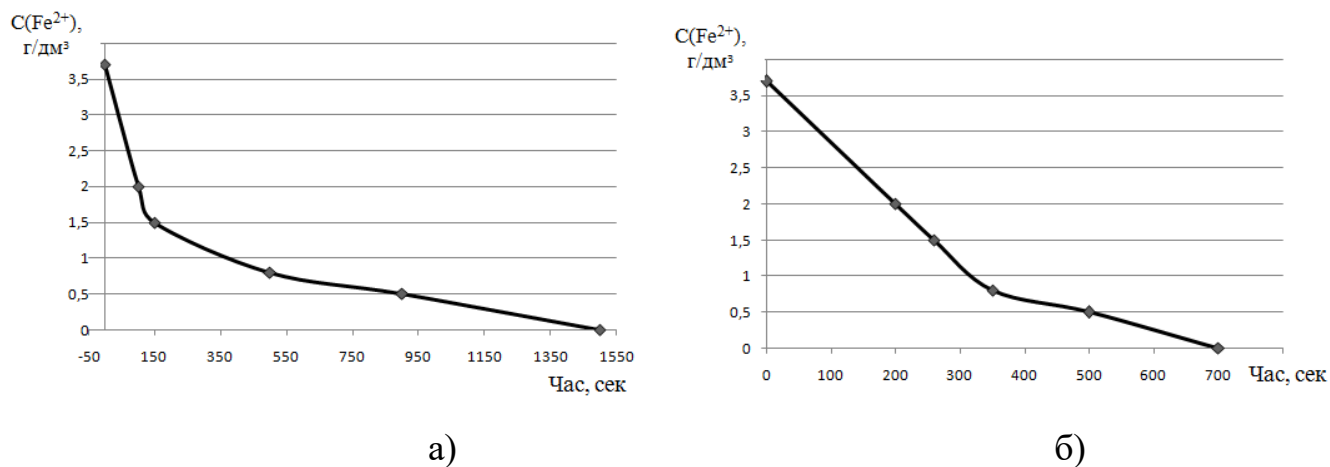
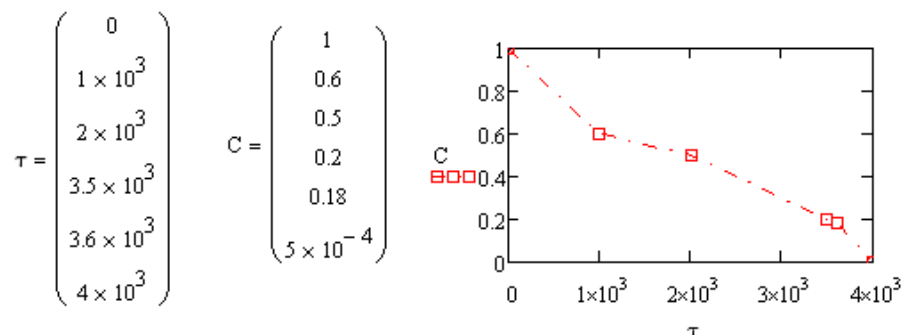


Рисунок 4.35 – Криві зміни концентрації  $\text{Fe}^{2+}$  від часу реакції: а). без підігріву ( $T_1=295\text{ K}$ ), б). з підігрівом ( $T_2=310\text{ K}$ ), під час хімічного очищення металовмісних кислих стічних вод після операції підготовки поверхні з умістом Ферум (II) сульфату

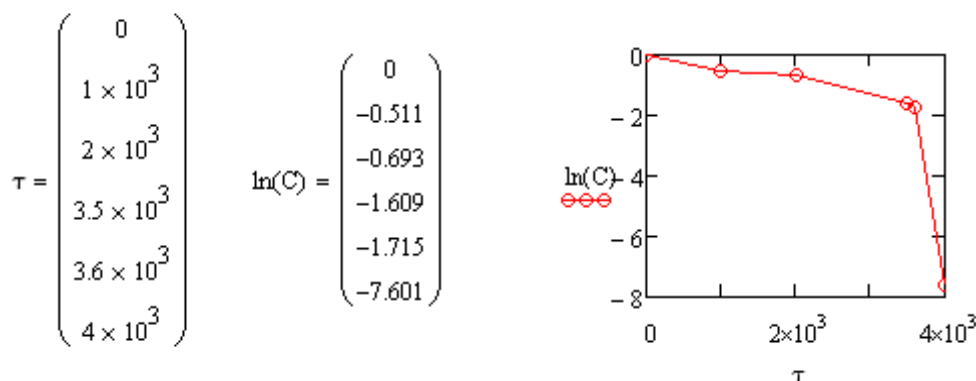
Для розрахунку енергії активації за відомою методикою було визначено порядок реакції яка складає біля 1, далі визначали константи швидкості процесу у програмному середовищі MatCad.

Наприклад, для металовмісних кислих стічних вод після операцій покриття поверхні (розчин сульфатнокислий), у разі підігрівання:

1. Виведення інформації: залежність концентрації від часу протікання процесу



2. Виведення інформації: залежність логарифма концентрації від часу процесу:



3. Виведення результату розрахунку: залежності константи швидкості досліджуваної реакції від часу розгортання процесу:

$\tau_i =$	$C_i =$	$k(\tau_i, C_i) =$
$1 \cdot 10^3$	0.6	$5.108 \cdot 10^{-4}$
$2 \cdot 10^3$	0.5	$3.466 \cdot 10^{-4}$
$3.5 \cdot 10^3$	0.2	$4.598 \cdot 10^{-4}$
$3.6 \cdot 10^3$	0.18	$4.763 \cdot 10^{-4}$
$4 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-3}$

4. Виведення результату розрахунку: середнє значення константи швидкості:

$$k_1 := \frac{\sum_{i=1}^{i_1-1} k(\tau_i, C_i)}{i_1 - 1}$$

$$k_1 = 7.388 \times 10^{-4}$$

Аналогічно визначено необхідні константи швидкості проходження процесу хімічного очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва для різних категорій та при різних температурах, результати яких зведені у таблиці 4.13. Розрахунки енергії активації проводили за рівнянням Арреніуса:

$$Ea = \frac{R \ln k_2 / k_1}{(1/T_2 - 1/T_1)}, \quad (4.3)$$

де R – універсальна газова стала, R = 8,31 Дж/(моль К), T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub> – температури розчину, k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub> – константи швидкості, які обчислювали, як тангенс кута нахилу до прямої, проведеної до графіка швидкості реакції, без та за підігрівання відповідно.

Результати отриманих розрахунків представлено в табл. 4.14.

Таблиця 4.14 – Результати розрахунку значення енергії активації процесу хімічного очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва різних категорій

№з/п	Тип розчину	Константа швидкості, k		Значення енергії активації Ea, кДж/моль
		k1	k2	
1.	Розчин сульфатнокислий після операцій покриття поверхні (переважають йони з позитивним типом гідратації)	0,004	0,0088	1167
2.	Розчин нітратокислий після операції підготовки поверхні (переважають йони з негативним типом гідратації)	0,001	0,0023	2326
3.	Розчин після підготовки поверхні з вмістом Ферум (II) сульфату (переважають йони з позитивним типом гідратації)	0,0003	0,0012	61

На основі отриманих розрахункових даних експериментально обґрунтовано, що для категорій концентрованих стічних вод гальванічного виробництва з впорядкованою структурою водної системи термодинамічно вигідними є реакції хімічного осадження (відповідає енергія активації процесу осадження лужним реагентом  $E_a=61-1167$  кДж/моль), при цьому витрата реагентів співпадає або не значно перевищує стехіометричну норму ( $B=0,9-1,25$ ), а для категорій стічних вод, які вміщують йони з негативним типом гідратації термодинамічно вигідними є реакції хімічного співосадження ( $E_a=2326$  кДж/моль), у разі їх очищення методом осадження витрата лужного реагенту значно перевищує стехіометричну норму ( $B=5$ ).

Третій етап досліджень хімічного очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва передбачає визначення часу осадження та об'єму осаду, з метою отримання даних для ефективного проектування станції зневоднення осаду. Для цього на основі досліджень реагентного очищення концентрованих стічних вод обраних категорій встановлено залежності які представлені на рис. 4.34 – 4.36.

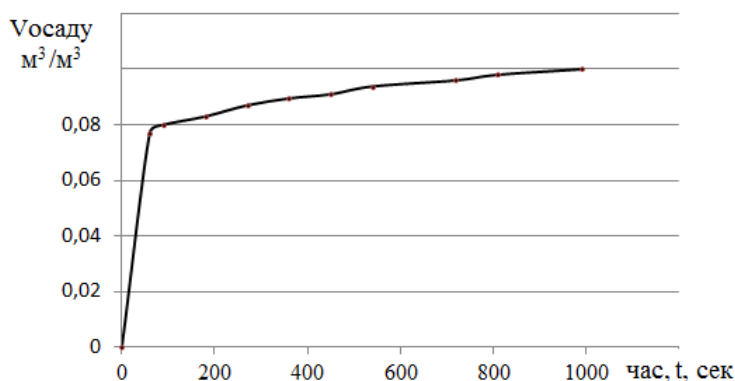


Рисунок 4.34 – Залежність кількості осаду від часу відстоювання, концентрованих металовмісних кислих стічних вод після операцій покриття поверхні – розчин сульфатнокислий

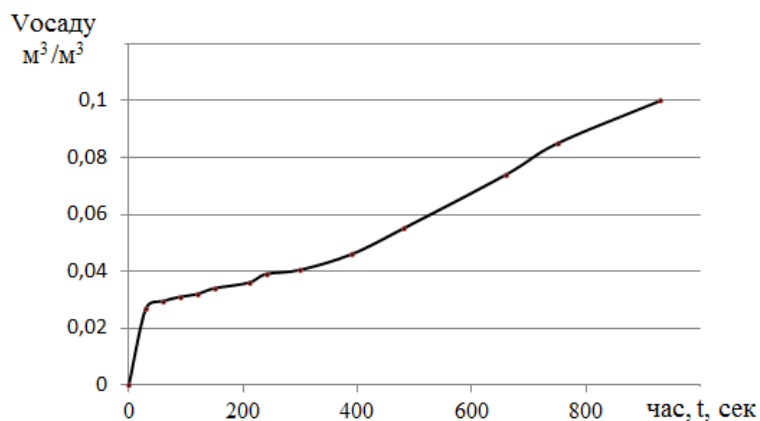


Рисунок 4.35 – Залежність кількості осаду від часу відстоювання, концентрованих металовмісних кислих стічних вод після операцій підготовки поверхні – розчин нітратокислий

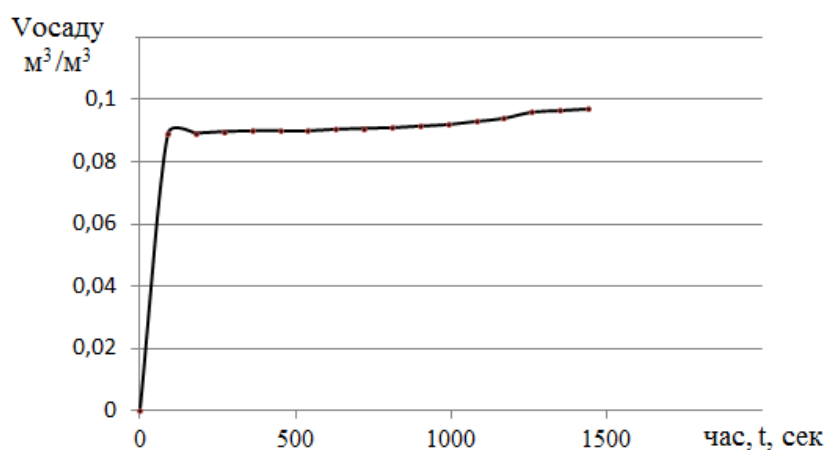


Рисунок 4.36 – Залежність кількості осаду від часу відстоювання, концентрованих металовмісних кислих стічних вод після операції підготовки поверхні з вмістом Ферум (II) сульфату

Отримані дані є передумовою подальшого моделювання процесу хімічного очищення концентрованих стічних вод для автоматизації процесу хімічного очищення, а також подальшого проектування блоку оброблення осаду.

Таблиця 4.15 – Результати експериментальних досліджень етапу розділення в процесі хімічного осадження концентрованих стічних вод гальванічного виробництва

№ з/п	Назва досліджуваного розчину	Кількість утвореного осаду вологістю 98% м <sup>3</sup> осаду/м <sup>3</sup> стічних вод	Час повного розділення, сек	Кількість зневодненого осаду на нутч-фільтрі (75% вологості), м <sup>3</sup> осаду/м <sup>3</sup> стічних вод
1	Металовмісні кислі стічні води після операцій покриття поверхні – розчин сульфатнокислий	0,09	1000	0,0072
2	Металовмісні кислі стічні води після операцій підготовки поверхні – розчин нітратокислий	0,1	900	0,008
3	Металовмісні кислі стічні води після операції підготовки поверхні з умістом Ферум (II) сульфату	0,095	1500	0,0076

Як видно з представлених результатів експериментальних досліджень час відділення становить в середньому 20 хвилин, а найбільша кількість осаду у нітратнокислому розчині, оскільки саме для даного розчину додано найбільшу кількість лужного реагенту.

Таблиця 4.16 – Характеристика осадів, утворених у результаті реагентного очищення

Назва показників	Вміст компонентів у осаді, %
Мідь (Cu <sup>2+</sup> )	6 %
Ферум (Fe <sup>3+</sup> )	10 %
Натрій (Na <sup>+</sup> )	14 %
Сульфати (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ), Хлориди (Cl <sup>-</sup> )	35 %

Продовження таблиці 4.16

Кальцій ( $\text{Ca}^{2+}$ )	15 %
Хром ( $\text{Cr}^{3+}$ )	3 %
Інших компонентів	17%
Клас безпеки осаду – III: III- клас – речовини (відходи) помірно небезпечні ДСанПіН.029-99.	

Запропонована у роботі комбінована система очищення передбачає отримання осадів, відповідно до класифікації відходів хімічних підприємств, які відносять до водних шламів класу лужні та змішані органічні та неорганічні, відповідно до типу осаду, керівництво підприємства обирає методи ліквідації та утилізації відходів [66, 151 – 153].

Результати досліджень реагентного очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва у локальних циклах зведені у параметричні схеми рис. 4.37 – 4.39.

