

ньому сульфат-іонів, який за ГОСТ 844-79 «Магнезия жженая» не повинен перевищувати 0,4 мас. % для першого гатунку і 0,7 мас. % – для другого гатунку в перерахунку на SO₃. Підвищення температури прожарювання до 1273 К спричиняє зменшення вмісту сульфат-іонів у кінцевому продукті до 0,26 % унаслідок повного розкладу амонію сульфату (температура розкладу становить понад 623 К [7]) і часткового розкладу NiSO₄ до NiO (температура розкладу – понад 1073 К [8]).

Отже, одержаний за 1273 К магнію оксид відповідає вимогам ГОСТ 844-79 «Магнезия жженая» за вмістом MgO і сульфат-іонів, а також повністю вимогам ГОСТ 1216-87 «Магнезит каустический», який можна використати для виробництва цементу та інших будівельних матеріалів, вогнетривів і штучних каменів підвищеної міцності.

Висновки. Для одержання магнію оксиду, який відповідає вимогам чинних стандартів, масове співвідношення між вологим осадом і промивним 2 %-м водним розчином амонію гідроксиду в процесі промивання магнію гідроксиду повинно становити 1:3. Промивання повинно здійснюватися у три стадії способом репульпації.

1. Горноста́й О.Б. Вплив концентрації нікелю сульфату в розчині на кінетику контактного осадження на магнії порошкового нікелю //Вісник Національного університету "Львівська політехніка". – 2008. – №609.– С.7–9. 2. Перекупко Т.В. Интенсифікація процесів комплексної переробки полімінеральних калійних руд Прикарпаття застосуванням органічних реагентів і розчинників: Дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.01. – Львів, 1998. – 306 с. 3. Перекупко Т.В., Ковальський І.О., Максимович І.Е. Исследование процесса противоточной промывки гидроксида магния, осажденного диэтанололамином //Вестник Львов. политехн. ин-та. – 1986. – №191.– С.64–65. 4. Яворський В.Г., Перекупко Т.В., Макідо О.Ю. До вивчення фільтраційних характеристик гідроксиду магнію, осажденного моноетаноламіном з розчинів сульфату магнію // Вісник ДУ "Львівська політехніка". – 1998. – №339.– С.159–161. 5. Макідо О.Ю. Розроблення технологічного процесу одержання магнію оксиду з розчинів магнію сульфату і хлориду моноетаноламіновим способом: Автореф. ...канд. техн. наук: 05.17.01. – Львів, 2000. 6. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю.Ю. Лурье – М.: Химия, 1984. – 448 с. 7. Краткий справочник по химии /И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. – К.: Наук. думка, 1987. – 829 с. 8. Позин М.Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот): В 2-х ч. – Л.: Химия, 1974. — Ч.1. – 791 с.

УДК 628.1

З.О. Знак, Л.В. Савчук, Р.В. Мних
Національний університет "Львівська політехніка",
Кафедра хімії і технології неорганічних речовин

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД М'ЯСОПЕРЕРОБНОГО ПІДПРИЄМСТВА

© Знак З.О., Савчук Л.В., Мних Р.В., 2010

Виконано дослідження очищення стічних вод м'ясопереробного підприємства флотацією та реагентними методами, зокрема в полі дії ультразвукових коливань

Are executed studies on the purification of waste water of the meat-processing enterprise by flotation and reagent methods, in particular in the field of the action of the ultrasonic fluctuations.

Огляд джерел літератури та постановка завдання. Постійне погіршення якості природних вод в Україні зумовлене низкою причин, серед яких однією з найважливіших є недотримання нормативів під час скидання стічних вод у природні водойми. Чимала частка забруднювальних

речовин потрапляє у довкілля внаслідок діяльності підприємств м'ясопереробної промисловості. Ці стоки характеризуються високим вмістом органічних сполук різних класів (білки, жири), які зумовлюють високі значення такого показника, як хімічне споживання кисню. У природних водоймах ці стоки спричиняють виникнення дефіциту кисню, негативно впливають на водні екосистеми та погіршують якість води [1, 2]. Відтак вода, яку забирають із природних водойм для потреб промислових та комунальних підприємств, для забезпечення відповідності її показників вимогам чинних стандартів потребує застосування складніших технологічних процесів очищення.

