

4. Фуллерены/ Л.Н. Сидоров, М.А. Юровская, А.Я. Борщевский, И.В. Трушков и др.// Под. ред. Л.Н. Сидорова.-М:Экзамен.-2005.-688с.
5. Рухлядева А.П. Технохимический контроль спиртового производства. М.: Пищ. пром-сть.-1974.-С.20-34
6. Баранова Б.А. Теоретические и прикладные аспекты показателя “активности воды” в технологии продуктов питания. Дис. на соиск. д-ра техн. наук: 05.17.05.-Санкт-Петербург, 2002.-42с.

УДК 544.032.2

НЕЙТРАЛІЗАЦІЯ КИСЛИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ МЕТОДОМ ДИСКРЕТНО-ІМПУЛЬСНОГО ВВЕДЕННЯ ЕНЕРГІЇ

Целень Б.Я., к. техн. наук, старший викладач, Яроцький С.М., магістрант
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»,
Інститут технічної теплофізики національної академії наук України, м. Київ

Розглянуто способи нейтралізації кислих водних розчинів. Запропоновано новий економічно та екологічно чистий спосіб нейтралізації кислих стічних вод за допомогою дискретно-імпульсного введення енергії з використанням роторно-імпульсного апарата типу ротор-статор-ротор.

The methods of neutralizing acidic aqueous solutions were considered. A new economical and environmentally safe method of neutralizing acidic wastewater using discrete-pulse input of energy was created from rotor-pulsation apparatus type such as rotor-stator-rotor.

Ключові слова: нейтралізація, водневий показник (рН), кислі стічні води, дискретно-імпульсне введення енергії, кавітація, роторно-пульсаційний апарат.

Вода є найбільшим і найголовнішим ресурсом нашої планети. Вона є невід’ємним елементом життя людини, без води неможливо забезпечити перебіг багатьох технологічних процесів, розвиток сільського господарства та переробки продуктів його діяльності, а також різних галузей промисловості, де воду використовують у вигляді сировини, реагенту, теплоносія та ін. Витрати води на промислові, господарські і побутові потреби в Україні становлять приблизно $2,7 \text{ м}^3$ за добу на одну людину і близько 7 м^3 в США в той час як доступні запаси в природі на одну людину складають всього 5-6 тис. м^3 [1] тому на сьогоднішній час недостатній запас прісної води становить загрозу і в деяких районах світу вже достатньо відчутний її дефіцит. Господарська діяльність розвивається з кожним днем, що спричиняє збільшення обсягів забрудненої води, що, в свою чергу, не може не впливати на зменшення кількості чистої питної води. Ще 50 років тому природа мала змогу самостійно очищувати воду, однак тапер, з розвитком промислової діяльності, багато річок перетворюються на стічні канали.

Україна на даний час не перевищує використання допустимого рівня чистої води, але в багатьох південних районах вже існують певні проблеми. Тому все більше піднімається питання про раціональне використання прісної води, а особливо очищення стічних вод і створення замкнених систем зворотного водоспоживання в сільському господарстві і промисловості. Після використання в промисловості отримують забруднену органічними і мінеральними домішками воду, яку прийнято називати стічною водою.

Основними джерелами забруднення та погіршення якості питної води є потрапляння неочищених або недостатньо очищених стічних вод з харчових та хімічних підприємств, а також каналізації у природні водойми. Це значно підвищує рівень небезпеки для здоров’я людей, зменшує кількість питної води, а також дуже негативно впливає на екологічний стан об’єкта. Всесвітня організація охорони здоров’я надає статистику, що кожного року приріст потреб води на промислові та сільськогосподарські потреби становить 5% і кожне десятиліття ця цифра збільшується в півтори рази.

У порівнянні з 90-ми роками кількість стічних вод збільшилась від 1,5 млрд. м^3 до понад 2 млрд. м^3 /рік (дані 2006 року), а вже у 2010 році кількість стічної води зросла до 2,6 млрд. м^3 [2].