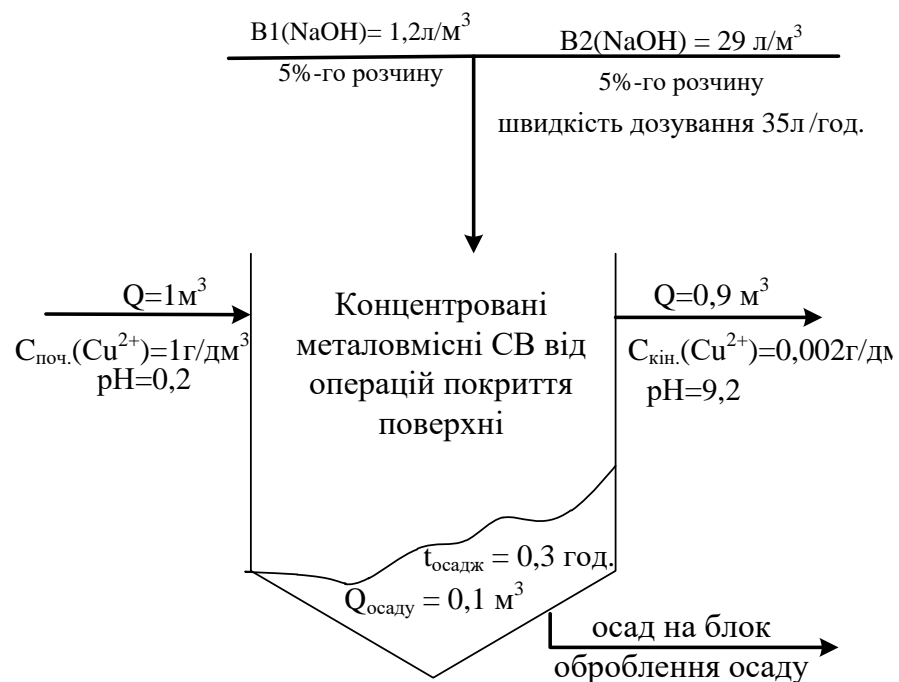


Рисунок 4.37 – Основні технологічні параметри очищення концентрованих металовмісних кислих стічних вод після операцій покриття поверхні (розчин сульфатнокислий) у хімічному реакторі періодичної дії

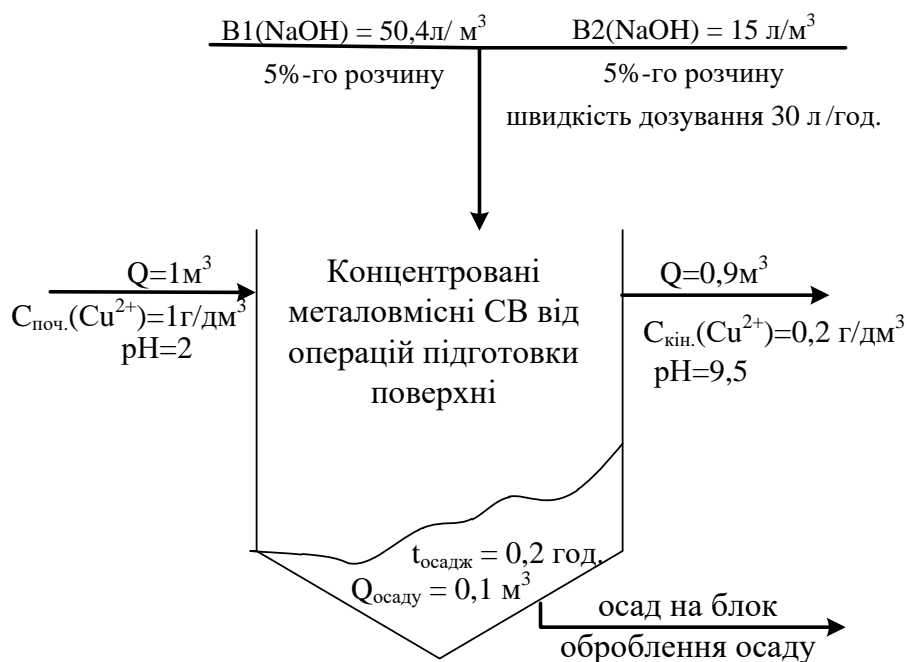


Рисунок 4.38 – Основні технологічні параметри очищення концентрованих металовмісних кислих стічних вод після операцій підготовки поверхні (розчин нітратокислий) у хімічному реакторі періодичної дії

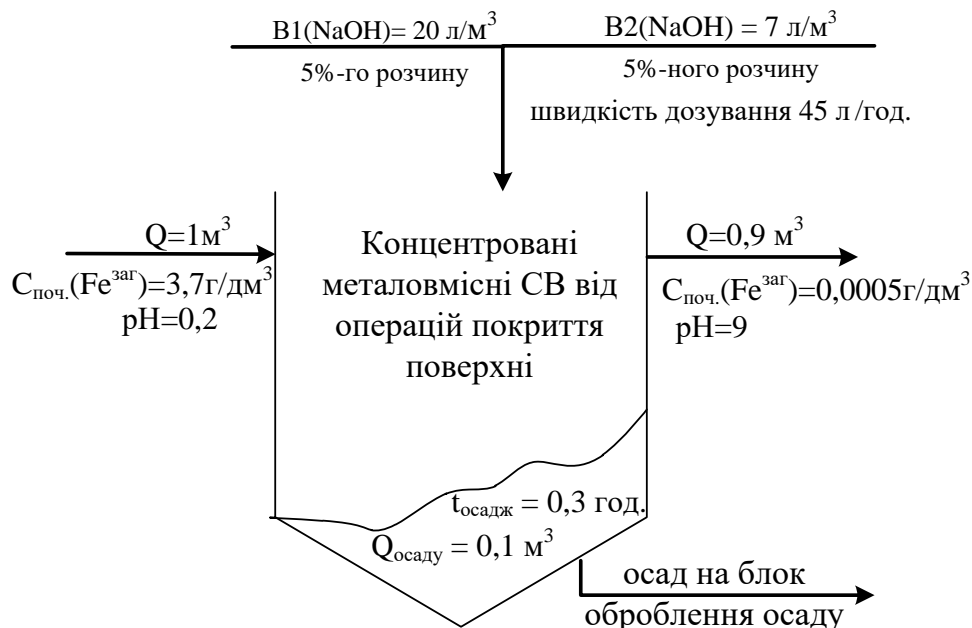


Рисунок 4.39 – Основні технологічні параметри очищення концентрованих металовмісних кислих стічних вод (після операції підготовки поверхні з вмістом Ферум (II) сульфату) у хімічному реакторі

Унаслідок аналізу результатів проведених досліджень реагентного очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва у локальному періодично діючому блоці визначено основні технологічні параметри та закономірності очищення та встановлено:

– для концентрованих стічних вод, практичне визначення кінетичних параметрів (витрат реагентів, швидкості проходження реакції) можливе лише експериментальним шляхом, що пов'язано з відсутністю кількісних теорій, які б враховували координаційні взаємодії у концентрованій багатокомпонентній системі;

– для стічних вод, у яких переважають йони з позитивним типом гідратації, властива менша енергія активації ( $E_a=61 - 1167$  кДж/моль), тому для них термодинамічно ймовірніші реакції хімічного осадження; для стічних вод, які вміщують йони з негативним типом гідратації, характерне вище значення енергії активації ( $E_a=2326$  кДж/моль), тому для них термодинамічно ймовірні реакції хімічного співосадження, наприклад, у формі основних солей змінного складу та їхнього співосадження з гідроксидом Феруму;

– з метою забезпечення максимального ефекту очищення без перевитрат або надлишку реагентів для окремих категорій доцільно забезпечити постадійне дозування реагентів і його регулювання, а саме: для першої фази регулювання здійснювати за витратою або необхідним значенням рН; для другої – за витратою та часом дозування, що можливе лише в разі локального очищення визначених у роботі (розділ 3) категорій стічних вод у реакторах періодичної дії.

#### 4.4. Кінетичні дослідження йонного обміну в системі “йоніт-розчин” при очищенні концентрованих стічних вод гальванічного виробництва

Отримання інформації про кінетику йонного обміну як елемента комбінованих систем очищення стічних вод, є необхідною умовою для наступного його моделювання в промислових умовах та визначення доцільних показників для регулювання даним процесом.

Як зазначалося раніше, у зв'язку з збільшенням концентрації стічних вод гальванічного виробництва усі форми координаційних взаємодій посилюються, тому

при очищенні концентрованих стічних вод необхідно враховувати хімічну природу окремих компонентів, між компонентного впливу йонів на структуру водної системи та модель гідратованого йону як елемента цієї системи [26].

Схема яка враховує дані взаємодії включає постадійність обробітку та є комбінованою системою, тобто включає, періодично діючі локальні цикли для концентрованих стічних вод та безперервно діючі системи для розведених стічних вод.

У комбінованій системі стадія доочищення включає обробку попередньо очищених стічних вод (реагентними методами) на йонообмінних фільтрах з метою видалення залишкових концентрацій йонів розчинних солей та пом'якшення.

Відомо [61], що йонний обмін є найбільш екологічно небезпечною технологією для глибокого очищення води і обґрунтування його застосування потребує попередніх досліджень, що в даний час є необхідним в зв'язку з різким загостренням екологічної ситуації.

Дослідження кінетики та механізму йонного обміну в схемах очищення водних систем проводили у своїх роботах багато авторів, а саме Г.А. Крестов, А.М. Когановський., Д.П.Ізмайлова, Г.В.Самсонов, Ю.А.Кокотов, С.П.Висоцький, Р.М.Рождественская др. [61, 62, 70, 73, 74]. Проте, ці дослідження головним чином відносились до процесів пом'якшення природних вод або вилучення катіонів зі стічних вод гальванічних виробництва з метою їх рекуперації (як головна підсистема) або доочищення (як допоміжна підсистема).

Крім того, слід зауважити, що останнім часом на ринку пропонують йоніти нового покоління – властивості яких помітно відрізняються від добре досліджених. Для здійснення цілеспрямованого вибору йоніту та подальшої оптимізації процесу (проектування оптимізуючих систем управління) необхідно мати у своєму розпорядженні значення кінетичних та рівноважних характеристик матеріалів які використовуються. Для традиційних добре вивчених йонітів ці величини визначенні, тоді як щодо нових матеріалів така інформація у літературі не достатньо вивчена.

З врахуванням фізико-хімічних особливостей йонного обміну, а саме що обумовленні концентрацією забруднень та їх природою вважаємо необхідним провести кінетичні дослідження для стічних вод гальванічного виробництва з метою доочищення від йонів  $\text{Ca}^{2+}$  та залишкових концентрацій йонів розчинних солей (йонний обмін розглядається, як побічна підсистема).

Метою досліджень є – проведення кінетичних досліджень процесу йонного обміну в системі “йоніт-стічна вода гальванічного виробництва”, з метою його обґрунтування як елементу комбінованої системи.

На підставі теоретичних досліджень можна стверджувати, що основним визначаючим фактором, який дозволяє прогнозувати властивості складної системи типу “йоніт-розчин” є властивості окремих компонентів, що визначаються електронною структурою їх окремих частинок. Тому надалі здатність окремих йонів брати участь в процесах, які відбуваються в йонообмінних системах будуть характеризуватись величиною йонного потенціалу який характеризує густину заряду йону.

На підставі даних факторів розрізняють три типи взаємодій в системах йонного обміну, а саме взаємодії катіонів з молекулами води, що призводить до її гідратації, а в деяких випадках до гідролізу [81]:

1-ший тип взаємодії – додавання лужного реагенту не впливає на катіони з низьким йонним потенціалом. Така поведінка характерна для катіонів  $\text{Ca}^{2+}$ ;

2-гий тип взаємодії – при додаванні лужного реагенту, кислоти, що утворюються в результаті гідролізу, утворюють нерозчинні гідроксиди. Другий тип характерний м'яким та жорстким катіонам з помірним йонним потенціалом що не перевищує  $\approx 3,00$  (наприклад  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ );

3-тій тип взаємодії – характерний катіонам, які при додаванні лужного реагенту гідролізуються утворюючи амфотерні гідроксиди або оксиди. Така поведінка властива жорстким катіонам з йонним потенціалом вище  $\approx 5$  Наприклад  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ .

Відомо, що продукти вище вказаних типів взаємодій сорбуються катіонами за різними механізмами.

Тому, без врахування вищевказаних взаємодій не можливе обґрунтування йонного обміну в системах очисних споруд гальванічного виробництва. Тому надалі були проведенні дослідження кінетики сорбції йонів  $\text{Ca}^{2+}$  1-ший тип взаємодії,  $\text{Zn}^{2+}$  - 2-гий тип взаємодії, на швидкість сорбції з врахуванням кислотно-основної та окисно-відновної рівноваги в системі “йоніт – стічна вода гальванічного виробництва” [133, 134].

В результаті проведеного аналізу літературних джерел та результатів експериментальних даних кінетики, механізму вилучення компонентів стічних вод гальванічного виробництва різної природи на йонообмінних смолах з врахуванням рівноваги в системі “йоніт-розчин” та її зовнішніх та внутрішніх характеристик, можна вважати, що:

- застосування йонного обміну для знесолення, тобто вилучення добре розчинних солей, наприклад  $\text{Ca}^{2+}$  після вапнування, є більш енергетично вигідним процесом ніж вилучення йонів важких металів, що знаходяться в вихідних стічних водах;

- йонообмінні технології очищення стічних вод гальванічного виробництва від йонів металів потребують надлишку реагентів в порівнянні зі стехіометричними розрахунками, що призводить до утворення великого об'єму елюатів (кислот, лугів).

- стічні води гальванічного виробництва вміщують широким спектр органічних речовин, що є причиною обмеження застосування йонообмінної технології для їх очищення;

- на ефективність йонного обміну впливають хімічні реагенти, які застосовуються для корекції характеру середовища, вилучення окремих компонентів, в тому числі органічного походження (гідроген пероксиду, кальцію гідроксиду, натрію гідроксиду, тощо).

Для знаходження доцільних умов йонообмінних процесів очищення стічних вод гальванічного виробництва проводили дослідження в динамічній системі за методикою, що наведена у роботі Перлова А.В. [109].

Для регулювання кислотноосновних та окисно-відновних властивостей були застосовані реагенти: гідроген пероксиду, кальцію гідроксиду, натрію гідроксиду.

В якості робочого розчину використовувалась стічна вода після попереднього очищення цеху гальвановиробництва одного з підприємств України, в якій визначались параметри: рН, Eh, вмісту  $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ . Вихідні дані досліджень: швидкість  $\omega=0,4-1,33$  м/год, температури 20 °С та 50 °, рН=7,9, Eh=230 мВ,  $C(Ca^{2+})=168$  мг/дм<sup>3</sup>,  $C(Zn^{2+})=6,8$  мг/дм<sup>3</sup>, об'єм смоли 400 мл, марка смоли С100Е, d кол. = 18мм, h кол.=58 см.

В результаті першого етапу лабораторних досліджень було встановлено, що у досліджуваному діапазоні зміни швидкості руху розчину, кінетичні параметри близькі між собою. Мала залежність швидкості обміну від швидкості руху розчину та збільшення сорбції при підвищенні температури є характерним для кінетичної області гетерогенного процесу.

Для оцінки енергії активації використовували перетворене рівняння Арреніуса:

$$E_x = \frac{R \cdot \ln(X_2 / X_1)}{(1/T_1) - (1/T_2)};$$

В якості X підставляли величини А або В – константи значення яких визначали за методом найменших квадратів. При відомих  $\omega$  і  $t^\circ$  А і В можна розрахувати за допомогою рівняння регресії:

– для катіоніту С100 Е:

$$A = 0,602 + 0,99\omega + 0,122t - 0,007t\omega,$$

$$B = 0,033 - 0,012\omega + 0,002t\omega.$$

Результати обрахунків представлені у таблиці 4.17

Таблиця 4.17 – Результати експериментальних досліджень

Досліджувані розчини	Температура °C	Швидкість U, л/с	Кінцева концентрація йонів Ca <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	Значення енергії активації, кДж/моль
Цинквмісний розчин	20	1,33	0,25	8,7
	50		0,34	
Цинквмісний розчин із дозуванням гідроген пероксиду H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20	0,45	3,8	100,06
	50		3,5	
Цинквмісний розчин	20	0,45	1,2	9,42
	50		1,8	
Цинквмісний розчин із дозуванням гідроген пероксиду H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20	1,33	4,1	370,95
	50		4,0	
Кальційвмісний розчин	20	0,45	0,5	1,7
	50		0,8	
Кальційвмісний розчин із дозуванням гідроген пероксиду H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20	0,45	12	5,76
	50		11,5	
Кальційвмісний розчин	20	1,33	3,5	0,44
	50		4,2	
Кальцій вмісний розчин із дозуванням гідроген пероксиду H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20	1,33	12	10,14

З результатів досліджень (табл. 4.17) слідує, що вилучення йонів Кальцію характеризується меншим значенням енергії активації  $E_a$  (Ca<sup>2+</sup>) = 1,7 кДж/моль,  $E_a$  (Zn<sup>2+</sup>) = 90,42 кДж/моль. Таким чином, експериментально обґрунтовано, що процесом йонного обміну більш ефективним є вилучення йонів Кальцію, ніж йонів важких металів.

