

ПІДВИЩЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ВОД

В статті розглянуті питання дослідження, які проводили з метою вивчення ефективності вилучення іонів важких металів цеолітом в статичних умовах. На основі проведених досліджень та за результатами повнофакторного експерименту по вивченню динаміки адсорбції ІВМ із модельного розчину попередньо очищених стічних вод гальванічних виробництв на природному кліноптилоліті розроблено передумови знешкодження відпрацьованих розчинів гальванічного виробництва, друкованих плат та дає можливість для апаратурного оформлення обладнання.

Paper represents research aimed at studying effectiveness of extracting heavy metals' ions by zeolite in static conditions. Based on conducted research and by the result of full-factor experiment focused on IBM adsorption dynamics in model solution of pre-purified waste water brought by galvanic technology on natural clinoptilolite it was developed premises for neutralizing used solutions of galvanic technology, printed circuit boards and given possibilities for upgrading instrumental equipment.

Ключові слова: Тверді адсорбенти, модельний розчин, кліноптилоліт і філліпсіт.

Вступ. Відновлення водних розчинів травлення друкованих плат є однієї з головних задач підвищення екологічної безпеки, енергозбереження виробництв друкованих плат та створення замкнених процесів використання водних ресурсів. При травленні друкованих плат, водний розчин насичується з'єднаннями міді, спроможними забруднювати значні обсяги води, веде до посиленої експлуатації очисних споруджень підприємства, збільшенню стоків на міські очисні системи.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Аналіз патентної і науково-технічної літератури показав, що питаннями очистки відпрацьованих водних розчинів та створення обладнання впритул не займаються. Сучасні дослідники не приділяють належної уваги розгляду та створенню апаратів, які б враховували проведення адсорбції на твердих адсорбентах в лініях травлення друкованих плат та інших подібних технічних засобах використання води.

Постановка завдання. Враховуючи існуюче положення на підприємствах машинобудування доцільне створення систем водного господарства та окремих технологічних потоків, що містять специфічні забруднення, характерні для даного технологічного потоку, чи вузла. Це відпрацьовані миючі розчини, мастильно-охолоджуючі рідини, рідкі відходи фарбувальних камер, концентровані й промивні води гальванічних цехів [1]. Найбільшу актуальність у цьому плані представляє створення замкнених систем водного господарства гальванічних цехів та цехів виготовлення плат, як найбільш численних джерел утворення й скидання високотоксичних стічних вод. У той же час дослідження проведені на українських заводах дозволили виявити цілий ряд окремих питань, що не могли бути виявлені в процесі випробувань на підприємстві-виготовлювачі і тому постають питання додаткових досліджень в лабораторних умовах для визначення питань створення прогресивного обладнання [2].

Виклад досліджень. Тверді адсорбенти – це природні та штучні матеріали з великою зовнішньою або внутрішньою поверхнею, на якій відбувається адсорбція з межуючих з нею газів або розчинів. Непористі адсорбенти (порошкоподібні речовини) мають зовнішню поверхню. Тверді пористі адсорбенти мають велику внутрішню поверхню. Найбільш важливими характеристиками твердих сорбентів є величина питомої поверхні $S_{уд}$ (m^2/kg) і характер розподілу пор за розмірами. До теперішнього часу механізм адсорбції з'ясований не повністю. Однією з причин цього є фізична неоднорідність поверхні твердих адсорбентів, тобто наявність у поверхні ділянок з різною адсорбційною активністю.

Залежно від інтенсивності силового поля на поверхні адсорбенту і під впливом різних зовнішніх умов можуть утворюватися адсорбційні шари товщиною в одну молекулу (молекулярна адсорбція) або в кілька молекул (полімолекулярна адсорбція). В даний час відомо понад тридцять різновидів природних цеолітів. Проте лише кліноптилоліт і морденіт мають найбільше практичне значення, в тому числі і в процесах водоочистки.

В даний час в США, Японії, Італії широко використовуються природні цеоліти кліноптилоліт і філліпсіт для видалення іонів амонію. Дані отримані зарубіжними дослідниками і узагальнені в роботах, свідчать про те, що кліноптилоліт і морденіт виявляють доволі сильний засіб до іонів Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} . Ці катіони ефективно видаляються кліноптилолітом і морденітом з питної води і стічних вод промислових підприємств. Оптимальна швидкість фільтрування складає 4-6м/год. Це поряд з даними про необхідкову швидкість іонного обміну для різних кліноптилолітів призвело дослідників до висновку про необхідність переважного використання іонообмінного очищення води цеолітів певних родовищ [3]. Кліноптилоліт, морденіт, еріоніт, шабазіт завдяки пропорційності своїх восьмичленних кремнійкислородних кілець з діаметром катіонів лужних і лужноземельних металів великих розмірів ефективно поглинають з води радіоактивний цезій, стронцій, барій [4].