Таке різке збільшення забруднення стічними водами призвело до того, що «практично чистими» можна назвати лише 15% водойм, до категорії «забруднені» відносяться 60%, а «дуже забруднені» – близько 25%. Це призводить до потреби очищення 90% води, яка забирається з поверхневих джерел і 30% – з підземних.

До стічних вод відносяться різні за складом, походженням і фізично-хімічними властивостями води, що використовувались людиною в побутових і технологічних процесах. За природою стічні води поділяють на органічні, мінеральні та біологічні. Органічні забруднення – це домішки тваринного чи рослин-

ного походження. Мінеральні забруднення – це кварцовий пісок, глина, луѓи, мінеральні кислоти і їх солі, мінеральні масла і т. д. Біологічні та бактеріальні забруднення – це різні мікроорганізми: дріжджові та плісняві грибки, дрібні водорості і бактерії, в тому числі хвороботворні.

Склад стічних вод, а також їх властивості визначають за результатами лабораторних досліджень, які складаються не лише з хімічних, а й цілого ряду фізичних, фізико-хімічних і санітарно-бактеріологічних тестів.

Через складність визначення кожної з забруднюючих речовин, прийнято проводити ряд дослідів, який дозволяє охарактеризувати певні властивості води без ідентифікації окремих речовин, такі показники називають груповими або сумарними. Наприклад, визначення органолептичних показників (запах, колір) дає можливість уникнути кількісного визначення у воді кожної з речовин, що мають запах або надають воді якогось забарвлення.

Найнебезпечнішими для навколишнього середовища є кислі стічні води, які характеризуються величиною водневого показника (pH). Водневий показник дуже важливий в біохімічних процесах, швидкість яких може істотно знизуватись при різкій зміні реакції середовища. pH стічних вод, що надходять на біологічну очистку, повинен знаходитись в межах від 6,5 до 8,5. Таким чином, для запобігання руйнуванню трубопроводів кислі і лужні стоки перед скиданням у водовідвідну мережу потрібно попередньо нейтралізувати. Міські стічні води мають низьку лужну реакцію ($pH = 7,2 - 7,8$).

На теперішній час для нейтралізації кислих стічних вод використовують різноманітні хімічні методи: змішування кислих і лужних вод, додавання реагентів, а також фільтрування кислих вод через нейтралізуючі матеріали.

Для нейтралізації кислих вод використовують такі реагенти, як гідроксиди калію, кальцію і натрію ($NaOH$, $Ca(OH)_2$, KOH), кальциновану соду (Na_2CO_3), аміачну воду (NH_4OH), карбонати кальцію і магнію ($CaCO_3$, $MgCO_3$), доломіт ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$), цемент. Найдоступнішим реагентом на даний час є гідроксид кальцію (вапняне молоко) з вмістом 5 - 10% активного вапна $Ca(OH)_2$. Також іноді для нейтралізації використовують відходи металургійних виробництв (шлаки).

Вибір способу нейтралізації залежить від багатьох факторів, зокрема від концентрації кислот, витрат і режиму подачі відпрацьованих вод на нейтралізацію, наявності реагентів, а також місцевих умов.

Нейтралізацію розчином вапна й вапняку рекомендують проводити лише в тому випадку, якщо подача стічних вод відбувається рівномірно і в них містяться розчини сильних кислот (соляної, азотної, сірчаної). Також при таких умовах рекомендується проводити фільтрування через шари вапняку, доломіту і крейди.

Розрізняють три види кислих стічних вод:

- води, що містять слабкі кислоти (H_2CO_3 , CH_3COOH);
- води, що містять сильні кислоти (HCl , HNO_3);
- води, що містять сірчану і сірчисту кислоти.

Процес фільтрації проходить при постійному контролі pH води, що реєструється на виході з нейтралізатора. Стабільність і безперебійність процесу контролюється в автоматичному режимі.