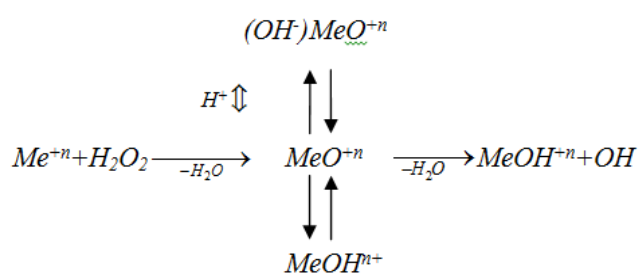
Результати досліджень доводять, що дозування пероксиду водню перед процесом йонного обміну зменшує ефективність очищення, про що свідчать залишкові концентрації йонів (при дозуванні H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C(Ca<sup>2+</sup>) = 12 мг/дм<sup>3</sup>, C(Zn<sup>2+</sup>) = 4,1 мг/дм<sup>3</sup>, тоді як без дозування H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C(Ca<sup>2+</sup>) = 0,8 мг/дм<sup>3</sup>, C(Zn<sup>2+</sup>) = 0,3 мг/дм<sup>3</sup>). Внаслідок цього,

застосування реагенту пероксиду водню  $H_2O_2$  перед блоком глибокого доочищення процесом йонного обміну є недоцільним.

Відомо, що використання йонного обміну обмежується вмістом органічних домішок. В даний час широке розповсюдження отримали як реагент для очищення стічних вод гальванічного виробництва – гідроген пероксиду. Реакційна здатність гідроген пероксиду та радикалів  $OH$ ,  $O^-$ ,  $HO_2$  та їх механізм дії на органічні речовини детально розглядаються в роботі Висоцького С.П. [62]. Таким чином додавання гідроген пероксиду до стічної води зумовлює зміни окисно-відновної рівноваги у водній системі (Red-стан), а саме:

- у кислому середовищі проявляються властивості окисника ( $pH=2$ ,  $Eh \leq 500$ мВ);
- у лужному середовищі проявляють властивості відновника ( $pH=12$ ,  $Eh \leq -200$  мВ).

Але з іншого боку утворюються комплекси, що у випадку систем  $H_2O_2^-$  Метал $^{+n}$ ( $Me^{+n}$ ), утворюються найбільш реакційно здатні радикали  $OH^-$  за схемою:



У таблиці 4.15 вказано, що збільшення енергії активації від 9,42 кДж/моль (без дозування  $H_2O_2$ ) до 370,95 кДж/моль (із дозуванням  $H_2O_2$ ) пов'язане з утворенням комплексу типу  $Me-OHn^+$ , що негативно впливає на ефективність йонного обміну. Тому застосування реагенту пероксиду водню  $H_2O_2$  перед поданням стічних вод на доочищення процесом йонного обміну є недоцільним.

Упровадження отриманих результатів досліджень у ході проектування систем очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва дасть змогу забезпечити високу ефективність етапу доочищення та зменшити кількість утворених елюатів.

#### 4.5. Висновки до розділу 4.

В результаті експериментальних досліджень реагентного очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва у комбінованих системах визначено наступне:

1. Для очищення хромовмісних стічних вод встановлено доцільні параметри рН та Eh залежно від буферної ємності та рекомендовану послідовність операцій відновлення йонів  $Cr^{6+}$  до  $Cr^{3+}$  шляхом дії реагентів відновників ( $N_2SO_3$ ); отримано залежності, які уможливають визначення необхідної кількості реагентів, залишкової залежно від початкової концентрації хрому у концентрованих стічних водах гальванічного виробництва, прогнозування ходу та характеру хімічних взаємодій.

2. Встановлено витратні коефіцієнти та ступінь перетворення в залежності від початкової концентрації основного компонента для кожної категорії концентрованих стічних вод гальванічного виробництва відповідно до запропонованого розподілу.

3. Експериментально обґрунтовано, що для категорій концентрованих стічних вод гальванічного виробництва, у яких переважають йони з позитивним типом гідратації, термодинамічно вигідними є реакції хімічного осадження (відповідає енергія активації процесу осадження лужним реагентом  $E_a=61-1167$  кДж/моль), при цьому витрата реагентів збігається або незначно перевищує стехіометричну норму, а для категорій стічних вод, які вміщують йони з негативним типом гідратації, термодинамічно вигідними є реакції хімічного співосадження ( $E_a=2362 - 3000$  кДж/моль);

4. Визначено ефективну схему очищення металовмісних лужних стічних вод після операцій підготовки поверхні від органічних домішок: ферумвмісним коагулянтном ( $Fe_2SO_4$ ) разом з окиснювачем ( $H_2O_2$ ); при цьому регулювання здійснюється за значенням рН із розчином сульфатної кислоти і вапняного молока, що дає змогу забезпечити додатковий ефект окислення і коагуляції відповідно.

5. Рекомендовано схеми з використанням в якості хімічних реагентів окремих потоків стічних вод, що зумовлює зменшення витрати товарного реагенту, а відтак,

зниження додаткового забруднення стічних вод: ефективність очищення за йонами металів складає до 99%. Результати даних досліджень підтверджено Патентом України на корисну модель.

6. Установлено, що після локального очищення суміш концентрованих стічних вод гальванічного виробництва різних категорій належить до розведених водних систем із невпорядкованою структурою, що підлягають спільному доочищенню в централізованій системі, для яких визначено такі параметри: вихідні значення – рН  $7 \div 8$ ,  $E_h$   $0,4 \div 0,3$  В; після коагулювання залізовмісним реагентом ( $FeSO_4^{2-}$ ) – рН  $6 \div 6,5$ ,  $E_h$   $0,25 \div 0,2$  В; після підлужнення – рН  $9 \div 8,5$ ,  $E_h$   $-0,08$ В.

7. Обґрунтовано на підставі кінетичних досліджень реагентного очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва у реакторах періодичної дії, наступне, що для досягнення заданого ефекту очищення й раціональних умов хімічного осадження, як стадії реагентного очищення, без перевитрати або надлишку реагенту доцільне забезпечення постадійного (двохстадійного) дозування лужного реагенту та його регулювання, а саме:

– для першої стадії рекомендуємо регулювати дозування за витратою. За результатами досліджень визначено рекомендований витратний коефіцієнт лужного реагенту, який складає від 0,25 до 5 від значення стехіометричної норми в залежності від категорії концентрованих стічних вод.

– для другої стадії реакції регулювання рекомендуємо проводити за часом, останній складає від 560 сек. до 2950 сек. в залежності від категорії концентрованих стічних вод.

8. У досліджуваному діапазоні зміни швидкості руху розчину ( $v=0,45 \div 1,33$  л/с) йонний обмін характеризується кінетичною областю гетерогенного процесу.

9. Експериментально підтверджено доцільність використання процесу йонного обміну з метою доочищення від вторинного забруднення оброблюваних стічних вод, наприклад, від йонів  $Ca^{2+}$ , оскільки процес проходить з меншим значенням енергії активації ( $E_a (Ca^{2+}) = 1,7$  кДж/моль тоді як  $E_a (Zn^{2+}) = 90,42$  кДж/моль). Обґрунтовано, що застосування реагенту  $H_2O_2$  перед поданням стічних вод на глибоке доочищення процесом йонного обміну є недоцільним.

10. При вхідних параметрах рН більше 9, Eh менше -200мВ гідроліз йонів металів відбувається за третім типом, а при вхідних параметрах рН менше 9, Eh більше -200мВ гідроліз йонів металів відбувається за другим типом, при рН=9, Eh = -200, -300 мВ, вилучення катіонів металів на катіоніті не відбувається.

Результати даного розділу опубліковані у роботах: 54, 135, 136, 142, 143, 144, 145 – 151.

## РОЗДІЛ 5

### ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ОЧИЩЕННЯ КОНЦЕНТРОВАНИХ СТІЧНИХ ВОД ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА У КОМБІНОВАНІЙ СИСТЕМІ

У результаті проведених експериментальних досліджень розроблена технологія очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва у комбінованій системі.

Аналіз спектру підприємств гальванічного виробництва та їх систем очищення підтвердив їх малу ефективність. Оскільки стічні води гальванічного виробництва на сучасному етапі відносяться до концентрованих з спектром особливостей (тип гідратації, специфічні взаємодії, органічні домішки) тому для їх очищення необхідно передбачити комбіновану систему, яка включає локальне очищення окремих категорій стічних вод з подальшим їх спільним доочищенням.

Техніко-економічні розрахунки виконано на основі рекомендацій її визначення економічної ефективності використання нової техніки та винаходів у будівництві й комунальному господарстві [152 — 155].

Для порівняння із новою технологією в якості базового розглядається варіант технологічної схеми очищення стічних вод гальванічного виробництва запропонованого у [4]. Отже базовий варіант — технологічна схема, яка зображена на рис. 5.1.

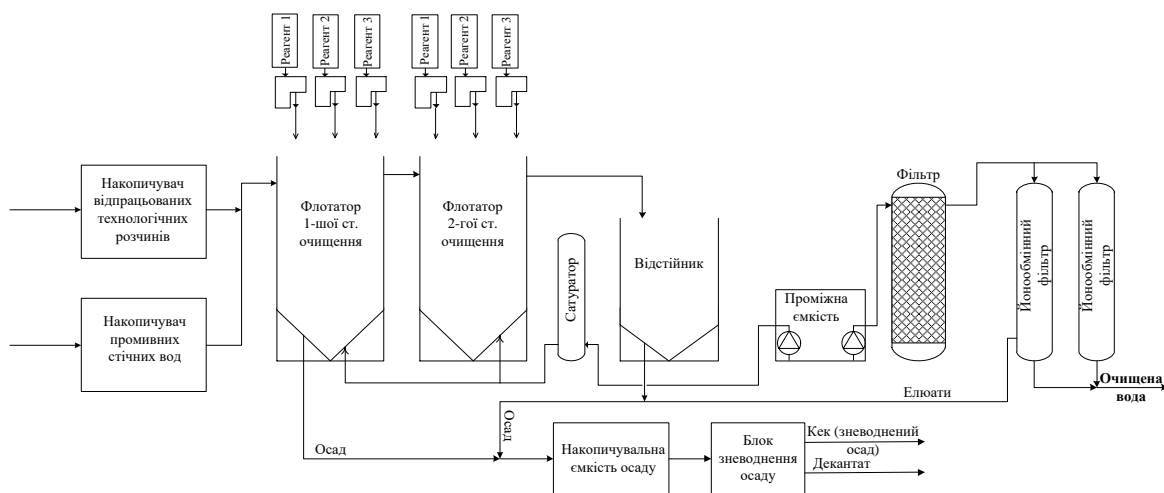


Рисунок 5.1 – Технологічна схема очищення стічних вод гальванічного виробництва – базовий варіант

Нова технологія очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва представлена на рис. 5.2.

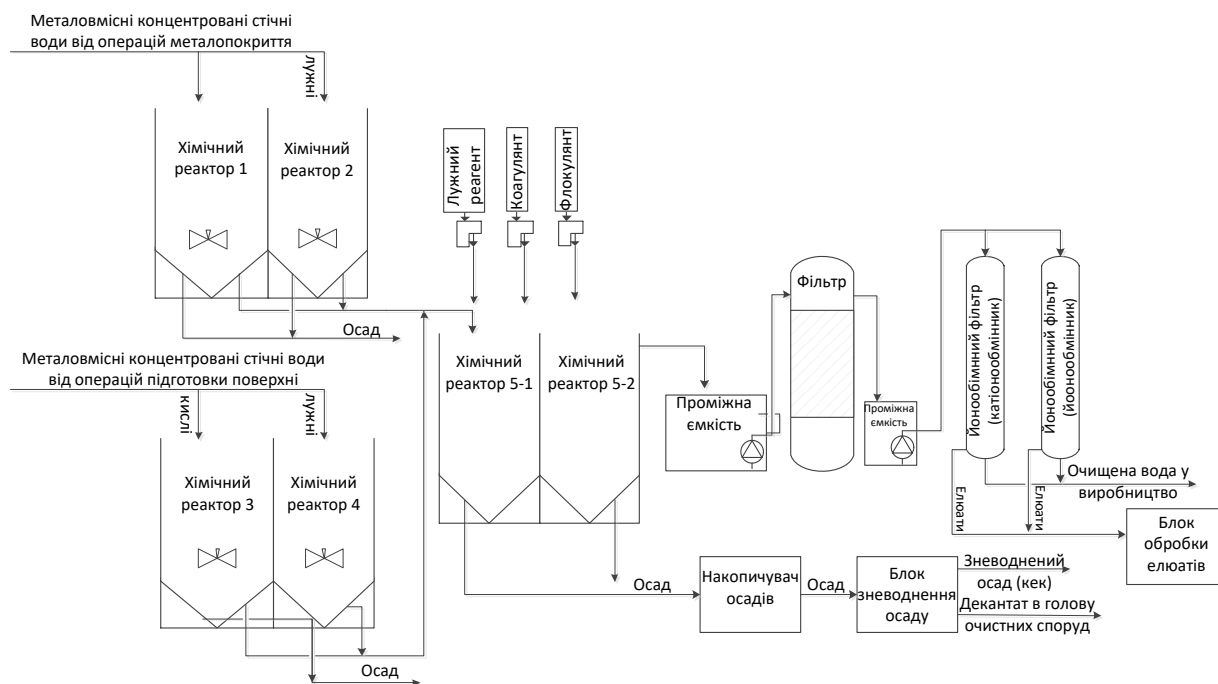


Рисунок 5.2 – Технологічна схема очищення стічних вод гальванічного виробництва – новий варіант (комбінована система)

Комбінована система очищення забезпечила в порівнянні із базовим варіантом наступні позиції:

- надійність роботи очистних споруд (стабільний ефект очищення, забезпечення стабільних вхідних параметрів);

- суттєве зменшення кількості реагентів, що використовуються;
- можливість автоматичного регулювання процесом очищення не ускладнюючи систему;
- зменшення негативного впливу на навколишнє середовище (забезпечення оброблення усіх «хвостів» системи).

Для техніко-економічного порівняння варіантів продуктивність очисних споруд гальванічного виробництва прийнята рівною 1 м<sup>3</sup>/добу.

Можливий річний економічний ефект ( $E$ , грн./рік) від впровадження комбінованої системи очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва визначається за підсумковою річною вартістю функціонування схеми, відповідно для базового ( $\Phi_{\text{баз.}}$ , грн./рік) і нового ( $\Phi_{\text{нов.}}$ , грн./рік) варіантів:

$$E = \Phi_{\text{баз.}} - \Phi_{\text{нов.}} \quad (5.1)$$

При розрахунку параметрів  $\Phi$  враховуються такі групи складових елементів:

- експлуатаційні витрати ( $A_e$ );
- капітальні витрати ( $A_k$ );

Експлуатаційні витрати складаються із витрат на заробітну плату ( $A_{\text{зп}}$ ) спожиту електроенергію ( $A_{\text{ел.}}$ ) матеріали та реагенти ( $A_p$ ):

$$A_e = A_{\text{зп}} + A_{\text{ел.}} + A_p + A_{\text{ам}} \quad (5.2)$$

Капітальні витрати розраховуються за вартістю капіталовкладень у споруди технологічної схеми ( $K$ , грн.) та за нормативним коефіцієнтом їх ефективності ( $r$ , рік<sup>-1</sup>):

$$A_k = r \cdot K. \quad (5.3)$$

Аналіз параметрів виразу 5.2.:

- параметр  $A_{\text{зп}}$  залежить від кількості чергових операторів на очисних спорудах;
- параметр  $A_p$  включає в себе вартість реагенту для забезпечення фізико-хімічного очищення;
- параметр  $A_{\text{ам}}$  враховує амортизаційні втрати, що за нормативами становлять 5% від загальних капітальних витрат;

- параметр  $A_{ел}$  враховує вартість електроенергії, спожитої електроагрегатами очисних споруд:

$$A_{ел} = E \cdot T, \text{ грн.}, \quad (5.3)$$

де  $T$  – вартість 1кВт.год; для Рівненської області  $T = 1,68$  грн.

$E$  – річна витрата електроенергії, кВт·год.

Розрахунок капітальних витрат за варіантами, що порівнюються, зведено у таблиці 5.1. і таблиці 5.2. Оскільки в обох варіантах використовується блок зневоднення осаду та блок іонообмінного очищення, капітальні витрати на налаштування таких споруд будуть однакові.

