

## ЕКОЛОГІЯ НА ТРАНСПОРТІ

УДК 628.31.034.2

Л. Ф. ДОЛИНА<sup>1\*</sup>, Т. П. РЕШЕТНЯК<sup>2\*</sup>

<sup>1\*</sup>Каф. «Гидравлика и водоснабжение», Днепропетровский национальный университет железнодорожного транспорта имени академика В. Лазаряна, ул. Лазаряна, 2, Днипро, Украина, 49010, тел. +38 (056) 273 15 09, эл. почта gidravlika2013@mail.ru, ORCID 0000-0001-6082-7091

<sup>2\*</sup>Каф. «Безопасность жизнедеятельности», Днепропетровский национальный университет железнодорожного транспорта имени академика В. Лазаряна, ул. Лазаряна, 2, Днипро, Украина, 49010, тел. +38 (099) 985 87 75, эл. почта t.p.reshetnyak@ukr.net, ORCID 0000-0002-4223-5348

### ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ПРИРОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

**Цель.** В работе необходимо изучить влияние вида гальванопары (времени обработки и других факторов) на удаление масла, синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ), хрома и т. п. из отработанных технологических растворов, применяемых при металлообработке. Представить обзор технологий очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, основанных на физико-химических процессах. **Методика.** Для восстановления шестивалентного хрома до трехвалентного было принято решение использовать существующий усреднитель кислотнощелочных стоков в качестве своеобразного гальванокоагулятора, для чего в него засыпались железная стружка и коксовая крошка. **Результаты.** Исследованы сточные воды электротехнической промышленности и освещены сорбционные методы их очистки с применением коагулянтов, ионного обмена. Рассмотрен новый гальванокоагуляционный способ очистки от ионов ТМ (мышьяка, хрома, цветных металлов), а также нефтепродуктов и растворенных в воде органических веществ. Приведены допустимые величины показателей качества сточных вод и воды водоемов. Дана классификация групп тяжелых металлов по степени токсичного воздействия. Рассмотрено их влияние на организм человека. Применение реактора «ЛОТОС» в технологическом процессе очистки гальваностоков позволяет: обрабатывать их в едином потоке, отказаться от специальных реагентов для очистки стоков от шестивалентного хрома и цианидов, исключить необходимость подкисления стоков, уменьшить использование щелочных реагентов вплоть до полного отказа от них, сократить количество оборудования и численность производственного персонала, основной функцией которого является очистка растворов, содержащих до 1 г/дм<sup>3</sup> шестивалентного хрома. Реактор состоит из унифицированных модулей, смонтированных в едином каркасе. **Научная новизна.** На основании экспериментальной научно-исследовательской работы была установлена принципиальная возможность обезвреживания всех исследованных жидкостей методом гальванокоагуляции. Способ заключается в контакте сточных вод одновременно с медной и стальной стружкой (скрапом) без использования внешнего источника электрического тока. **Практическая значимость.** В статье рассматриваются актуальные вопросы очистки сточных вод от солей тяжелых металлов, которая необходима в санитарно-экологических целях. Предлагаются современные энергосберегающие и малоэнергоёмкие несложные методы, такие как метод гальванотехники. Современная установка широко применяется в промышленности, гальванотехнике и в метизном производстве. Описанные методы имеют ряд положительных свойств в экономическом и энергетическом отношении. Соли тяжелых металлов являются опасными загрязнителями как сточных, так и питьевых вод. Поэтому очистка вод является очень важной проблемой в области экологии нашей страны и за рубежом. Эффект очистки достигается в пределах 95...98 %.

*Ключевые слова:* ионы; тяжелые металлы; гальванокоагуляция; сточные воды; гальванопара

## Введение

В статье рассматриваются актуальные вопросы очистки сточных вод от солей тяжелых металлов. Очистка необходима в санитарно-экологических целях. Предлагаются современные энергосберегающие и малоэнергоёмкие не сложные методы, такие, как метод гальванотехники. Эффект очистки достигается 95...98 %.

Опасность загрязнения среды тяжелыми металлами объясняется тем, что они вечны (ибо в отличие от органических загрязнителей) они не разрушаются, а лишь переходят из одной формы существования в другую, в частности, входят в состав солей, оксидов, металлоорганических соединений, хелатов и др.

К «тяжелым» металлам (ТМ) относят более 40 химических элементов периодической системы с атомными массами свыше 50 а.е.м. иногда ТМ называют элементы, которые имеют плотность больше 7...8 тыс. кг м<sup>-3</sup> (кроме благородных и редких). Оба определения условны, и перечни ТМ по этим формальным признакам не совпадают. И хотя термин «тяжелые металлы» неудачен – им приходится пользоваться, так как он прочно вошел в экологическую литературу. Группа элементов, обозначаемых ТМ, активно участвуют в биологических процессах, многие из них входят в состав ферментов. Набор «тяжелых металлов» во многом совпадает с перечнем «микроэлементов». Под микроэлементами подразумеваются такие химические элементы, облигатные (обязательные) для растительных и живых организмов, содержание которых измеряется величинами порядка  $n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-5} \%$ .

К числу тяжелых металлов относят хром (Cr), марганец (Mn), железо (Fe), кобальт (Co), никель (Ni), медь (Cu), цинк (Zn), галлий (Ga), германий (Ge), молибден (Mo), кадмий (Cd), олово (Sn), сурьму (Sb), теллур (Te), вольфрам (W), ртуть (Hg), таллий (Tl), свинец (Pb), висмут (Bi).

Употребляемый иногда реактор, основной функцией которого является очищение растворов, содержащих до 1 г/дм<sup>3</sup> шестивалентного хрома, состоит из унифицированных модулей, смонтированных в едином каркасе.

