

*В.М.Рогов, д.т.н., професор (Науково - виробнича екологічна група "Потенціал", м. Рівне)  
А.Я.Регуш, В.І.Желяк, к.т.н., доцент, С.Л.Кусковець, к.т.н. ( Львівський державний  
університет безпеки життєдіяльності)*

## ДООЧИЩЕННЯ ГАЛЬВАНОСТОКІВ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ КЛИНОПТИЛОЛІТУ СОКИРНИЦЬКОГО РОДОВИЩА

У статті наведені результати експериментальних досліджень адсорбційних та гідравлічних характеристик Закарпатського цеоліту – клиноптилоліту, який запропоновано використовувати у технології доочищення стічних вод гальванічних виробництв від іонів важких металів. Процес доочищення запропоновано проводити у адсорбері типу швидкого фільтра. Запропоновано залежності для визначення основних технологічних параметрів адсорбційного процесу – часу захисної дії завантаження та гідравлічного похилу у шарі завантаження.

Стічні води гальванічних виробництв (СВГВ) з екологічної точки зору належать до найбільш небезпечних антропогенних відходів. Основними забруднюючими компонентами цих відходів є іони важких металів (ІВМ), індекс Корте яких становить 135 балів. На працюючих підприємствах більшість виробничих очисних споруд морально та фізично застаріли, і не відповідають сучасним вимогам за ефективністю очищення СВГВ від ІВМ, не тільки перед їх скидом у природні водойми, але й у системи комунального водовідведення [1]. Тому в останні роки значні зусилля дослідників зосереджені на відшуванні дієвих методів підвищення ефективності існуючих виробничих очисних споруд, визначальними критеріями яких повинні бути екологічна чистота та ресурсозберіганя. Дані заходи забезпечуються впровадженням оборотних систем виробничого водопостачання гальванічних виробництв, де після очищення на централізованих очисних спорудах виробничі стічні води повертаються у основне виробництво, а доочищенню підлягає лише частина стоків призначена для скиду у водойму, або у комунальну систему водовідведення.

Традиційні пристрої доочищення СВГВ – електродіалізатори та іонообмінні фільтри – характеризуються високою ефективністю, але поряд з цим є енерго- і матеріаломісними [2]. На нашу думку при реконструкції діючих станцій нейтралізації для доочищення слід застосовувати адсорбційну технологію, яка забезпечує гнучкість технологічного процесу, надійність, простоту в конструктивному вирішенні та у експлуатації. Переваги адсорбційної технології особливо помітні при застосуванні недорогого доступного адсорбенту. Саме таким адсорбентом є різновид природного цеоліту – клиноптилоліт, значні поклади якого зосереджені в родовищі Сокирниця поблизу міста Хуст Закарпатської області. Даний адсорбент виробляється на державному підприємстві «Сокирницький цеолітовий завод» МНС України.

На нашу думку процес доочищення гальваностоків від ІВМ доцільно реалізовувати в динамічних умовах на адсорбері типу безнапірного швидкого фільтра.

Метою нашої роботи є створення енергоощадної технології доочищення СВГВ від ІВМ на основі клиноптилолітового адсорберу з щільним шаром завантаження.

Основними технологічними параметрами адсорберів є час захисної дії  $T$  та втрати напору  $h_0$  у зернистому шарі завантаження [3]. Визначення цих параметрів здійснено нами експериментальним шляхом із наступним математичним моделюванням процесу доочищення СВГВ від ІВМ.

Дослідженню піддавали клиноптилоліт фракції 1÷1,25 мм, отриманий подрібненням клиноптилолітового щебеню. Модельний розчин СВГВ готували за рекомендаціями [4]. Експериментальна установка складалась із напірної іонообмінної колонки діаметром 22 мм і висотою 1600 мм, обладнаної у верхній частині кранами для регулювання швидкості фільтрування.

