

УДК 628.387

Н.М. КОРЧИК, А.А. НЕСТЕР, С.В. БЕЛКОВА

Національний університет водного господарства та природокористування
Хмельницький національний університетНАКОПИЧЕННЯ ТА ФОРМУВАННЯ СТОКУ ПРИ ОЧИЩЕНІ
СТІЧНИХ ВОД ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА

В статті представлено дослідження по накопиченню та формуванню стоку стічних вод гальванічного виробництва, залежно від їх динамічності скиду, нестационарності складу та з метою подальшої розробки систем управління процесом.

The article presenting research on the accumulation and formation of runoff wastewater galvanic production vzalezhnosti their dynamic discharge and non-stationary part, to the further development of systems management.

Ключові слова: квазірівноважні дисперсні системи, синергетичні суміші, стехіометричні розрахунки, відпрацьовані технологічні розчини.

Вступ. Важкі метали потрапляючи у водне середовище протягом довгого часу залишаються у воді утворюючи квазірівноважні дисперсні системи. При цьому вони вступають у взаємодію з другими компонентами середовища, утворюючи гідратовані йони, оксигідрати, йонні пари, комплексні неорганічні та органічні з'єднання і т.п. Із товщі води важкі метали мігрують на дно водойми де в донному осаді концентруються в 100-1000 раз (в порівнянні з концентрацією в товщі води на глибині 20см від поверхні), утворюючи джерело постійного отруєння для живих організмів водойми протягом багатьох років. В поверхневій плівці важкі метали концентруються в 30-100 раз за рахунок комплексоутворень з органічними речовинами.

Деякі метали (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{6+} тощо) утворюють так звані синергетичні суміші, які здійснюють на водні організми токсичну дію, яка значно перевищує суму дій інших компонентів [1].

Основним джерелом забруднень навколишнього середовища йонами важких металів є багатокомпонентні стічні води гальванічного виробництва від операцій промивок та основних технологічних операцій [2].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Аналіз патентної та технічної літератури показав, що процес формування стоку стічних вод гальванічного виробництва є недостатньо досліджений, хоча даний процес є передумовою для розроблення ефективної системи очищення стічних вод.

Постановка завдання: На даному етапі науково-технічного розвитку систему очищення багатокомпонентних, нестационарних за складом стічних вод гальванічного виробництва, слід розглядати як об'єкт управління.

Для реалізації процесу управління систем очищення стічних вод гальванічного виробництва, необхідно мати дані про накопичення та формування стоку стічних вод від різних операцій, а саме промивок (промивні води (ПВ)) та основних технологічних операцій (відпрацьовані технологічні розчини (ВТР)), які поступають безперервно та періодично, відповідно.

Тому **актуальним** є дослідити накопичення та формування стоку стічних вод гальванічного виробництва, залежно від їх динамічності скиду та нестационарності складу, з метою подальшої розробки систем управління процесом та їх автоматизації.

На основі вищевикладеного досліджень є дослідити та проаналізувати за результатами кінетичних даних та стехіометричних розрахунків накопичення та формування стоку стічних вод гальванічних підприємств України (м.Київ, м.Донецьк, м.Броди, м. Луцьк, м.Луганськ), і зробити аналіз ефективності роботи систем очищення, при різних варіантах їх організації.

Виклад досліджень: Для досліджень процесу формування та накопичення стоку відбирали ПВ та ВТР гальванічного виробництва (ГВ) з трьох підприємств України де реалізуються різні способи організації системи очищення. Для аналізу були відібрані: ПВ після усереднення, ВТР після усереднення, ВТР після локального знешкодження, ПВ після пікового скиду у них ВТР, ПВ після дозування у них ВТР тощо. Також для аналізу зміни якісного та кількісного складу стічних вод різних підприємств України гальванічного виробництва був проведений аналіз літературних джерел (для СВ ГВ з 1985 по 2006 роки) та аналіз проведених аналітичних досліджень (для СВ ГВ з 2007 – по 2011 роки).