На основании научно-исследовательской работы была установлена принципиальная воз-

можность обезвреживания исследуемых жидкостей методом гальванокоагуляции. Этот метод заключается в контакте сточных вод одновременно с медной и железной стружкой (скрапом) без использования внешнего источника тока. Эффект очищения по методу гальванотехники достигает 95...98 % [18].

Гальваническое производство является одним из крупнейших потребителей воды, а его сточные воды – одними из самых токсичных и вредных.

Гальванотехника – процесс получения на поверхности изделия или основы (формы) слоев металлов из растворов их солей под действием постоянного электрического тока. Сущность метода заключается в погружении покрываемых изделий в водный раствор электролита, главным компонентом которого являются соли или другие растворимые соединения – металлопокрытия.

К этим предприятиям относятся заводы электромашиностроения, аппаратостроения, трансформаторостроения, конденсаторостроения, химических (аккумуляторных) источников тока и электроизоляционных материалов.

## Цель

Изучить влияние видов гальванопар, времени обработки и других факторов на удаление из отработанных технологических растворов, применяемых при металлообработке, масел, синтетических поверхностных активных веществ (СПАВ), хрома и др.

## Методика

Авторами исследованы сточные воды электротехнической промышленности и предложены методы по их очистке.

К химическим источникам тока относятся аккумуляторы разных типов (кислотные и щелочные) и гальванические элементы разных систем.

Для изготовления кислотных аккумуляторов используется свинец, различные химикаты, серная и соляная кислоты, а для щелочных – железо, никель, другие металлы, а также щелочь. Большинство гальванических элементов изготавливается из угольных электродов, литиевых или кадмиевых и других различных компонентов.

## ЭКОЛОГИЯ НА ТРАНСПОРТІ

Загрязненные сточных вод на заводах, изготовливающих щелочные аккумуляторы, образуются в цехах обогащения железной руды, отрицательной массы и никелировки сосудов, деталей и лент.

На аккумуляторном НПК «Иста» (г. Днепропетровск) при выпуске 13 видов аккумуляторов (1,3 млн. штук в год) образуется до 10 м<sup>3</sup>/час или 240 м<sup>3</sup>/сут загрязненных сточных вод (по технологии немецкого концерна «VARTA»).

Токсичностью называется способность различных химических элементов или их соединений оказывать вредное воздействие на микроорганизмы, растения, животных, человека [1, 2]. Понятие «токсичность» относится не к определенным элементам, например ТМ, а к любым химическим загрязняющим веществам, поступающим в биосферу в высоких концентрациях. В настоящее время общепризнанным является утверждение, что нет токсических веществ – есть токсические концентрации.

ТМ подразделяют на группы:

– **очень токсичные** – оказывают вредное воздействие на тесторганизмы при концентрациях в растворе менее 1 мг · л<sup>-1</sup> (Ag<sup>+</sup>, Be<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>);

– **умеренно токсичные** – оказывают ингибирующее воздействие при концентрациях 1-100 мг · л<sup>-1</sup> (As, Se, Al, Ba, Cd, Cr, Mn, Zn, арсенаты, перманганаты, молибдаты, селенаты);

– **слаботоксичные** – редко оказывают ингибирующее воздействие при концентрациях значительно выше 100 мг · л<sup>-1</sup> (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, хлориды, бромиды, сульфаты и др).

Воздействие тяжелых металлов на человека

Различают два вида воздействий ТМ на организм человека:

– **специфическое**, приводящее к возникновению определенных заболеваний в результате избирательного воздействия на органы и системы организма;

– **неспецифическое**, при котором действие элементов способствует росту болезней, связанных с другими факторами.

Специфическое действие проявляется при значительных дозах ТМ, несспецифическое – при низких. Специфическое действие характерно для большинства ТМ, в том числе для

ртути, кадмия, свинца, мышьяка. Поражение рыбы ртутью в Японии вызвало тяжелую болезнь минамата.

Общетоксическое действие высоких доз ТМ на человека или животных приводит к поражению или изменению деятельности таких важнейших систем организма, как центральная и периферическая нервная система, кроветворения, органы внутренней секреции. ТМ наряду с общетоксическим воздействием обладают специфическим влиянием на репродуктивную функцию, способствуют возникновению злокачественных новообразований, нарушению аппарата наследственности. Кадмий, хром, никель, свинец, ртуть влияют на половые клетки, а также специфическое канцерогенное действие оказывает мышьяк, кобальт, кадмий, хром, никель.

ТМ избирательно накапливаются в различных органах и тканях человека и животных [1 – 5, 6]. Обычно они аккумулируются в органах с интенсивными биохимическими процессами – в печени, почках, эндокринных железах.

Из ядов, регулярно попадающих в организм человека, 70 % – попадает с пищей, 20 % – из воздуха и 10 % – с водой [2, 12].

Дети – группа повышенного экологического риска. Стивен Генсон (Офис защиты здоровья детей АОС США) в своем докладе на семинаре (Киев, 1998 г.) объяснил эту ситуацию так: дети вдыхают воздух ближе к земле, поэтому опасность респираторного загрязнения организма выше; дети все тянут в рот; дети употребляют больше пищи и воды на килограмм веса; у детей более интенсивные процессы метаболизма в организме; ТМ попадают в организм ребенка еще до его рождения – от матери к ребенку.

Для воды установлены предельно допустимая концентрация (ПДК) для более чем 960 химических соединений, которые объединены в три группы по следующим лимитирующим показателям вредности (ЛПВ): санитарно-токсикологическому (с-т); общесанитарному (общ.); органолептическому (орг.), (табл. 1) [2, 3, 7, 16].

