

9. Лекції з економіки міста і муніципального управління. - М.: Фонд «Інститут економіки міста », 2004. - 340 с.

10. Ремонт будинків. (2011 рр.)- [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://tsn.ua/groshi/remont-usih-ukrayinskih-budinkiv-ocinyuyut-v-50-milyardiv-dolariv.html>.

11. *Костецький Н.Ф.* Зарубіжний досвід державного регулювання відтворення житлового фонду, його збереження та модернізації/ Н.Ф. Костецький, А.І Гурко/ Економіка будівництва. - 2003. - № 1. - С. 13-30.

12. *Магай А.А.* Яке житло нам потрібно в перспективі / А.А. Магай, Б.М. Мержанов/ Житлове будівництво. - 2002. - № 10. - С. 4-6.

Отримано: 08.11.2013

УДК 628.3

**О.В. Зоря,
О.В. Терновцев,
Д.І. Зоря**

ОЧИСТКА СТИЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧНЫХ ПИДПРИЄМСТВ ВІД ХРОМУ З ЗАСТОСУВАННЯМ ФЕРІТНИХ СПОЛУК

АНОТАЦІЯ

На основі проведених досліджень очистки стічних вод гальванічних виробництв, які містять сполуки хрому, запропоновано технологічні схеми обробки води ферітними реагентами. Наведені умови отримання ферітів з найкращими магнітними властивостями.

Ключові слова: *хром, магнітний фільтр, феріт, залізо, сорбція.*

АННОТАЦИЯ

На основе проведенных исследований очистки сточных вод гальванических производств, содержащих соединения хрома, предложены технологические схемы обработки воды ферритными реагентами. Приведены условия получения ферритов с наилучшими магнитными свойствами.

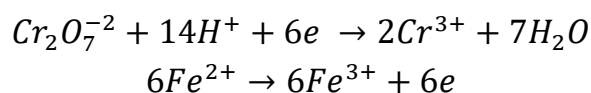
Ключевые слова: *хром, магнитный фильтр, феррит, железо, сорбция.*

ANNOTATION

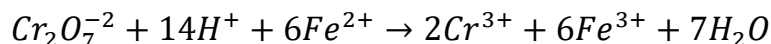
According to the investigations of waste water purification of electroplating industry, that contains chromium compounds, there were proposed the technological schemes of water treatment by ferritic reagent. Were turned out the conditions of recovering with the best magnetical properties.

Keywords: *chrome, magnetic filter, ferrite, iron, sorption.*

В процесі нанесення гальванічних покриттів, стічні води забруднюються шестивалентним хромом, найбільш припустимий вміст якого у воді 0,1 мг/л. В теперішній час з існуючих технологій найбільше розповсюдження має реагентна і іонообмінна технології вилучення з води хрому. Реагентна технологія полягає у відновленні хрому до трьохвалентного з наступним виділенням з розчину гідроксиду хрому. Для відновлення хрому використовується залізо (II), що подається у вигляді солі FeSO₄ або отримується в електролизері з залізними електродами. Схематично процес вилучення з води шестивалентного хрому описаний наступним чином.

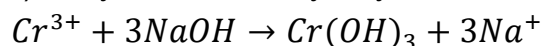


Сумарна реакція окислення заліза і відновлення хрому:



Відновлення хрому протікає в кислому середовищі при рН=2,5-3.

Відновлений хром (III) вилучається підлугуванням.



Процес осідання Cr(OH)₃ протікає повільно, а отриманий осад займає великі об'єми і ущільнюється повільно. Виходячи з наведених реакцій, на відновлення одиниці Cr⁶⁺ до Cr³⁺ необхідно три одиниці Fe²⁺[1]. Дослідження, які були проведені на стічних водах гальванічних цехів, що містять хром, показали, що дане співвідношення повинно бути скореговано як 1:4,5. Це пов'язано з наявністю в стічній рідині конкретного виробництва деякої кількості окислювача.