Фільтрування модельного розчину проводили низхідним потоком. Проби відбирали періодично, визначення концентрацій IBM проводили фотометричним методом за стандартними методиками [5]. Час захисної дії завантаження  $T$  визначався за проскоковою концентрацією іона, яка перевищувала гранично допустиме значення, нормоване при скиданні очищених стічних вод у водойму рибогосподарської категорії водокористування [6]. Втрати напору в шарі клиноптилолітового завантаження визначали за різницею показів п'езометрів. Насипна густина сухого клиноптилоліту становила  $\rho_n = 850 \div 600 \text{ кг/м}^3$ , що забезпечувало шпаруватість завантаження  $\varepsilon_0 = 0,5 \div 0,51$  (при уявній густині клиноптилоліту  $\rho_y = 1790 \text{ кг/м}^3$ ).

На тривалість часу захисної дії фракції клиноптилоліту  $T$  впливають такі фактори: висота шару завантаження  $H$ , швидкість фільтрування  $V_\phi$ , активна реакція середовища  $pH$ . Встановлення виду функції  $T = f(H, V_\phi, pH)$  проводилось на основі методу математичного планування експерименту [7]. При цьому нижній рівень швидкості фільтрування приймався на рівні 2,5 м/год, верхній – 7,5 м/год; нижній рівень  $pH$  модельного розчину 4,0, верхній – 7,0. Висоту завантаження колони клиноптилолітом змінювали від 0,78 м до 1,24 м.

Результати проведення повнофакторного експерименту графічно представлені на рисунку 1.

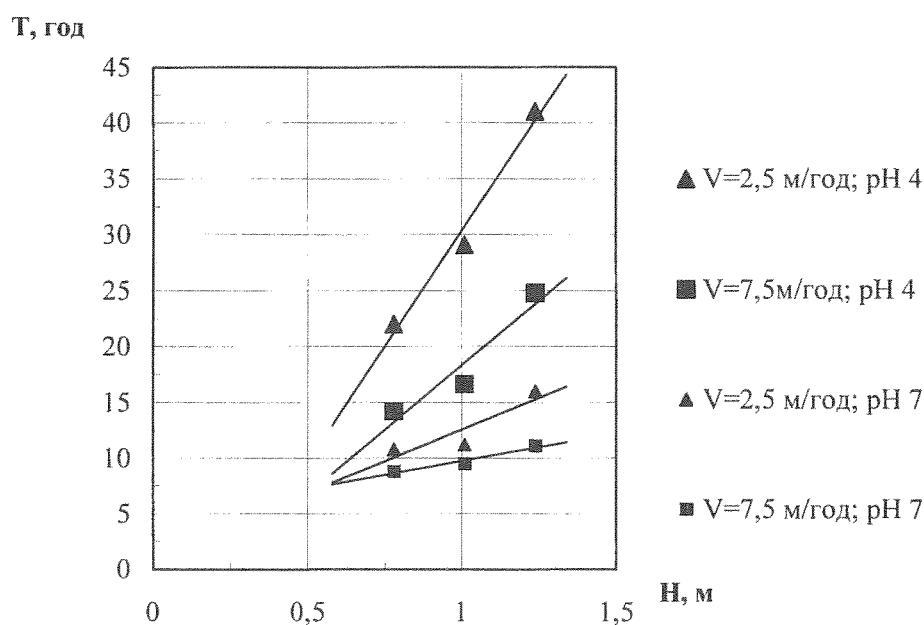


Рис. 1. Залежність часу захисної дії  $T$  клиноптилолітового завантаження від його висоти  $H$  при різних значеннях швидкості фільтрування  $V$  та активної реакції середовища  $pH$

Рівняння регресії, яке адекватно описує тривалість часу захисної дії  $T$  клиноптилолітового завантаження від зазначених вище факторів, має вигляд:

$$T = 3,29 + 64,22H - 4,86V_\phi + 0,63pH - 8,04H \cdot pH + 0,58V_\phi \cdot pH, \text{ год} \quad (1)$$

В даній формулі висота завантаження приймається в м, а швидкість фільтрування в м/год.