Наиболее перспективным методом очистки сточных жидкостей от хрома, цветных и тяжелых металлов является гальванокоагуляция, что имеет в литературе многочисленные подтверждения [4–8, 10, 11]. Гальванокоагуляция не требует электроэнергии от внешнего источника и не связана с расходом листового металла.

## ЕКОЛОГІЯ НА ТРАНСПОРТІ

Таким образом, изучение влияния видов гальванопар, времени обработки и других факторов на удаление из отработанных технологических растворов, применяемых при металлообработке, масел, СПАВов, хрома и т.д. является актуальной задачей, которая и была решена [10, 11, 13].

Для научного исследования использовали следующие гальванопары:  $Fe-C$ ,  $Al-C$ ,  $Al-Cu$ ,  $Fe-Cu$ . В качестве железа выбрали стружку из стали У8-А, а в качестве углерода – графитовую крупку, кокс и уголь, в качестве алюминия – стружку и гранулы, в качестве меди – стружку и порошок.

Таблица 1

## Допустимые величины показателей качества сточных вод и воды водоемов

Table 1

## Permissible values of the quality indicators of waste water and water in reservoirs

Наименование ТМ	ДК ТМ в сточных водах, которые поступают на сооружения биологической очистки, г/м <sup>3</sup>	Ориентировочная эффективность удаления ТМ на сооружениях биологической очистки (в долях единицы)	ПДК ТМ в воде водных объектов				
			хозяйственно-питьевого водоснабжения, г/м <sup>3</sup>	ЛПВ	класс опасности	рыбохозяйственно-назначения, г/м <sup>3</sup>	ЛПВ
Алюминий	5	0,90	0,5	с-г	2	0,04	токс
Барий	10	0,95	0,1	с-г	2	2,0	орг
Железо (общее)	2,5	0,50	0,3	орг	3	0,05	токс
Кадмий	0,01	0,60	0,001	с-г	2	0,005	токс
Кобальт	1	0,50	0,1	с-г	2	0,005	токс
Марганец	30	–	0,1	орг	3	0,01	токс
Медь	0,5	0,40	0,1	орг	3	0,005	токс
Мышьяк	0,1	0,50	0,05	с-г	2	0,05	токс
Молибден	–*)	0,40	0,26	с-г	2	–	–
Никель	0,5	0,50	0,1	с-г	3	0,01	токс
Олово	10	–	–	–	–	1,25	токс
Ртуть	0,005	0,60	0,0005	с-г	1	0,0001	токс
Свинец	0,1	0,50	0,03	с-г	2	0,1	токс
Селен	10	0,50	0,01	с-г	2	0,0016	токс
Стронций	26	0,14	7,0	с-г	2	10,0	токс
Титан	0,1	–	0,1	общ	3	–	–
Хром (+3)	2,5	0,50	0,5	с-г	3	–	–
Хром (+6)	0,1	0,50	0,05	с-г	3	0,001	с-г
Цианиды	1,5	0,70	0,1	с-г	2	0,05	токс
Цинк	1,0	0,30	1,0	общ	3	0,01	токс

Примечание: –\*) – данные в нормативных документах относительно данного тяжелого металла отсутствуют

## ЕКОЛОГІЯ НА ТРАНСПОРТІ

**Обезвреживающие жидкости.** Отработанные СОЖ на основе эмульсола Т, выбираемые непосредственно из станков перед их удалением и из сборной емкости, в которую сливали отработанные растворы синтетических моющих средств, применяемые для мытья полов в растворе содержали 5...20 объемных % масла, 0,1...0,5 г/л СПАВ, ионы железа, меди, титана, хрома, взвешенные частицы.

Обезжиривающий раствор содержит 10...15% моющего средства СМ-37 (53 %  $NaCO_3$ , 6,8 %  $SiO_2$ , 7 % ПАВ, pH = 10,5 ÷ 12).

Промывающие воды процесса хромирования содержат хром до 200 мг/л.

На основании экспериментов была установлена принципиальная возможность обезвреживания всех исследованных жидкостей методом гальванокоагуляции [17, 19-21].

В зависимости от вида СОЖ и условий процесса гальванокоагуляции содержание нефтепродуктов снижалось с 50...160 г/дм<sup>3</sup> до 0,05...15,6 мг/л.

Установлено, что все исследованные гальванопары ( $Al-C$ ,  $Al-Cu$ ,  $Fe-C$ ,  $Fe-Cu$ ) можно использовать для очистки СОЖ от нефтепродуктов, однако качество фильтрата, осадка и другие их технологические характеристики существенно различаются.

### Результаты

Лучшие результаты по обезвреживанию СОЖ в целом были получены при использовании гальванопары  $Fe-C$ . При оптимальном времени обработки 10...20 мин, осадок получался достаточно плотным, содержание нефтепродуктов в большинстве опытов составляло менее 0,5 мг/дм<sup>3</sup>.

При содержании ионов хрома в исходных до промывающих водах до 60...100 мг/л гальванокоагуляционная обработка в течение 10...20 мин позволила снизить их содержание в одном литре до нескольких миллиграммов, а при некоторых опытах они исчезли полностью.

Способ очистки сточных вод основан на использовании в предложенном технологическом процессе реактора «ЛОТОС», основной функцией которого является очистка растворов, содержащих до 1 г/дм<sup>3</sup> шестивалентного хрома [4–7, 9, 15]. Реактор состоит из унифицированных модулей, смонтированных в едином карка-

се. Он представляет собой емкость, заполненную определенным количеством насыпного реагента, в качестве которого используются отходы некоторых производств.

