

потужності системи опалення та теплозахисних характеристик будівель на 3–4 %. Для періоду 1985 – 2007 рр., зумовлені погодно-кліматичними умовами, середньорічні потреби на опалення знизились порівняно з базою майже на 8 %.

1. Богословский В. Н. *Строительная теплофизика (теплофизические основы отопления, вентиляция и кондиционирование воздуха): Учебник для вузов.* – М.: Высш. школа, 1970. – 376 с. 2. Табуничиков Ю. А. Бродач М. М. *Математическое моделирование и оптимизация тепловой эффективности зданий.* – М.: АВОК-ПРЕСС, 2002. – 194 с. 3. Малявина Е. Г. *Теплопотери здания: справочное пособие / Е. Г. Малявина.* – М.: АВОК-ПРЕСС, 2007. – 144 с. 4. СНиП 2.01.01-82 . *Строительная климатология и геофизика.* – М.: Стройиздат, 1983. 5. ДБН В.2.6-31:2006. *Теплова ізоляція будівель.* – К.: Мінбуд України, 2006. 6. Анапольская Л. Е., Гандин Л. С. *Метеорологические факторы теплового режима зданий.* – Л.: Гидрометеиздат, 1973. – 239 с. 7. Пекер Я. Д. Мардер Е. Я. *Повышение эффективности теплоизоляции зданий.* – К.: Будивельник, 1973. – 150 с. 8. Русин Н. П. *Прикладная актинометрия.* – Л.: Гидрометеиздат, 1979. – 232 с. 9. Безносова Д. С. *Прогнозирование динамики тепло- и энергопотребления под влиянием климатических изменений и оценка выбросов парниковых газов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.14.01.* – М., 2005. – 20 с.

УДК 628.3:628.349.08

В.М. Рогов, А.Я. Регуш*, О.В. Вербовський**

Європейський університет, м. Рівне

*Львівський державний університет безпеки життєдіяльності,

**Національний університет “Львівська політехніка”

ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ФУНКЦІОНУВАННЯ ОБОРОТНИХ СИСТЕМ ВОДОПОСТАЧАННЯ ГАЛЬВАНІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ

© Рогов В.М., Регуш А.Я., Вербовський О.В., 2013

Наведена технологія очищення продувних вод оборотних систем водопостачання гальванічних виробництв від іонів важких металів з доведенням якості очищених продувних вод до рівня вимог скидання у міську каналізацію та водні об'єкти.

Ключові слова: продувні води, іони важких металів, природний кліноптилоліт, адсорбційна технологія.

In the articles present of technologies of purification of purging waters of the recyclable water supply systems of galvanic shops from ions of heavy metals, leading the purified purging waters' quality to the requirements level as to the discharging into a municipal sewerage and water objects.

Key words: purging waters, ions of heavy metals, natural clinoptilolite, adsorption technology.

Вступ

Сьогодні проблема забруднення довкілля набуває особливо важливого значення. Інтеграція України в європейське співтовариство не можлива без вживання природоохоронних заходів, одним з яких є захист водних ресурсів від забруднення отруйними речовинами, найнебезпечнішими з яких є іони важких металів (ІВМ). Нарощування промислового виробництва та ігнорування впровадження водоочисних технологій в останнє десятиліття спричинило різке погіршення санітарного стану

поверхневих водних об'єктів. Спостереження у 2010 р за гідрохімічними показниками рік України засвідчило, що перевищення граничнодопустимих концентрацій (ГДК) по сполуках міді та цинку зафіксовано на 26 об'єктах, по сполуках заліза загального на 15 об'єктах, по сполуках хрому (VI) на 8 об'єктах [1]. Причому основний внесок для такого стану роблять недостатньо очищені стічні води гальванічних виробництв (СВГВ).

Постановка проблеми

У гальванічних виробництвах (ГВ) малої та середньої продуктивності максимальний природоохоронний ефект досягається впровадженням централізованої оборотної системи водопостачання (рис. 1) [2].