Ефект очистки води від іонів хрому з використанням магнітного поля відбувається в результаті сорбції хрому на магнетиті, який утворюється при співвідношенні Fe²⁺: Fe³⁺ як 1:2. З урахуванням відновлення хрому залізом (II), мінімальна кількість Fe²⁺, що додається в розчин, який містить іони хрому (VI) складало 1:6-1:7. Утворення магнетиту, як показали дослідження, відбувається за умови корегування рН середовища при температурі 5-80°C. Експериментальні дослідження по визначенню намагніченості отриманої суміші в залежності від температури і співвідношення Fe²⁺:Cr⁶⁺ показали, що для отримання поєднання, яке

володіє феромагнітними властивостями, необхідно, щоб процес відбувався при підвищеній температурі і $pH=9,5$.

Максимальна для отримання найбільшої намагніченості температура розчину - $70^{\circ}C$. Подальше збільшення температури не збільшує магнітні властивості часток. Зміна температури від 50 до $60^{\circ}C$ викликає збільшення магнітної сили (F_m), що діє на зразок, в два рази, а від 60 до $70^{\circ}C$ – всього на 10% . При визначених pH магнітна сила, яка характеризує намагніченість, досягає максимуму, а далі, зі зростанням pH розчину, магнітна сила зразку зменшується. Зростання температури до $60^{\circ}C$, як і при збільшенні pH розчину до 10 , веде до збільшення намагніченості. Зменшення намагніченості із зростанням pH пов'язано з переходом заліза (II) в залізо (III) із збільшенням температури і pH середовища. В цьому випадку співвідношення $Fe^{2+}: Fe^{3+} = 1:2$ зміщується. В розчині збільшується кількість іонів Fe^{3+} , утворюються рихлі пластівці рудого кольору. Співвідношення між магнітними частками і частками, що не мають магнітних властивостей, змінюється, а, як наслідок, зменшується і їхня намагніченість.

Ефективність процесу очистки води від хрому (VI) в порівнянні з існуючим реагентним методом, визначається швидкістю процесу, яка складається із швидкості реакції відновлення хрому і його сорбції, а також швидкості осідання часток, або для магнітних часток, швидкості їх відділення від води магнітною сепарацією. Крім того, до важливого технологічного показника слід віднести об'єм осаду, що утворюється в процесі очистки води від хрому. Для виявлення цих технологічних параметрів були проведені відповідні дослідження.

Величини оптимальних значень pH процесу $8,5...9,5$. Швидкість осідання завислих речовин зростає з температурою. Найкращі седиментаційні показники системи пов'язані з утворенням кристалічної структури магнетиту. Стічні води, що містять феромагнітні частки, можуть бути очищені методом гравітаційного відділення осаду або використанням магнітного поля. Можливість використання магнітних фільтрів для інтенсифікації процесу вилучення домішок пов'язана з намагніченістю часток. Утворення феромагнітних поєднань можливо лише при підвищеній температурі. Оптимальна температура $60..70^{\circ}C$. У випадку, коли прояснення води проводиться осіданням, об'єм отриманого осаду відіграє важливу роль в розробці технології водообробки. Дослідження по визначенню об'єму осаду (W_o) в залежності від pH середовища і температури при часі відстоювання 15 хвилин і температурах розчину 50 і $60^{\circ}C$ показують, що об'єм осаду, отриманий при температурі $60^{\circ}C$ і $pH=8,5$ відповідає 10% від початкового. Це підтверджує раніше прийняте положення про упорядкування структури осаду. Створення магнетиту веде

до переходу в більш щільне кристалічне поєднання. Підтвердження цього положення отримано і при вивченні зміни об'єму осаду в залежності від температури, при отриманому значенні рН середовища рН=9,0. Зміна температури від 20 до 60°C веде до зменшення об'єму осаду в 10 разів, збільшення температури до 70°C викликає незначне його ущільнення (на 3..5%).

Приведені результати досліджень дозволяють виявити оптимальні умови процесу і визначають зв'язок між головними факторами, що впливають на вилучення із стічних вод хрому (VI). Результати вимірювання співвідношення Fe^{2+}/Cr^{6+} ; мг/мг перераховані для намагніченості в полі 200 мТл.

Обробка експериментів з використанням багатофакторного аналізу дозволила отримати математичні співвідношення для зміни швидкості осідання часток і об'єму осаду в залежності від намагніченості.