В результаті досліджень було встановлено, що промивні води та відпрацьовані технологічні розчини відрізняються, за такими параметрами:

- за періодичністю скиду: від операцій промивок стічна вода поступає безперервно або напівбезперервно, а від технологічних операцій покриття та підготовки поверхні, стічна вода скидається з періодичністю 2-3 рази в місяць;
- за об'ємом: 90 % всього об'єму стічної води гальванічного виробництва складають промивні води, і лише 10 % стічні води від технологічних операцій;
- за концентрацією компонентів і по масі речовин, що поступають в одиницю часу: діапазон

концентрації для промивних вод (ПВ) коливається від 10 до 500 мг/л, а діапазон концентрацій забруднюючих компонентів у відпрацьованих технологічних розчинах (ВТР) коливається від 1 до 300 г/л. Разом з ВТР у стічні води надходить до 96 % по масі всіх забруднюючих речовин;

- за фізико-хімічними властивостями: промивні води за концентраціями основних компонентів відносяться до категорії розведених розчинів (зона Дебая-Хюккеля) (Таблиця 1), а технологічні розчини і суміш промивних вод та технологічних розчинів (у випадку їх залпового скиду) відносяться до категорії концентрованих розчинів (зона до межі, а також на межі повної гідратації (МПГ)).

Внаслідок того, що промивні води складають основний об'єм 90 % стічної води від гальванічного виробництва (Таблиця 1), системи очищення стічних вод розробляють для вище вказаних категорій, при періодичному надходженні на них ВТР, але при цьому, як правило, порушується режим роботи станцій очищення, та якість очищеної води не відповідає нормам ГДК.

Таблиця 1

Зведена таблиця концентрацій та витрат стічних вод гальванічного виробництва

Загальна концентрація, С, моль/л					
Хромвмісних стоків		Цианвмісні стоки		Кисло-лужні стоки	
Промивні води	ВТР	Промивні води	ВТР	Промивні води	ВТР
0,00016 моль/л	1,72 моль/л	0,02 моль/л	4,7 моль/л	0,02 моль/л	3,09 моль/л
Витрата стоків, м ³ /год					
0,86 м ³ /год	0,002 м ³ /год	0,48 м ³ /год	0,0007 м ³ /год	2,09 м ³ /год	0,005 м ³ /год

На підставі кількісного та якісного аналізу стічних вод гальванічного виробництва (протягом періоду з 1985 по 2011 рік), встановлено, що з метою економії водних ресурсів та як результат запровадження новітніх економічних технологій, в даний час зменшилось водоспоживання підприємствами, результатом чого є значна зміна кількісного та якісного складу стічних вод (в порівнянні від традиційного), а саме: зменшилися об'єми стічних вод (рис. 1), збільшилась концентрація йонів важких металів та склад забруднюючих речовин (рис. 2.), що значно ускладнює технологію їх знешкодження.

Також, важливим є те, що стічні води гальванічного виробництва значно змінили свій компонентний склад від традиційного, оскільки рецепти нових добавок, які використовуються при нанесенні покриття, для покращення його якості та надійності, не відкривають через комерційну таємницю. Тому традиційні технології, а саме обробка вапном, коагулянтами, флокулянтами, не забезпечать ефективного очищення стічних вод гальванічного виробництва.

Відомо що за способом організації систем очищення стічних вод можливо розглядати наступні їх варіанти, а саме:

- залповий: сумісне очищення відпрацьованих технологічних розчинів (ВТР) та промивних вод (ПВ);
- капельний: очищення ПВ в централізованій системі з дозуванням ВТР у голову централізованої системи ПВ;
- Комбінований: система очищення ПВ та локально оброблених ВТР у централізованій системі.

Надалі ми розглядаємо три основних способи організації систем очищення стічних вод гальванічного виробництва, які наведені у вигляді матеріальних балансів схем на рис. 3, 4, 5.