Таблиця 5.1. – Розрахунок капітальних витрат згідно базового варіанту

№ з/п	Назва споруди	Види основних фондів	Вартість, грн.
1	Накопичувальні ємкості (2шт.)	Будівель матеріали та обладнання	170 000
2	Блок фізико-хімічного очищення: флотатори (2шт), сатуратори (1шт), проміжні ємкості (2шт), фільтр попереднього очищення (1шт).	Будівельно-монтажні роботи	900 000
		Матеріали та обладнання	
3	Реагентне господарство (розчинно-витратні баки (4 шт), насоси дозатори (8шт)).	те ж	300 000
разом			1 370 000

Таблиця 5.2. – Розрахунок капітальних витрат згідно нового варіанту

№ з/п	Назва споруди	Види основних фондів	Вартість, грн.
1	Хімічні реактори з мішалкою локального очищення визначених категорій стічних вод (4шт)	Будівельно-монтажні роботи	400 000
		Матеріали та	

		обладнання	
2	Реагент не господарство (розчинно-витратні баки (3 шт), насоси дозатори (6шт)).	Те ж	200 000
3	Проміжна ємкість (2шт)	те ж	20 000
4	Фільтр попереднього очищення	те ж	50 000
разом			670 000

Витрати та споживання енергії для базового варіанту – 8 кВт·год. = 35840 кВт·год/рік = 78 800 грн.

Витрати та споживання енергії для нового варіанту – 7,5 кВт·год = 33600 кВт·год/рік = 73 200 грн.

При розрахунку експлуатаційних на реагенти вважаємо, що витрати флокулянту та коагулянту для обох варіантів однакові.

Таблиця 5.3. – Експлуатаційні витрати для базового варіанту

№з/п	Назва витрати	Кількість	Вартість, грн
1	Реагенти:	1,2 кг/м <sup>3</sup>	50,8 грн.
	- лужний реагент;		
	- кислий реагент;	0,85 кг/м <sup>3</sup>	25 грн.
			75,8 грн/м <sup>3</sup> 26 000 грн/рік

Таблиця 5.4.– Експлуатаційні витрати для нового варіанту

№з/п	Назва витрати	Кількість	Вартість, грн
1	Реагенти:	1 кг/м <sup>3</sup>	45 грн.
	- лужний реагент;		
	- кислий реагент;	0,1 кг/м <sup>3</sup>	2,5 грн.
Лужний та кислий реагент у новому варіанті дозується не постійно, оскільки в якості реагентів використовуються потоки окремих категорій стічних вод.			
			47,5 грн/м <sup>3</sup> 17 200 грн/рік

Приведені капітальні витрати будуть становити:

Базова схема:  $A_k = 0,12 \cdot 1\,370\,000 = 164\,400$  (грн./рік)

Нова схема:  $A_k = 0,12 \cdot 670\,000 = 80\,400$  (грн./рік)

Оскільки для обслуговування очисних споруд за обома варіантами, що порівнюються, кількість інженерно – технічних працівників та робітників буде однаковою, порівняння за заробітною платою не приводиться.

Амортизаційні витрати за варіантами становлять:

Базова схема:  $A_m = 0,05 \cdot K = 0,05 \cdot 1\,370\,000 = 68\,500$  (грн.).

Нова схема:  $A_m = 0,05 \cdot K = 0,05 \cdot 670\,000 = 33\,500$  (грн.).

Визначаємо можливий економічний ефект від впровадження нової технології очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва.

Базовий варіант:

$$A_e = A_{en} + A_p + A_{am} + A_k = 35\,840 + 26\,000 + 164\,400 + 68\,500 = 294\,740 \text{ (грн.)}$$

Новий варіант:

$$A_e = A_{en} + A_p + A_{am} + A_k = 33\,600 + 17\,200 + 80\,400 + 33\,500 = 164\,700 \text{ (грн.)}$$

Очікуваний річний економічний ефект від впровадження нової технології:

$$E = 294\,740 - 164\,700 = 130\,040 \text{ (грн.)}$$

Наведені розрахунки свідчать, що за рахунок значного зменшення витрат на реагенти запропонована технологія очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва у комбінованій системі має потенційний економічний ефект.

## РОЗДІЛ 6

### РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО РОЗРОБЛЕННЯ КОМБІНОВАНОЇ СИСТЕМИ ОЧИЩЕННЯ КОНЦЕНТРОВАНИХ СТІЧНИХ ВОД ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА

Запропонована в роботі схема, в якій враховано вищевказані взаємодії, відображає постадійність оброблення та є комбінованою системою, тобто охоплює, періодично діючі локальні цикли (хімічне осадження, окиснення, відновлення, корегування рН для руйнування комплексів) для концентрованих стічних вод і безперервно діючі або напівбезперервно діючі системи для розведених стічних вод, де щодо цього найбільшого розповсюдження набули процеси осадження та співосадження тощо.

Також розроблена комбінована система передбачає використання розподілених потоків стічних вод гальванічного виробництва в якості хімічних реагентів із урахуванням кислотно-основних та окисно-відновних властивостей, що забезпечує доцільні умови їхнього оброблення, тому що дає змогу впливати на різноманітні фізико-хімічні процеси, які відбуваються під час очищення концентрованих стічних вод від сполук важких металів. Регулювання рН та Eh дає змогу змінити потенціал спрямування, швидкість хімічних реакцій, окисно-відновлювальну активність речовини в розчині, міцність комплексних сполук; а також уможливорює зменшення експлуатаційних витрат на реагенти й зменшує вторинну забруднюваність оброблюваних концентрованих стічних вод. На запропонований метод використання в якості хімічних реагентів окремих потоків концентрованих стічних вод отримано патент України.

Відповідно до одержаних результатів проведення досліджень, описаних у роботі, запропоновано заходи щодо удосконалення наявних систем очищення шляхом впровадження комбінованої системи очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва, яка має наступним вигляд (рис. 6.1):

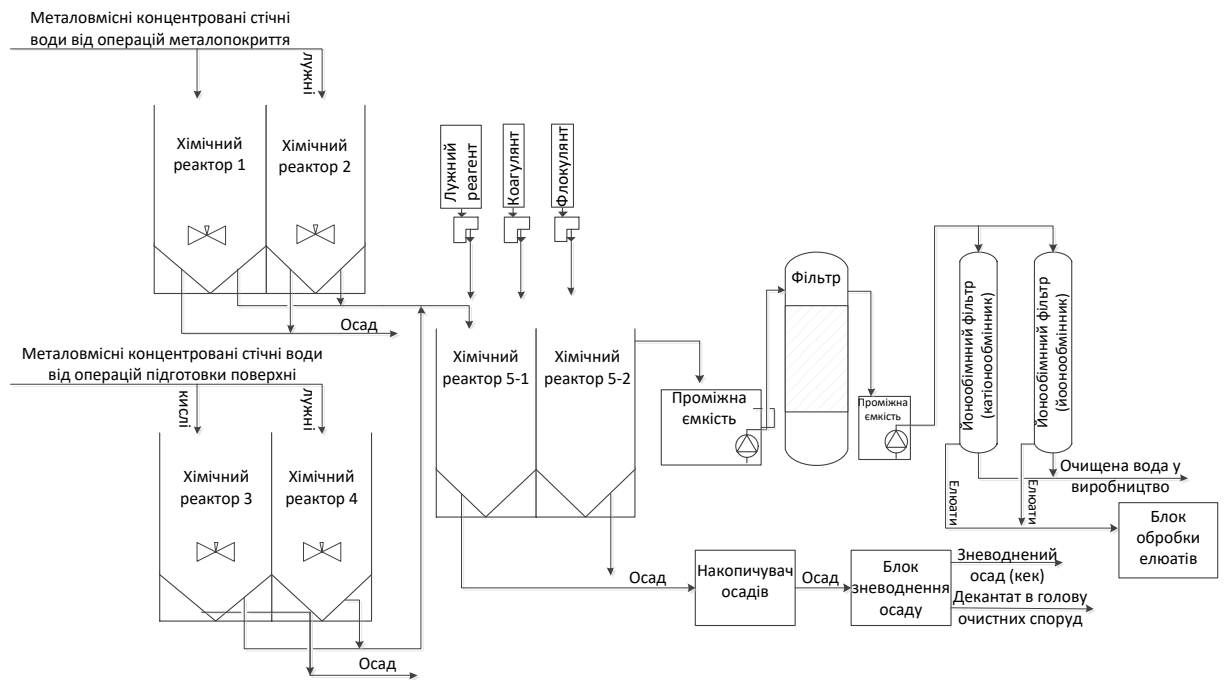


Рисунок 6.1. – Схема очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва у комбінованій системі 1м<sup>3</sup>/год

Схема очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва у комбінованій системі, яку представлено на рис. 6.1, функціонує так:

Концентровані стічні води гальванічного виробництва надходять на очищення окремими розподіленими потоками:

- хромовмісні стічні води – в хімічний реактор 1;
- лужні металовмісні від операцій підготовки поверхні – в хімічний реактор 2;
- кислі металовмісні від операцій підготовки поверхні – в хімічний реактор 3;
- кислі металовмісні від операцій металопокриття – в хімічний реактор 4;
- лужні металовмісні від операцій металопокриття – в хімічний реактор 5.

Схему накопичення та формування стоку наведено на рис. 6.2.

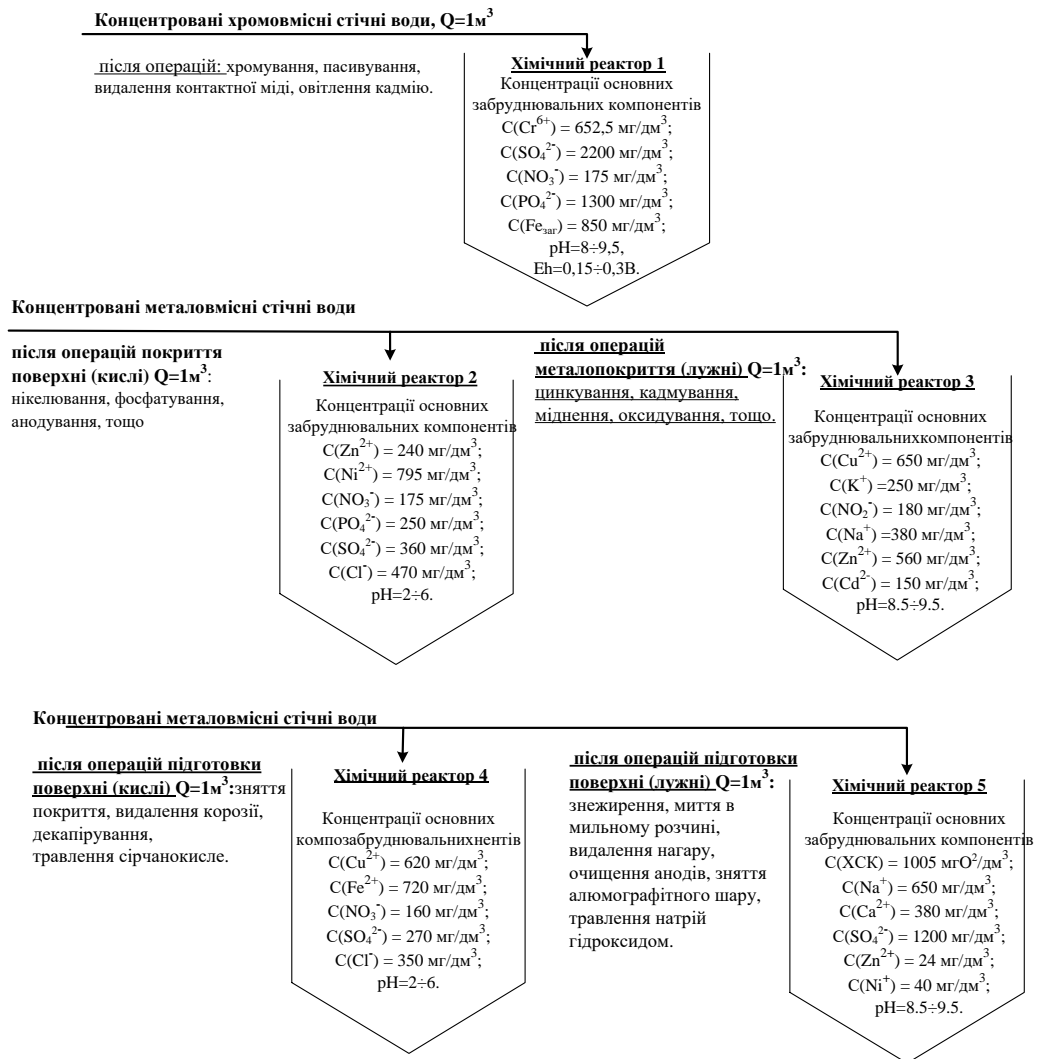


Рисунок. 6.2. – Схема накопичення та формування стоку концентрованих стічних вод гальванічного виробництва в комбінованій системі

Хімічні реактори періодичної дії обладнано мішалками для перемішування оброблюваних стічних вод і рН-метром для забезпечення керування та контролю за значенням рН та Eh середовища у процесі очищення.

Наступний після накопичення етап – це оброблення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва у нижчевикладеній послідовності:

*Локальне очищення хромовмісних стічних вод у хімічному реакторі.*

Хімічний реактор 1 періодичної дії для локального очищення концентрованих хромовмісних стічних вод оснащений мішалкою з електроприводом, рН-метром і завантаженою залізною стружкою корзиною. Першим етапом локального очищення хромовмісних концентрованих стічних вод є коректування значення рН-середовища.

Відповідно до проведених лабораторних досліджень (розділ 4.1) оптимальне значення рН для відновлення  $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  – це рН 3,2÷6,2. Розчин кислоти (10%-ий розчин  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) за допомогою насоса-дозатора із розчинно-витратного бака подають з розрахунку 0,3 л товарного реагенту на 1 м<sup>3</sup> оброблюваних стічних вод (для заданих вхідних параметрів згідно з рис. 6.2). Для контролю за значенням рН застосовують вбудований у хімічний реактор рН-метр.

Для зменшення витрат на реагенти та вторинної забруднюваності стічних вод у якості кислого реагенту може бути використано концентровані кислі металовісні стічні води після операцій підготовки поверхні (а саме – після операцій декапірування, видалення флюсу, видалення корозії) в кількості 80÷100 л на м<sup>3</sup>/оброблюваних стічних вод.

Після досягнення доцільного значення рН у хімічний реактор 1 насосом-дозатором із розчинно-витратного бака дозують розчин реагенту – відновника  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Витрату відновника, яка залежить від початкового значення концентрації  $\text{Cr}^{6+}$ , обчислюють за математичною залежністю  $V(\text{Na}_2\text{SO}_3) = (0,01 \times (C_{\text{поч.}} (\text{Cr}^{6+})^2 + 24 \times C_{\text{поч.}} (\text{Cr}^6)) / 100$ , яка є результатом проведених досліджень (розділ 4.1). Для таких початкових умов (рис. 6.2) витрата відновника складає 13 кг товарного реагенту на м<sup>3</sup> оброблюваних стічних вод. Після 10-хвилинного перемішування мішалкою з електроприводом у хімічний реактор дозують 10%-ий розчин вапняного молока  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в кількості 18 кг товарного реагенту на м<sup>3</sup> стічних вод до досягнення значення доцільних умов осадження  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , а саме – значення рН на рівні 8÷8,5,  $E_h = -0,35 \div -0,36$  В. Перемішування потрібно продовжувати протягом 10 хвилин. Для інтенсифікації процесу осадження дозують флокулянт Zetag 8180 із витратою 20 г товарного реагенту на м<sup>3</sup> оброблюваних стічних вод. Надалі необхідне відімкнення мішалки для відділення впродовж 15 хвилин твердої фази (осаду) від рідкої фази (очищеної води) на основі методу осадження. Завершальний етап – надходження рідкої фази (очищеної води) на подальше доочищення у централізовану систему; твердої фази (осаду) на блок зневоднення осаду.