Незважаючи на поширене використання наведених вище способів, вони мають ряд суттєвих недоліків:

- осад, що випадає при взаємодії сірчаної кислоти і вапняного молока утворюючи гіпс, забруднює і забиває фільтри, відкладається на стінках трубопроводів;
- залежність від багатьох факторів, що робить розглянуті способи не універсальними (вид та концентрація кислот у стічних водах, витрати і режим подачі відпрацьованих вод на нейтралізацію, наявність реагентів і місцевих умов та ін.);
- необхідність забезпечення рівномірної подачі стічних у випадку нейтралізації розчином вапна й вапняку.

Враховуючи зазначені недоліки необхідно шукати нові альтернативні способи нейтралізації з меншими енергозатратами, які дозволять уникнути або мінімізувати вплив небажаних факторів.

Вирішення цієї задачі є актуальне для України як промислово розвинутої країни, що має досвід застосування найсучасніших технологій і на території якої розміщено розгалужену мережу газо- та нафтопроводів, а також великі енергетичні підприємства, в тому числі АЕС. При розробці нового способу нейтралізації слід приділяти особливу увагу економії енергії та оптимізації тривалості процесів, а також відповідності виконання вимогам *GMP* (*Good Manufacturing Practice*), тому запропоновано використати ефективні способи керування процесами тепломасообміну в рідких середовищах. До одного з них відноситься спосіб, що базується на принципах дискретно-імпульсного введення енергії (ДІВЕ) і розроблений в Інституті технічної теплофізики НАН України під керівництвом А.А. Долінського [3].

Запропонований спосіб відноситься до методів спрямованого дискретного енергетичного впливу, що дозволяє акумулювати в робочому об'ємі рідкого середовища теплову або потенціальну енергію, а потім

трансформувати її в кінетичну. В основу способу покладено комплекс таких фізичних явищ і ефектів, як спадання і зростання тиску, гідравлічний удар, механізми зсувних напружень, звукові та ультразвукові ефекти, мікрозакипання, кавітація, ефекти турбулентності, вихроутворення, сонолюмінесценція, поляризації частинок, локальний нагрів та інші явища. Дані явища базуються на просторовій і тимчасовій локалізації введеної енергії. В цих процесах реалізуються надвисока щільність потоків енергії і маси на міжфазних поверхнях, що обумовлено локальним характером процесу [4].

Для досягнення вищевказаних ефектів метод ДІВЕ реалізує декілька видів впливу на оброблюване середовище, а саме: акустичний, електричний, магнітний, тепловий, механічний, радіаційний та хімічний.

Після оцінки нами факторів впливу апаратів, що працюють за принципом ДІВЕ запропоновано нейтралізацію кислих стічних вод реалізовувати на базі пульсаційного апарата роторного типу (ПАРТ).

ПАРТ використовуються для обробки таких систем як «рідина-рідина», «рідина-тверде тіло» і «газ-рідина». Для кожного конкретного технологічного процесу використовують ПАРТ спеціального конструктивного та технологічного оформлення.

ПАРТ різних видів і модифікацій знайшли застосування в гідромеханічних і тепломасообмінних процесах за рахунок широкого спектра факторів впливу, таких як:

- механічний вплив на рідинні середовища, що полягає в ударних, зрізуючих навантаженнях і контактах з робочими частинами ПАРТ;
- гідродинамічний вплив, що виражається у великих зсувних напруженнях в рідині, розвиненою турбулентністю, пульсаціях тиску і швидкості потоку рідини;
- гідроакустичний вплив на рідину, що здійснюється за рахунок дрібномасштабних пульсацій тиску, інтенсивної кавітації, ударних хвиль і вторинних нелінійних акустичних ефектів.

Найбільш суттєвими і визначальними на інтенсивність процесу і ефективність роботи ПАРТ є гідродинамічний і гідроакустичний фактори впливу. ПАРТ, в основу роботи яких покладені ці фактори впливу, відносяться до класу роторних гідродинамічних випромінювачів, які зазвичай називаються роторними апаратами з модуляцією потоку або роторними імпульсно-кавітаційними апаратами (PIA). Остання назва найбільш точно визначає фактори впливу на рідке середовище.