Гідравлічна крупність прийнята середня за час 0..15 хвилин, тому що осідання закінчується практично за 15 хвилин. Збільшення часу відстоювання не викликає зміни ефекту прояснення води і зменшення об'єму осаду. Останній, за час від 15 до 24 годин, зменшується в об'ємі на 3-4%, що практично не впливає на технологічний процес.

Зміна швидкості осідання в залежності від намагніченості M_c визначається рівнянням

$$\frac{v_{HM}}{v} = \exp(-0,945M_c + 0,104M_c^2) \quad (1.1.)$$

а зміна об'єму осаду W_o від початкового W_{OH}

$$\frac{W_o}{W_{OH}} = 0,75 \exp(-1,92 \times 10^{-2} M_c^2) \times 100\% \quad (1.2.)$$

Для розрахунків технологічного процесу вилучення з води хрому визначено зміну намагніченості часток в залежності від основних параметрів – температури і рН середовища при постійному співвідношенні. $\frac{Fe^{2+}}{Cr^{6+}} = 7$

Рішення поставленої задачі проведено методом планування експерименту для двох факторів t °C і рН.

Матриця планування експерименту має вигляд

°C	рН	М	Межа зміни факторів:
50	8	0,145x10 ⁴	°C=50..70
70	9	0,8x10 ⁴	рН=8..10
50	10	0,28x10 ⁴	
70	10	0,72x10 ⁴	

Результати розрахунків дозволили отримати співвідношення:

$$M_c = 80e - 0,396t^\circ C + 0,15 pH - 0,039 pH t^\circ C \quad (1.3.)$$

Відхилення результатів експерименту від розрахункових, підрахованих за формулою 1.3 не перебільшує 10%.

Технологія очистки води від хрому (VI) з використанням підігріву складається з обробки хромвміщуючих стічних вод в реакторі при $\text{pH}=2..3$.

В реакторі відбувається відновлення хрому (VI) до хрому (III) за допомогою заліза (II) в кількості $\text{Fe}^{2+}=7\text{Cr}^{6+}$. Час перемішування для завершення першого етапу – 5..10 хвилин. Далі стічні води подаються в реактор другого ступеня, де вони нагріваються до 70°C із зміною pH до 9..10. Час перебування стічних вод в реакторі другого ступеня – 7..10 хвилин. Після реактора вода надходить у відстійник (швидкість осідання утворених домішок 4 см/хв.), або на магнітний фільтр для відділення часток, що володіють феромагнітними властивостями.

Технологічна схема очистки води від хрому з використанням підігріву представлена на рисунку 1.1.

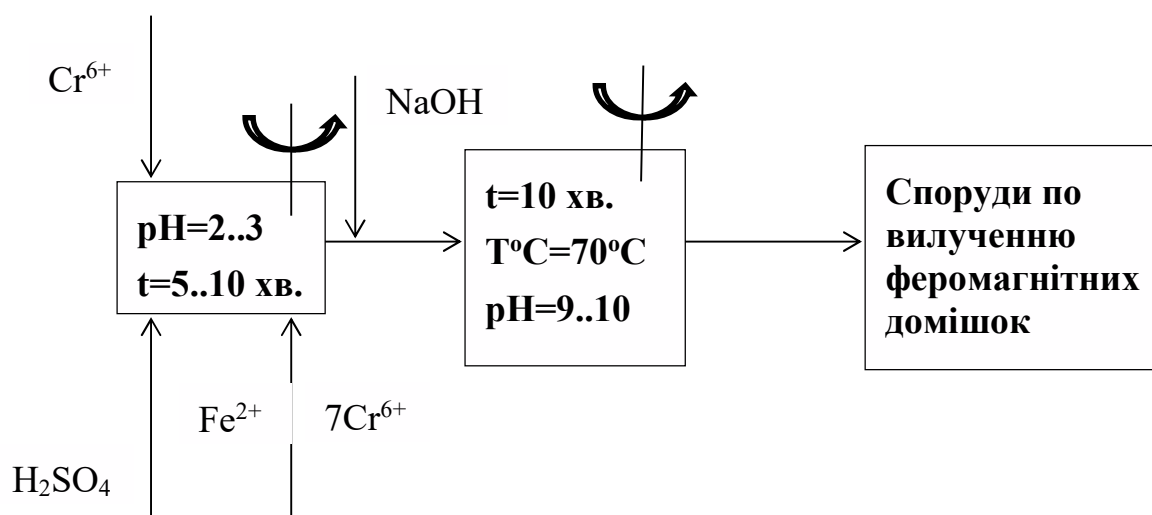


Рис. 1.1. Технологічна схема вилучення Cr^{6+} при підігріві.