Аналіз рівняння показує, що в слабкокислому середовищі процес адсорбції описується класичним рівнянням динаміки Н.А. Шилова [3]:

$$T = kH - \tau_0, \text{ год}$$

де  $k$  – коефіцієнт захисної дії завантаження (час, протягом якого шар адсорбенту одиничної довжини затримує поглинальну речовину за умов стаціонарного режиму), год/м;  $\tau_0$  – втрата часу захисної дії, яка пов'язана із початковим періодом формування кривої розподілу адсорбату, год.

У нейтральному середовищі при  $H$  в межах 0,78÷1,24 м лінійна залежність спостерігається, але знак “–” у рівнянні Н.А. Шилова змінюється на знак “+”. Очевидно, в цьому випадку змінюється фізична суть часу  $\tau_0$ .

Такі відмінності ефективності процесу адсорбції залежно від активної реакції середовища можна пояснити за допомогою теорії гідролізу катіонів металів. Відомо, що у водних розчинах катіони металів можуть існувати у вигляді гідратованих іонів (акваіонів), мономерних гідросокомплексів, гідролітичних полімерів [8]. На ці складні взаємні перетворення вирішальний вплив має  $pH$  водного розчину. При  $pH$  4,0 та концентрації до 1,0 мг/л іони важких металів у розчині існують переважно у формі акваіонів  $Me^{n+}$ , які ефективно обмінюються з катіонами обмінного комплексу клиноптилоліту [9].

Із збільшенням  $pH$  частка іонних гідросокомплексів збільшується. Іони металів у формі  $Me(OH)^{(n-1)+}$  мають значно більший радіус гідратованого іону і недостатньо ефективно проникають у пори клиноптилоліту, що призводить до сповільнення внутрішньодифузійної стадії процесу [10].

Втрати напору у фільтрувальному шарі клиноптилоліту визначалися за рекомендаціями Д. М. Мінца, який на основі теорії подібності запропонував формулу, справедливу для ламінарного режиму фільтрації [11]:

$$h_0 = 18,72 \cdot \alpha_\phi^2 \cdot v \cdot \frac{V_\phi}{d_{екв}^2} \cdot \frac{(1 - \varepsilon_0)^2}{\varepsilon^3} \cdot H, \text{ м} \quad (2)$$

де  $h_0$  – втрати напору у зернистому шарі, м;  $\alpha_\phi$  – коефіцієнт форми зерна;  $v$  – кінематична в'язкість води, м<sup>2</sup>/с;  $V_\phi$  – швидкість фільтрування, м/с;  $d_{екв}$  – еквівалентний діаметр зерен завантаження, м;  $\varepsilon_0$  – шпаруватість завантаження;  $H$  – висота зернистого шару, м.

Коефіцієнт форми зерна  $\alpha_\phi$  Закарпатського клиноптилоліту визначений із формули (2) експериментальним шляхом і рівний  $\alpha_\phi = 2,59$  [12].

На рисунку 2 зображено графік, на якому гідравлічний похил  $i_0$  є функцією від швидкості фільтрації  $V_\phi$  для найбільш розповсюджених у адсорбційних технологіях із щільним зернистим шаром еквівалентних діаметрів зерен завантаження.