Матеріальні балансів семи складаються на основі методики розрахунку матеріальних балансів хіміко-технологічних процесів [3], [4]:

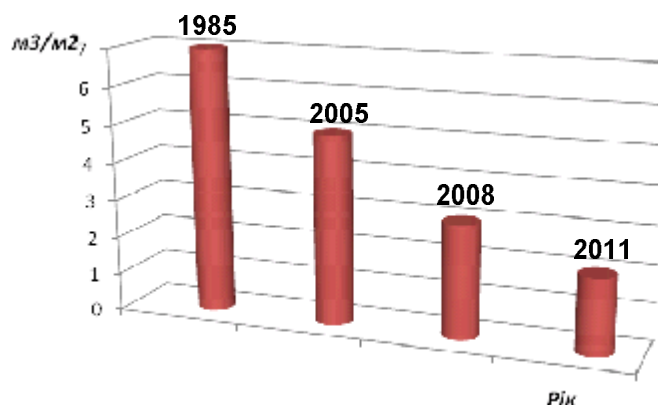


Рис. 1. Зміна витрати стічних вод на виробництво одного м² гальванопокриття протягом періоду з 1985 по 2011 рік.

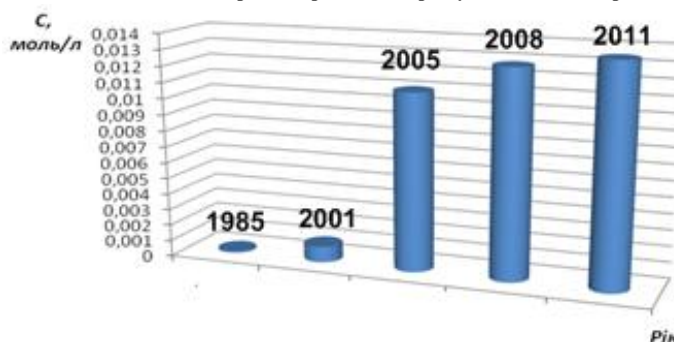


Рис. 2. Зміна концентрації промивної води гальванічного виробництва протягом періоду з 1984 по 2011 рік.

$$m_A + m_B + m_C + \dots m_I = mA'+mB'+mC'+\dots m_{врати}$$

$m_A + m_B + m_C + \dots m_I$ – маса компонентів які поступають на обробку.

$mA'+mB'+mC'+\dots$ – маса компонентів що виходять з обробки (в складі води та осаду).

$m_{врати}$ – виробничі втрати (до 15 %).

Маса компонентів визначається на основі теорії [5] – багатокомпонентний розчин в стані рівноваги дорівнює:

$$m_A = \frac{M_A}{M_{AB}} \cdot m_{AB} + \frac{M_A}{M_{AC}} \cdot m_{AC} \dots,$$

де $M_A, M_B \dots$ – маса моля йона A, B , що входять в склад AB, AC ;

m_{AB}, m_{AC} – маса речовин, що поступають в стічну воду, що визначаються на основі вихідних даних.

Розрахунки концентрацій забруднюючих речовин проводилися виходячи з вихідних даних стічних вод – технологічних карт електролітів, які використовуються на гальванічній ділянці, та на основі ефекту очищення на кожній ділянці очистки для кожного компоненту окремо.

Як слідує з матеріальних балансів невеликим технологічної системи, яка наведена на рис. 3, а саме сумісного очищення відпрацьованих розчинів (ВТР) та промивних вод (ПВ), є нестабільна робота станції очищення, через динамічні скиди ВТР з піковими значеннями концентрацій йонів важких металів. При скиді ВТР концентрація йонів важких металів збільшується у 300 %.

Крім того, слід вказати, що за спільного оброблення ВТР та ПВ відбуваються значні втрати хімічних реагентів при одночасному утворенні значної кількості шламів [1]. Хоча, сучасні технології обробки шламів і передбачають стадії ущільнення, зневоднення та захоронення, ці операції потребують значних енергетичних затрат, а за існуючих умов зберігання шламів невідворотним є забруднення навколишнього середовища.