Традиційно стоки підприємств м'ясопереробних підприємств очищають біологічними методами [3, 4]. Однак вони, зокрема аеробні, потребують певного співвідношення між біогенними елементами – Карбоном, Нітрогеном і Фосфором, та характеризуються порівняно невисокою швидкістю очищення. Тому для досягнення високих показників процесу необхідно забезпечити високу тривалість процесу, а це вимагає громіздкого обладнання. Окрім того, діяльність мікроорганізмів є ефективною лише в доволі вузькому діапазоні рН середовища, тому необхідне попереднє коригування рН стоків, що вимагає додаткових витрат.

Хімічні методи очищення здійснюються з використанням спеціально підібраних реагентів [5] і характеризуються значно вищими швидкостями, що дає змогу різко зменшити об'єми технологічного обладнання. Окрім того, для інтенсифікації реагентних методів очищення стоків можна застосовувати низку фізичних методів, зокрема, акустичних.

Комбіноване очищення має ту перевагу, що в ньому можна поєднати частини різних за фізико-хімічними засадами технологічних процесів, але це може призводити до істотного збільшення кількості технологічних стадій процесу та відповідно кількості обладнання.

Отже, під час вибору технології очищення стічних вод необхідно враховувати не тільки склад конкретних стоків, але й потужність і наявні площі на певному підприємстві, його розташування, можливість утилізації відходів, що утворюються під час очищення стоків тощо. Об'єктом досліджень були стічні води, що утворюються на одному з м'ясопереробних підприємств Дрогобицького району. Необхідно наголосити, що сьогодні стічні води без жодного очищення скидаються в притоку р. Тисмениця, яка протікає безпосередньо біля підприємства.

Мета роботи – дослідження складу стоків зазначеного м'ясопереробного підприємства, вибір методів їх очищення та встановлення можливості інтенсифікації процесу реагентного очищення акустичними методами.

Експериментальна частина. Визначення ХСК виконували за ДСТУ ISO 6060: 2003.

Дослідження очищення стоків флотаційним та реагентними методами виконували на оригінальних установках; а процес реагентного очищення із застосуванням акустичних коливань ультразвукового діапазону – із застосуванням ультразвукового генератора магнітострикційного типу "Ultrasonic UD-20".

Внаслідок виконання моніторингу стоків з'ясовано, що залежно від виду технологічних операцій утворюються стоки двох видів, які істотно відрізняються складом, показниками та зовнішнім виглядом (табл. 1).

Перші ("світлі") стоки з інтенсивним забарвленням від жовтогарячого до оранжевого утворюються протягом робочої зміни (цех працює лише в одну зміну) кожного дня в період з понеділка по п'ятницю кожного тижня. Формуються стоки під час періодичного миття технологічного обладнання. Склад зазначених стоків протягом робочої зміни коливається, їх усереднення відбувається у септику. Величина ХСК цих стоків після усереднення коливалась у межах 480...2500 мг О/дм³, а рН – у межах від 6,0 до ...10,9.

Стоки другого виду ("темні") утворюються після миття копильного устаткування, яке здійснюють лише один раз на тиждень – в суботу, водним розчином суміші лугів – КОН і NaОН. Величина ХСК цих стоків з темно-коричневим забарвленням змінювалась в межах 4400...6000 мг О/дм³, значення рН цих стоків дорівнювало 12,3...12,4.

Характеристики стічних вод ковбасного цеху

№ проби	Вид стоків	Величина ХСК, мг О/дм ³	рН стоків	Періодичність утворення	Добові обсяги, м ³
2	«світлі»	1450	10,25	понеділок– п'ятниця	5
3		1070	6,00		5
		1380	10,20		5
4	«темні»	4400	12,35	субота	4...4,5
5		6510	13,10		4...4,5
6		6240	12,45		4...4,5
7		5360	12,24		4...4,5

На підставі виконаних аналізів стоків, що утворюються на підприємстві, та з урахуванням того, що підприємство розташоване на обмеженій території, яка межує з присадибними ділянками, можна стверджувати, що очищення стоків біологічними методами є неможливим. Відтак очищення доцільно здійснювати фізичними (флотацією) та реагентними методами.

У разі «світлих» стоків під час флотації відбувалось прояснення розчину, зміна його забарвлення та утворення дисперсних частинок, які разом з піною виносились з флотатора; протягом однієї години ХСК зменшувалось фактично удвічі (рис. 1).