Вміст досліджуваного розчину Ca^{2+} , Ni^{2+} , Cd , Al^{3+} , Zn^{2+} . Відомо, що поверхня цеолітів має основний характер, $pH = 8-10,5$ (18). Цеоліти стійкі в області pH від 5 до 12. Цеоліти є молекулярними ситами, які вибірково поглинають полімерні та поляризовані речовини, розмір молекул яких допускає проникнення

всередину кристалічної решітки.

Дослідження проводили з метою вивчення ефективності вилучення іонів важких металів цеолітом в статичних умовах. У кожному досліді для визначення ефективності вилучення іонів важких металів цеолітом в статичних умовах, в стакан ємністю 400 мл поміщали пробу цеоліту масою 20гр, потім 250мл модельного розчину. Розчин перемішувався протягом 5 хвилин, потім розчин через певні проміжки часу перемішувався і відбирався для кількісного аналізу на вміст іонів важких металів. Попередньо пробу фільтрують через фільтр Шота класу ПОРІ60 (розмір пор від 100 до 260 мкм).

Було проведено вісім дослідів. Кожен дослід серії проводився на новій порції борошна. Усі досліді проводилися при температурі 20-25°C, модельні розчини готувалися з реактивів. Кількісний аналіз вмісту іонів важких металів проводився постійно на початку та в кінці досліджень. Кожен досліджуваний розчин містив лише один компонент. Досліді проводили в статичних умовах.

За результатами повнофакторного експерименту по вивченню динаміки адсорбції IBM із модельного розчину попередньо очищених стічних вод гальванічних виробництв на природному кліноптилоліті можна запропонувати рівняння залежності часу захисної дії T від висоти завантаження H , швидкості фільтрування V_ϕ та активної реакції pH . Для цього в таблицю 1 заносяться відповідні данні визначенню часу захисної дії

Таблиця 1

Результати ПФЕ по визначенню часу захисної дії

№ п/п досліді	Функція відгуку y_u	Експериментальне значення функції відгуку, год
1	y_1	22
2	y_2	41
3	y_3	14,2
4	y_4	24,8
5	y_5	10,8
6	y_6	16
7	y_7	8,8
8	y_8	11,1

Так, як в наших дослідженнях кількість паралельних дослідів $n=I$, дисперсію відтворення S_y^2 визначимо за трьома паралельними дослідіми ($n_0=3$) в центрі плану при $H=1,01\text{м}$, $V_\phi=5,0$ м/год, $pH=5,5$ (дані таблиць досліджень) і будемо вважати, що дисперсія в нульовій точці справедлива у інших точках факторного простору [149].

Отже, $y_1=20,15$ год, $y_2=21,45$ год, $y_3= 17,1$ год.

Тоді

$$S_y^2 = S_{y,n}^2 = \frac{1}{n_{0-1}} \left[\sum_{i=1}^n y_i^2 - \frac{1}{n_0} \left(\sum_{i=1}^n y_i \right)^2 \right] =$$

$$= \frac{1}{3-1} \left[(20,15^2 + 21,45^2 + 17,1^2 - \frac{1}{3} (20,15 + 21,45 + 17,1)^2) \right] = 4,95$$

Коефіцієнти b_i рівняння регресії 5.2.1. визначимо за формулою:

$$b_i = \frac{1}{N} \sum_{u=1}^N x_{iu} \bar{y}_u$$

де N – кількість точок плану, x_{iu} – кодовані фактори та рівні їх взаємодії; \bar{y}_u – середнє значення функції відгуку (при $n=I$ $\bar{y}_u = y_u$).

Тоді,

$$b_0 = \frac{22 + 41 + 14,2 + 24,8 + 10,8 + 16 + 8,8 + 11,1}{8} = 18,61$$

$$b_1 = \frac{1}{8} (-1 \cdot 22 + 1 \cdot 41 - 1 \cdot 14,2 + 1 \cdot 24,8 - 1 \cdot 10,8 + 1 \cdot 16 - 1 \cdot 8,8 + 1 \cdot 11,1) = 4,64$$

$$b_2 = \frac{1}{8} (-1 \cdot 22 - 1 \cdot 41 + 1 \cdot 14,2 + 1 \cdot 24,8 - 1 \cdot 10,8 - 1 \cdot 16 + 1 \cdot 8,8 + 1 \cdot 11,1) = -3,86$$

$$b_3 = \frac{1}{8} (-1 \cdot 22 - 1 \cdot 41 - 1 \cdot 14,2 - 1 \cdot 24,8 + 1 \cdot 10,8 + 1 \cdot 16 + 1 \cdot 8,8 + 1 \cdot 11,1) = -6,91$$