*Локальне очищення концентрованих кислих металовмісних стічних вод після операцій покриття поверхні в хімічному реакторі 2.*

Концентровані кислі металовмісні стічні води після операцій покриття поверхні характеризуються впорядкованою структурою водної системи (переважають йони з позитивним типом гідратації), тому для їхнього локального очищення застосовують процес осадження лужним реагентом. Відповідно до результатів лабораторних досліджень (розділ 4.2) для заданих вхідних параметрів (рис. 6.2) витрата розчину лужного реагенту (NaOH) становитиме 10 кг товарного реагенту на м<sup>3</sup> стічних вод. Оптимальне значення рН середовища для забезпечення ефективного процесу осадження складає рН 8. Розчин лужного реагенту дозують у два етапи згідно з результатами досліджень (розділу 4) для заданих вхідних параметрів (рис. 6.2): перший етап – 35 л 10%-ого розчину NaOH за 450 сек.; другий – 16 л 10%-ого розчину NaOH за 50 сек. Після дозування останнього етапу лужного реагенту дозують флокулянт Zetag 8180 із витратою 20 г товарного реагенту на м<sup>3</sup> оброблюваних стічних вод (або 20 л/м<sup>3</sup> 0,01%-ого розчину) для інтенсифікації процесу осадження. Надалі відмикають мішалку та протягом 0,5 год (30 хв.) – за результатами проведених досліджень – виконують процес осадження. Завершальний етап – відведення рідкої фази (очищеної води) на подальше доочищення у централізовану систему, твердої фази (осаду) – на блок зневоднення осаду.

*Локальне очищення концентрованих лужних металовмісних стічних вод після операцій покриття поверхні в хімічному реакторі 3.*

Для концентрованих лужних металовмісних стічних вод після операцій покриття поверхні типова впорядкована структура водної системи (переважають йони з позитивним типом гідратації), тому для їхнього локального очищення проводять процес осадження. Для цієї категорії стічних вод згідно з результатами лабораторних досліджень (розділ 4.2) необхідно забезпечити оптимальне значення рН середовища на рівні рН 4,2÷5, що можливо шляхом дозування кислого реагенту (10%-ий розчин H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). За результатами досліджень витрата кислого реагенту відповідає стехіометричним розрахункам, тобто за заданих умов (рис. 4.18) витрата розчину H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> становитиме 15л/м<sup>3</sup>. Регулюють витрату реагенту за значенням рН-середовища в хімічному реакторі 3 за допомогою рН-метра. Після досягнення доцільного значення рН дозують 0,01%-ий розчин флокулянту в кількості 20 л/м<sup>3</sup>.

На завершальному етапі – після 30 хвилинного відстоювання рідку фазу подають на подальше доочищення у централізовану систему, тверду фазу (осад) відводять на блок зневоднення осаду.

*Локальне очищення концентрованих кислих металовмісних стічних вод після підготовки поверхні в хімічному реакторі 4.*

Концентровані кислі металовмісні стічні води характеризуються неупорядкованою структурою водної системи (переважають йони з негативним типом гідратації), тому для їхнього очищення застосовують методи співосадження. Крім того, кислі металовмісні стічні води після підготовки поверхні використовують в якості реагентів.

Очищення цієї категорії стічних вод у хімічному реакторі відбувається так: після накопичення частину стічних вод, а саме 230 л, за допомогою насоса подають у хімічний реактор 5 для локального очищення концентрованих лужних металовмісних стічних вод, тобто для досягнення доцільних параметрів процесів очищення ( $\text{pH} \ 6$ ,  $E_h \ +0,6$ ), наведених на рис. 4.39–4.41. У стічні води, які залишилась в хімічному реакторі 4, подаються лужні металовмісні стічні води після підготовки поверхні в кількості 50 л до досягнення доцільних параметрів ( $\text{pH} \ 4$ ,  $E_h \ +0,35$ ). У хімічний реактор 4 за допомогою насоса-дозатора дозують розчин лужного реагенту  $\text{NaOH}$  до досягнення значення  $\text{pH}$ -середовища на рівні  $\text{pH} \ 7 \div 9,5$  (кінцеву дозу лужного реагенту регулюють  $\text{pH}$ -метром). За результатами виконаних досліджень (розділ 4) дозування лужного реагенту з метою забезпечення доцільних умов для осадження охоплює два етапи: перший етап – 22 л 10%-ого розчину  $\text{NaOH}$  за 600 сек; другий етап – 10 л 10%-ого розчину  $\text{NaOH}$  за 150 сек.. Відповідно до результатів лабораторних досліджень витратний коефіцієнт лужного реагенту для цієї категорії стічних вод становить  $V=1$ , тобто відповідає стехіометричним розрахункам, а витрату флокулянту та коагулянту прийнято згідно з рекомендованими кількостями, тобто зрозуміло, що для вказаних вхідних параметрів (рис. 6.2) доцільними витратами коагулянту  $\text{FeCl}_3$  є  $4 \text{ л/м}^3$  20%-ого розчину, а флокулянту Zetag 8180 –  $2 \text{ л/м}^3$  0,01%-ого розчину. Після коректування значення  $\text{pH}$ -середовища ( $\text{pH} \ 7 \div 9,5$ ) дозують розчин коагулянту та флокулянту

послідовно, а потім відмикають мішалку (під час дозування коагулянту та флокулянту мішалку перемикають на найменшу швидкість перемішування). На завершальному етапі протягом  $t_{\text{осадж.}}=0,2$  год рідку фазу подають на подальше доочищення в централізовану систему, тверду фазу (осад) відводять на блок зневоднення осаду.

*Локальне очищення концентрованих лужних металовмісних стічних вод після підготовки поверхні в хімічному реакторі 5.*

Концентровані лужні металовмісні стічні води характеризуються неупорядкованою структурою водної системи (переважають йони з негативним типом гідратації), тому для їхнього очищення застосовують методи співосадження. Крім того, така категорія стічних вод відзначається наявністю значної кількості органічних домішок, що вказує на потребу особливої уваги до їхнього локального очищення. У розділі 4.2 наведені результати досліджень на предмет очищення концентрованих лужних стічних вод після операцій підготовки поверхні від органічних речовин, згідно з якими в хімічний реактор 5 дозують кислі концентровані стічні води після підготовки поверхні у співвідношенні 4:1 до досягнення доцільних умов оброблення. Використання в якості хімічного реагенту кислих стічних вод після операцій травлення, що вміщують йони феруму, дає змогу забезпечити доцільні умови окислення органічних сполук і їхнього подальшого вилучення з лужних стічних вод після операцій знежирення з огляду на те, що в таких стічних водах знаходяться сильні окислювачі та йони металів змінної валентності ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  та інші), які формують ділянку ефективного окислення більшості органічних сполук (що містяться в лужних стічних водах після операцій знежирення). У хімічний реактор 5 дозують 35%-ий розчин  $\text{H}_2\text{O}_2$  для забезпечення повного окислення органічних речовин і 10%-ий розчин кислого реагенту до досягнення значення рН 4,5÷5. Надалі дозують розчин коагулянту  $\text{Fe}_2\text{SO}_4$  (з витратою  $5\text{л/м}^3$  20%-ого розчину) та розчин лужного реагенту  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (до досягнення значення рН середовища на рівні рН 6,5 ÷8,5) для забезпечення процесів співосадження. Для інтенсифікації процесу осаждення дозують розчин флокулянту

з витратою  $2\text{л/м}^3$  0,01%-ого розчину. Витрати лужного реагенту регулюють за показниками рН-метра: становлять приблизно  $15\text{л/м}^3$  10%-ого розчину.

На завершальному етапі протягом  $t_{\text{осадж.}} = 0,5$  год, рідку фазу подають на подальше доочищення в централізовану систему, тверду фазу (осад) відводиться на блок зневоднення осаду.

### *Доочищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва у централізованій безперервно діючій системі*

У централізовану систему безперервної дії надходять попередньо оброблені в локальних періодично діючих системах стічні води з такими показниками (рис. 6.3).

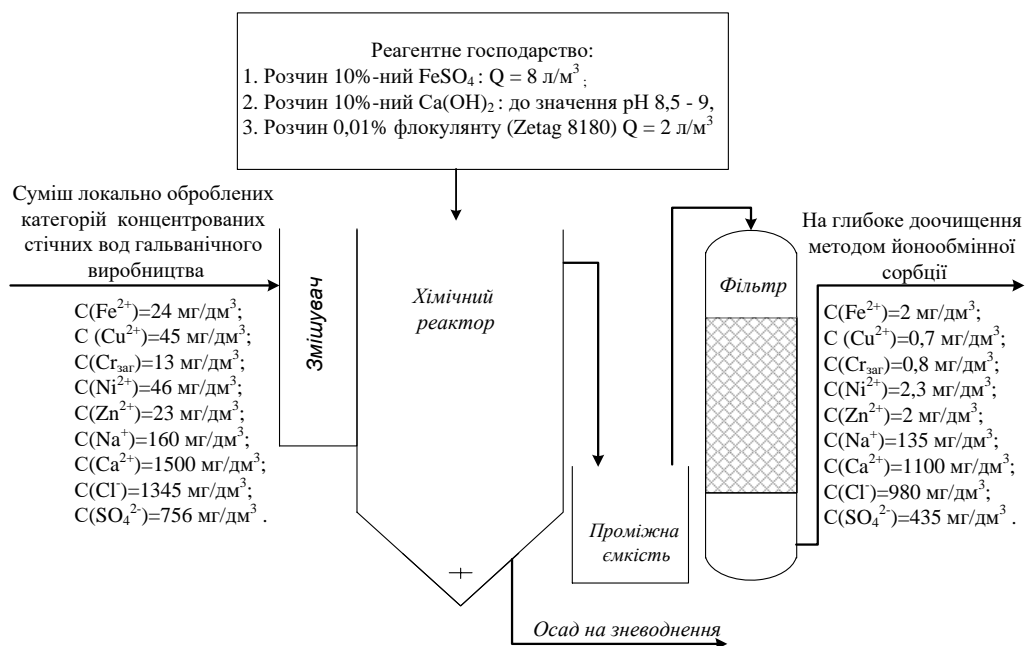


Рисунок 6.3 Централізована система очищення локально оброблених концентрованих стічних вод гальванічного виробництва

Концентровані стічні води після локального очищення належать до розведених розчинів ( $m < 0,02$  моль/дм<sup>3</sup>) із невпорядкованою структурою водної системи, тому для них ефективним є процеси співосадження. Згідно з результатами лабораторних досліджень, в хімічний реактор б дозують розчин залізовмісного коагулянту – 20%-ого розчину  $\text{FeSO}_4$  з витратою  $8\text{л/м}^3$  (рН 6 ÷ 6,5, Eh 0,25 ÷ 0,2). Для забезпечення процесів осадження та співосадження дозують розчин лужного реагенту (10%-ий розчин  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) до досягнення встановлених доцільних значень

парметрів: рН 9 ÷ 8,5, Ен -0,08В. Для інтенсифікації процесу осадження дозують 0,01%-ий розчин флокулянту з витратою 2л/м<sup>3</sup>.

На завершальному етапі рідку фазу подають для подальшого доочищення на блок глибокого очищення, тверду фазу (осад) з осадової частини відводять на блок зневоднення осаду.

#### *Доочищення стічних вод на блоці глибокого очищення*

Перед блоком глибокого знесолення стічну воду подають на попереднє фільтрування на фільтри пінополітирольного завантаження, після чого з проміжної ємкості – на катіонітовий та аніонний йонообмінні фільтри з концентраціями, вказаними на рис. 6.4. Після блоку глибокого очищення очищена вода надходить у виробництво для повторного використання.

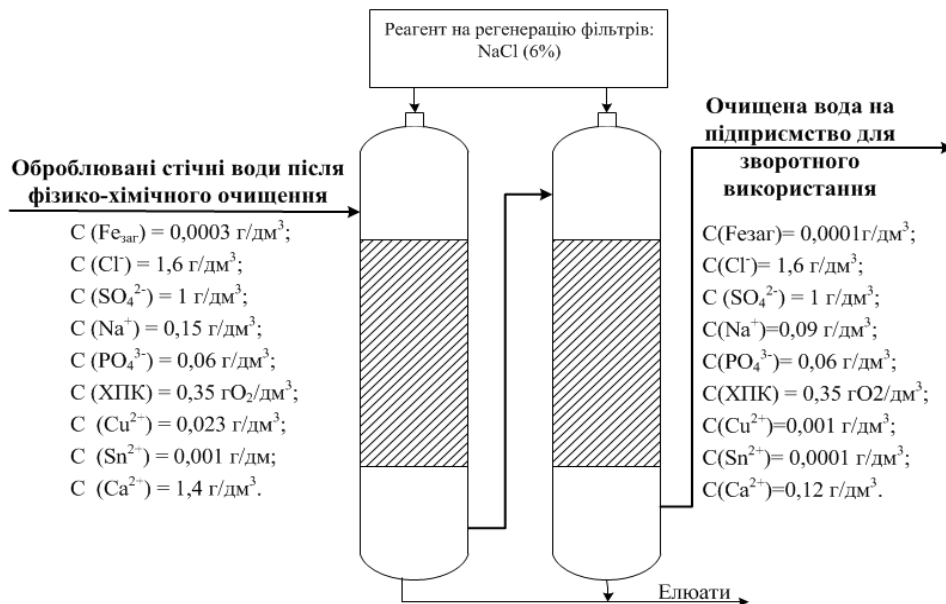


Рисунок 6.4 – Балансова схема системи глибокого доочищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва

Періодично, відповідно до запрограмованих головок йонообмінних фільтрів (за часом чи кількістю обробленої води), фільтри регенерують розчином NaOH і розчином HCl. Утворені в результаті елюати надходять в ємкості накопичення, а звідти – на повне знешкодження, що передбачає абсолютне знешкодження елюатів шляхом використання комбінації зворотного осмосу та випарювання (рис. 6.5).

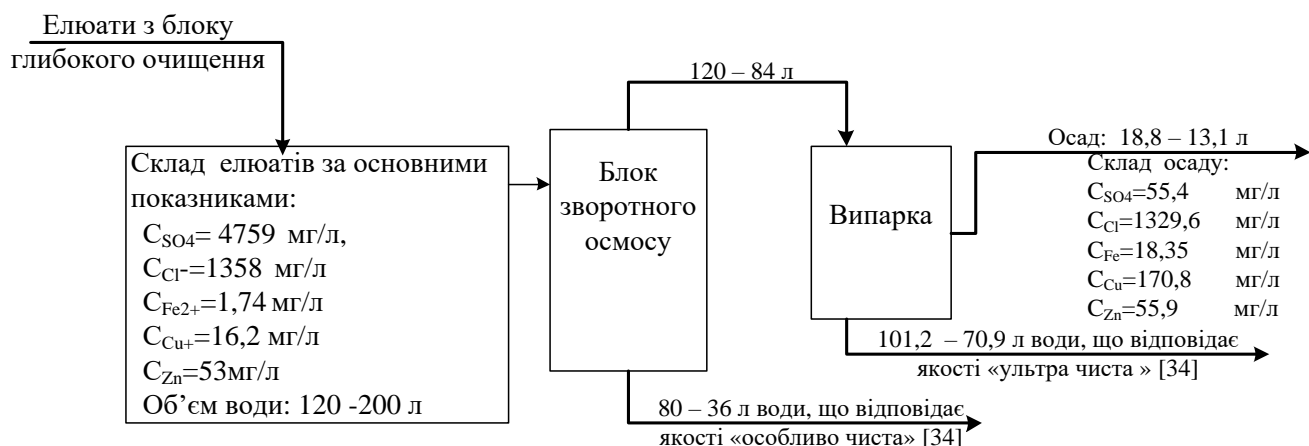


Рисунок 6.5 – Балансова схема системи повного знешкодження елюатів.