“Слабкою” ділянкою такої схеми є вузол “продувки” системи. Сучасні технології нанесення гальванопокриття не вимагають низьких концентрацій ІВМ у оборотних водах [3]. Водоочисне обладнання розраховують на ефективність видалення ІВМ на рівні залишкових концентрацій ≈ 1 мг/л. Проте встановлені жорсткі вимоги щодо якості очищених СВГВ перед їх скиданням у мережі комунального водовідведення або у природні водойми. Залежно від регіону граничні норми (ГН) ІВМ в очищених водах при їх скиданні встановлені на рівні 0,05 – 0,5 мг/л [2,4]. Сьогодні в практиці проектування, реконструкції та експлуатації оборотних систем водопостачання очищення продувних вод не враховується. Отже, підвищення функціонування оборотних систем водопостачання ГВ вимагає включення у схему додаткового блока – блока очищення продувних вод від ІВМ.

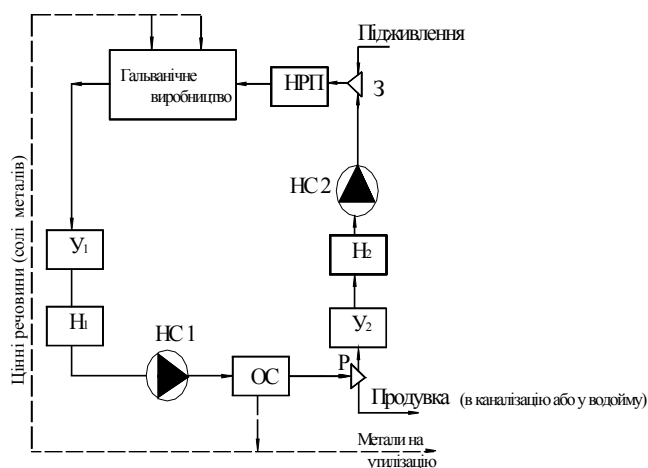


Рис. 1. Уніфікована схема оборотної системи водопостачання ГВ: У1, У2 – усереднювачі вихідної та очищеної води; Н1, Н2 – накопичувачі вихідної та очищеної води; ОС – очисні споруди; НС1, НС2 – насоси; НРП – напірно-регулювальний пристрій; З – змішувач; Р – розподільувач потоку

Способи вирішення проблеми

У роботі [5] наведені результати та узагальнення експериментальних досліджень адсорбції іонів міді, цинку, нікелю, заліза та хрому з модельних розчинів продувних вод на природному кліноптилоліті родовища Сокирниця Закарпатської області. Експерименти проводили в статичних умовах при різних вихідних значеннях активної реакції розчинів $pH_{вих}$. Дослідженнями встановлено, що найефективнішою є адсорбція ІВМ при $pH_{вих} = 4,45$, тобто в слабкокислому середовищі. У нейтральному та слабколужному середовищі адсорбція ІВМ із модельних розчинів не відбувається. Винятком є адсорбція іонів $Zn(II)$, які максимально адсорбуються в нейтральному середовищі. Отримані закономірності адсорбції пояснено на основі теорії гідролізу катіонів металів. Показано, що визначальний вплив на адсорбцію ІВМ має активна реакція середовища, від якої залежить іонна форма важкого металу та її відсоток. Зроблено висновок, що з попередньо очищених виробничих стічних вод у статичних умовах адсорбуються ІВМ у формі Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , частка яких є максимальною у слабкокислому середовищі.

Результати досліджень використано під час проектування нових оборотних систем водопостачання ГВ. Причому запропоновано процес адсорбції здійснювати в динамічних умовах на адсорбері типу швидкого фільтра [6]. Автори розробили технічну документацію “Фільтр доочищення. Паспорт Р – 070.00.10 ПС”, вказані технічні характеристики адсорбера – продуктивність, швидкість фільтрування, об’єм клиноптилолітового завантаження, його висота, інтенсивність промивання, максимальний час роботи завантаження. У 2009 р. такий адсорбер для очищення продувних вод був впроваджений в оборотній системі водопостачання п’ятого вагоно-ремонтного депо м. Львова.

Проте досвід реалізації проектних рішень показує, що втілення конструкторських ідей супроводжується низкою об’єктивних перешкод. Необхідність виготовлення в заводських умовах оригінального обладнання, його доставка до місця монтажу, пусконаладжувальні роботи затримують строки запуску в дію оборотних систем водопостачання. В остаточному підсумку це впливає на вартість продукції.