$$b_{12} = \frac{1}{8} (1 \cdot 22 - 1 \cdot 41 - 1 \cdot 14,2 + 1 \cdot 24,8 + 1 \cdot 10,8 - 1 \cdot 16 - 1 \cdot 8,8 + 1 \cdot 11,1) = -1,41$$

$$b_{13} = \frac{1}{8}(1 \cdot 22 - 1 \cdot 41 + 1 \cdot 14,2 - 1 \cdot 24,8 - 1 \cdot 10,8 + 1 \cdot 16 - 1 \cdot 8,8 + 1 \cdot 11,1) = -2,76$$

$$b_{23} = \frac{1}{8}(1 \cdot 22 + 1 \cdot 41 - 1 \cdot 14,2 - 1 \cdot 24,8 - 1 \cdot 10,8 - 1 \cdot 16 + 1 \cdot 8,8 + 1 \cdot 11,1) = 2,14$$

$$b_{123} = \frac{1}{8}(-1 \cdot 22 + 1 \cdot 41 - 1 \cdot 14,2 - 1 \cdot 24,8 + 1 \cdot 10,8 - 1 \cdot 16 - 1 \cdot 8,8 + 1 \cdot 11,1) = 0,69$$

Рівняння регресії в кодованих координатах набуває вигляду:

$$y = 18,61 + 4,64x_1 - 3,86x_2 - 6,91x_3 - 1,41x_1 \cdot x_2 - 2,76x_1 \cdot x_3 + 2,14x_2 \cdot x_3 + 0,69x_1 \cdot x_2 \cdot x_3$$

Перевірку статистичної значимості b -коefficientів виконаємо за допомогою критерію Стюдента i_p , при цьому обчислимо значення coefficientів $b_{кр}$. Величину $b_{кр}$ визначаємо із умови виконання гіпотези H_0 : $t_{pi} < t_{табл} = t_{кр}$, яке можна записати у вигляді:

$$|b_i| / S_{bi} \leq t_{табл}$$

де S_{bi} – оцінка середньоквадратичного відхилення coefficientів b_i ;

$t_{табл}$ – критичне значення критерію Стюдента береться із таблиць розподілу Стюдента, за рівнем значимості α і числу ступенів свободи $f_i = f_y$, При $\alpha = 0,05$ і

$$f_i = f_y = n_0 - 1 = 3 - 1 = 2 \text{ отримаємо } i_{табл} = 4,3.$$

Тоді умова прийняття гіпотези H_0 :

$$b_i \leq b_{кр} = S_{bi} \cdot t_{табл}$$

Всі coefficientи b_i , які є менші за $b_{кр}$, приймаємо рівними нулю. Оцінку середньоквадратичного відхилення coefficientів b_i , визначимо як

$$S_{bi} = \sqrt{\frac{S_y^2}{(Nn_0)}} = \sqrt{\frac{4,95}{8 \cdot 3}} = 0,47$$

Тоді

$$b_{кр} = 0,46 \cdot 4,3 = 1,98.$$

Отже рівняння (7.2.1.) можна записати у вигляді:

$$y = 18,61 + 4,64x_1 - 3,86x_2 - 6,91x_3 - 2,76x_1 \cdot x_3 + 2,14x_2 \cdot x_3,$$

або у натуральній системі координат

$$\begin{aligned} T &= 18,61 + 4,64 \left(\frac{H - 1,01}{0,23} \right) - 3,86 \left(\frac{V_\phi - 5}{2,5} \right) - 6,91 \left(\frac{pH - 5,5}{1,5} \right) - \\ &- 2,76 \left(\frac{H - 1,01}{0,23} \right) \left(\frac{pH - 5,5}{1,5} \right) + 2,14 \left(\frac{V_\phi - 5}{2,5} \right) \left(\frac{pH - 5,5}{1,5} \right) = \\ &= 3,32 + 64,24H - 4,86V_\phi + 0,64pH - 8,05H \cdot pH + 0,58V_\phi \cdot pH, \text{ год} \end{aligned}$$

В рівнянні H приймають в м, а V_ϕ в м/год.

Таблиця 2

Результати обчислення часу захисної дії T за моделлю

№ п/п	H , м	V_ϕ , м/год	pH	Чисельне значення функції відгуку \bar{y} , год
1	0,78	2,5	4,0	24,48
2	1,24	2,5	4,0	39,22
3	0,78	7,5	4,0	11,78
4	1,24	7,5	4,0	26,52
5	0,78	2,5	7,0	11,88
6	1,24	2,5	7,0	15,55
7	0,78	7,5	7,0	7,88
8	1,24	7,5	7,0	11,83

Адекватність моделі перевіряємо за F -критерієм. Оцінку дисперсії адекватності $S_{ад}^2$ визначимо за формулою:

$$S_{ад}^2 = \frac{n \sum_{u=1}^N (\bar{y}_u - \bar{\bar{y}})^2}{N - l};$$

де l – кількість значимих coefficientів моделі (в нашому випадку $l=6$), $\bar{\bar{y}}$ – значення функції відгуку згідно рівняння (див. табл. 2.).