Приведена технологія очистки стічних вод від хрому вимагає обов'язкового підігріву до температур $60-70^\circ\text{C}$, що є її недоліком.

Дослідження по вилученню з води іонів заліза показали, що процес можна прискорити, якщо в стічну воду додати частки магнетиту, які каталітично впливають на окислення заліза (II) [2]. Як було показано раніше, оптимальне значення pH середовища для вилучення відновленого хрому пластівцями $\text{Fe}(\text{OH})_3$, дорівнює дев'яти, тому наступні серії дослідів проводились при $\text{pH}=9$.

Виявлена можливість вилучення хрому (VI) частками магнетиту, отриманими обробкою травильного розчину, що містить іони заліза (II).

Дослідження зміни $\frac{Cr^{6+}_{зал}}{Cr^{6+}_{поч}} = f(C_{Fe_3O_4})$ проведені в діапазоні відношення $\frac{Fe_3O_4}{Cr^{6+}_{поч}} = 10 \dots 150$.

Концентрація Cr^{6+} у вихідній воді змінювалась в межах 103..300 мг/л. Результати досліджень показані на графіку, рис.1.2.

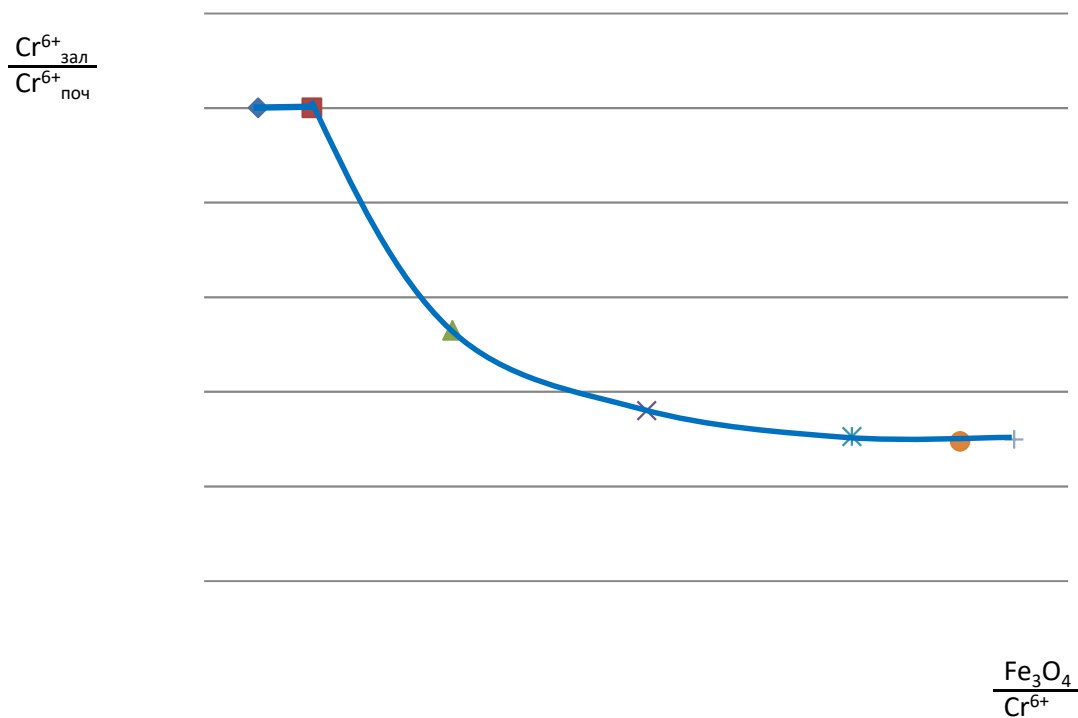


Рис.1.2. Зміна залишкового хрому в розчині в залежності від дози Fe_3O_4

При додаванні магнетиту в кількості 120..140 мг/ Cr^{6+} зниження вмісту у воді хрому (VI) складає 70%. Процес залежить від часу. Час вилучення хрому складає 7..10 хвилин при переміщуванні з частотою 0,15..0,5 C^{-1} .

