

З. О. Знак, Ю. В. Сухацький, Р. В. Мних
 Національний університет «Львівська політехніка»,
 кафедра хімії і технології неорганічних речовин

РОЗРОБЛЕННЯ КАВІТАЦІЙНО-ФЛОТАЦІЙНОГО ПРОЦЕСУ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД В АСПЕКТІ РЕАЛІЗАЦІЇ СУЧASNІХ КОНЦЕПЦІЙ СИНТЕЗУ ХІMІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ СИСТЕМ

© Знак З. О., Сухацький Ю. В., Мних Р. В., 2014

На підставі результатів дослідження процесів очищення стічних вод від органічних сполук у кавітаційних полях запропоновано концепцію кавітаційно-флотаційного очищення стоків. У ній реалізовано головні сучасні концепції синтезу хіміко-технологічних систем.

Ключові слова: стічні води, стеарат, кавітація, флотація, очищення

The concept of cavitation and flotation wastewater treatment on the basis of the research results of wastewater processes from organic compounds in cavitation fields is suggested. There are implemented the main modern conceptions of the chemical and technological systems synthesis within this concept.

Key words: wastewater, stearate, cavitation, flotation, treatment

Вступ. Технологічні процеси знешкодження промислових викидів, зокрема очищення стічних вод потребують значних фінансових витрат і загалом спричиняють збільшення собівартості цільового продукту. Це зумовлене тим, що різного роду викиди за вмістом речовин-забруднювачів зазвичай є низько концентрованими, що й вимагає застосування доволі громіздкого очисного обладнання та істотних енергетичних витрат. Тому пошук раціональних способів зменшення витрат на організацію технологічних процесів з очищення викидів належать до одних із пріоритетних. Особливо це стосується технології кондиціювання стічних вод, оскільки недостатньо або й взагалі неочищені стічні води, обсяг скидання яких у довкілля з кожним роком зростає, спричиняють постійне погіршення якості природних вод, деградацію екосистем. Україна має достатньо обмежені ресурси прісних вод, тому погіршення стану природних водойм зумовлює необхідність застосування все складніших технологій очищення вод перед їх застосуванням у різних галузях промисловості. Одним із напрямів, що дають змогу раціональніше організувати процеси очищення, є реалізація сучасних концепцій синтезу хіміко-технологічних систем (ХТС).

Постановка задачі та огляд джерел літератури. Сучасні підприємства різних галузей промисловості охоплюють чимало різнопланових технологічних процесів, які забезпечують випуск широкого асортименту продукції. В епоху ринкової економіки це дає змогу підприємствам швидше реагувати на зміну попиту на ринку на ті чи інші види товарної продукції, а відтак зменшити ризики своєї діяльності. Однак це призводить до істотних коливань складу стічних вод, оскільки він залежить від виду сировини та фізико-хімічних зasad технологічних процесів. Очевидно, що технологічна схема очищення стічних вод до нормативних показників повинна охоплювати комплекс різнопланових технологічних процесів: фізичних, фізико-хімічних, хімічних, біологічних.

Типовим прикладом виробництв, де склад викидів істотно змінюється не тільки залежно від асортименту продукції, а, навіть, протягом доби чи робочої зміни, є підприємства переробної галузі, зокрема м'ясопереробної [1]. Так, величина хімічного споживання кисню (ХСК) стічних вод може коливатись у межах 1100–21700 мг О₂/дм³, а pH – в діапазоні 6,0–12,4; при цьому вміст жирів та солей жирних кислот сягає 400 мг/дм³ і більше.

Типові схеми очищення зазначених стічних вод охоплюють попереднє очищення фізичними (відстоювання, фільтрація, флотація), фізико-хімічними (коагуляція) та біологічним (переважно аеробний) методами [2]. Одним з найефективніших методів попереднього очищення стічних вод від дисперсних частинок є напірна флотація [2]. Однак ступінь вилучення розчинених органічних сполук, передусім жирного ряду, цим методом є невисоким. Виконаними попередніми дослідженнями встановлено, що для вилучення сполук жирного ряду доцільно застосовувати дешеві реагенти природного походження – кальцію оксид та гідроксид. Істотне підвищення реакційної здатності цих сполук досягалось як внаслідок попереднього оброблення їх водних суспензій, так і під час безпосереднього очищення стічних вод у кавітаційних полях [3–5]. При цьому, у другому випадку було зауважено, що продукти взаємодії сполук Кальцію з органічними сполуками флотувались на поверхню рідини; це й стало предметом подальших досліджень.