Насыпной реагент является малорасходуемым компонентом. Его среднесуточный расход составляет 0,001...0,1 % общего количества и зависит от объема и состава обрабатываемых гальваностокков. Реагент добавляют один раз в месяц. Обработка гальваностокков в реакторе непрерывна. Результаты очистки сточных вод приведены в табл. 2.

Таблица 2

### Результаты очистки сточных вод

Table 2

#### Wastewater treatment results

Показатели	До очистки	После очистки
цианиды $CN^{-1}$	13,10	0,08
железо $Fe_{общ}$	151,00	0,07
медь $Cu^{+2}$	1,10	0,02
никель $Ni^{+2}$	13,20	0,02
хром $Cr^{+6}$	404,60	0,00
хром $Cr^{+3}$	4,92	0,07
цинк $Zn^{+2}$	926,00	0,03
кадмий $Cd^{+2}$	2,88	0,01

Применение реактора «ЛОТОС» (рис. 1) в технологическом процессе очистки гальваностокков позволяет обрабатывать их в едином потоке, отказаться от специальных реагентов для очистки стоков от шестивалентного хрома и цианидов, исключить необходимость подкисления стоков, уменьшить использование щелочных реагентов, вплоть до полного отказа от них, сократить число оборудования, сократить численность производственного персонала. Установку можно легко встраивать в существующие схемы очистного оборудования с минимальными затратами. При использовании реактора «ЛОТОС» можно организовать замкнутый цикл водополь-

## ЭКОЛОГИЯ НА ТРАНСПОРТИ

зования и сократить объемы образующихся гальваншламов за счет снижения объемов применяемых реагентов и др.

Очищенная вода используется в оборотном водоснабжении гальванического производства.

Пополнение воды производится в объеме, равном ее технологическим потерям и объемам, уходящим со шламами. Общие потери воды не превышают 12...15 % первоначального объема сточных вод.

Площадь, занимаемая одним реактором «ЛОТОС», пропускной способностью  $2,0 \text{ м}^3$  гальваностоков в час, составляет  $0,2 \text{ м}^2$  при высоте 1,5 м. Повышение производительности реактора возможно за счет увеличения его высоты. Потребление электроэнергии одним реактором при обработке  $2,0 \text{ м}^3$  гальваностоков в час составляет около 0,5 кВт.

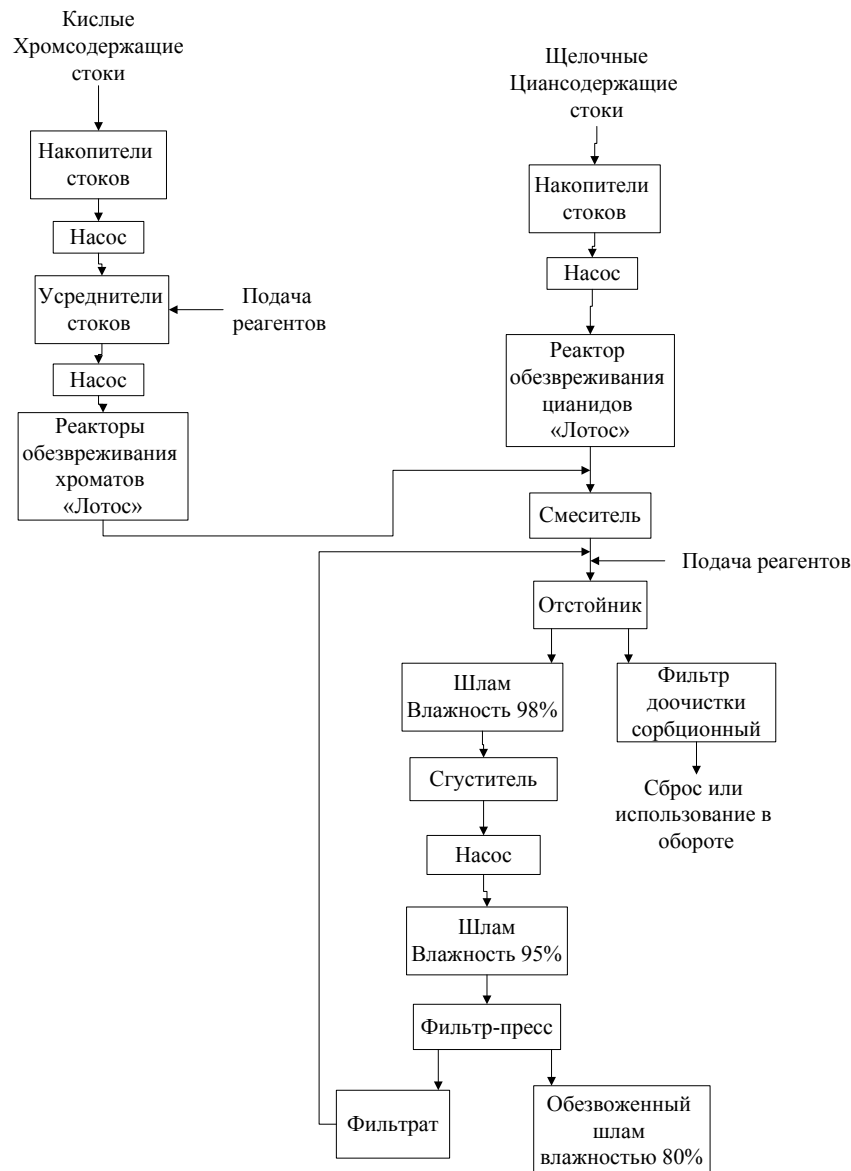


Рис. 1. Технологическая схема очистки стоков гальванического производства с использованием реактора «Лотос»

Fig. 1. Technological scheme for the effluent treatment of the electroplating industry using the «Lotus» reactor

## ЕКОЛОГІЯ НА ТРАНСПОРТІ

Ранее нейтрализация сточных вод осуществлялась известковым молоком с дальнейшим отстаиванием в горизонтальных отстойниках непрерывного действия. При нейтрализации стоков до  $pH = 8 \div 8,5$  содержание ионов никеля в них снижалось с  $40 \dots 50$  до  $5 \dots 15$  мг/дм<sup>3</sup> при ПДК  $0,5$  мг/дм<sup>3</sup>. Что же касается шестивалентного хрома, привносимого в сточные воды в процессе хроматирования цинковых покрытий, то очистка от него специально не проводилась.