Результати експериментів показують, що використання часток Fe_3O_4 не дозволяє повністю вилучити хром з розчину. Ефект вилучення хрому за допомогою магнетиту не перебільшує 70%. Для повної очистки розчину від хрому (VI) необхідно провести сумісну обробку стічних вод частками магнетиту і заліза (II). Находження оптимальних величин $Fe^{2+} : Fe_3O_4$ для повного вилучення Cr^{6+} із стічної води проведено методом Бокса-Уілсона.

Для обраних діапазонів значень $Fe^{2+} / Cr^{6+} = 3..4$ і $Fe_3O_4 = 50..60$ підраховано функцію відгуку $\frac{Cr^{6+}_{зал}}{Cr^{6+}_{поч}}$ в діапазоні значень 0...12.

Матриця планування експериментів має вигляд:

Fe^{2+}	Fe_3O_4	$Cr_{поч}^{6+}$
Cr^{6+}	Cr^{6+}	$Cr_{зал}^{6+}$
3,0	55	0,12
4,0	55	0
3,0	60	0,04
4,0	60	0

Розрахункові значення функції відгуку відповідають рівнянню регресії.

$$\frac{Cr_{поч}^{6+}}{Cr_{зал}^{6+}} = 4 - \frac{Fe^{2+}}{Cr^{6+}} - 0,064 \frac{Fe_3O_4}{Cr^{6+}} + 0,016 \frac{Fe^{2+}}{Cr^{6+}} \times \frac{Fe_3O_4}{Cr^{6+}}$$

Результати досліджень показують, що найкращий ефект – повне вилучення хрому із стічної води, відбувається при наступних співвідношеннях $\frac{Fe^{2+}}{Cr^{6+}} = 4$ і $\frac{Fe_3O_4}{Cr^{6+}} = 60$.

Утворений осад володіє магнітними властивостями. Вивчення намагніченості завислих речовин в діапазоні рН=8..12, для часток, що повністю сорбували хром при співвідношенні: $Fe^{2+} : Cr^{6+} = 4$ і $Fe_3O_4 : Cr^{6+} = 60$ показує – що максимальна намагніченість часток відповідає рН=9,5 і в діапазоні $Fe_3O_4 : Fe^{2+} = 15..10$ практично не залежить від відношення $Fe_3O_4 : Fe^{2+}$. Отримані положення пояснюються тим, що процес сорбції хрому протікає на гідроксиді заліза і частково на частинках магнетиту, які являють каталізатор окислення $Fe(OH)_3$ і, як наслідок, намагніченість зменшується. Загальні витрати реагенту по залізу (II), у випадку підігрівання, нижче, але необхідність підвищення температури веде до ускладнення процесу очистки хромвміщуючих стічних вод. Наявність на виробництві травильних розчинів заліза, що практично завжди має місце, спрощує технологію очистки хромвміщуючих стічних вод [3].

При відношенні $Fe^{2+}:Cr^{6+}=4$ для рН середовища 8...12 проведено дослідження по зміні гідравлічної крупності часток. Ефект прояснення і практично повне осідання часток спостерігається після 15-ти хвилинного відстоювання.

На рис.1.3 (а) показано зміну гідравлічної крупності, де U_1 – гідравлічна крупність завислих речовин в присутності магнетиту; U_0 – гідравлічна крупність завислих речовин в випадку, коли осідання завислих речовин протікає без магнетиту.

Аналогічні дані приведені для зміни об'єму осаду – рис.1.3 (б).

Проведені розрахунки для визначення зв'язку між намагніченістю часток, їх гідравлічною крупністю і об'ємом осаду підтвердили універсальність залежностей 1.1, 1.2, 1.3.