Із накопичувальної ємкості елюати подають на блок зворотного осмосу для концентрування впродовж декількох етапів, що забезпечено рециркуляцією перміату між мембранним фільтром. У разі досягнення максимальної концентрації солей оброблювані елюати подають на випарювання для утворення пастоподібної субстанції солей, що підлягають видаленню. Надалі отриману чисту воду спрямовують на підприємство для повторного використання, а пастоподібну субстанцію видалених солей – на утилізацію.

#### *Блок оброблення осаду*

Одержаний як наслідок очищення осад (вологістю 98–99%), накопичується в ємкості для осаду, звідки його за допомогою насоса подають для зневоднення на дегідратор. Утворений у результаті кек (зневоднений осад 70–75% вологості) спрямовують на утилізацію, а декантату централізовану систему очищення для очищення разом із оброблюваними стічними водами гальванічного виробництва.

Вищеописана комбінована система очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва є типовим рішенням, на основі якого запроектовано й упроваджено станції очищення на таких підприємствах: м. Броди ТОВ «Бропіль», м. Макіївка ТОВ «Завод метизних виробів».

Рекомендована в роботі комбінована система, що забезпечує ефективне очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва, ґрунтується на розподілі стічних вод на потоки з урахуванням хімічної природи окремих компонентів, міжкомпонентного впливу йонів на структуру водної системи та

модель гідратованого йону як елемента цієї системи. За рахунок комбінації періодично діючих локальних систем і безперервно діючих централізованих систем означена схема передбачає реалізацію поетапного очищення концентрованих стічних вод, що уможлиблює досягнення високої та стабільної якості очищення стічних вод гальванічного виробництва.

Крім того, у запропонованій комбінованій системі очищення відображено всі етапи (підсистеми) очищення стічних вод: від формування та накопичення стоку до знешкодження елюатів та осадів, тобто повний цикл очищення з урахуванням зменшення негативного впливу стічних вод на навколишнє середовище.

## ВИСНОВКИ:

1. На основі проведених теоретичних та практичних досліджень встановлено, що в промивних водах гальванічного виробництва загальна концентрація електролітів  $m \geq 0,02$  моль/дм<sup>3</sup>, що дає підставу їх зарахувати до концентрованих водних розчинів. Відповідно до якісних і кількісних змін стічних вод гальванічного виробництва обґрунтовано новий технологічний підхід з метою покращення наявних схем очищення шляхом використання комбінованої системи, яка базується на класифікації концентрованих стічних вод, що дозволяє визначити доцільні методи очищення залежно від структури водної системи, основою якої є гідратований йон; використанні окремих потоків стічних вод як хімічних реагентів (з метою зменшення собівартості очищення); реалізації поетапного дозування реагентів та поетапного очищення (що дозволить забезпечити максимальний ефект очищення концентрованих стічних вод).

2. Розроблено алгоритм визначення доцільної кількості технологічних процесів та їх основних параметрів для очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва. Відповідно до системного підходу QFD елементи комбінованої системи (хімічне осадження, хімічне співосадження, окисно-відновні процеси, процес йонного обміну) представлено у вигляді схем, побудованих за такою послідовністю: характер процесу → тип обладнання → параметри контролю.

3. Обґрунтовано та вперше запропоновано класифікацію концентрованих стічних вод гальванічного виробництва з врахуванням специфіки технології за такими ознаками: за кислотно-основною рівновагою (рН), яка пов'язана з окисно-відновним потенціалом (Eh); за хімічною природою основного йона-метала, типом гідратації, що зумовлює структуру гідратованого йона та системи в цілому (упорядкована та неупорядкована). Таким чином, запропоновано такі категорії концентрованих стічних вод гальванічного виробництва: хромовмісні; металовмісні лужні після підготовки поверхні; металовмісні кислі після підготовки поверхні; металовмісні лужні після покриття; металовмісні кислі після покриття.

4. На основі результатів лабораторних та промислових досліджень визначено основні раціональні значення параметрів реагентного очищення окремих категорій

концентрованих стічних вод гальванічного виробництва у локальних системах періодичної дії, а саме: витратні коефіцієнти, раціональні значення рН та Eh залежно від вхідного значення основного компонента (йона метала) та структури водної системи розчину.

4.1. для категорії концентрованих хромовмісних стічних вод: для розведених стічних вод ( $C_{\text{поч.}}(\text{Cr}^{6+}) \leq 500 \text{ мг/дм}^3$  ( $0,009 \text{ моль/дм}^3$ )) раціональні значення рН і Eh збігаються з даними, наведеними у відповідній літературі, тобто становлять: витратний коефіцієнт  $V \geq 6$  від стехіометричної норми, рН  $2,5 \div 2,7$ , Eh  $+0,75\text{В}$ . Для концентрованих стічних вод ( $C_{\text{поч.}}(\text{Cr}^{6+}) = 500 \div 1000 \text{ мг/дм}^3$  ( $0,009-0,02 \text{ моль/дм}^3$ )) доцільні значення рН  $4,4 \div 6,3$ , Eh  $+0,16 \div 0,21 \text{ В}$ , витратний коефіцієнт  $V \leq 3$  від стехіометричної норми.

4.2. для категорії кислих металовмісних концентрованих стічних вод після операцій покриття, які характеризуються впорядкованою структурою водної системи, встановлено доцільність використання для їх очищення процесу хімічного осадження, при цьому витратний коефіцієнт V змінюється від 0,5 до 2,5, в інтервалі концентрацій йонів Ніколю від 1,5 до 0,05 моль/дм<sup>3</sup> відповідно (рН<sub>кін.</sub>  $8,5 \div 9,5$ );

4.3. для категорії лужних металовмісних концентрованих стічних вод після операцій покриття, які відзначаються впорядкованою структурою водної системи, встановлено доцільність використання для їх очищення процесу хімічного осадження, при цьому витратний коефіцієнт змінюється від 0,1 до 1,6, в інтервалі концентрацій йонів Стануму від 0,3 до 0,005 моль/дм<sup>3</sup> відповідно (рН<sub>кін.</sub>  $4 \div 5$ ).

4.4. для категорії кислих металовмісних концентрованих стічних вод після операцій підготовки, яка характеризується невпорядкованою структурою водної системи (переважають йони з негативним типом гідратації), визначено, що вміст йону, який спричиняє руйнування структури води  $\text{NO}_3^-$ , призводить до зростання витрати реагенту (10%-ного розчину NaOH) та зменшення ступеня перетворення, у порівнянні з стічними водами, що за хімічним складом відноситься до сульфаткупрум вмісних. Зміна співвідношення  $C_{\text{NO}_3^-} / C_{\text{Cu}^{+2}}$  від 1,5 до 1 зумовлює зміну витратного коефіцієнту від 4 до 1,2, за рН до 4,5, а за рН в інтервалі рН  $4,5 \div 9,5$  – від 1 до 0,32

відповідно. Для даної категорії стічних вод гальванічного виробництва (кислих металовмісних концентрованих стічних вод після операцій підготовки поверхні) можна рекомендувати реагентне очищення, що включає: хімічне осадження, співосадження з застосуванням залізовмісного коагулянту, лужного реагенту, флокулянту.

4.5. для категорії лужних металовмісних концентрованих стічних вод від операцій підготовки поверхні, яка відзначається неупорядкованою структурою водної системи, а також значним вмістом органічних домішок, зокрема й ПАР, запропоновано ефективну схему очищення: ферумвмісним коагулянтом ( $\text{Fe}_2\text{SO}_4$ ) разом із окиснювачем ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) у лужному середовищі за рН 12,  $E_h -0,2 \div 0,3\text{В}$ , що відповідає умовам сорбції або деструкції органічних речовин на поверхні свіжоутворених пергідроксокомплексів Феруму (II).

5. Розроблені та експериментально обґрунтовані рекомендації, щодо використання як хімічних реагентів окремих категорій концентрованих стічних вод гальванічного виробництва, що зумовлює зменшення витрати товарного реагенту на 40%, а відтак зниження додаткового забруднення стічних вод: ефективність очищення за йонами металів складає до 99%. Результати вищеписаних досліджень захищено патентом України.

6. Обґрунтовано на підставі кінетичних досліджень реагентного очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва у реакторах періодичної дії, наступне:

6.1. для досягнення заданого ефекту очищення й раціональних умов хімічного осадження, як стадії реагентного очищення, без перевитрати або надлишку реагенту доцільне забезпечення постадійного (двохстадійного) дозування лужного реагенту та його регулювання, а саме:

– для першої стадії рекомендуємо регулювати дозування за витратою. За результатами досліджень визначено рекомендований витратний коефіцієнт лужного реагенту, який складає від 0,25 до 5 від значення стехіометричної норми в залежності від категорії концентрованих стічних вод.

– для другої стадії реакції регулювання рекомендуємо проводити за часом, останній складає від 560 сек. до 2950 сек. в залежності від категорії концентрованих стічних вод.

6.2. теоретично та експериментально обґрунтовано, що для категорій концентрованих стічних вод гальванічного виробництва, у яких переважають йони з позитивним типом гідратації, термодинамічно вигідними є реакції хімічного осадження (відповідає енергія активації процесу осадження лужним реагентом  $E_a=61-1167$  кДж/моль), при цьому витрата реагентів збігається або незначно перевищує стехіометричну норму, а для категорій стічних вод, які вміщують йони з негативним типом гідратації, термодинамічно вигідними є реакції хімічного співосадження ( $E_a=2362 - 3000$  кДж/моль);

7. Установлено, що після локального очищення суміш концентрованих стічних вод гальванічного виробництва різних категорій належить до розведених водних систем із невпорядкованою структурою, що підлягають спільному доочищенню в централізованій системі, для яких визначено такі параметри: вихідні значення – рН  $7 \div 8$ ,  $E_h$   $0,4 \div 0,3$  В; після коагулювання залізовмісним реагентом ( $FeSO_4^{2-}$ ) – рН  $6 \div 6,5$ ,  $E_h$   $0,25 \div 0,2$  В; після підлужнення – рН  $9 \div 8,5$ ,  $E_h$   $-0,08$ В.

8. Експериментально підтверджено доцільність використання процесу йонного обміну з метою доочищення від вторинного забруднення оброблюваних стічних вод, наприклад, від йонів  $Ca^{2+}$ , оскільки процес проходить з меншим значенням енергії активації ( $E_a (Ca^{2+}) = 1,7$  кДж/моль тоді як  $E_a (Zn^{2+}) = 90,42$  кДж/моль). Обґрунтовано, що застосування реагенту  $H_2O_2$  перед поданням стічних вод на глибоке доочищення процесом йонного обміну є недоцільним.

9. Рекомендована комбінована система очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва є типовим рішенням, на основі якого запроектовано й упроваджено станції очищення на таких підприємствах: м. Броди ТОВ “Бропіль”, м. Макіївка ТОВ “Завод метизних виробів”.

10. Економічні розрахунки дають підстави стверджувати, що, крім спрощення апаратного оформлення та значного зменшення витрат на реагенти (до 40%),

запропонована технологія очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва в комбінованій системі має потенційний економічний ефект.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Бевза А.Г. Моделирование влияния гальванического производства на навколишнє середовище та людину / А.Г. Бевза, Ю.О. Кутлахмедов // Екологічна безпека. – 2011 – № 2. – С. 111 – 115.
2. Балюк С. Оцінка забруднення зрошувальної води і ґрунтів важкими металами / С. Балюк // Вісник аграрної науки. - 2003. - № 1. - С.65-68.
3. Бобилев А.М. Очистка гальванічних стоків / А.М. Бобилев, А.Э. Партиновський // Цветная металлургия. – 1990. – №1. – С. 40 – 41.
4. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство / С.С. Виноградов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Глобус, 2002. – 352 с.
5. Бородіна Н.А. Техногенно-екологічні ризики і управління екологічною безпекою потенційно небезпечних підприємств (на прикладі виробництв із гальванічними процесами) : дис. .... канд. техн. наук : 21.06.01 / Н.А. Бородіна. — К., 2007. — 189 с.
6. Машинобудування в Україні: тенденції, проблеми, перспективи / [за заг. ред. Б.М. Данилишина]. - Ніжин: Аспект-Поліграф, 2007. - 308 с
7. Корчик Н.М. Очистка промышленных вод и технологических растворов гальванических производств / Н.М. Корчик // Сотрудничество для решения проблемы отходов : тез. докл. II междунар. конф. — Харьков, 2005. — С. 178—181.
8. Анапольский В.Н. Современные технологии очистки промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов / В.Н. Анапольский, К.Л. Прокопьев, М.М. Сарницкий и др. // Сантехніка. Опалення. Каналізація. – 2006. – №11. – С. 11—18.
9. Гибкие автоматизированные гальванические линии : справ. / В.Л. Зубченко, В.И. Захаров, В.М. Рогов и др. — М. : Машиностроение, 1989. — 672 с.
10. Пляцук Л.Д. Аналіз технологій очистки гальванічних стоків в Україні / Л.Д. Пляцук, О.С. Мельник // Вісник СумДУ. Серія Технічні науки. — 2008. — №2. — С. 116—120.
11. Прахова Т.Н. Очистка поверхностных сточных вод предприятий стройиндустрии : дис. ... канд. тех. наук : 05.23.04 / Т.Н. Прахова. — Горький, 1984. — 184 с.

12. Очистка отработанных электролитов с целью их обезвреживания и утилизации ценных компонентов / В.М. Рогов, В.Л. Филипчук, Н.М. Корчик // Ресурсосберегающая технология гальванопокрытий : респ. научно-техн. семинар : тез. докл. — Кишинев, 1986. С. 78 — 81

13. Сагайдак І.С. Локалізація та знешкодження стічних вод, забруднених сполуками хрому, кадмію та цинку : дис. ... канд. техн. наук : 21.06.01 / І.С. Сагайдак. — К., 2000. — 156 с.

14. Виноградов С.С. Организация гальванического производства. Оборудование, расчёт производства, нормирование / С.С. Виноградов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Глобус, 2005. — 256 с.

15. Філіпчук В.Л. Сучасний стан формування складу та фізико-хімічної очистки металовмісних багатоконпонентних стічних вод / В.Л. Филипчук // Проблемы создания новых машин и технологий : научн. труды Кременчутского ГПУ. — Кременчук, 2000. — Вип.1. — С.591—596.

16. Виноградов С.С. Промывные операции в гальваническом производстве / С.С. Виноградов. — М. : Глобус, 2007. — 157 с.

17. Запольський А.К. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод : підруч / А.К. Запольський. — К. : Вища школа, 2005. — 671 с.

18. Запольський А.К. Комплексна переробка стічних вод гальванічного виробництва / А.К. Запольський, В.В. Образцов. — К. : Техніка, 1989. — 199с.

19. Никифорова Л.О. Влияние тяжелых металлов на процессы биохимического- го окисления органических веществ: теория и практика / Л.О. Никифорова, Л.М. Белопольский. - М.: Бином, 2007. - 78 с.

20. Філіпчук В.Л. Супутнє вилучення органічних домішок при очистці металомістких стічних вод / В.Л. Филипчук // Збірник наук. праць Кіровоградського ДТУ. — Кіровоград, 2002. — Вип. 11. — С. 274—282.

21. Філіпчук В.Л. Сучасний стан формування складу та фізико-хімічної очистки металовмісних багатоконпонентних стічних вод / В.Л. Филипчук // Проблемы создания новых машин и технологий : научн. труды Кременчутского ГПУ. — Кременчук, 2000. — Вип.1. — С.591—596.

22. Корчик Н.М. Очищення стічних вод гальванічного виробництва (друкованих плат) від органічних домішок / Корчик Н.М., Нестер А.А., Белікова С.В. // Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах. Міжнародний науково-технічний журнал. — Хмельницьк, 2009. — Вип. 2 — С. 204—207.

23. Корчик Н.М. Накопичення та формування стоку при очищенні стічних вод гальванічного виробництва. / Корчик Н.М., Нестер А.А., Белікова С.В. // Прецизійні вимірювання та новітні технології. — Хмельницьк, 2012. — Вип. 1 (54). — С. 152 — 156.