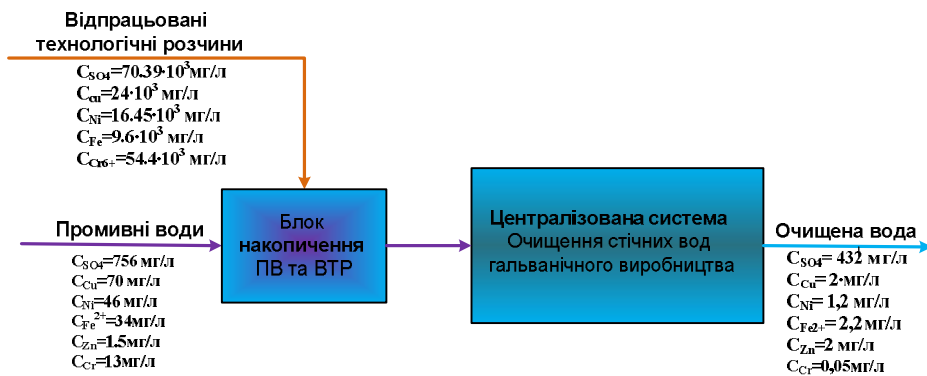


Рис. 3. Матеріальна балансова схема системи очищення стічних при залпового варіанту організації (сумісне очищення відпрацьованих розчинів (ВТР) та промивних вод (ПВ))

Матеріальний баланс крапельного способу організації системи очищення стічних вод гальванічного виробництва зображений на рис. 4.

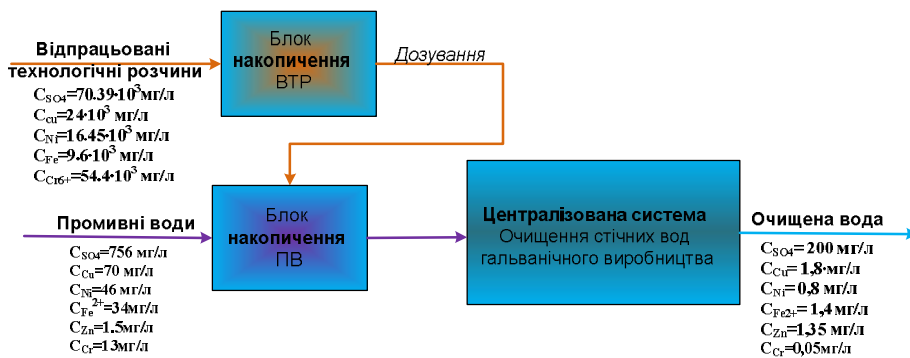


Рис. 4. Матеріальна балансова схема системи очищення стічних вод крапельного варіанту організації (очищення ПВ в централізованій системі з дозуванням ВТР у ПВ)

Багаточисельні експлуатаційні дослідження м.Київ, м.Донецьк, м.Броди, м. Луцьк, м.Луганськ, показали, що перевагами систем даного способу організації є те, що ВТР при локальному усередненні

частково взаємознешкоджуються та подаються у блок накопичення ПВ невеликими дозами. Але за рахунок того, що дані дози ВТР мають досить високі значення концентрацій забруднюючих речовин – усередненні значення концентрацій по йонам важких металів у блоці накопичення ПВ зростають на 80 %, а також склад ВТР постійно змінюється (ВТР нікелювання, ВТР пасивації тощо), це вносить значну дестабілізацію у систему очищення в цілому. Результатом цього є нестабільний та низький ефект очищення (таблиця 2).

Як правило запроєктоване рішення згідно рис. 4, працює в реальних умовах за схемою залпового варіанту (рис. 3).

Більш ефективно працюють системи очищення згідно комбінованого варіанту їх організації, про що свідчить матеріальний баланс на рис. 5.