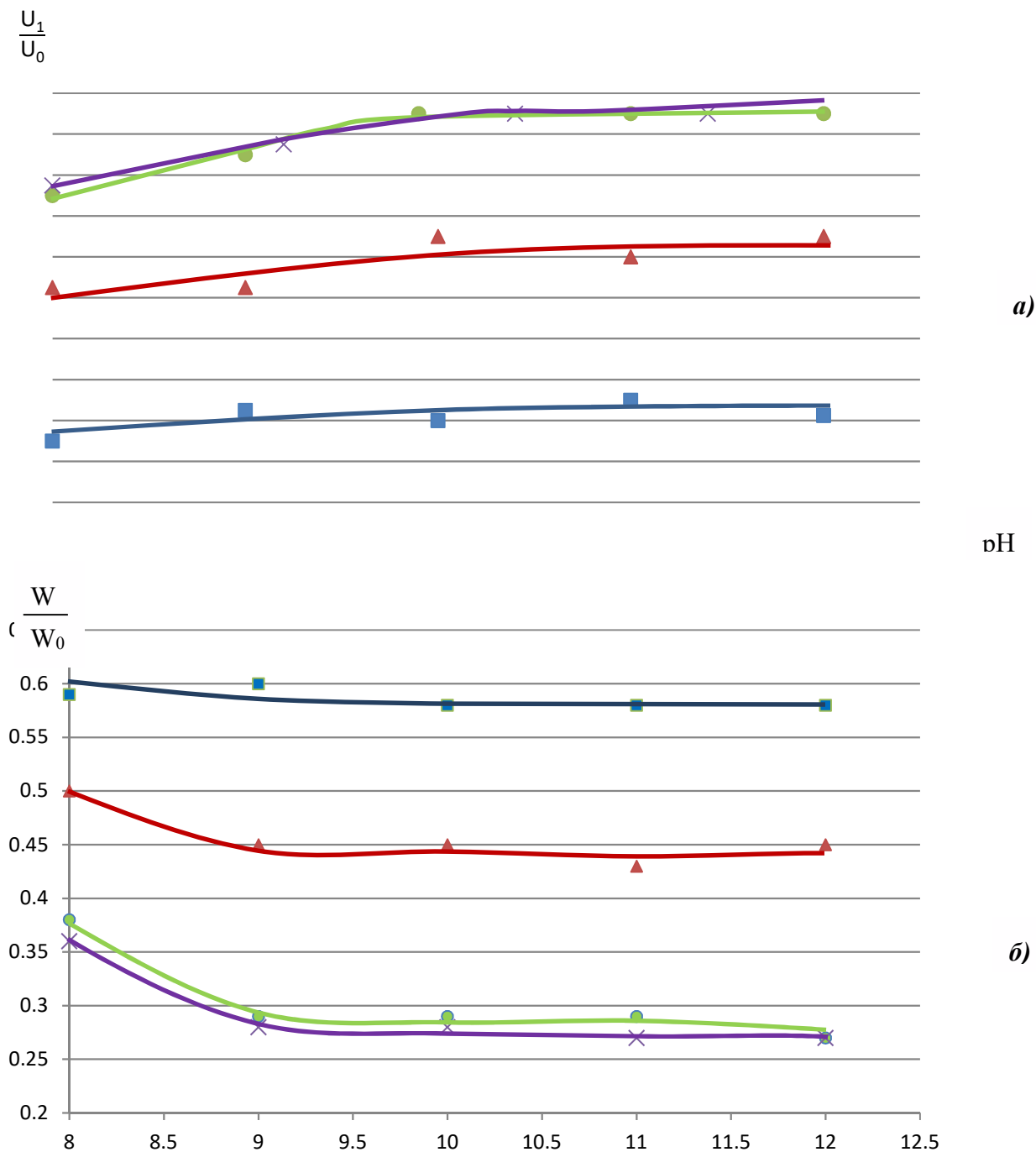


Рис.1.3. Зміна середньої гідравлічної крупності: -а) і об'єму осаду; -б) рН залежності від рН при: X $Fe_3O_4:Fe^{2+}=15$; ▲ $Fe_3O_4:Fe^{2+}=5$; ● $Fe_3O_4:Fe^{2+}=10$; ■ $Fe_3O_4:Fe^{2+}=2,5$