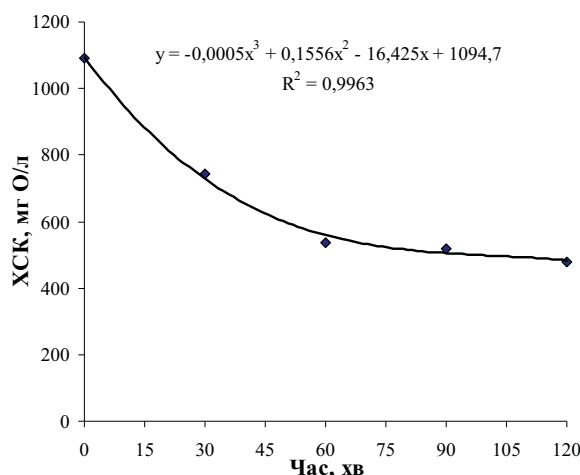
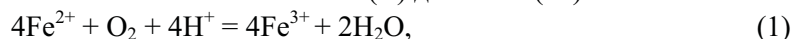


Рис. 1. Залежність величини ХСК стоків від часу під час флотації,
 $XСК_0 = 1070$ мг О/дм³; $pH_0 = 6,0$

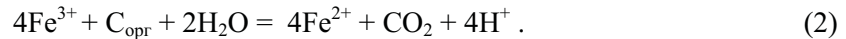
Повільна зміна ХСК на початкових стадіях процесу зумовлена тим, що цей процес відбувається через стадію формування дисперсних частинок внаслідок зменшення розчинності органічних сполук у водному середовищі.

Однак, якщо початкове значення рН стоків дорівнювало близько 10, то спостерігалось дуже інтенсивне утворення піни, яка швидко виносилась із флотатора. Під час флотації «темних» стоків протягом 10...20 хв (за різної витрати повітря) з флотатора виводилось 50...70 % рідкої фази. Прояснення рідини, що залишалась у флотаторі, за візуальними спостереженнями фактично не відбувалось, а величина ХСК зменшувалась незначно – на 10...15 %. Отже, для застосування методу флотації з метою зменшення ХСК стоки з високим значенням рН необхідно попередньо коригувати за величиною рН.

Як реагенти застосовували заліза (II) сульфат та кальцію оксид. Вибір першого зумовлений тим, що за присутності кисню відбувається окиснення іонів Заліза (II) до Заліза (III):



які здатні окислювати (потенціал системи $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ дорівнює 0,771 В) органічні сполуки у водному середовищі:



Отже, окиснення органічних сполук може відбуватись як каталітичний процес.

За присутності у стоках заліза (II) сульфату (вміст у розчині дорівнював 0,015 %) та перемішуванні, під час якого рідина аерувалась, відбувається часткове окиснення органічних речовин, про що свідчить зміна окисно-відновного потенціалу (ОВП) середовища (табл. 2).

Таблиця 2

Зміна величини рН і окисно-відновного потенціалу в часі за присутності в «світлих» стоках заліза (II) сульфату, рН₀ = 9,4, ОВП₀ = 0 мВ

Параметри системи	Тривалість перемішування, хв				
	0	10	20	30	40
рН	8,1	7,4	6,9	6,6	6,5
ОВП, мВ	0	5	18	40	35

Однак зміна ХСК протягом вказаного часу є незначною і дорівнює усього 200...250 мгО/дм³, тобто зменшується на 10...15 % від початкового значення, що можна пояснити недостатньою аерацією середовища та виведенням значної частини іонів Заліза (II) із реакційної системи внаслідок утворення за рН близько 12 малорозчинних сполук..

За інтенсивної аерації стоків (ХСК₀ = 4400 мг О/дм³ і рН₀ = 2,35) у флотаторі та присутності в системі заліза (II) сульфату протягом 20 хв рН зменшилось до 10,2, що свідчить про перебіг реакцій (2) і (1), а відтак і окиснення органічних сполук (рис. 2).