Мета роботи полягала в дослідженні системи процесів, що відбуваються під час та після оброблення водних середовищ як імітатів стічних вод з високим вмістом сполук жирного ряду, та розроблення на підставі отриманих результатів концепції кавітаційно-флотаційного процесу очищення стічних вод.

Експериментальна частина. Дослідження виконували на лабораторній установці, схема якої наведена на рис. 1.

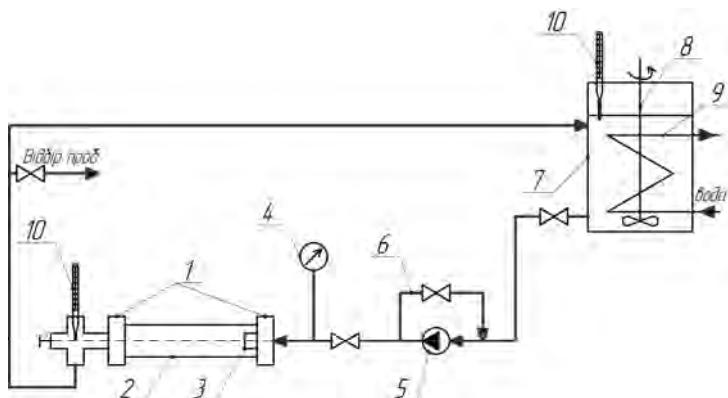


Рис. 1. Схема установки для комплексного дослідження процесів гідродинамічної кавітації та флотації: 1 – вузол герметизації; 2 – корпус; 3 – кавітувальний елемент; 4 – манометр; 5 – насос; 6 – байпас; 7 – циркуляційна ємність; 8 – мішалка; 9 – контур охолодження; 10 – контрольний термометр

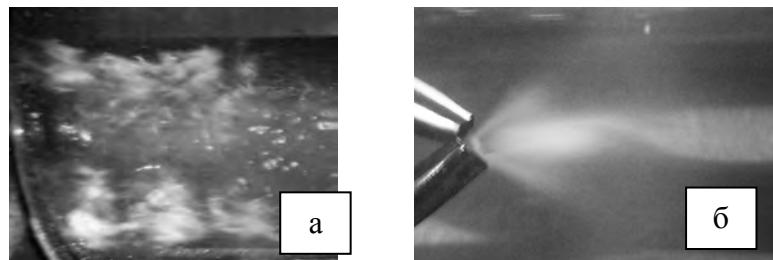
Гідродинамічний кавітатор (рис. 1) складається з кварцового корпусу 2, вузлів герметизації 1 та змінного кавітувального елементу 3 (конус, сопла, насадки з отворами). Рідкофазне середовище (імітатів стічних вод, суспензію реагенту ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) тощо) із циркуляційної ємності 7 відцентровим насосом 5 подавали в гідродинамічний кавітатор, тиск на вході в який регулювали байпасом 6 із відповідними кранами. Для забезпечення ізотермічності процесу циркуляційну ємність 7 було оснащено контуром охолодження 9.

Об'ємно-просторове розташування ділянки кавітації у кавітаторі визначали, аналізуючи кіногіфотограми, а також візуально за особливістю поширення (розсіювання) лазерного променя у водних середовищах. Дослідження виконували за тиску на вході в кавітатор 0,2–0,6 МПа.

Аналіз газової фази, що утворювалась під час кавітації, на вміст водню виконували хроматографічно (хроматограф “Газохром 3001”, детектор – катарометр).

Ефективність дії кавітатора з різними кавітувальними елементами визначали за енергетичним (тепловим) коефіцієнтом корисної дії (ККД).

Результати та їх обговорення. Установлено, що формування ділянки кавітації та енергетичні показники процесу залежать (за однакових умов перебігу процесу) від конструкції кавітувального елементу. У кавітаторах струменевого типу з елементами у вигляді сопел і насадки з отворами формування ділянки кавітації відбувається на деякій віддалі від цих елементів, тобто створюється ефект суперкавітації (рис. 2). За цих умов ерозії зазначених елементів не помічено, тоді як в кавітаторі з рухомим конусом спостерігали руйнування кавітувального елемента.