Практика реконструкції систем виробничого водопостачання показує, що для забезпечення водоочисних потреб можна максимально адаптовувати наявне обладнання [7]. Водночас наявні резервуари, баки та інші ємності найбільш вдало конструктивно і з найменшими затратами переобладнуються в реактори періодичної дії. Використанню саме таких реакторів сприяє і періодичність скидання невеликих об’ємів продувних вод.

Враховуючи вищенаведене, реакторами періодичної дії, в яких процес адсорбції ІВМ з продувних вод оборотних систем водопостачання ГВ відбувається на природному клиноптилоліті, автори пропонують апарати з механічним перемішуванням. Для успішного їх впровадження необхідно визначити технологічні та конструктивні параметри.

Доза клиноптилолітового борошна

Для завантаження апаратів з мішалками використовують тверду фазу адсорбента високого ступеня дисперсності. У випадку очищення продувних вод доцільно використовувати клиноптилолітове борошно – клиноптилоліт вільний від частинок розміром понад 0,5 мм. Дозу клиноптилолітового борошна m , яка необхідна для очищення одиниці об’єму продувних вод оборотних систем водопостачання ГВ від ІВМ до їх заданих концентрацій C^* , за рекомендаціями [8] визначають з ізотерм адсорбції. У нашому випадку концентрації C^* дорівнюють гранично-допустимим до скидання у водойму або в мережу комунального водовідведення $C_{сп}$.

Час контакту клиноптилоліту з продувними водами слід приймати не менше ніж 1,5 год. Саме цей проміжок часу приймали в дослідженнях з визначення селективності поглинання ІВМ [5], він становить середній час оброблення стічних вод у реальних водоочисних апаратах періодичної дії [8].

Оскільки з продувних вод в слабкокислому середовищі найменшу питому адсорбцію мають іони $Zn(II)$, то адсорбційний апарат з мішалкою слід розраховувати саме на виконання умови вилучення цього іона. Для прикладу розглянемо схему з очищенням СВГВ на вітчизняних блоково-модульних водоочисних комплексах “Еліон”. Концентрація іона $Zn(II)$ на виході з “Еліону” становить $C_{вих(Zn(II))} = 0,8$ мг/л. Розрахункова гранична концентрація цього іона у разі скидання продувних вод у водойми рибогосподарської категорії (для водойм з II класом якості вод) становить $C_{сп(Zn(II))} = 0,06$ мг/л. За цієї рівноважної концентрації питома адсорбція клиноптилоліту дорівнює $a_{Zn(II)} = 0,034$ мг/г (формула 5 в табл. 1[5]). Беручи до уваги те, що під час адсорбції з продувних вод відсоток використання адсорбційної ємності клиноптилоліту за іоном $Zn(II)$ становить 12,71% , тобто питома адсорбція іонів $Zn(II)$ є у 7,8 разів меншою, ніж під час адсорбції з індивідуального розчину (табл. 4 [5]), питому адсорбцію слід приймати $a_{Zn(II)} = 0,034/7,8 = 0,0044$ мг/г при $pH=4,45$.

Під час розрахунку дози клиноптилолітового борошна при одноразовому уведенні клиноптилоліту в кількості m кг на 1 м^3 стічних вод, вихідним рівнянням є рівняння балансу маси речовини [9]. Для очищення продувних вод від ІВМ можна записати:

$$m \cdot a_{Zn(II)} + Q_{ПВ} \cdot C_{сп(Zn(II))} = Q_{ПВ} \cdot C_{вих(Zn(II))}, \quad (1)$$

де $Q_{ПВ}$ – витрата продувних вод, які надходять на очищення в апарат з мішалкою.

З рівняння (1) дозу клиноптилоліту визначимо як

$$m = Q_{ПВ} (C_{вух(Zn(II))} - C_{зр(Zn(II))}) / a_{Zn(II)}, \text{ кг/м}^3. \quad (2)$$

Отже, доза клиноптилолітового борошна, необхідна для очищення 1 м^3 продувних вод перед їх скиданням у водойму рибогосподарської категорії водокористування, становить $168,1 \text{ кг/м}^3$.