Для восстановления шестивалентного хлора до трехвалентного было принято решение использовать существующий усреднитель кислотно-щелочных стоков в качестве своеобразного гальванокоагулятора, для чего в него засыпались железная стружка и коксовая крошка. При растворении железной стружки и образовании в стоках ионов двухвалентного железа шестивалентный хром восстанавливался до трехвалентного, а дальнейшая очистка проводилась путем нейтрализации и отстаивания гидроксида хрома в отстойниках периодического действия.

Институтом «Казмеханобр» разработан гальванокоагуляционный способ очистки от ионов ТМ (мышьяка, хрома, цветных металлов), а также нефтепродуктов и растворенных в воде органических веществ [7, 14]. Способ заключается в контакте сточных вод одновременно с медной и стальной стружкой (скрапом) без использования внешнего источника электрического тока. При отсутствии меди в очищенной воде вместо медной стружки можно использовать графит с размером зерен  $10 \dots 20$  мм. Обработка осуществляется во вращающихся реакторах барабанного типа. Коагулятор барабанный (КБ-2 и КБ-6) предназначен для непрерывной очистки сточных вод в металлургической, химической, горной промышленности и др. Эф-

фективность технологического процесса на уровне  $95 \dots 99$  %. Расход стоков до  $60$  м<sup>3</sup>/ч. Расход железного скрапа –  $10$  кг/м<sup>3</sup>. Загрузка разовая железного и медного скрапа – в соотношении  $2,5:1=4,55$  т. Расход электроэнергии –  $0,3 \dots 0,5$  кВт·ч/м<sup>3</sup>. Рабочий объем корпуса –  $6,5$  м<sup>3</sup>. Коагулятор КБ-2 работает в кислой, слабощелочной, нейтральной или щелочной среде на открытом воздухе при температуре окружающей среды от  $-40$  до  $+45$ °С. Оптимальное время обработки в барабане –  $20$  мин. Эффект увеличивается при предварительном нагревании сточных вод до  $40 \dots 60$ °С.

### Научная новизна и практическая значимость

На основании экспериментальной научно-исследовательской работы была установлена принципиальная возможность обезвреживания всех исследованных жидкостей методом гальванокоагуляции. Способ заключается в контакте сточных вод одновременно с медной и стальной стружкой (скрапом) без использования внешнего источника электрического тока.

### Выводы

Все исследованные гальванопары ( $Al-C$ ,  $Al-Cu$ ,  $Fe-C$ ,  $Fe-Cu$ ) могут быть использованы для очистки СОЖ от нефтепродуктов, однако качество фильтрата, осадка и другие технологические характеристики существенно различаются.

Для восстановления шестивалентного хлора до трехвалентного было принято решение использовать существующий усреднитель кислотнощелочных стоков в качестве своеобразного гальванокоагулятора, для чего в него засыпались железная стружка и коксовая крошка.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Айрапетян, Т. С. Моделирование кислородного режима в биореакторах-аэротенках при очистке сточных вод от органических загрязнений / Т. С. Айрапетян, С. В. Телима, О. Я. Олійник // Доп. Нац. акад. наук України. – 2017. – № 6. – С. 21–27. doi: 10.15407/dopovidi2017.06.021.
2. Біогаз із осадів стічних вод муніципальних каналізаційних очисних споруд в Україні. Перспективи виробництва / М. С. Мальований, В. М. Жук, В. П. Левчишин, М. С. Одуха, І. І. Зозуля, А. С. Середа, В. Т. Шандрович // Хімічна пром-сть України. – 2015. – № 6. – С. 34–39.