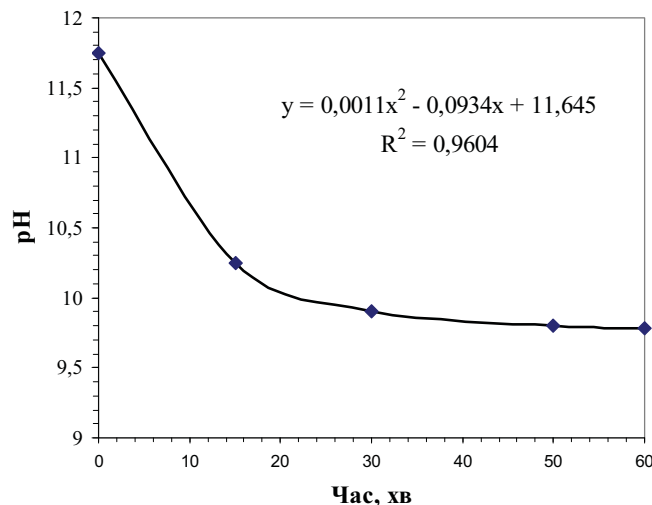


Рис. 2. Залежність величини рН розчину протягом флотації:

$$V_{\text{стоків}} = 250 \text{ см}^3; V_{\text{коаг.}} = 25 \text{ см}^3$$

Через 60 хв величина рН дорівнювала 9,7, а значення ХСК зменшилось до 1190 мг О/дм³, тобто ступінь очищення дорівнював близько 73 %. Протягом наступної години величина ХСК зменшилась ще на 400 мг О/дм³, а ступінь очищення відповідно зріс до 82 %.

У разі попередньо нейтралізованих стоків (рН = 7) протягом 60 хв досягли значення ХСК 1280 мг О/дм³ (ступінь очищення – 71 %). Отримані результати можна пояснити тим, що із зменшенням лужності зміщується рівновага в системі органічна кислота-органічна сіль у бік кислоти, стійкість яких, найімовірніше, зростає. Ці міркування підтверджує те, що за рН 5,1 величина ХСК досягала 1430 мг О/дм³ (через годину від початку дослід). При цьому варто відмітити, що в нейтральному та слабкокислому середовищах утворення піни було незначним, а прояснення розчину було більшим, ніж у лужних стоках.

Залежність величини ХСК стічних вод від рН за час аерації 1 год показано на рис. 3.

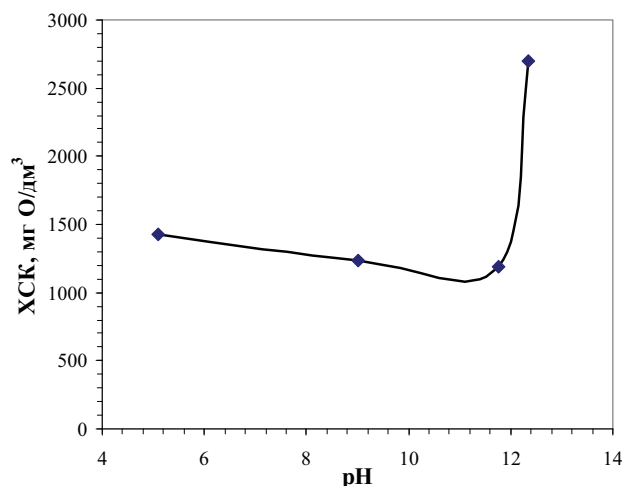


Рис. 3. Залежність величини ХСК стічних вод після аерації від рН: тривалість флоатації – 60 хв; $XCK_0 = 4400$ мг о/дм³

Як відомо, окисна здатність речовин-окисників зростає із зменшенням рН середовища. Тому наступні дослідження виконували за умови попереднього коригування величини рН стоків у кислотну область. Для цього застосовували розведену (1 : 3) сульфатну кислоту.

Після додавання до 200 мл стоків з $pH_0 = 12,35$ розчину сульфатної кислоти досягали значення $pH = 4,95$, а потім після додавання 5 см³ 20 %-го розчину заліза (II) сульфату величина рН зменшувалась до 4,5. Це значення відповідає рекомендованому в літературних джерелах для очищення стоків від деяких органічних речовин.

Після аерації стоків, яку здійснювали на установці для флоатації протягом години, значення ХСК зменшувалось від 4400 до 1410 мг О/дм³ (рис. 4) .