Загальна схема ПАРТ зображена на рис. 1.

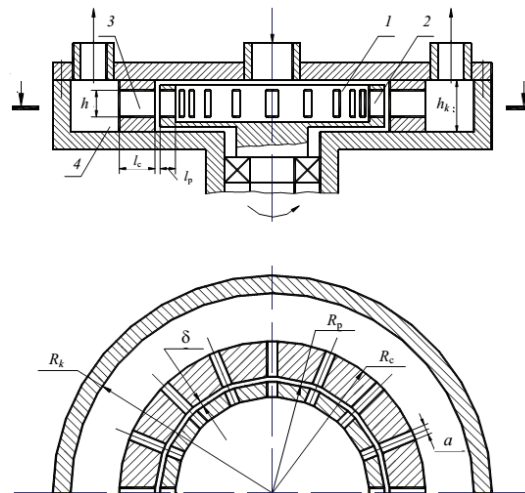


Рис. 1 – Схема пульсаційного апарата роторного типу

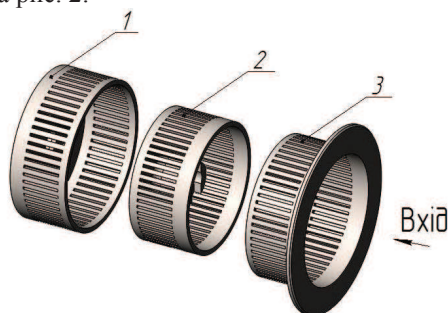
Принцип роботи апарата полягає в наступному. Оброблювана рідина подається під тиском або самовільно через вхідний патрубок в порожнину ротора 1, проходить через канали ротора 2, канали статора 3, робочу камеру 4 і виходить з апарата через вихідний патрубок. При обертанні ротора, його канали періодично збігаються з каналами статора. Виходячи з каналу статора, рідина збирається в робочій камері і надходить до вихідного патрубку. У період часу, коли канали ротора перекриті стінкою статора, в порожнині ротора тиск зростає, а при суміщенні каналу ротора з каналом статора тиск за короткий проміжок часу спадає, в результаті чого в каналі статора виникає імпульс тиску.

Швидкість рідини в каналі статора є змінною величиною. При поширенні в каналі статора імпульсу надлишкового тиску, слідом за ним виникає короточасний імпульс зниженого (негативного) тиску, так як поєднання каналів ротора і статора завершилося, і подача рідини в канал статора відбувається тільки за рахунок транзитної течії з радіального зазору між ротором і статором. Рідина, що увійшла в канал статора, переміщується в сторону виходу з каналу, тому інерційні сили створюють напруження розтягу в

рідині, що викликає кавітацію. Кавітаційні бульбашки зростають під впливом імпульсу зниженого тиску і схлопується або пульсують при збільшенні тиску в каналі статора. Частина кавітаційних бульбашок виноситься в робочу камеру.

У зв'язку з тим, що швидкість потоку рідини в каналі статора висока і має пульсуючий характер, потік є турбулентним. При обертанні ротора в зазорі між ротором і статором виникають значні напруження зсуву. Робочі поверхні ротора і статора впливають на рідинне гетерогенне середовище за рахунок механічного контакту, створюючи високі зусилля зрізу і зсуву.

Конструкція РІА дозволяє встановлювати необхідну кількість роторів і статорів спеціальної конструкції, що забезпечують оптимальний перебіг процесів для конкретних умов. Для процесу нейтралізації запропоновано роторно-імпульсний апарат з двома роторами та одним статором. Детальний вигляд робочої частини апарату зображено на рис. 2.



1 — ротор зовнішній; 2 — ротор внутрішній; 3 — статор

Рис. 2 – Робоча частина роторно-імпульсного апарата

Одними з основних факторів впливу на гетерогенне рідке середовище в апаратах даної конструкції є гідроудар та кавітація. Дослідженню кавітації в ПАРТ присвячено багато робіт, проте зроблено тільки якісний аналіз процесу виникнення і розвитку кавітації як в теоретичному, так і в експериментальному плані.