## ЕКОЛОГІЯ НА ТРАНСПОРТІ

3. Биологическая очистка ливневых сточных вод промышленного предприятия иммобилизованными микроорганизмами и гидробионтами / А. Ф. Рыльский, К. О. Домбровский, К. С. Крупей, Ю. Ю. Петруша // *Химия и технология воды*. – 2016. – Т. 38, № 4. – С. 420–430.
4. Вербаль, С. В. Способ очистки гальваностокос / С. В. Вербаль, М. М. Запарий, В. В. Козлов // *Экология и промышленность России*. – 2001. – № 2. – С. 7–8.
5. Використання зворотного осмосу та нанофільтрації в очищенні стічних вод від фосфатів / О. О. Семінська, Д. Д. Кучерук, М. М. Балакіна, В. В. Гончарук // *Доп. Нац. акад. наук України*. – 2015. – № 7. – С. 150–156.
6. Вронська, Н. Ю. Очищення стічної води методом ультрафіолетового опромінювання / Н. Ю. Вронська, М. С. Мальований, О. Р. Попович // *Хімічна пром-сть України*. – 2015. – № 6. – С. 29–33.
7. Грузинова, В. Л. Анализ работы очистных сооружений предприятий железнодорожного транспорта / В. Л. Грузинова, А. К. Новикова // *Заліз. трансп. України*. – 2017. – № 1. – С. 53–60.
8. Долина, Л. Ф. Проектирование и расчет сооружений и установок для физико-химической очистки производственных сточных вод / Л. Ф. Долина. – Днепропетровск : *Континент*, 2004. – 127 с.
9. Долина, Л. Ф. Современная технология и сооружения для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов : монография / Л. Ф. Долина. – Днепропетровск : *Континент*, 2008. – 227 с.
10. Зайцев, Е. Д. Исследование процесса гальванокоагуляции / Е. Д. Зайцев, А. В. Иванов // *Экология и пром-сть России*. – 2002. – № 9. – С. 10–14.
11. Зайцев, Е. Д. Совершенствование метода гальванокоагуляции вредных примесей в сточных водах промышленных предприятий / Е. Д. Зайцев // *Известия вузов. Цветная металлургия*. – 2000. – № 2. – С. 69–75.
12. Компактная установка модульного типа для очистки хозяйственно-бытовых сточных вод МОКСА / А. Л. Зубко, Ю. И. Штонда, Т. С. Шаляпина, С. Н. Шаляпин, И. Ю. Штонда // *Водопостачання та водовідведення*. – 2016. – № 4. – С. 53–57.
13. Крот, А. П. Модернизация процессов очистки сточных вод и установленного оборудования на очистных сооружениях промывочно-пропарочных станций вагонного депо / А. П. Крот, А. И. Ровенский, В. В. Конев // *Вагонный парк*. – 2017. – № 3/4. – С. 39–43.
14. Феофанов, В. А. Очистка сточных вод методом гальванокоагуляции / В. А. Феофанов, Л. П. Жданович. – Алма-Ата : *Казмеханообр*, 1991. – 53 с.
15. Шаманский, С. И. Технологические основы организации экологически безопасного функционирования системы водоотведения / С. И. Шаманский, С. В. Бойченко, И. В. Матвеева // *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. – 2017. – № 2. – С. 59–66.
16. Шатохіна, Ю. Забезпечення контролю якості стічних вод / Ю. Шатохіна // *Метрологія та прилади*. – 2015. – № 5. – С. 67–71.
17. Abdel-Shafy, H. I. Chemical Treatment for Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewater / H. I. Abdel-Shafy // *Egyptian Journal of Chemistry*. – 2015. – Vol. 58. – Iss. 1. – P. 1–12. doi: 10.21608/ejchem.2015.293.
18. Application of carbon foam for heavy metal removal from industrial plating wastewater and toxicity evaluation of the adsorbent / C.-G. Lee, M.-K. Song, J.-C. Ryu, C. Park, J.-W. Choi, S.-H. Lee // *Chemosphere*. – 2016. – Vol. 153. – P. 1–9. doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.03.034.
19. Mansourri, G. Examination of the Level of Heavy Metals in Wastewater of Bandar Abbas Wastewater Treatment Plant / G. Mansourri, M. Madani // *Open Journal of Ecology*. – 2016. – Vol. 06. – Iss. 02. – P. 55–61. doi: 10.4236/oje.2016.62006.
20. Nguyen, D. D. A new hybrid treatment system of bioreactors and electrocoagulation for superior removal of organic and nutrient pollutants from municipal wastewater / D. D. Nguyen, H. H. Ngo, Y. S. Yoon // *Biore-source Technology*. – 2014. – Vol. 153. – P. 116–125. doi: 10.1016/j.biortech.2013.11.048.
21. Zeitz, P. Public health consequences of mercury spills: hazardous substances emergency events surveillanc system / P. Zeitz, M. F. Orr, W. E. Kaye // *Environmental Health Perspect*. – 2002. – Vol. 110. – Iss. 2. – P. 129–132. doi: 10.1289/ehp.02110129.



Л. Ф. ДОЛИНА<sup>1\*</sup>, Т. П. РЕШЕТНЯК<sup>2\*</sup>

<sup>1\*</sup>Каф. «Гідравліка та водопостачання», Дніпропетровський національний університет залізничного транспорту імені академіка В. Лазаряна, вул. Лазаряна, 2, Дніпро, Україна, 49010, тел. +38 (056) 273 15 09, ел. пошта gidravlika2013@mail.ru, ORCID 0000-0001-6082-7091

<sup>2\*</sup>Каф. «Безпека життєдіяльності», Дніпропетровський національний університет залізничного транспорту імені академіка В. Лазаряна, вул. Лазаряна, 2, Дніпро, Україна, 49010, тел. +38 (099) 985 87 75, ел. пошта t.p.reshetnyak@ukr.net, ORCID 0000-0002-4223-5348