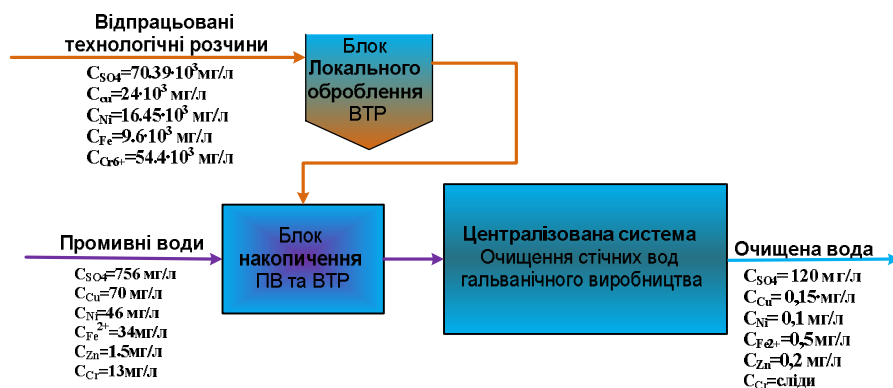


Рис. 5. Матеріальна балансова схема очищення стічних вод гальванічного виробництва згідно комбінованого варіанту організації (система очищення ПВ та локально оброблених ВТР у централізованій системі)

В процесі очищення стічних вод гальванічного виробництва у комбінованих системах (рис. 5) утворюються також другоразові відходи (хвости) у вигляді: зневодненого осаду від блоку фізико-хімічного очищення, елюатів від блоку йонного обміну, концентратів від блоку зворотного осмосу. Дані відходи також потребують додаткової нейтралізації та знешкодження, оскільки їх вплив на забруднення навколишнього середовища складає 6-10 % від загального.

Таблиця 2

Зведена таблиця показників якості очищення після кожного з розглянутих варіантів очищення стічних вод гальванічного виробництва

Позначення компонентів	Способи організації систем очищення, та показники їх ефективності (масова концентрація забруднюючих речовин в очищених водах).			
	Сумісне очищення ВТР та промивних вод (залповий варіант), мг/л	Дозування ВТР у промивні води (капельний варіант), мг/л	Спільне очищення ПВ та попередньо локально оброблених ВТР (комбінований варіант), мг/л	ГДК скиду у міську каналізаційну мережу, мг/л
SO ₄ ²⁺	432	200	120	188
Cu ²⁺	2	1,8	0,15	0,28
Ni ²⁺	1,2	0,8	0,1	0,13
Fe ³⁺	2,2	1,4	0,5	1,47
Zn ²⁺	2	1,35	0,2	0,31
Cr ³⁺	0,05	0,05	сліди	0,05

В даний час відомо, що класичні існуючі системи очищення стічних вод не включають відповідні підсистеми, для обробки вищевказаних відходів у повному обсязі.

Отже, як показали дослідження, існуючі варіанти організації систем очищення стічних вод гальванічного виробництва не забезпечують необхідної якості очищення не тільки по основним компонентам важких металів, але і по солемісту та органічним домішкам і такі недостатньо очищені стоки скидаються до міської каналізаційної мережі або у найближчі річки та водні об'єкти, що ускладнює роботу системи каналізації, забруднює ріки і водоймища.

Висновки: Для забезпечення ефективного очищення стічних вод гальванічного виробництва (досягнення норм ГДК) необхідне розділення ВТР по їх складу та їх локальна нейтралізація, перед сумісною обробкою у централізованій системі разом з промивними водами, з послідуочим доочищенням з метою максимального видалення йонів розчинних солей з води та повернення води у виробництво.

Така комбінована система очищення буде включати в себе етапи: знешкодження високотоксичних компонентів, вилучення цінних металів, вилучення йонів розчинних солей, вилучення органічних домішок,

утилізація осадів, утилізація «хвостів» елюатів після йонного обміну, сольового розчину після блоку зворотного осмосу тощо.