Наведена методика, з врахуванням відсотка зниження використання адсорбційної ємності, дає змогу розрахунково отримати значення доз клиноптилолітового борошна для обробки продувних вод перед їх скиданням не тільки в природні водойми, але й у мережі комунального водовідведення. У цьому випадку ГДК іона залежить від вимог місцевих підприємств водоканалу. Наприклад, для Харкова $C_{зр(Zn(II))} = 0,07 \text{ мг/л}$, а для Запоріжжя $C_{зр(Zn(II))} = 0,01 \text{ мг/л}$. За формулою (5) табл. 1 [5] при цих рівноважних концентраціях питома адсорбція клиноптилоліту відповідно $a_{Zn(II)} = 0,039/7,8 = 0,005 \text{ мг/г}$ і $a_{Zn(II)} = 0,007/7,8 = 0,0009 \text{ мг/г}$. Тоді доза клиноптилолітового борошна, необхідна для очищення 1 м^3 продувних вод перед їх скиданням у мережу комунального водовідведення м. Харкова за формулою (2) становить $146,0 \text{ кг/м}^3$, а для м. Запоріжжя – $877,8 \text{ кг/м}^3$, що є цілком прийнятною, враховуючи його невисоку ринкову ціну (станом на 2011 р. відпускна ціна менше ніж 300 грн за 1 т).

Необхідна частота обертання лопатей мішалки

Процеси адсорбції в апаратах із перемішуванням зазвичай проводять при частотах обертання мішалки, які забезпечують повне суспендування частинок твердої фази, оскільки в такому випадку вся поверхня зерен сорбенту бере участь у масообміні. Важливою умовою нормальної роботи апаратів безперервної дії із перемішуванням є рівномірний розподіл частинок твердої фази у рідині. Оскільки встановлено, що лімітуючою фазою при іонному обміні на природному клиноптилоліті ІВМ є саме внутрішньодифузійна кінетика [10], то достатньо визначити мінімальну кількість обертів мішалки, яка спричинює перехід зерен клиноптилоліту в завислий стан. До того ж збільшення частоти обертання лопатей мішалки є неефективним заходом.

Оптимальна частота обертання мішалки n , за якої осьова складова швидкості потоку рідини починає дорівнювати або є дещо більшою за швидкість осадження частинки, і розподіл твердих частинок в об'ємі апарата є найрівномірнішим визначається з критеріальної залежності [11]:

$$Re_m = \frac{nd_m^2 \rho_c}{\mu_c} = C \cdot Ga^k \left(\frac{\rho_k}{\rho_c} \right)^l \left(\frac{d_c}{d_m} \right)^m \left(\frac{D_{an}}{d_m} \right)^p, \quad (3)$$

де Re_m – модифікований критерій Рейнольдса; Ga – критерій Галілея; d_m – діаметр мішалки; d_c – середній діаметр частинки клиноптилоліту; D_{an} – діаметр апарата; ρ_c – середня густина суспензії; μ_c – в'язкість суспензії.

Рівняння (3) справедливе для розрахунків за масового співвідношення твердої та рідкої фаз $(T:P) \geq 1:5$ і висоти суспензії в апараті $H = D_{an}$ і обмежене такими умовами: $Re_m = 7,3 \cdot 10^2 \dots 3,8 \cdot 10^5$; $Ga = 3,5 \cdot 10^6 \dots 7 \cdot 10^{10}$; $d_c/d_m = 0,23 \dots 8,25 \cdot 10^{-3}$; $D_{an}/d_m = 2 \dots 3$. Значення C, k, l, m, p приймають залежно від типу мішалки.

Середня густина та в'язкість суспензії залежать від дози клиноптилолітового борошна і відповідно перебувають у межах $\rho_c = 1100\text{--}1430 \text{ кг/м}^3$, $\mu_c = 0,0016\text{--}0,00255 \text{ Па}\cdot\text{с}$.

Після підстановки отриманих значень у формулу (3) отримаємо діапазон оптимальних частот обертів мішалки $n = 0,3 \dots 0,5 \text{ с}^{-1}$ (для мішалок пропелерного або лопатевого типу).