## ОЧИЩЕННЯ СТОКІВ ПРОМИСЛОВИХ ПІДПРИЄМСТВ ПРИРОДНИМИ МЕТАЛАМИ

**Мета.** У роботі необхідно вивчити вплив виду гальванопари (часу обробки та інших факторів) на видалення масла, синтетичних поверхнево-активних речовин (СПАР), хрому і т. п. із відпрацьованих технологічних розчинів, що застосовуються при металообробці. Представити огляд технологій очищення стічних вод від іонів важких металів, оснований на фізико-хімічних процесах. **Методика.** Для відновлення шестивалентного хлору до тривалентного було прийнято рішення використовувати існуючий усереднювач кисло-лужних стоків у якості своєрідного гальванокоагулятора, для чого в нього засипалася залізна стружка і коксова крихта. **Результати.** Досліджено стічні води електротехнічної промисловості та освітлені сорбційні методи очищення зі застосуванням коагулянтів, іонного обміну. Розглянуто новий гальванокоагуляційний спосіб очищення від іонів ВМ (миш'яку, хрому, кольорових металів), а також нафтопродуктів і розчинених у воді органічних речовин. Наведено допустимі величини показників якості стічних вод і води водоймищ. Дана класифікація груп важких металів за ступенем токсичного впливу. Розглянуто їх вплив на організм людини. Застосування реактора «ЛОТОС» у технологічному процесі очищення гальваностоків дозволяє: обробляти їх у єдиному потоці, відмовитися від спеціальних реагентів для очищення від шестивалентного хрому і ціанідів, виключити необхідність підкислення стоків, зменшити використання лужних реагентів аж до повної відмови від них, скоротити кількість обладнання й чисельність виробничого персоналу, основною функцією якого є очищення розчинів, що містять до 1 г/дм<sup>3</sup> шестивалентного хрому. Реактор складається з уніфікованих модулів, змонтованих у єдиному каркасі. **Наукова новизна.** На підставі експериментальної науково-дослідної роботи була встановлена принципова можливість знешкодження всіх досліджених рідин методом гальванокоагуляції. Спосіб полягає у контакті стічних вод одночасно з мідною і залізною стружкою (скрапом) без використання зовнішнього джерела електроструму. **Практична значимість.** У статті розглядаються актуальні питання очищення стічних вод від солей важких металів, яке необхідне в санітарно-екологічних цілях. Пропонуються сучасні енергозберігаючі та малоенергоємні нескладні методи, такі як метод гальванотехніки. Сучасна установка широко застосовується в промисловості, гальванотехніці та в кордовому виробництві. Описані методи мають ряд позитивних властивостей в економічному та енергетичному відношенні. Солі важких металів є небезпечними забруднювачами як стічних, так і питних вод. Тому очищення вод є дуже важливою проблемою в області екології нашої країни і за кордоном. Ефект очищення досягається в межах 95 ... 98 %.

*Ключові слова:* іони; важкі метали; гальванокоагуляція; стоки; гальванопара

L. F. DOLINA<sup>1\*</sup>, T. P. RESHETNIAK<sup>2\*</sup>

<sup>1\*</sup>Dep. «Hydraulics and Water Supply», Dnipropetrovsk National University of Railway Transport named after Academician V. Lazaryan, Lazaryan St., 2, Dnipro, Ukraine, 49010, tel. +38 (056) 273 15 09, e-mail gidravlika2013@mail.ru, ORCID 0000-0001-6082-7091

<sup>2\*</sup>Dep. «Life Safety», Dnipropetrovsk National University of Railway Transport named after Academician V. Lazaryan, Lazaryan St., 2, Dnipro, Ukraine, 49010, tel. +38 (099) 985 87 75, e-mail t.p.reshetnyak@ukr.net, ORCID 0000-0002-4223-5348

## WASTEWATER TREATMENT OF INDUSTRIAL ENTERPRISES BY THE NATURAL METALS

**Purpose.** The paper deals with the galvanic coupling effect (time of treatment and other factors) on the removal of oil, synthetic surface active substances (SSAS), chromium, etc. from waste process solutions used in metalwork-

## ЕКОЛОГІЯ НА ТРАНСПОРТІ

ing. It presents an overview of wastewater treatment technologies from heavy metal ions based on physicochemical processes. **Methodology.** To restore hexavalent chlorine to trivalent, authors decided to use the existing averager of acid-alkaline effluents as a kind of galvanic coagulant, for which it was filled with iron turnings and crushed coke. **Findings.** Authors researched wastewater of the electrotechnical industry and highlighted sorption methods for their purification with the use of coagulants, ion exchange. They considered a new galvanocoagulation method for purification from heavy metal (HM) ions (arsenic, chromium, non-ferrous metals), as well as petroleum products and organic substances dissolved in water. Permissible values of the quality indicators of wastewater and water in reservoirs are given. The classification of heavy metal groups according to the degree of toxic effect is presented. Their influence on the human body is considered. The use of the «LOTOS» reactor in the technological process of electroplating wastes cleaning allows: to process them in a single stream, to abandon special reagents for cleaning effluents from hexavalent chromium and cyanides, to exclude the need for acidification of effluents, to reduce the use of alkaline reagents up to complete rejection of them, to reduce the equipment rate and number of production personnel (their main function is to purify solutions containing up to 1 g/dm<sup>3</sup> of hexavalent chromium. The reactor consists of unified modules, mounted in a single frame. **Originality.** On the basis of experimental research work, it was established possibility in principle of treatment of all liquids under research by the galvanocoagulation method. The method consists in contacting of wastewater simultaneously with copper and steel shavings (scrap) without using an external source of electric current. **Practical value.** The article highlights the topical issues of wastewater treatment from salts of heavy metals, which is necessary for sanitary and ecological purposes. We propose modern energy-saving and low-energy-consuming simple methods, such as the galvanic technique. The modern plant is widely used in industry, electroplating and metalware production. The described methods have a number of positive properties in the economic and energy relations. Salts of heavy metals are dangerous pollutants for both sewage and drinking water. Therefore, water treatment is a very important problem in the field of the environment of our country and abroad. The cleaning effect is achieved within 95 ... 98%.