При цьому враховуючи процеси накопичення та формування нестационарного багатокомпонентного стоку гальванічного виробництва комбінована система допоможе прогнозувати концентрації забруднюючих речовин, витрати стоку для попереднього розрахунку споруд очищення (систем очищення), а також розробити систему автоматичного керування процесом, для забезпечення ефективної маловідходної, економічно доцільної та екологічно безпечної технології.

Перспективи подальших досліджень: Подальші дослідження повинні бути направлені на розробку комбінованої, автоматизованої системи очищення стічних вод гальванічного виробництва, яка враховуючи процеси накопичення та формування стоку забезпечить стабільний ефект очищеної води.

Література

1. Запольський А.К. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства / Запольський А.К., Образцов В.В. – К.: Техника, 1989. – 199с.
2. Рогов В.М. Электрохимическая технология изменения свойств воды / Рогов В.М., Філіпчук В.Л. – Львов.: Вища школа, 1989. – 128с.
3. Чечель П.С. Процессы и аппараты химической технологии / П.С. Чечель. – К.: Вища школа, 1974. – 140-192 с.
4. Крапилов. П.В. Задачи по технической химии / П.В. Крапилов. – К.: Вища школа, 1977. – 56-70 с.
5. Герц Г. Электрохимия / Герц Г. – М.: Мир, 1983. – 48 с.

Надійшла до редакції
19.2.2012 р.

УДК 53.082

Д.О. ГРИЦАЄВА, Г.В. БОГАТИРЬОВА

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

ПРИЛАД ДЛЯ АВТОМАТИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ РІВНЯ ЗНОШЕНОСТІ БАНКНОТ

В статті розглянуто актуальну проблему визначення платоспроможності паперових банкнот в Україні, а саме – визначення ступеня їх зношеності. Запропоновано схему приладу для автоматичного контролю платоспроможності. В основу приладу покладено принцип сканування зображення з подальшою цифровою обробкою зображення, що дає змогу виявити ознаки зношеності та оцінити їх кількісно.

This article describes the actual problem of determining the solvency of paper banknotes in Ukraine – namely, the determination of fitness. We offer the scheme of device for automatic control of solvency. Based on the principle of the image scanning, followed by digital image processing, so you can detect signs of deterioration and evaluate them quantitatively.

Ключові слова: банкнота, рівень зношеності.

Вступ

На сьогоднішній день гроші – це основний вид платежу. Матеріали, з яких роблять паперові банкноти (папір, фарби) розраховані на підвищену зносостійкість, проте і вони не вічні. Їх термін «життя» вимірюється місяцями, максимум – кілька років. Після чого вони втрачають свою платоспроможність. Загалом, платоспроможність банкноти визначається двома складовими: їх автентичністю (відсутністю підробок) та загальним фізичним станом (ступенем зношеності). Надалі, у статті під платоспроможністю мається на увазі саме ступінь зношеності банкнот.

Постановка проблеми

Казначейства різних країн самостійно встановлюють критерії, за якими оцінюється ступінь зношеності грошових знаків. Ці критерії заносяться у відповідний нормативний документ і обов'язкові до дотримання. Список ознак зношеності залежить від того, яким чином здійснюється аналіз стану купюри. Так, в Україні оцінка проводиться фахівцями візуально, тому ознаки зношеності розроблені таким чином, щоб працівник банку міг визначити платоспроможність купюри на око або за допомогою простих оптичних інструментів.

Згідно з постановою Національного банку України № 547 від 17.10.2004 р. "Про затвердження правил визначення платіжності та обміну банкнот і монет Національного банку" [1] до зношених належать банкноти, які мають один або більше таких ознак зношеності чи пошкоджень:

- потертість, значну втрату фарби на зображеннях, втрату папером жорсткості;
- загальні або локальні забруднення, плями та написи (включаючи видимі в ультрафіолетових променях) площею понад 400 кв. мм кожне, колір яких контрастує з кольором навколишнього ділянки