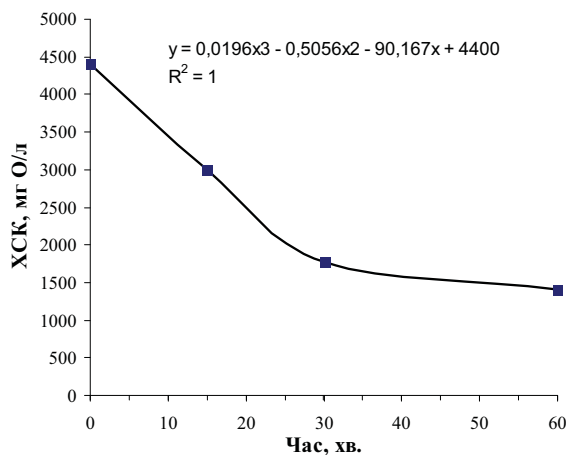


Рис. 4. Залежність величини ХСК стоків від часу під час аерації за присутності заліза (II) сульфату: $XCK_0 = 4400$ мг О/дм³; $pH_0 = 12,35$ (після коригування і додавання заліза (II) сульфату $pH = 4,5$)

Ступінь вилучення органічних речовин сягав 68 %. Подальше аерування до істотного зменшення величини ХСК не призвело.

Отримані результати свідчать, що величина ХСК стоків після фільтрації залишається дуже високою, що зумовлює необхідність організації подальших стадій очищення: реагентного або біологічного.

Як зазначалось вище, обидва види стоків містять речовини жирного ряду. Тому логічно передбачити, що їх вилучення з розчиненого стану може бути досягнуте внаслідок утворення

нерозчинних солей, зокрема кальцієвих. Ці сполуки повинні утворювати осад, який можна було б порівняно легко виділити із стоків. Тому досліджували вплив сполук кальцію на утворення осаду та величину ХСК після додавання реагентів.

Як кальцієвмісні сполуки використовували кальцію гідроксид, кальцію оксид та кальцію хлорид.

Кальцію гідроксид і кальцію оксид після додавання до стоків утворюють гетерогенну систему, оскільки у рідкій фазі вони утворюють суспензією гідратованого кальцію оксиду $\text{CaO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Перевагою застосування цих реагентів є те, що тверді частинки можуть відігравати роль центрів коагуляції під час використання коагулянтів та флокулянтів. Головним недоліком застосування цих двох реагентів є порівняно невисокий ступінь використання кальцію оксиду, тому що він характеризується низькою розчинністю – $1,4 \text{ г/дм}^3$.

Кальцію хлорид є добре розчинною сполукою, тому ступінь його використання повинен бути максимальним. Внаслідок утворення малорозчинних солей кальцію варто очікувати утворення дисперсної фази, яка і повинна надалі відігравати роль центрів коагуляції.

Встановлено, що застосування кальцію хлориду не зменшує величини ХСК – його значення фактично дорівнює початковому (у межах похибки аналізу).

Встановлено, що додавання кальцію оксиду у вигляді твердої речовини безпосередньо до стоків є менш ефективним, ніж застосування розчину кальцію гідроксиду – вапняного молока. Так, введення до 200 см^3 “світлих” стоків з початковим рН 10,2 2 г CaO та еквівалентною йому кількістю розчину (10 см^3 20 %-го розчину) за однакових умов (інтенсивного перемішування протягом 15 хв, тривалості пластівцеутворення – 60 хв, відділення осаду фільтрацією через фільтрувальний папір “синя стрічка”) забезпечують зменшення величини ХСК відповідно від 1450 до 800 і 680 мг О/дм^3 . Це можна пояснити тим, що після введення твердого CaO одночасно відбувається його гідратація та хемосорбція на ньому розчинених органічних сполук. Внаслідок гідратації утворюється деяка кількість розчиненого кальцію гідроксиду, яка перебуває в рівновазі з твердим CaO . Оскільки надалі спостерігається утворення грубих зависів, то це означає, що швидкість гідратації є більшою, ніж хемосорбції. У разі застосування суспензії кальцію гідроксиду до стічних вводиться гідратований кальцію оксид та деяка кількість розчинного кальцію гідроксиду, яка утворилась під час розчинення CaO у воді. Це й забезпечує більший ступінь зв’язування розчинних органічних сполук у вигляді малорозчинних сполук кальцію.

На підставі отриманих результатів дійшли висновку, що в подальших дослідженнях серед кальцію оксиду та кальцію гідроксиду доцільніше використовувати другий реагент.