*Рис. 2. Формування кавітаційного поля в кавітаторі струменевого типу з різними кавітувальними елементами (зйомка зі спалахом):
а – насадка з отворами; б – соплами*

На рис. 2, а добре видно, що ділянка розвиненої кавітації, яка створюється насадкою з отворами, має неоднорідну структуру і вона практично локалізована поблизу насадки. У цьому разі час перебування рідиннофазного потоку в зоні кавітації, а, відтак інтенсивність їх оброблення, є порівняно невисокою. У разі використання струменевого кавітатора зі сoplами (рис. 2, б) формується суцільна ділянка кавітації. Візуально її протяжність становить близько 15 см, але методом лазерного сканування за інтенсивністю розсіюванням променя визначили, що ділянка кавітації поширюється на відстань близько 1 м (довжина кварцового корпусу кавітатора дорівнювала 1 м) та займає практично весь переріз корпусу. «Розмита» дифузна ділянка розвиненої кавітації свідчить про дуже малі розміри кавітаційних бульбашок (рис. 3). Установлено також, що такий тип кавітатора має найвищий енергетичний ККД, що сягає 77 %.



Рис. 3. Формування кавітаційного поля в струменевому кавітаторі із соплами (зйомка зі спалахом)

Під час дослідження впливу гідродинамічної кавітації на перебіг процесу очищення імітатів стічних вод, що містили натрію стеарат – сіль жирної кислоти як типовий забруднювач у стічних водах м'ясопереробних підприємств – за допомогою суспензії кальцію гідроксиду виявили, що продукти реакції спливали на поверхню рідини. Вони утворювали стійку щільну піну, на підставі чого було зроблено висновок, що супутнім процесом кавітації була флотація. Важливо, що флотація відбувалась без додаткового підведення енергії для диспергування газу, як, наприклад, у традиційних процесах флотації, а гази, що спричиняють флотацію виділяються під час здійснення попередньої стадії кавітаційного оброблення водного середовища.

Методами потенціометричного аналізу та інфрачервоної спектроскопії встановлено, що до складу твердої фази піни входив тільки кальцію стеарат. Завдяки флотації із реакційної системи виводяться продукти взаємодії, а відтак покращуються показники цієї стадії очищення стічних вод. Одночасно методом потенціометричного титрування встановлено, що в кавітаційних полях ступінь використання кальцію гідроксиду практично вдвічі більший, ніж у контрольному досліді.

Встановлено, що флотації кальцію стеарату передує певний час індукції, тривалістю близько 3 хв, протягом якого утворення піни не виявлено. Найімовірніше, флотація відбувалась лише після утворення дисперсних частинок, розміри яких співвимірні з розмірами бульбашок газової фази, що генеруються внаслідок кавітаційних процесів. Протягом індукційного періоду виникають високо-дисперсні частинки як зародки формування частинок більшого розміру.

Протягом кавітаційного оброблення реакційного середовища візуально спостерігали освітлення рідиннофазного середовища – наприкінці процесу рідина стала практично прозорою, ступінь очищення сягав 85 % (рис. 4).

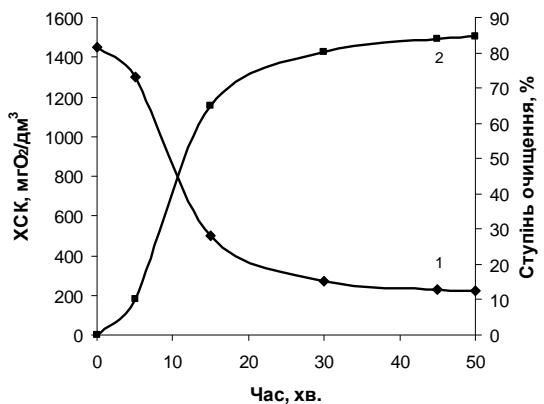


Рис. 4. Залежність величини ХСК ($\text{мгO}_2/\text{дм}^3$) (1) та ступеня очищення стічної води (2) від часу оброблення реакційної суміші в гідродинамічному струменевому кавітаторі

Зміна вмісту органічної сполуки в середовищі, якій пропорційна величина ХСК, практично збігається із зміною маси піни – кальцію стеарату. Так, через 50 хв. маса піни (у перерахунку на суху речовину) становила 6,3 г, відповідала досягнутому ступеню очищення імітату стічної води; відносна похибка не перевищувала 6 %. Вже через 15 хв. оброблення реакційної суміші величина ХСК зменшилась майже втричі й дорівнювала близько $500 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$. За такого значення ХСК, відповідно до нормативних документів, стічні води після кавітаційно-флотаційного очищення можна зразу подавати на аеробне біологічне очищення. За традиційними схемами стічні води з початковим значенням ХСК понад $600 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$ послідовно очищують із застосуванням анаеробних та аеробних процесів. Отже, у разі кавітаційно-флотаційного оброблення стічних вод із застосуванням дешевих кальцієвмісних реагентів організація анаеробного очищення, яке відбувається у громіздкому технологічному обладнанні, не потрібна. Відповідно це істотно зменшує витрати на організацію та експлуатацію усього технологічного процесу очищення концентрованих за органічними речовинами стічних вод.