*Keywords:* ions; heavy metals; galvanocoagulation; wastewater; galvanic coupling

## REFERENCES

1. Airapetian, T. S., Telyma, S. V., & Oliynik, O. J. (2017). A modeling of the oxygen regime in bioreactors-aerotanks at the purification of waste waters from organic pollutants. *Reports of the national academy of sciences of Ukraine*, 6, 21-27. doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2017.06.021>. (in Ukrainian)
2. Malovanyi, M. S., Zhuk, V. M., Levchyshyn, V. P., Oduka, M. S., Zozulia, I. I., Sereda, A. S., & Shadrovykh, V. T. (2015). Biohaz iz osadiv stichnykh vod munitsypalnykh kanalizatsiinykh ochysnykh sporud v Ukraini. Perspektivy vyrobnytstva. *Khimichna promyslovist Ukrainy*, 6, 34-39. (in Ukrainian)
3. Rylskiy, A. F., Dombrovskiy, K. O., Krupiy, K. S., & Petrusha Y. Y. (2016). Biologicheskaya ochistka livnyykh stochnykh vod promyshlennogo predpriyatiya immobilizovannymi mikroorganizmami i gidrobiontami. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 38(4), 420-430. (in Russian)
4. Verbol, V. S., Zapariy, M. M., & Kozlov, V. V. (2001). Methods of Purification of Galvanic Effluents. *Ecology and Industry of Russia*, 2, 7-8. (in Russian)
5. Seminska, O. O., Kucheruk, D. D., Balakina, M. M., & Goncharuk, V. V. (2015). The use of reverse osmosis and nanofiltration in wastewater purification from phosphates. *Reports of the national academy of sciences of Ukraine*, 7, 150-156. doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.07.150>. (in Ukrainian)
6. Vronska, N. Y., Malovanyi, M., S., & Popovych, O. R. (2015). Ochyschennia stichnoi vody metodom ultrafi-oletovoho oprominiuvannia. *Khimichna promyslovist Ukrainy*, 6, 29-33. (in Ukrainian)
7. Gruzina, V. L., & Novikova, A. K. (2017). Analiz raboty ochistnykh sooruzheniy predpriyatiy zheleznodorozhnogo transporta. *Railway transport of Ukraine*, 1, 53-60. (in Russian)
8. Dolina, L. F. (2004). *Proektirovanie i raschet sooruzheniy i ustanovok dlya fiziko-khimicheskoy ochistki proizvodstvennykh stochnykh vod*. Dnepropetrovsk: Kontinent. (in Russian)
9. Dolina, L. F. (2008). *Sovremennaya tekhnologiya i sooruzheniya dlya ochistki stochnykh vod ot soley tyazhelykh metallov: Monografiya*. Dnepropetrovsk: Kontinent. (in Russian)
10. Zaitsev, E. D., & Ivanov, A. V. (2002). Investigation of the Process of Galvanocoagulation. *Ecology and Industry of Russia*, 9, 10-14. (in Russian)
11. Zaitsev, E. D. (2000). Improvement in the method of galvanocoagulation of detrimental impurities in industrial wastewaters. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya*, 2, 69-75.
12. Zubko, A. L., Shtonda, Y. I., Shalyapina, T. S., Shalyapin, S. N., & Shtonda, I. Y. (2016). Kompaktnaya ustanovka modulnogo tipa dlya ochistki khozyaystvenno-bytovykh stochnykh vod MOKSA. *Vodopostachannia ta vodovidvedennia*, 4, 53-57. (in Russian)

## ЕКОЛОГІЯ НА ТРАНСПОРТІ

13. Krot, A. P., Rovenskiy, A. I., & Konev, V. V. (2017). Modernizatsiya protsessov ochistki stochnykh vod i ustanovlennogo oborudovaniya na ochistnykh sooruzheniyakh promyvochno-proparochnykh stantsiy vagonnogo depo. *Car Fleet*, 3/4, 39-43. (in Russian)
14. Feofanov, V. A., & Zhdanovich, L. P. (1991). *Ochistka stochnykh vod metodom galvanokoagulyatsii*. Alma-Ata: Kazmekhanobr. (in Russian)
15. Shamanskyi, S. I., Boichenko, S. V., & Matvyeyeva, I. V. (2017). Technological Foundations of Environmentally Friendly Organization of a Sewage System. *Energy Technologies and Resource Saving*, 2, 59-66. (in Russian)
16. Shatohina, Y. (2015). Assurance of Control of Wastewater Quality. *Metrology and Instruments*, 5, 67-71. (in Ukrainian)
17. Abdel-Shafy, H. I. (2015). Chemical Treatment for Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewater. *Egyptian Journal of Chemistry*, 58(1), 1-12. doi: 10.21608/ejchem.2015.293. (in English)
18. Lee, C.-G., Song, M.-K., Ryu, J.-C., Park, C., Choi, J.-W., & Lee S.-H. (2016). Application of carbon foam for heavy metal removal from industrial plating wastewater and toxicity evaluation of the adsorbent. *Chemosphere*, 153, 1-9. doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.03.034. (in Ukrainian)
19. Mansourri, G., & Madani, M. (2016). Examination of the Level of Heavy Metals in Wastewater of Bandar Abbas Wastewater Treatment Plant. *Open Journal of Ecology*, 6(2), 55-61. doi: 10.4236/oje.2016.62006. (in English)
20. Nguyen, D. D., Ngo, H. H., & Yoon, Y. S. (2014). A new hybrid treatment system of bioreactors and electrocoagulation for superior removal of organic and nutrient pollutants from municipal wastewater. *Biorsource Technology*, 153, 116-125. doi: 10.1016/j.biortech.2013.11.048. (in English)
21. Zeitz, P., Orr, M. F., & Kaye, W. E. (2002). Public health consequences of mercury spills: hazardous substances emergency events surveillanct system. *Environmental Health Perspect*, 110(2), 129-132. doi: 10.1289/ehp.02110129. (in English)

*Статья рекомендована к публикации д.т.н., проф. Н. Н. Беляевым (Украина)*

Поступила в редколлегию: 03.01.2018

Принята в печать: 04.04.2018