В процесі досліджень використана наступна схема:

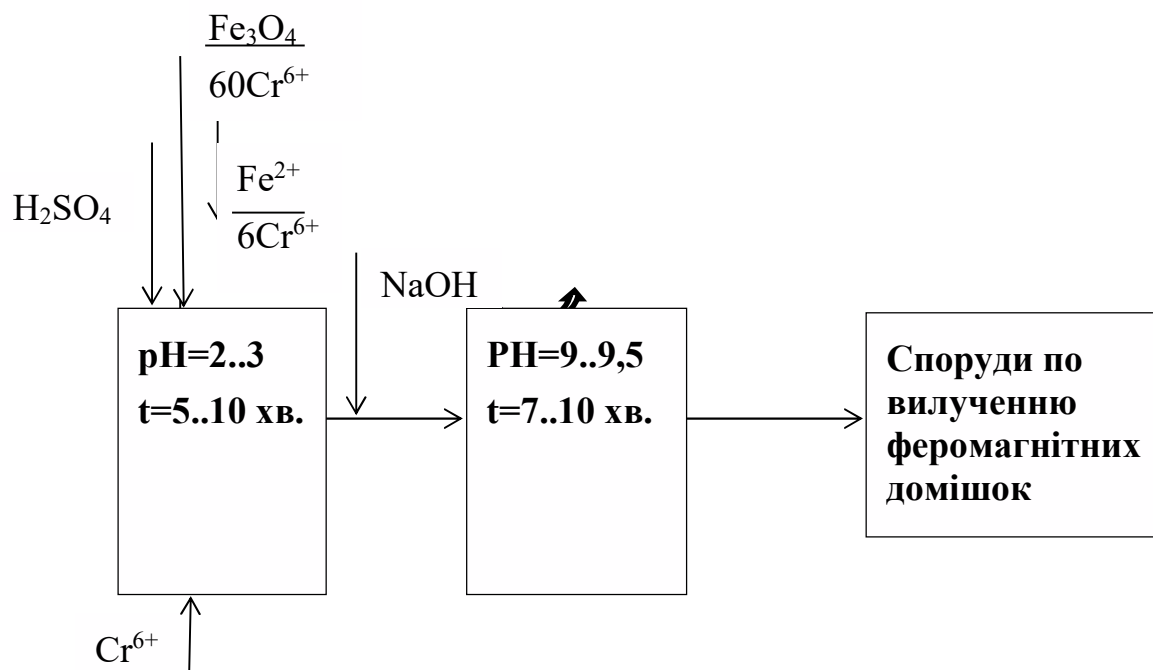


Рис.1.4. Технологічна схема очистки стічних вод від хрому.

Хромвміщуючі стічні води подаються в реактор, де відбувається їх підкислення до $\text{pH}=2-3$. В реактор надходить травильний розчин, що містить залізо (II). Кількість заліза (II), необхідна для вилучення хрому (VI) приймається розрахунку $\text{Fe}^{2+} : \text{Cr}^{6+} = 6$. Одночасно в реактор додається магнетит в кількості $\text{Fe}_3\text{O}_4 : \text{Cr}^{6+} = 60$. Час реакції 7..10 хвилин. Далі стічні води надходять в другий реактор, де pH збільшується до 9-9,5. В реакторі утворюється магнетит. Час перебування води – 10 хвилин. Прояснення води відбувається на магнітних фільтрах.

Список літератури:

1. Очистка промышленных сточных вод. В.Е.Терновцев, В.М.Пухачев. К. Будівельник. 1986. -120с.
2. Сучасні технології очистки стічних вод. /Навчальний посібник/ О.А. Василенко., В.О.Терновцев, Л.О.Василенко, О.В.Зоря, С.Л. Сіхарулідзе.К., ДІПК Мінекобезпеки України, 1999.-62с.
3. Очистка воды від нікелю за допомогою виробничих відходів. Зоря О.В. Терновцев О.В. «Шляхи підвищення ефективності будівництва в умовах формування ринкових відносин»: Зб. наук. праць. – Вип. 29. – К.: КНУБА, 2013. – 257 с.

Отримано: 20.11.2013