Отримані результати експериментальних досліджень дали змогу сформулювати нову концепцію очищення висококонцентрованих за органічними сполуками стічних вод – кавітаційно-флотаційну. При цьому ефект флотації виникає саме внаслідок реалізації процесу кавітації, що передує їй, без додаткового підведення енергії. У запропонованому кавітаційно-флотаційному процесі реалізовано низку сучасних концепцій синтезу ХТС. По-перше, реалізовано концепцію раціонального використання технологічного обладнання, оскільки кавітатор та флотаційну камеру необхідно виконати суміщеними – як один апарат. По-друге, реалізовано раціональне використання енергетичних ресурсів, бо обидва процеси – кавітація та флотація – відбуваються лише внаслідок підведення енергії до потоку рідини на вході в кавітатор. По-третє, внаслідок кавітаційної активації досягається практично повне використання малорозчинних реагентів, зокрема кальцію гідроксиду.

Висновки. Розроблена кавітаційно-флотаційна концепція дає змогу значно покращити показники й спростити технологію очищення стічних вод за рахунок реалізації сучасних технологічних концепцій синтезу ХТС.

Подальші дослідження будуть спрямовані на встановлення раціональної конструкції апарату для реалізації кавітаційно-флотаційного процесу очищення стічних вод.

1. Знак З. О., Савчук Л. В., Мних Р. В. Дослідження процесу очищення стічних вод м'ясо-переробного підприємства / Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2010. – № 667. – С. 54–58. 2. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод. А. К. Запольський, Н. А. Мішкова-Клименко; І. М. Астрелін, М. Т. Брик, П. І. Гвоздяк, Т. В. Князькова. –К.: Лібра, 2000. – 552 с. 3. Яворський В. Т., Знак З. О., Мних Р. В. Вплив кавітаційного оброблення на фізико-хімічні властивості кальцію гідроксиду / Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2013. – Том 49, № 3. – С. 80–85. 4. Мних Р. В. Гідродинамічна активація твердофазних реагентів у технологіях кондиціювання стічних вод / Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2012. – № 726. – С. 28–32. 5. Мних Р. В., Знак З. О., Гусяк А. М. Кавітаційне активування водної суспензії кальцію гідроксиду в процесах реагентного очищення стічних вод / Науковий вісник Нац. лісотехн. ун-ту України. – Львів: РВВ НЛТУ. – Вип. 23.4. – С. 98–105.

УДК 678.046. 3

I. В. Луцюк, В. Є. Левицький*, Я. І. Вахула
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімічної технології силікатів,
*кафедра хімічної технології переробки пластмас

ВПЛИВ МАГНІЮ ГІДРОСИЛІКАТУ НА НАДМОЛЕКУЛЯРНУ СТРУКТУРУ ПОЛІПРОПІЛЕНУ

© Луцюк I. В., Левицький В. Є., Вахула Я. І., 2014

Встановлено істотний вплив природи та вмісту високодисперсного модифікованого полівінілпіролідоном магнію гідросилікату на ступінь кристалічності і розміри кристалітів поліпропілену. Цей вплив обумовлений зміною в структурних утвореннях на межі поділу фаз та характером міжмолекулярних взаємодій. Високодисперсні частинки модифікованого магнію гідросилікату виступають додатковими центрами кристалізації в полімеркомпозиційному матеріалі.

Ключові слова: магнію гідросилікат, поліпропілен, полівінілпіролідон, композит, надмолекулярна структура

The essential effect of the nature and the content of the fine-grained modified polyvinylpyrrolidone magnesium hydrosilicate on the degree of crystallinity and crystallite sizes of polypropylene was established. This effect is caused by the change in the structural formations at the phases interface and by the nature of intermolecular interactions. Fine-grained particles of the modified magnesium hydrosilicate act as the additional centers of crystallization within the polymer composite material.

Key words: magnesium hydrosilicate, polypropylene, polyvinylpirrolidone, composite, supramolecular structure

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. На надмолекулярну структуру полімерних матеріалів, зокрема полімерів, що кристалізуються, можна спрямовано впливати як умовами їх синтезу та переробки, так і введенням додаткових компонентів