24. Корчик Н.М. Комбинированная схема очистки сточных вод гальванического производства / Корчик Н.М., Белікова С.В. (Кирилюк С.В.) // Водоочистка. – Москва, 2012. Вип.4 – С. 27 — 315.

25. Яцков М.В. Очищення стічних вод гальванічного виробництва та виробництва друкованих плат з поверненням води в технологічний цикл на операції промивання. / М.В.Яцков, Н.М.Корчик, С.В.Белікова (Кирилюк С.В.) // КАЗАНТИП-ЕКО2011. Інноваційні шляхи вирішення проблем базових галузей, екології, енерго- і ресурсозбереження: збірник праць ІХ міжнародної науково-практичної конференції, 6–10 червня 2011 р., г.Щелкино, АР Крим. – УкрГНТЦ “Енергосталь”. – Харків: <НТМТ>, – Т.3. – С.48-56.

26. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов / О.Я. Самойлов. — М. : АН СССР, 1957. — 182с.

27. Святохина В.П. Исследование реagentного метода очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов : автореф. дис. ... канд. техн. наук. : 03.00.16 / В.П. Святохина. — Уфа, 2002. — 12 с.

28. Балданова Д.М. Электростатическая теория растворов электролитов дебая-хюккеля и проблема устойчивости систем зарядов / Д.М. Балданова, Б.Б. Танганов, М.М. Балданов // Фундаментальные исследования. — 2011. — № 8-1. — С. 195—197.

29. Бернал И.Д. Структура воды и ионных растворов / И.Д. Бернал, Р.Х. Фоулер // Успехи физических наук. — 1984. — Т.14, №5. — С. 586—644.

30. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия / Л.И. Антропов . — М. : Высш. шк., 1984. — 519 с.
31. Мищенко К.П. Химические реактивные процессы динамика и строение водных и неводных растворов электролитов / К.П. Мищенко, Г.М. Полторацкий — СПб. : Химия, 1976. — 327 с.
32. Шляпинтох В.Я. Химическая термодинамика / В.Я. Шляпинтох, К.И. Замаараев, А.П. Пурмаль. — М. : МФТИ, 1975. — 280 с.
33. Миронова В.А. Термодинамическая оптимизация химических процессов / В.А. Миронова // Химическая промышленность. — 1991. — №1. — С. 54—56.
34. Баян Е.М. Осаждение ряда тяжелых металлов из водных растворов карбонатсодержащим техногенным отходом : автореф. дис. канд. техн. наук : 05.17.01 / Е.М. Баян. — Новочеркасск, 2004. — 19 с.
35. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов / И.М. Вассерман. — СПб. : Химия, 1980. — 208 с.
36. Воробьев Н.К. Практикум по физической химии / Н.К. Воробьев. — М., СПб. : Химия, 1964. — 384 с.
37. Гринь Г.И. Изучение процесса осаждения соединений марганца и никеля из водных растворов / Г.И. Гринь, П.А. Козуб, Е.А. Семенов // Вестник Нац. техн. ун-та «Харьковский политехнический институт». — Харьков : НТУ «ХПИ». — 2004. — №14. — С. 11—14.
38. Філіпчук В.Л. Природоохоронні системи очистки та використання багатоконпонентних стічних вод із важкими металами : дис. ... д-ра техн. наук : 21.06.01 / В.Л. Филипчук. — Донецьк : 2008. — 130 с.
39. Філіпчук В.Л. Сучасний стан формування складу та фізико-хімічної очистки металовмісних багатоконпонентних стічних вод / В.Л. Филипчук // Проблемы создания новых машин и технологий : научн. труды Кременчутского ГПУ. — Кременчук, 2000. — Вип.1. — С.591—596.
40. Корчик Н.М. Процеси електрохімічного і хімічного відновлення сполук  $\text{Cr}^{6+}$  в концентрованих стічних водах гальванічного виробництва / Н.М. Корчик,

Н.М. Буденкова // Вісник НУВГП. Серія Технічні науки. — 2010. — Вип. 4. — С. 230—235.

41. Яцков М.В. Знешкодження хромовмісних стічних вод гальванічного виробництва / Яцков М.В., Корчик Н.М., Белікова С.В. (Кирилюк С.В.), Швець О.В. // Вісник Національного університету водного господарства та природокористування. — Рівне: НУВГП, 2009. — Вип. 3 (47).ч.2 — С. 193—200.

42. Яцков М.В. Розробка окремих варіантів систем знешкодження хромовмісних стічних вод / М.В.Яцков, Н.М.Корчик, С.В.Белікова (Кирилюк С.В.) // Актуальні проблеми водного господарства та природокористування: збірник наукових праць, 2009 р., Рівне, Україна. — Рівне: НУВГП, 2009. — Вип. 3 (47).ч.2 — С. 227—234.

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

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

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

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

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

48. Яцков М.В. Технологические особенности очистки сточных вод хромсодержащих примесей / М.В.Яцков, Н.М.Корчик, С.В.Кирилюк// Поліфункціональні хімічні матеріали та технології: збірник наукових праць всеросійської конференції з міжнародною участю, 21–23 листопада 2013 р., Томск, Росія – Томск, Изд. ДомТГУ 2013. — С. 185 – 186.

49. Філіпчук В.Л. Про можливість використання окислювально–відновного потенціалу для контролю та регулювання процесами фізико–хімічної очистки води / В.Л. Филипчук // Гідромеліорація та гідротехнічне будівництво : вісник РДТУ. — Рівне, 1999. — Спецвипуск. — С. 305—310.

50. Філіпчук В.Л. Очищення багатокomпонентних металомісткуючих стічних вод промислових підприємств / В.Л. Філіпчук. — Рівне : УДУВГП, 2004. — С. 8—11.

51. Губанов Л.Н. Очистка сточных вод гальванических производств : учеб. пособие / Л.Н. Губанов. — Н. Новгород : НАСА, 1996. — 111 с.

52. Корчик Н.М. Хімічні (реакторні) процеси очищення кислих відпрацьованих розчинів гальванічного виробництва від операцій покриттів / Н.М. Корчик // Вісник НУВГП. — 2013. — № 3. — С. — 301

53. Найденко В.В. Очистка и утилизация промстоков гальванического производства / В.В. Найденко, Л.Н. Губанов. — Новгород : Деком, 1999. — 368 с.

54. Яцков М.В. Математичне моделювання процесу очищення хромовмісних стічних вод гальванічного виробництва / М.В.Яцков, Н.М.Корчик, С.В.Белікова (Кирилук С.В.) // Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і сталий розвиток: збірник тез II-гої науково практичної конференції, 12-15 травня 2010 р., Київ, Україна. — Київ: НТУУ «КПІ», 2010. — С.163 – 164.

55. Очистка промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов / В.Г. Динкель, Ф.Б. Фрекен, М.С. Клявлин, Ю.Ю. Смирнов // Нефтегазовое дело. — 2004. — С. 209—215.

56. Абдурасулов И.А. Очистка сточных вод гальванических производств / И.А. Абдурасулов, В.Д. Гребенюк, Т.Т. Соболевская. — Фрунзе, 1989. — 43 с.

57. Очистка сточных вод гальванических и травильных отделений методом тонкослойного отстаивания / С.М. Эпоян, А.А. Сыроватский, С.В. Лукашенко, А.Б. Ефремов // Науковий вісник будівництва. — Харків : ХДТУБА. — 2007. — Вип. 40. — С. 151—154.

58. Мищенко К.П. Химические реактивные процессы динамика и строение водных и неводных растворов электролитов / К.П. Мищенко, Г.М. Полторацкий — СПб. : Химия, 1976. — 327 с.

59. Макаров В.М. Сравнение эффективности осаждения тяжелых металлов реагентным и коагуляционным методом / В.М. Макаров, И.В. Савицкая // Химия и технология воды. — 1980. — № 4. — С. 45—53.

60. Антонченко В.Я. Основы фізики води / В.Я. Антонченко, А.С. Давидов, В.В. Ільїн. — К. : Наукова думка, 1991. — 672 с.

61. Шапошник В.А. Екологічні аспекти глибокого очищення води / В.А. Шапошник, А.А. Мазо, П. Фрелих // Російська академія наук. Успехи химии. — 1991. — Т. 60. — № 11. — С. 2469—2483.

62. Высоцкий С.П. Мембранная и ионитная технологии водоподготовки в энергетике. — Киев: Техника, 1989. — 176 с.

63. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов / Н.А. Измайлов. — 2-е изд. — Химия, 1966. — 576 с.

64. Алферова Л.А. Замкнені системи водного господарства промислових підприємств, комплексів та районів / Л.А. Алферова, А.П. Нечаєв . — М. : Стройиздат, 1984. — 352с.

65. Банк технологии по переработке и использованию отходов. Обезвреживание, регенерация и использование отходов гальванического производства / НИЦ “Глобус”, Инновационно-коммерческое предприятие “ИннКо”. — М. : 1993. — Вып. 17. — 86 с.

66. Бесков В.С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии: учеб. для вузов / В.С. Бесков, В.С. Сафронов. — М. : Химия, 1999. — 472 с.

67. Вараксин С.О. Очистка сточных вод и переработка отработанных растворов промышленных предприятий / С.О. Вараксин // Обезвреживание и регенерация твердых органических отходов и растворителей : тез. докл. к конф. — Пенза. — 1990. — С. 8—10.

68. Когановский А.М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод / А.М. Когановский. — К. : Наук. думка, 1983. — 236 с.
69. Аширов А.В. Йінообмінна очистка стічних вод, розчинів та газів / А.В. Аширов. — СПб. : Хімія, 1983. — 295 с.
70. Кокотов Ю.А. Равновесие и кинетика ионного обмена / Ю.А. Кокотов, В.А. Пасечник. — СПб. : Наука, 1970. — 366 с.
71. Синякова М.А. Извлечение ионов токсичных металлов из водных растворов различными катионитами : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 11.00.11 / М.А. Синякова. — СПб., 1999. — 16 с.
72. Глушко О.В. Комплексна маловідходна іінообмінна технологія очистки стічних вод від іонів важких металів : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 21.06.01 / О.В. Глушко. — К., 2007. — 20 с.
73. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах / Г.А. Крестов. — СПб. : Химия, 1973. — 200с.
74. Измайлова Д.П. Ионообменный метод очистки промышленных стоков гальванических цехов / Д.П. Измайлова, В.Б. Войтович, Н.С. Куролан // Водоснабжение и санитарная техника. — 1980. — №4. — С. 7—9.
75. Боршт А.В. Исследование некоторых кинетических закономерностей ионного обмена как основы инженерного метода расчета процесса / А.В. Боршт, Н.Н. Смирнов, П.Г. Романков // Ионный обмен и иониты : сб. науч. ст. — СПб. : Наука, 1970. — С. 95—97.
76. Реактивы. Кислота соляная. Технические условия : ГОСТ 3118-77. — [Действующий от 1979-01-01]. — М. : Государственный комитет стандартов Совета Министров СССР. — 13 с.
77. Konorka M. Industrial sewages cleaning with chrome (VI) ions renewal / M. Konorka, Z. Kowalski // Czas. techn. Pkrak. — 2002. - №3. — P. 33-40.
78. Громогласов А.А. Процессы и аппараты химической технологи / А.А. Громогласов, А.С. Копилов , А.П. Пильщиков. — М. : Энергоиздат, 1990. — 271 с.

79. Кафаров В.В. Принципы создания безотходных химических производств / В.В. Кафаров. — М. : Химия, 1988. — 288 с.
80. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. — М., 1979. — 832 с.
81. Слейбо У. Общая химия / У. Слейбо, Т. Персонс. — М. : Мир, 1979. — 552с.
82. Пурмаль А. П. Химическая кинетика : учеб. пособие / А.П. Пурмаль. — М. : МФТИ, 1993. — 80 с.
83. Takacs I. Verminrnder Meettaliner vonsanerlichen / I. Takacs // Publ. Techn. Univ. Meavy Ind. A. — 1990. — №14. — P. 243—263.
84. Корчик Н.М. Комплексна схема, яка включає всі елементи обробки різних категорій відпрацьованих концентрованих розчинів гальванічних (друкарських) виробництв на базі уніфікованих методів / Н.М. Корчик // Вісник УДУВГП. — 2002. — Вип. 5. — С.
85. Жуков О.І. Методи очищення виробничих стічних вод / О.І. Жуков, І.Л. Монгайт, І.Д. Родзіллер. — М. : Хімія, 1996 — 345 с.
86. Изучение осаждения токсичных солей кобальта и хрома при реагентной очистке сточных вод / О.Ю. Исаева, Д.И. Еникеева, В.П. Святохина и др. // «Наука-образование-производство» в решении экологических проблем : материалы междуна. науч.-техн. конф. — Уфа, 1999 — С. 94—95.
87. Кочетов Г.М. Комплексная очистка сточных вод промышленных предприятий с регенерацией тяжелых металлов / Г.М. Кочетов // Экотехнологии и ресурсосбережение. — 2000. — №4. — С. 41—43.
88. Гордин И.В. Оптимизация химико-технологических систем очистки промышленных сточных вод / И.В. Гордин, Н.Б. Манусова, Д.Н. Смирнов. — СПб. : Химия, 1977. — 176 с.
89. Лоренс П. Сулливан. Структурирование функции качества (оригинал L.P. Sullivan. Quality Function Deployment, June 1986. — P. 39—50) (<http://www.deming.nm.ru/TehnUpr/StrFunKa.htm>).

90. Portland, OR:—Akaou, Y. Quality Function Deployment (QFD). Integrating customer requirements into product design [Text]/ Y. Akaou. 369 p.—Productivity Press, 1990.

91. Суворова, Л.А. Применение методологии QFD и статистических методов в управлении качеством продукции на промышленном С.72-78.— №2. — 2005. —предприятия [Текст] / Л.А.Суворова, Р.П. Цвирев //Качество, инновации, образование.

92. Управление качеством продукции. Инструменты и методы менеджмента качества / С.В. Пономарев, С.В. Мищенко, В.Я. Бело- брагин, В.А. Самородов и др. — М.: РИА. «Стандарты и качество».- 2005.-248 с

93. Cohen, Lou. Quality Function Deployment: How to Make QFD Work for You. [Text]/ Lou Cohen — Addison Wesley Longman. — 368 p.

94. Корчик Н.М. Хімічні реакторні процеси в технологіях обробки відпрацьованих технологічних розчинів / Н.М. Корчик // Вісник УДУВГП. — 2009. — Вип. 2. — С. 226.

95. Яцков М.В. Фізико-хімічні особливості процесу йонного обміну в технології очищення стічних вод гальванічного виробництва. / М.В.Яцков, Н.М.Корчик, С.В. Белікова (Кирилюк С.В.) // Сучасні проблеми та шляхи їх рішення в науці, транспорті, виробництва та освіти 2012: збірник тези міжнародної науково-практичної інтернет –конференції, 18-27 грудня 2012 м. Одеса, Україна — Одеса: КУПРИЕНКО, 2012. — С. 41 – 47. Режим доступу [www.sword.com.ua](http://www.sword.com.ua).

96. Корчик Н.М. Комбинированная схема очистки сточных вод гальванического производства / Корчик Н.М., Белікова С.В. (Кирилюк С.В.) // Водоочистка. — Москва, 2012. Вип.4 — С. 27 —315.

97. Яцков М.В. Фізико-хімічні особливості процесу йонного обміну в комбінованих системах очищення стічних вод гальванічного виробництва / Яцков М.В., Корчик Н.М., Белікова С.В. (Кирилюк С.В.) // Вісник Національного університету водного господарства та природокористування. — Рівне: НУВГП, 2013. — Вип. 3 (63). — С. 101 — 107.

98. Яцков М.В. Комплексна схема переробки технологічних розчинів, як складна технологічна система та її аналіз / Яцков М.В., Корчик Н.М., Белікова С.В. (Кирилюк С.В.) // Вісник Національного університету водного господарства та природокористування. – Рівне: НУВГП, 2007. – Вип. 3 (39) – С.166–173.