Технологічна схема очищення продувних вод

Пропонується технологія очищення продувних вод оборотних систем ГВ від ІВМ (рис. 2). Продувна вода з розподілювача потоків надходить в проміжний бак 1, звідки самотічно або насосом подається на очищення в реактор з мішалкою 2. У реакторі відбувається фінішне вилучення ІВМ за рахунок їх іонного обміну із обмінними катіонами клиноптилоліту. Після проходження реактора суспензія подається на пристрій для її зневоднення 4 – нутч-фільтр або фільтр-прес. Відділений клиноптилоліт просушується, фасується і надходить на утилізацію.

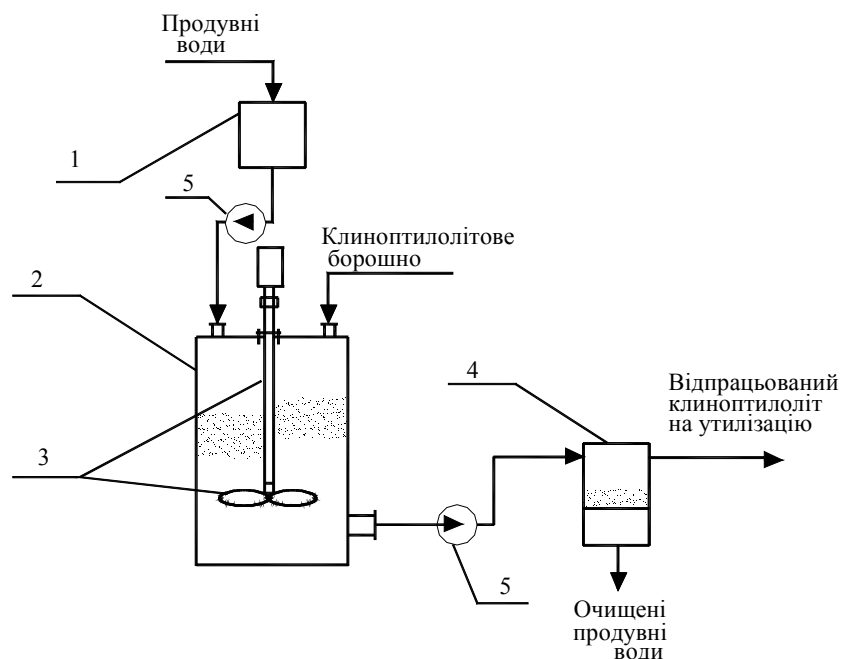


Рис. 2. Технологічна схема очищення продувних вод від ІВМ: 1 – бак накопичувач; 2 – реактор механічного перемішування; 3 – мішалка; 4 – фільтр-прес; 5 – насоси

Для забезпечення ефективної роботи реактора з мішалкою величина активної реакції рН стоків повинна бути зміщена в слабкокислий бік. Рекомендоване значення $pH = 4,0 \pm 0,5$.

В апаратах з механічним перемішуванням доцільно застосовувати мішалки лопатевого типу, основними перевагами яких є простота конструкції і невисока вартість виготовлення. Можна також застосовувати якірні, рамні та листові мішалки.

Галузі використання відпрацьованого клиноптилоліту

Як варіант застосування, клиноптилолітове борошно після циклу очищення продувних вод можна застосовувати в якості активного мінерального додатка під час виготовлення бетонів марок міцності 100–400. Ефективність застосування клиноптилоліту в якості додатків і можливість заміни ними частини цементів основана на його пластифікованій і ущільнювальній дії, на хімічній взаємодії активного кремнезему, що міститься у клиноптилоліті із гідроксидом кальцію, який утворюється при гідратації цементу. Гідралічна активність клиноптилоліту має показники, які задовольняють вимоги ГОСТ 21-9-81 “Додатки для цементів. Активні мінеральні додатки”. Введення в склад бетонів клиноптилоліту в кількості 100 кг для бетонів марок 100–300 і 150 кг для бетонів марки 400 дозволяє зменшити витрату цементу в середньому на 50 кг за збереження марки бетону за міцністю [12].