Після підстановки даних таблиці у формулу отримаємо значення $S_{ad}^2 = 10,46$.

F -критерій визначимо за формулою:

$$F_{рох} = \frac{S_{ad}^2}{S_y^2} \frac{10,44}{4,95} = 2,13$$

Критичне значення $F_{кр}$ приймаємо за таблицями F -розподілу. Для рівня значимості $\alpha = 0,05$ та числа степенів свободи $f_y = n_0 - 1 = 3 - 1 = 2$ і $f_{ad} = N - 1 = 8 - 6 = 2$ $F_{кр} = 19$. Оскільки $F_{рох} < F_{кр}$ модель вважаємо адекватною.

Висновки

1. На основі проведених досліджень та за результатами повнофакторного експерименту по вивченню динаміки адсорбції ІВМ із модельного розчину попередньо очищених стічних вод гальванічних виробництв на природному кліноптилоліті розроблена технологія знешкодження відпрацьованих розчинів гальванічного виробництва та друкованих плат.

2. Дана технологія ґрунтується на використанні оригінальних процесів та апаратів, мінімально виключаючи хімічні реагенти для очищення стічних вод та дає можливість для апаратного оформлення обладнання.

3. Технологія дозволяє знешкоджувати розчини до концентрацій що допускаються для скиду у каналізацію.

Перспективи подальших досліджень.

Подальші дослідження повинні бути направлені на пошук та випробування різноманітних схем очищення стічних вод гальванічного виробництва та виробництва друкованих плат обладнанням працюючим в автоматичному режимі, що дозволить забезпечити високу якість продукції та зменшить витрати води.

Література

1. Виговська Т.В. Відходи як фактори екологічної небезпеки / Т.В. Виговська. – м. Хмельницький. – Вісник ТУ Поділля. – № 4. – 2002. – ч.3
2. Вольдсман Д.И. Способ очистки сточных вод от органических соединений / Вольдсман Д.И., Дербишер В.Е., Вальдман А.И., Суханов С.В. / Волгоградский политехнический институт, 1977г.
3. Кныш В.А. Основные закономерности электрохимического разрушения органических загрязнителей воды / В.А. Кныш, Н.С. Дворниченко // сборник научных трудов «Хімія і сучасні технології» вип. 4, 2009.
4. Цицишвили Г.В. Природные цеолиты / Г.В. Цицишвили, Т.Г. Андронихашвили, Г.Н. Киров и др. – М.: Химия, 1985. – 101с.

Надійшла до редакції
18.10.2011 р.

УДК 007.621.321

Т.В. КОЛОСОВА

Национальный авиационный университет

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЛАЗЕРНОЙ СТЕРЕОЛИТОГРАФИИ ПРИ ПОСТРОЕНИИ ТРЕХМЕРНЫХ МОДЕЛЕЙ ОБЪЕКТОВ

Исследован принцип работы лазерных стереографических установок, в зависимости от способа распространения энергии на их поверхности. Проанализированы способы постепенного нанесения материала, рассчитана требуемая ширина слоя. Рассмотрены способы применения лазерной стереолитографии на практике.

The principles of stereographic laser installations, depending on how the distribution of energy on their surface. Analyzed by means of gradual application of the material, calculated the required width of the layer. The methods of laser stereolithography in practice.

Ключові слова: лазерные стереографические установки, ширина слоя.

Технология лазерной стереолитографии базируется на основе полимеризации лазерного излучения; применяется для реализации трехмерных объектов по их компьютерной модели путем послойного наращивания материала.

Принципиальная схема таких установок прототипирования имеет следующий вид (Рис. 1): на рабочий стол, элеватор установки, наносится тонкий слой материала, воспроизводящего первое сечение изделия, затем элеватор смещается вниз на один шаг и наносится следующий слой.

Таким образом, слой за слоем воспроизводится полный набор сечений модели, повторяя форму требуемого изделия. При этом на некотором слое может оказаться, что отдельные элементы "повисают" в воздухе, поскольку они должны крепиться к верхним слоям. Чтобы избежать такой проблемы, 3D модель предварительно подготавливается, в ней строится система поддержек на каждый такой элемент.

На данный момент лазерная стереолитография применяется в таких областях, как: авиа и