99. Нестер А.А. Стічні води підприємств та їх очищення / А.А. Нестер, Н.М. Корчик, Б.А. Баран. — Хмельницьк: ХНУ, 2008. — 171 с.

100. Guohua Chen. Electrochemical technologies in wastewater treatment / Chen Guohua, Hung Yung-Tse. - Hong Kong: Humana Press. – 2007. – 106 p.

101. Урецкий Е.А. Ресурсосберегающие технологии в водном хозяйстве промышленных предприятий / Е.А. Урецкий — Брест : БрГТУ, 2007. — 396 с.

102. Максин В.И. Разработка технологии извлечения цинка из щелочных сточных вод гальванического производства / В.И. Максин, О.З. Стандритчук // Химия и технология воды. — 2001. — №1. — С. 92—101.

103. Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах. Методы определения состава и констант устойчивости комплексных соединений в растворах / Г.Л. Шлефер. — М., СПб. : Химия, 1964. — 381 с.

104. Жакевич М.О. Технология очистки сточных вод гальванических производств от органических примесей сорбентами : дис. ... канд. техн. наук : 05.23.04 / М.О. Жакевич. — Н. Новгород, 1999. —247 с.

105. Корчик Н.М. Очищення стічних вод гальванічного виробництва (друкованих плат) від органічних домішок / Корчик Н.М., Нестер А.А., Белікова С.В. (Кирилюк С.В.) // Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах. Міжнародний науково-технічний журнал. — Хмельницьк, 2009. — Вип. 2 — С. 204—207.

106. Яцков М.В. Формування регулюючого впливу на комбіновані системи очистки стічних вод. / М.В.Яцков, Н.М.Корчик, С.В. Белікова (Кирилюк С.В.) //: Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях: збірник тез I науково-технічної конференції, 12–16 травня 2008 р., Черкаси, Україна. – Черкаси: Черкаський ЦНТЕІ, 2008. – С.32–46.

107. Реактивы. Кислота соляная. Технические условия : ГОСТ 3118-77. — [Действующий от 1979-01-01]. — М. : Государственный комитет стандартов Совета Министров СССР. — 13 с.

108. Никольский Б.П. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство / Б.П. Никольский. — СПб. : Химия, 1987. — 880 с.

109. Перлова А.В. Кинетика помякшення природных вод катыоном / А.В. Перлова // Химия и технология воды. — 1989. — Т11. — С. 72 —78.

110. Андреева Н.Г. Системный анализ процессов химической технологии : учеб. пособие. Часть 1. Методы и алгоритмы анализа химико-технологических систем / Н.Г. Андреева, И.А. Лебедев. — Барнаул : Алт. гос. техн. ун-т им. И. Ползунова, 2005. — 36 с.

111. Перельгин Ю.П. Расчет относительной доли ионов металла, перешедших в нерастворимый гидроксид, в зависимости от рН раствора / Ю.П. Перельгин, И.В. Рашевская // Фундаментальные исследования. —2006. — № 2. — С. 11—13.

112. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. Исследование полиэлектролитов методом ИК спектроскопии / Г. Цундель. — М. : Мир, 1972. — 404 с.

113. Каковський І.Л. Термодинаміка і кінетика гідрометалургійних процесів.

114. Шапошник В.А. Кинетическая теория водных растворов электролитов / В.А. Шапошник // Весник ВГУ. Серия Химия. Биология. Фармация. — 2003. — №2. — С. 81—85.

115. Сорбционные свойства и природа взаимодействия целлюлозосодержащих полимеров с ионами металлов / Т.Е. Никифорова, Н.А. Багровская., В.А. Козлов, С.А. Лилин / Химия растительного сырья. — 2009. — №1. — С. 5—14.

116. Василенко Л.А. Гальванокоагуляционная очистка промывных хромсодержащих сточных вод : дис. ... канд. техн. наук : 05.23.04 / Л.А. Василенко. — К., 2004. — 147 с.

117. Кутепов А.М. Общая химическая технология : учеб. для тех. вузов / А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Высшая школа, 1990 — 520 с.

118. Лоскутов В.И. Идентификация процесса осаждения шестивалентного хрома реагентным методом в технологи очистки сточных вод гальванотехники / В.И. Лоскутов, Д.В. Залевский // Весник Межигородского университета им. Лобачевского. — 2012. — №5. — С. 148—152.

119. Hamadi N.K, Chen X.D, Fand M.M, Lu M.G. Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres 152 and sawdust. / N.K Hamadi, X.D Chen, M.M Fand, M.G. Lu // Chem Eng. J. -2001. — P. 1195-1105

120. Soboroff D.M. Irolss U.D. Cochoran A.A. Regeneration and recycling of waste chromic acid sulfuric acid enchants / D.M. Soboroff, U.D // Irolss Rept. Clnvest Bur Mines US. — 1979. - P. 1113-1116

121. Манусова Н.Б. Реакторы и процессы реагентной очистки сточных вод як объекты автоматического управления / Манусова Н.Б., Осипа Р.А., Воробьева Н.П. // Тезисы докладов конференции Химические реакторы (Теория, моделирование, расчет). — 1986. — №3. — С.204—206.

122. Шматько В.Г. Екологія і організація природоохоронної діяльності : навч. посіб. / В.Г. Шматько, Ю.В. Нікітін. — 2-ге вид. — К. : КНТ, 2008. — 304 с.

123. Зайцев О.С. Общая химия. Состояние веществ и химические реакции / О.С. Зайцев. — М. : Химия,1990. — 696 с.

124. Levenspiel O. / Chemical Reaction Engineering / O. Levenspiel // John Wiley and Sons, New York. — 1999. - №2. — P. 1225-1228

125. Крестов Г.А. От кристалла к раствору / Г.А. Крестов, В.А. Кобенин. — СПб. : Химия, 1977. — 110с.

126. Пат. № 35505 А Україна, МПК<sup>б</sup> C02F1/46. Спосіб очищення стічних вод виробництва друкованих плат від органічних домішок / М.В. Яцков, Н.М. Корчик, В.С. Шугайлов, О.І.Мисіна. — № 99105840 ; заявл. 26.10.99 ; опубл. 15.03.01, Бюл. № 2. — 3 с.

127. Glasser D. Reactor and Process Synthesis / D. Glasser, D. Hildebrandt // Computers and Chemical Engineering. 1997. –Volume 21 (Supplement 1). - P. 775- 873.
128. Нестер А.А. Стічні води підприємств та їх очищення / А.А. Нестер, Н.М. Корчик, Б.А. Баран. — Хмельницьк: ХНУ, 2008. — 171 с.
129. Guohua Chen. Electrochemical technologies in wastewater treatment / Chen Guohua, Hung Yung-Tse. - Hong Kong: Humana Press. – 2007. – 106 p.
130. Урецкий Е.А. Ресурсосберегающие технологии в водном хозяйстве промышленных предприятий / Е.А. Урецкий — Брест : БрГТУ, 2007. — 396 с.
131. Levenspiel O. / Chemical Reaction Engineering / O. Levenspiel // John Wiley and Sons, New York. – 1999. - №2. – P. 1225-1228
132. Белікова С.В. Комбінований метод доочищення стічних вод гальванічного виробництва. / С.В.Белікова (Кирилюк С.В.) // Екологія. Людина. Суспільство: збірник статей XIV міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, 18-22 травня 2011 р., Київ, Україна – Київ: КПІ, 2011. – С.125–127
133. Яцков М.В. Доочищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва процесом йонного обміну / М.В.Яцков, Н.М.Корчик, С.В.Кирилюк // Львівські хімічні читання: збірка наукових праць XV наукової конференції, 24–27 травня 2015р., Львів, Україна – Львів: ВЦ ЛНУ ім.Івана Франка, 2015. – С. 75.
134. Яцков М.В. Кінетичні дослідження йонного обміну в системі “йоніт-розчин” при очищенні стічних вод гальванічного виробництва / Яцков М.В., Корчик Н.М., Кирилюк С.В. // Вісник Національного університету водного господарства та природокористування. — Рівне: НУВГП, 2014. – Вип.2. — С. 248— 255.
135. Яцков М.В. Систематизація процесу знешкодження хромовмісних стічних вод гальванічного виробництва різної концентрації та складу / Яцков М.В., Корчик Н.М., Белікова С.В. (Кирилюк С.В.) // Вісник Національного університету водного господарства та природокористування. — Рівне: НУВГП, 2008. — Вип. 1(45) — С.54—65.

136. Белікова С.В. (Кирилюк С.В.) Математична модель управління процесом знешкодження концентрованих технологічних розчинів гальванічного виробництва / С.В.Белікова (Кирилюк С.В.), Н.М.Корчик, М.В. Яцков // Міжнародна студентська конференція присвяченої 85-ти річчю НУВГП: збірник наукових праць, 2007р., Рівне, Україна. – Рівне: НУВГП, 2007. – С.27–30.

137. Корчик Н.М. Накопичення та формування стоку при очищенні стічних вод гальванічного виробництва. / Корчик Н.М., Нестер А.А., Белікова С.В. (Кирилюк С.В.) // Прецизійні вимірювання та новітні технології. — Хмельницьк, 2012. — Вип. 1 (54). — С. 152 — 156.

138. Корчик Н.М. Очистка сточных вод гальванического производства с возвратом воды на операции промывки. / Корчик Н.М., Белікова С.В. (Кирилюк С.В.) // Водоочистка. — Москва, 2010. — Вип.9 — С. 10—15.

139. Корчик Н.М. Очищення стічних вод гальванічного виробництва / Н.М.Корчик, С.В.Белікова (Кирилюк С.В.) // Сотрудничество для решения проблемы отходов: збірник тез доповідей VII-ої міжнародної конференції, 7-8 квітня 2010 р., Харків, Україна. – Харків: Х, 2010. – С.143–144.

140. Белікова С.В. Визначення умов автоматичного керування процесу знешкодження стічних вод гальванічного виробництва/ С.В.Белікова (Кирилюк С.В.) // Екологія. Людина. Суспільство: збірник статей XIII міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, 19 – 23 травня 2010 р., Київ, Україна – Київ: КПІ, 2011. – С.105–106

141. Яцков М.В. Очищення стічних вод гальванічного виробництва та виробництва друкованих плат з поверненням води в технологічний цикл на операції промивання. / М.В.Яцков, Н.М.Корчик, С.В.Белікова (Кирилюк С.В.) // КАЗАНТИП-ЕКО2011. Інноваційні шляхи вирішення проблем базових галузей, екології, енерго- і ресурсозбереження: збірник праць IX міжнародної науково-практичної конференції, 6–10 червня 2011 р., г.Щелкино, АР Крим. – УкрГНТЦ “Енергосталь”. – Харків: <НТМТ>, – Т.3. – С.48-56.

142. Яцков М.В. Технологія регенерації рідких ферумовмісних відходів травлення сталевих поверхонь / М.В.Яцков, Н.М.Корчик, С.В.Кирилюк //:

Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів: збірник тез I всеукраїнської наукової конференції, 10 квітня 2017р., Дніпро, Україна. – Дніпро “Середняк Т.К.”, 2017– С. 70–71.

143. Корчик Н.М. Параметры технологического процесса обработки фторборсодержащих отработанных технологических растворов / Корчик Н.М., Нестер А.А., Кирилюк С.В. // Прикладана екологія. Урбаністика. Вісник Пермського науково-дослідного політехнічного університету. — Перм, 2014. — Вип. 4(16). — С. 107.

144. Яцков М.В. Добування літію із природних, промислових та стічних вод / Яцков М.В., Корчик Н.М., Белікова С.В. (Кирилюк С.В.), Пророк О.А. // Вісник Національного університету водного господарства та природокористування. — Рівне: НУВГП, 2014. – Вип. 2. Технічні науки. — С. 254—264.

145. Патент № 76053 Україна, МПК C02F 9/04. Спосіб очищення стічних вод гальванічного виробництва / Корчик Н.М., Яцков М.В., Белікова С.В. (Кирилюк С.В.); заявник і власник патенту НУВГП. – № у 2012 06086; заявл. 21.05.2012; опубл. 25.12.2012, Бюл. №24. – 4с.

146. Корчик Н.М. Гальваностоки в технології очищення стічних вод деревообробної промисловості/ Н.М.Корчик, Н.М.Буденкова, С.В.Кирилюк // Інноваційний потенціал світової науки - XXI сторіччя: збірник наукових праць XXXV- всеукраїнської науково-практичної конференції , 13 – 17 жовтня 2015р., Запоріжжя, Україна – Запоріжжя: ПГА, 2015 – С. 21–22.

147. Кирилюк С.В. Гальваностоки – як реагенти в технології очищення рідких металовмісних відходів/ С.В.Кирилюк // збірник наукових праць VI міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 20–22 квітня 2016р., Київ, Україна – Київ:КПІ, 2016 – С.174.

148. Корчик Н.М. Математичне моделювання системи очищення стічних вод гальванічного виробництва у хімічному реакторі періодичної дії. / Н.М.Корчик, С.В.Белікова (Кирилюк С.В.), О.В.Швець // Математичні методи в техніці та технологіях: збірник доповідей XXV міжнародної науково технічної конференції, 24-26 квітня 2012 р., Саратов, Росія – Саратов: Наука, 2012. – С. 191–193

149. Кирилюк С.В. Кінетичні дослідження процесу реагентного очищення концентрованих стічних вод гальванічного виробництва розтворів / С.В.Кирилюк, Н.М.Корчик, Н.М.Буденкова // Фундаментальні та прикладні дослідження в сучасній хімії: збірка матеріалів II міжнародної заочної науково-практичної конференції молодих учених, 10 квітня 2015 р., Ніжин, Україна– Ніжин: НДУ ім. Миколи Гоголя, 2015. – С. 107–110.

150. Яцков М.В. Оптимальне дозування реагентів при очищенні концентрованих стічних вод гальванічного виробництва у системах періодичної дії / М.В.Яцков, Н.М.Корчик, С.В.Кирилюк // Актуальні проблеми хімії і хімічної технології: матеріали II всеукраїнської науково-практичної конференції, 21 – 23 листопада 2016 р., Київ, Україна – Київ:НУХТ, 2016. – С. 227–229.

151. Яцков М.В. Development of technology for recycling the liquid iron-containing wastes of steel surface etching / Яцков М.І., Корчик Н.М., Буденкова Н.М., Кирилюк С.В., Пророк О.В. // Східно-європейський журнал передових технологій — Харків 2017. — Вип.2/6 (86) — С. 70–77.

152. Мельник Е.С. Альтернативные методы решения проблемы утилизации гальваношламов / Е.С. Мельник // Актуальные проблемы химической науки, практики и образования: международная научно-практическая конференция, 19- 21 мая 2009г.: сборник статей. - Курск, 2009. – Ч.2. - С.137-139.

153. Волохин В.В. Обезвреживание и утилизация некоторых отходов. Очистка хромсодержащих сточных вод гальванического производства / В.В. Волхина, Н.Б. Ходяшев, Т.К. Томчук и др. // Проблемы и перспективы развития химической технологии на западном Урале: сборник научных трудов Перм. гос. техн. ун-та. – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2001. – С. 156-157.

154. Канализация населенных мест и промышленных предприятий / Н.И. Лихачев, И.И. Ларин, С.А. Хаскин и др.; под общ.ред. В.Н. Самохина. – М.: Стройиздат, 1981. – 639с.

155. Рекомендации по расчету сравнительной экономической эффективности научно-исследовательских разработок в области очистки сточных вод и обработки осадков / ВНИИ ВОДГЕО. – М.: ВНИИ ВОДГЕО, 1987. – 342 с.

156. Рекомендации по определению эксплуатационных расходов при проектировании внеплощадочных систем водоснабжения и канализации промышленных предприятий. Приказ № 188 / Союзводоканалниипроект. – М., 1984. – 79 с.

157. КНД 211.1.4 Керівні нормативні документи Мінекобезпеки України, що регламентують методики визначення показників складу та властивостей природних та стічних вод

158. Ю.Ю. Лурье, А.И. Рыбникова “Химический анализ производственных сточных вод”, М., Химия, 1974 г.