Дослідження імпульсної акустичної кавітації проводились, в основному, експериментальними методами. Це пов'язано з тим, що теперішній час розроблена теорія задовільно описує лише поведінку однієї кавітаційної бульбашки в стаціонарному акустичному полі. Аналітичний опис динаміки кавітаційної області сформовано лише в першому наближенні. Складність опису процесу кавітації полягає в тому, що вона виникає в рухомому потоці рідини, причому рідина зазнає термодинамічного стиснення і розрідження. Таким чином, в ПАРТ генерується кавітація особливого типу, названа В.Ф. Юдаєвим імпульсною акустичною кавітацією [5].

Акустична кавітація в рідинах ініціює різні фізико-хімічні явища: сонолюмінесценцію, звукохімічні реакції, ерозію твердих тіл, диспергування і емульгування.

Модель фізико-хімічних процесів, що відбуваються в кавітаційній бульбашці і прилеглому до неї об'ємі рідини наводяться в наступному вигляді. У кавітаційну порожнину можуть проникати пари води, розчинені гази, а також речовини з високою пружністю пари і не можуть проникати іони або молекули нелетких розчинених речовин. Газоподібні молекули води руйнуються, як при піролізі, утворюючи радикальні високоактивні частинки, а також гідроксильні радикали [6]:

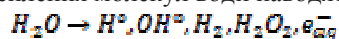


Утворення таких радикалів у воді описують такі методи як метод «спінних пасток» і хемілюмінесцентний метод. Кавітація призводить до виникнення мікромасштабних високих локальних значень температури і тиску (4000-5000 К при 0,2-0,5 МПа).

Раніше вважалось, що первинні радикальні продукти розщеплення води при дії кавітації одні і ті ж — H^\bullet і OH^\bullet . Проте численні дослідження радіаційно-хімічних реакцій привели до відкриття нової активної частинки — гідратованого електрона e_{aq}^- , який при взаємодії з протоном змінює pH . Тому можна припустити, що гідратовані електрони утворюються і при кавітації, що може впливати на pH рідини. Анбар і Пехт, а також Гайсинський і Клейн виключали можливість виникнення гідратованих електронів як первинних продуктів розщеплення молекул води. Але в пізніших роботах Маргуліса та Мальцева чітко пояснена можливість виникнення гідратованих електронів за допомогою теорії вільних радикалів [7].

Утворені після розщеплення молекули води хімічно активні радикали взаємодіють з іншими компонентами розчину змінюючи його властивості. Швидкість і напрямок хімічних реакцій значною мірою залежать від природи газоподібних речовин, що містяться в розчині або утворюються як побічні продукти реакції.

Сумарну схему кавітаційного розщеплення молекул води наводять у наступному вигляді:



Не зважаючи на те, що одними із продуктів обробки є протони, вони не існують у воді у вільному стані, а натомість відразу ж приєднуються до молекул H_2O з утворенням іонів H_3O^+ , $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$ та $H_9O_4^+$. Проте в першому наближенні користуються записом H^+ .

Виникаючі в системі активні частинки після переходу в розчин піддаються сольватації і реагують з розчиненими речовинами. На цій стадії, коли здійснюються непрямі дії акустичних коливань, на хід процесу практично можуть впливати лише хімічно активні гази — O_2 і H_2 .

Вплив кавітації на воду призводить до зміни її фізико-хімічних властивостей, що спостерігається збільшенням pH і електропровідності води, кількості вільних іонів і активних радикалів, а також структуризації і активації молекул.

В загальному явища, які відбуваються в РІА, впливають на зміну pH оброблюваного середовища. Це зумовлено синтезом пероксиду водню, здатного до іон-радикального розпаду і, як наслідок, до зміни pH розчинів. Штучна зміна концентрації пероксиду водню приводила до зміни механізму розпаду пероксиду водню, який утворюється.