При відомому гідравлічному похилі втрати напору у завантаженні висотою  $H$  можна визначити за формулою:

$$h_0 = i_0 \cdot H, \text{ м} \quad (3)$$

Таким чином, проведені експериментальні та теоретичні дослідження показують, що установки доочищення СВГВ на базі Закарпатського клиноптилоліту здатні ефективно забезпечувати “бар’єрну” функцію від потрапляння у водні об’єкти ІВМ. Запропонована схема доочищення СВГВ (рис.3.) містить резервуар-усереднювач, клиноптилолітовий адсорбер, підвищувальне обладнання та обладнання для промивки клиноптилолітового завантаження. Висоту завантаження клиноптилоліту  $H$ , яка забезпечує необхідну тривалість фільтроциклу  $T$ , слід визначити із формули 1, попередньо прийнявши значення  $pH$  стоків та оптимальну швидкість фільтрування  $V_\phi$ . Гідравлічний похил заданої фракції завантаження слід прийняти із графіка на рисунку 2, а втрати напору визначити за формулою 3.

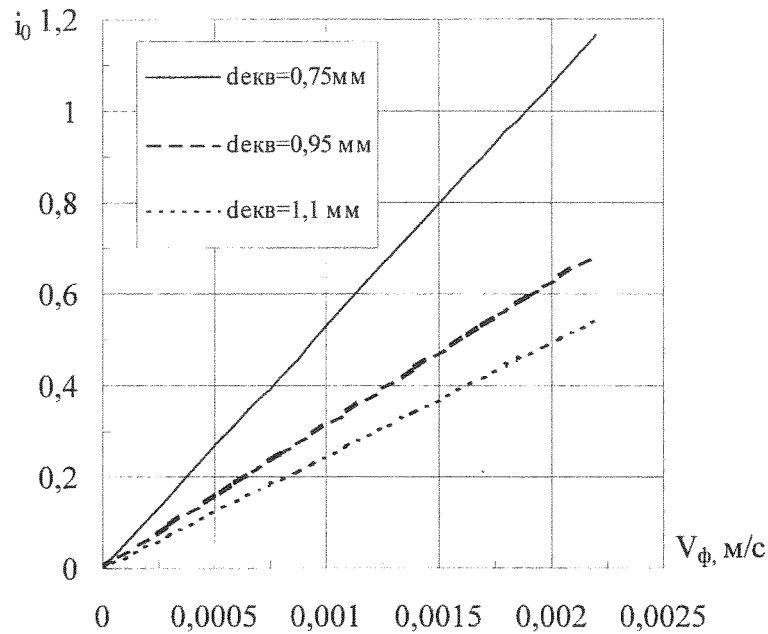


Рис. 2. Залежність гідравлічного похилу  $i_0$  від швидкості фільтрації  $V_{\phi}$  у клинотилолітовому завантаженні різного фракційного складу