До того ж очевидною є значна перевитрата кальцію гідроксиду в процесі очищення стоків. Одним із методів інтенсифікації процесів за участю твердофазних реагентів є, як відомо, застосування акустичних коливань, зокрема в ультразвуковому діапазоні. Тому подальші дослідження були спрямовані на встановлення ефективності застосування ультразвукових випромінювань у процесах очищення стоків кальцію гідроксидом.

Результати досліджень наведено у табл. 3. Вони свідчать, що навіть за низької потужності акустичних випромінювань ультразвукового діапазону спостерігається зростання ступеня очищення стоків за умови збільшення вмісту кальцію гідроксиду в системі. Отримані результати можна пояснити тим, що в полі дії акустичних випромінювань виникає область доволі розвинутої кавітації. У ній різко інтенсифікуються дифузійні явища, що сприяє збільшенню швидкості взаємодії реагентів з органічними сполуками. По-друге, у кавітаційних полях можливе часткове руйнування не тільки твердих частинок CaO , але й органічних сполук з генеруванням реакційно активних частинок радикальної природи.

Отримані результати свідчать про ефективність застосування акустичних випромінювань, зокрема ультразвукового діапазону, для інтенсифікації процесів реагентного очищення стічних вод м’ясопереробних підприємств.

Вплив ультразвукових акустичних випромінювань на величину ХСК стоків під час їхнього очищення твердим СаО (ХСК₀ = 460 мг О/дм³)

Вміст СаО у стоках, %	Величина ХСК, мг О/дм ³ / ступінь очищення	
	Перемішування без озвучування	Озвучування стоків з СаО
2,5	420 / 9	405 / 12
5,0	360 / 22	320 / 30
7,5	315 / 31	240 / 48
10,0	280 / 39	170 / 63

Подальші дослідження будуть спрямовані на дослідження впливу потужності акустичних випромінювань та тривалості озвучування реакційної системи на показники процесу очищення стічних вод.

1. Иванченко О.Б., Хабибуллин Р.Э. Токсические свойства сточных вод мясоперерабатывающего предприятия // Изв. вузов. пищевой технологии. – 2006. – №4. – С. 114–116.
2. Брындина Л.В. Оценка предприятий мясной промышленности с экологической позиции. Экологические системы и приборы. – 2007. – № 12. – С. 27–29.
3. Kleerebezem R., Macarie H. Treating industrial wastewater: Anaerobic digestion comes of age. Chem. Eng. – 2003. – 110. – № 4. – С. 56–64.
4. Колесов Ю.Ф., Катраева И.В. Анаэробная биохимическая очистка сточных вод мясокомбинатов. Сб. тр. каф. ЮНЕСКО ННГАСУ. – 2003. – № 4. – С. 21–37.
5. Запольський А.К., Мішкова-Клименко Н.А., Астрелін І.М., Брик М.Т., Гвоздяк П.І., Князьова Т.В. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод: Підручник. – К.: Лібра, 2000. – 552 с.

УДК 661.832(088.8)

Т.В. Перекупко, О.О. Мудрий, І.М. Кучак
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра хімії і технології неорганічних речовин

**ОДЕРЖАННЯ КАЛІЙНОЇ СЕЛІТРИ КОНВЕРСІЄЮ МАГНІЮ
 НІТРАТУ КАЛІЮ ХЛОРИДОМ З ВИСОЛЮВАННЯМ
 ІЗОПРОПІЛОВИМ СПИРТОМ**

© Перекупко Т.В., Мудрий О.О., Кучак І.М., 2010

Досліджено одержання калійної селітри конверсією розчинів магнію нітрату з твердим калію хлоридом та висолювання утвореного калію нітрату в тверду фазу ізопропіловим спиртом. Вивчено вплив концентрації магнію нітрату в початковому розчині, кількості доданого калію хлориду і масового співвідношення між реакційною масою і спиртом на ступені конверсії реагентів, склад і вихід одержаного добрива.

The potassium nitrate obtaining by the conversion of the magnesium nitrate solutions with potassium chloride and the salting-out of resulting potassium nitrate in solid phase by isopropyl alcohol was investigated in this work. The influence of the magnesium nitrate concentration in the primary solution, quantity of add-on potassium chloride and mass proportion between reagents and isopropyl alcohol on the conversion level of reagents, mixture and output of obtained fertilizer was determined.

Внесення в ґрунт необхідних для живлення рослин елементів дає змогу одержати високі врожаї і застосовувати передові технології землеробства. Потреба сільськогосподарського