Для підтвердження даної гіпотези зміни pH в Інституті технічної теплофізики НАН України проводяться експериментальні дослідження, в рамках яких водні розчини органічних та неорганічних кислот різної концентрації піддають відповідній обробці. На рис. 3 наведено залежність зміни pH розчину сірчаної кислоти ($0,699 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) у водопровідній воді від тривалості обробки.

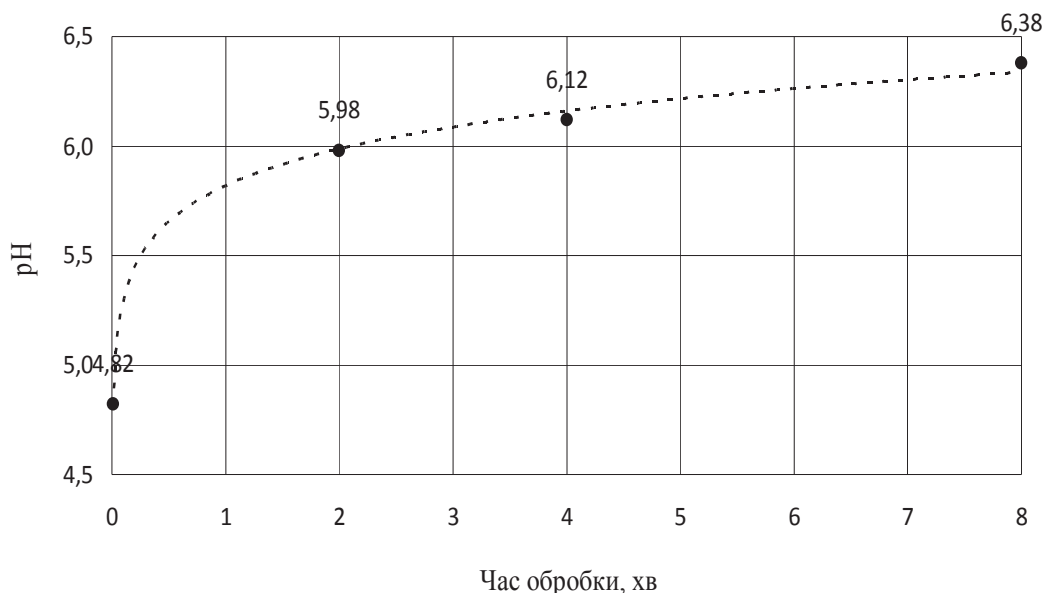


Рис. 3 – Графік залежності pH від часу обробки

Результати досліджень показують, що pH розчину підвищився на 1,5 пунктів і потрапив в межі допустимих значень (6,0 – 8,0) для стічних вод, так як для запобігання руйнуванню технологічної мережі кислі води перед скиданням у водовідвідну мережу потрібно попередньо нейтралізувати. Метод ДІВЕ дозволяє уникнути недоліків, які притаманні хімічній нейтралізації. Зменшення енерговитрат досягається за рахунок того, що енергія витрачається лише на споживання електродвигуна, який передає обертальний рух на ротори апарата, і на споживання насоса (при низьких витратах стічних вод РІА може самостійно забезпечити транспортування рідини). Економічно вигідною є відсутність реагентів для нейтралізації, що забезпечить суттєву перевагу над хімічними методами нейтралізації, де потрібен постійний контроль витрат реагентів та стічних вод. Відсутність реагентів призведе до зменшення вмісту шкідливих речовин у нейтралізованих стічних водах та не засмічуватиме трубопроводи відкладанням осаду.

Висновки

Використання методу ДІВЕ має ряд суттєвих переваг над використанням хімічних методів. До суттєвих переваг відносяться: низькі питомі енерговитрати, відсутність реагентів для нейтралізації і нижчий вміст шкідливих речовин в нейтралізованих стоках.

Таким чином, нейтралізація кислих стічних вод за допомогою РІА — це новий, перспективний метод, який потребує поглибленого вивчення перебігу процесу нейтралізації з метою вибору оптимальних технологічних і конструктивних параметрів і може знайти широке застосування в промисловості.