Крім того, відпрацьований клиноптилоліт можна використовувати в якості наповнювача герметизаційних затвердіваючих композицій будівельного призначення. У цьому випадку він замінює такі дефіцитні і дорогі матеріали, як аеросил, коркова та дерев’янна мука тощо [13].

Висновки

1. Наведена технологія очищення продувних вод на базі реактора з механічним перемішуванням дозволяє підвищити функціонування оборотних систем водопостачання ГВ загалом. Ця технологія дає змогу знизити екологічний тиск на поверхневі водні об’єкти і не потребує значних затрат під час реконструкцій ГВ.

2. Запропонована методика обчислення оптимальної дози клиноптилолітового борошна для очищення продувних вод враховує багатокомпонентність СВГВ та необхідний ступінь їх очищення. Наведені обчислені на їх основі оптимальні частоти обертання мішалки реактора періодичної дії.

3. Рекомендовані основні шляхи утилізації відпрацьованого клиноптилолітового борошна.

1. Національна доповідь про стан техногенної та природної безпеки в Україні у 2010 році [Електронний ресурс] / Міністерство України з питань надзвичайних ситуацій та у справах захисту населення від наслідків Чорнобильської катастрофи, Міністерство охорони навколишнього природного середовища України, Національна академія наук України – 2010. – Режим доступу: http://www.mns.gov.ua/content/annual_report_2010.html. 2. Гибкие автоматизированные гальванические линии: [справочник / под ред. В.Л. Зубченко]. – М.: Машиностроение, 1989. – 671 с. 3. ГОСТ 9.314-90 „Вода для гальванического производства и схемы промывок”. 4. Филипчук В.Л. Очищення багатокомпонентних металовміщуючих стічних вод промислових підприємств. / Филипчук В.Л. – Рівне: УДУВГП, 2004. – 232 с. 5. Рогов В.М. Особливості адсорбції іонів важких металів з стічних вод природним клиноптилолітом / Рогов В.М., Регуш А.Я., Тихонова І.А. // Вісник Держ ун-ту “Львівська політехніка”. Теорія і практика будівництва. – 2009. – № 655. – С. 242 – 249. 6. Рогов В.М. Удосконалена схема оборотної системи водопостачання гальванічного виробництва / Рогов В.М., Регуш А.Я. // Вісник Одеської держ. акад. будівництва та архітектури. – 2011. – Вип. № 42. – С. 253 – 259. 7. О.П. Синев. Расширение и реконструкция канализационных сооружений. / О.П. Синев, А.И. Мацнев, А.П. Игнатенко. – К.: Будівельник, 1981. – 44с. 8. Когановский А.М. Адсорбция растворенных веществ. / Когановский А.М., Левченко Т.М., Кириченко В.А. – К.: Наукова думка, 1977. – 223 с. 9. Жуков А.И. Методы очистки производственных сточных вод. / Жуков А.И., Монгайт И.Л., Родзиллер И.Д. – М.: Стройиздат, 1977. – 208 с. 10. Аширов А. Ионнообменная очистка сточных вод, растворов и газов / Аширов А. – Л.: Химия, 1983. – 295 с. 11. Процеси та апарати хімічних технологій. Ч.ІІ. Гідромеханічні процеси. Перемішування: Навч. посібник / [Я.М. Ханик, А.І. Дубінін, О.В. Станіславчук, Л.З. Білецька]. – Львів: Вид-во Нац. ун-ту “Львівська політехніка”, 2006. – 180 с. 12. Яцук Л.В., Шищенко Л.Г., Захарец Л.Г., Кобрин Ю.Ф. Использование природных цеолитов Сокирницкого месторождения в бетонах / Яцук Л.В., Шищенко Л.Г., Захарец Л.Г. [та ін.] Использование природных цеолитов Сокирницкого месторождения в народном хозяйстве: Сообщения Республ. науч.-практ. конф., г. Виноградов, 1991. – С. 45–46. 13. Топольский М.Д. Использование модифицированных цеолитов Сокирницкого месторождения для улучшения физико-механических и эксплуатационных качеств строительных герметиков / Топольский М.Д. Использование природных цеолитов Сокирницкого месторождения в народном хозяйстве: Сообщения Республ. науч.-практ. конф., г. Виноградов, 1991. – С. 46–48.