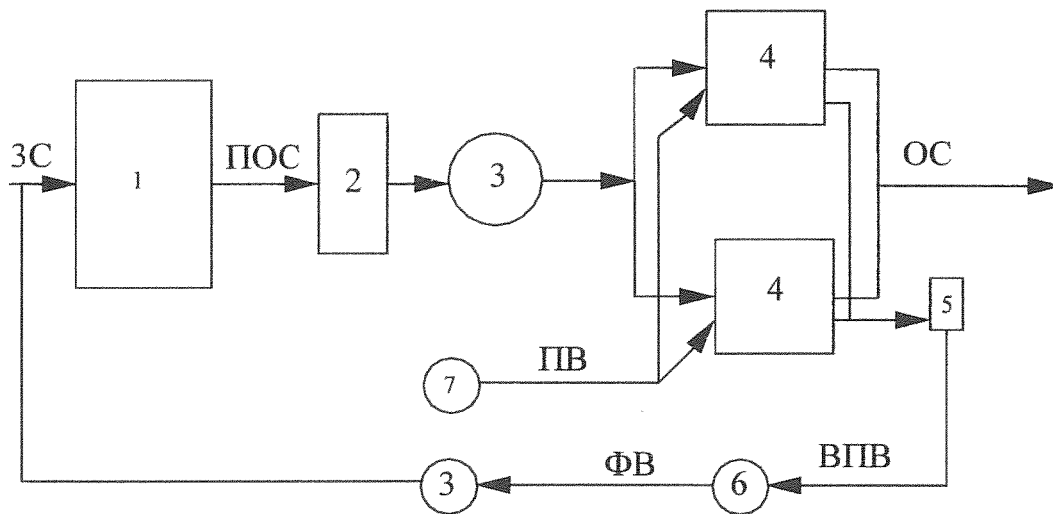


Рис. 3. Схема доочищення стічних вод гальванічних виробництв від іонів важких металів  
 1. Блок основних споруд очищення стічних вод гальванічних виробництв; 2. Резервуар-усереднювач; 3. Насос; 4. Клинотилолітовий адсорбер; 5. Резервуар для накопичення промивних вод; 6. Нутч-фільтр; 7. Бак промивної води; ЗС – трубопровід подачі забруднених стоків; ПОС – трубопровід попередньо очищених стоків; ОС – трубопровід очищених стоків до скиду або до повторного використання; ПВ – трубопровід промивної води; ВПВ – трубопровід відпрацьованої промивної води; ФВ – трубопровід фільтрату на очищення

Доочищені за запропонованою технологією СВГВ можуть використовуватись і в системах оборотного водопостачання гальванічних цехів. Якість доочищеної води відповідає 1-й та 2-й категорії води для промивних операцій [6].

Дана технологія в залежності від якості стоків перед їх поступанням на клиноптилолітовий адсорбер може доповнюватись іншими пристроями, зокрема піщаними фільтрами (при надходженні із стоками осадів ІВМ), вугільними фільтрами (при вмісті СПАР більше за 1 мг/л), електрокоректором рН (для зниження активної реакції стоків). Беручи до уваги відсутність устаткування для регенерації клиноптилоліту, можна рекомендувати дану технологію для цехів із малим водоспоживанням (до 5 м<sup>3</sup>/год), або як першу чергу водоочисних споруд для цехів із більшим водоспоживанням.

Технологія доочищення із застосуванням Сокирницького клиноптилоліту може ефективно застосовуватись в комплексі із вітчизняними водоочисними блочно-модульними установками „Еліон” [6] (в якості блоку доочищення).

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ:

1. Філіпчук В.Л. Очищення багатоконпонентних металоміщуючих стічних вод промислових підприємств: Монографія. – Рівне: УДУВГП, 2004. – 232 с.
2. Найденко В.В., Губанов Л.Н., Кнохинов Б.И. Рекомендации к выбору технологий обезвреживания гальваносток // Водоснабжение и санитарная техника. – 1992.- №10 – С.8 – 11.
3. Когановский А.М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод. – Киев: Наукова думка, 1983. – 240 с.
4. Регуш А.Я., Тихонова І.А. До моделювання якісного та кількісного складу стічних вод гальванічних виробництв // Вісник ДУ "Львівська політехніка" Теплоенергетика. Інженерія довкілля. Автоматизація. – 1999. - №378. – С. 36-40.
5. Определения нормируемых компонентов в природных и сточных водах / Под ред. М.М. Сенявина, Ф.М. Мясоедова. – М.: Наука, 1987. – 198 с.
6. Зубченко В.Л. и др. Гибкие автоматизированные гальванические линии: Справочник. Под общ. ред. В.Л. Зубченко. – М.: Машиностроение, 1989. – 671с.
7. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. – М.: Наука, 1976. – 254 с.
8. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. – М.: Атомиздат, 1979. – 192с.
9. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. – К.: Наукова думка, 1981. – 208с.
10. Сенявин М.М. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. – М.: Химия, 1980. – 272 с.
11. Минц Д.М., Шуберт С.А. Гидравлика зернистых материалов. – М.: Из-во Министерства коммунального хозяйства РСФСР, 1955. – 111 с.
12. Регуш А.Я., Желяк В.І., Сівак В.М. Гідравлічні параметри клиноптилолітового завантаження адсорберів // Вісник НУ "Львівська політехніка" Теорія і практика будівництва – 2004. - № 520 – С. 164-169.