Продовження експериментальних досліджень з кислотними і лужними розчинами різної концентрації дозволить отримати нові дані, які допоможуть детальніше вивчити процес нейтралізації, використовуючи ДІВЕ. Розуміння процесу дасть змогу знайти нові напрямки його використання в інших галузях промисловості і народного господарства.

Література

1. Гавриленко О.П. Екогеографія України: навчальний посібник : рек. МОНУ/ О.П.Гавриленко. – К.: Знання, 2008. – 646 с.
2. Загороднюк К.Ю. Особенности развития классических технологий очистки воды в период глобального экологического кризиса / К.Ю. Загороднюк // Водопостачання та водовідведення. – 2010. – № 6. – 17-31 с.
3. Долинський А.А. Принцип ДІВЕ та його використання у технологічних процесах. – К.: Наукова думка – 2001. – 346 с.
4. Долинский А.А., Басок Б.И. Наномасштабные аспекты дискретно-импульсной трансформации энергии. – ИФЖ. – 2005. – Т. 78, № 1. – 15-22 с.
5. Юдаев В.Ф. Гидромеханические процессы в роторных аппаратах с модуляцией проходного сечения потока обрабатываемой среды. – Теорет. основы хим. Технол – 1994. – Т. 28. №6. – 581-590 с.
6. Мокрый Е.Н., Старчевский В.Л. Ультразвук в процессах окисления органических соединений. – Львов: Вища шк. Изд-во при Львов ун-те. – 1987. – 120 с.
7. Волков В.И. Механохимические преобразования воды в высокоградиентных потоках / [В.И. Волков, В.Н. Беккер, И.Б. Катраков и др.] // Известия АлтГУ. – 2007. – № 3 (55).– 63–71 с.

УДК 66.061.34

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ ЕКСТРАГУВАННЯ ОЛІЇ З ДОПОМОГОЮ МІКРОХВИЛЬОВОГО ІНТЕНСИФІКАТОРА

Бандура В.М., канд. техн. наук, доцент
Коляновська Л.М., асистент
Вінницький національний аграрний університет

У статті на основі проведених досліджень пропонується технологічна схема екстрагування олієвмісної сировини в екстракторі з мікрохвильовим інтенсифікатором з використанням в якості розчинника етилового спирту.

The paper proposed flowsheet oil extraction in the extractor microwave intensifiers. As the solvent provides for the use of ethanol.

Ключові слова: технологічна схема, екстрагування, ріпак, соя, екстрактор з мікрохвильовим інтенсифікатором, етиловий спирт, гексан.

Одним із найголовніших завдань промислового виробництва України є розробка нових та удосконалення існуючих високопродуктивних апаратів, зокрема і для вилучення рослинних олій. Існуюче обладнання олійно-жирової галузі досить дороговартісне, металоемне, з рядом технологічних недоліків та недостатньою концентрацією остаточних місцел. Одним із напрямків вирішення означених проблем є інтенсифікування процесу екстрагування олії мікрохвильовим опроміненням та розробка відповідного обладнання.

Також актуальним залишається питання проблеми обмеженості асортименту олій українських споживачів. Так важливим фактором харчової цінності олії є вміст та співвідношення незамінних амінокислот сімейства ω -6 та ω -3. Соняшникова олія, яка переважно використовується українськими споживачами досить бідна на зазначені амінокислоти. До трійки олієвмісних культур промислового призначення крім соняшнику входить насіння сої та ріпаку. Саме в цих культурах найбільш оптимально збалансовані лінолева та ліноленова кислоти. Але із усієї кількості вирощуваного в Україні ріпаку та сої, практично 85 % експортується за кордон.

Екстрагування олієвмісної сировини з використанням в якості розчинників аліфатичних вуглеводнів, у сучасному виробництві дає практично повне вилучення олії із насіння промислового призначення. Але навіть при сучасних системах дезодорації екстрагованих олій залишається певний відсоток вмісту бензи-