

© 2013 Борук С.Д., Дмитрюк Т.М.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

КИСЛОТНО-ОСНОВНА РІВНОВАГА У ВОДОВУГІЛЬНИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ СТІЧНИХ ВОД

Досліджена можливість застосування стічних вод НПП «Зоря» для одержання висококонцентрованих водовугільних суспензій. Вивчено зміну рН стічних вод при їх насиченні дисперсним вугіллям. Показано, що в дисперсних системах відбуваються процеси іонообмінної адсорбції, що призводить до поступової нейтралізації кислих і лужних стічних вод. Встановлено, що водовугільні системи, отримані на стічних водах мають більшу в'язкість і меншу седиментаційну стійкість. Рекомендовано отримання таких систем і використання їх як палива за умов, що термін їх зберігання не буде перевищувати 4 доби.

Ключові слова: стічні води, кислотно-основна рівновага, водовугільне паливо, рН дисперсних систем, в'язкість, іонообмінна адсорбція, фізико-хімічні та експлуатаційні характеристики.

Вступ

Знешкодження стічних вод, які містять найрізноманітніші органічні та неорганічні домішки, є однією з найважливіших і складних проблем сьогодення. Цей процес вимагає значних матеріальних та енергетичних затрат. Разом з тим значна частина існуючих схем очищення стічних вод не вирішує кардинально питання їх нейтралізації та утилізації [1 – 3]. Очищення проводиться не повно, отримані концентровані забруднюючі речовини потребують подальшої переробки або знищення. Найефективнішим, але і дорогим методом такого знешкодження є "вогневий" метод. Тому застосування стічних вод як дисперсійного середовища для висококонцентрованих водовугільних суспензій (ВВС) є дуже перспективним і цікавим напрямком. Це дозволило б ефективно і недорого знищувати стічні води, які містять високотоксичні (зокрема, органічні) домішки.

Але ВВВС являють собою складну систему. Частинки дисперсної фази таких суспензій мають мозаїчну поверхню (чередування гідрофільних та гідрофобних ділянок). Для надання необхідних властивостей суспензіям необхідно досягти у них певної інтенсивності міжчастинкової взаємодії. Домішки, які містяться у стічних водах, адсорбуючись на поверхні частинок дисперсної фази, можуть значною мірою змінювати характер взаємодії частинок у суспензіях, тим самим змінюючи і загальні властивості системи [4 – 6].

Використання стічних вод як дисперсійного середовища для отримання ВВВС можливе лише при виконанні таких умов [7 – 9]:

– значна частина шкідливих домішок повинна адсорбуватись на поверхні частинок дисперсної фази і не випаровуватись з поверхні отриманих ВВВС;

– домішки, які містяться у стічних водах, не повинні погіршувати характеристики ВВВС (реологічні властивості, седиментаційну й агрегативну стійкість) і зменшувати їх придатність до транспортування трубами;

– при спалюванні ВВВС домішки мають повністю згорати без утворення екологічно шкідливих сполук;

– вугільні суспензії на основі промислових стоків не повинні прискорювати корозію обладнання (трубопроводів, ємностей для отримання та зберігання палива).

Необхідно враховувати, що промислові стоки містять широкий спектр різноманітних домішок (як органічних, так і неорганічних), які, адсорбуючись на поверхні частинок дисперсної фази, змінюють інтенсивність їх взаємодії. Тобто властивості отриманих систем будуть відрізнятись від систем, отриманих на водопровідній воді. Дослідити можливість використання стічних вод як дисперсійного середовища для отримання ВВС – основна мета роботи.

Методика експерименту

Вивчалися можливості застосування стічних вод промислового підприємства «Зоря» (м. Рубіжне) для отримання концентрованих водовугільних суспензій і дослідження їх властивостей.

Об'єкти дослідження:

– зразки стічних вод промислового об'єднання «Зоря»:

– зразок № 1 (сепараторна вода), прозора рідина зі слабким блакитним забарвленням, яка має такі характеристики: рН–3,5; хімічне споживання кисню (ХСК) – 3260 мг $O_2/дм^3$; сульфати – 1030 мг/ $дм^3$; хлориди – 875 мг/ $дм^3$; бензен – 0,03 мг/ $дм^3$; толуен – 0,005 мг/ $дм^3$; ксилен – 0,01 мг/ $дм^3$.

– зразок № 2 (стічна вода виробництва лужних реагентів), каламутна темно-бура рідина, яка має такі характеристики: рН–11,5; ХСК – 36800 мг $O_2/дм^3$; сульфати – 4600 мг/ $дм^3$; нітрокрезени – 5350 мг/ $дм^3$.

(характеристики вод наведені за даними центральної заводської лабораторії, довідка № 229/2–180 від 04.10. 2011 року);

– буре вугілля марки «Б», Александрійського родовища. Бурий порошок, зольністю 22,5 %, вихідною вологістю 32,3 %. Розміри частинок 0,1–5 мм;

– вугілля марки «Г», шахти «Міжріченська», Львівська область. Чорний порошок зольністю 19,5 %, вихідна вологість 3,5 %. Розміри частинок 2–7 мм;

– вугілля марки «Т», донбаського родовища. Чорний порошок зольністю 27,4 %, вихідною вологістю 12,1 %; Розміри частинок 0,2–2 мм;

– антрацит марки «А», донбаського родовища. Чорний порошок зольністю 5,4 %, вихідною вологістю 2,1 %; Розміри частинок 3–5 мм;

– технічний пірокарбон (тверді залишки піролізу полімерних відходів).

Перед проведенням досліджень зразки механічно подрібнювались у фарфоровій ступці і за допомогою набору сит відбиралися зразки з розміром частинок до 250 мкм.

При визначенні гранскладу проводили відокремлення частинок розміром більше 100 мкм за допомогою стандартного сита. Зразок суспензії розмивали етиловим спиртом, після чого проводили седиментаційний аналіз отриманої спиртової суспензії за стандартною методикою.

Гранулометричний склад перемеленого вугілля встановлювали шляхом проведення седиментаційного аналізу за стандартною методикою.

Кислотний показник (рН) вимірювали на іонометрі «Іономер–130» за стандартною методикою.

Вологість зразків обчислювали шляхом висушування зразків до постійної маси при температурі 105° С та за різницею мас розраховували вологість зразку.

Зольність зразків визначали шляхом прожарювання попередньо висушених зразків у муфельній печі за температури 850° С до постійної маси, за різницею мас розраховували вміст золи.

При проведенні помелу як пластифікатор застосовували натрій лігносульфонат (ЛСТNa) – сіль лігносульфонової кислоти разом з лугом (далі добавка ЛСУ). Ця добавка добре зарекомендувала себе при створенні ВВС.

Помел проводили в кульовому млині об'ємом 1,0 літра сталевими кулями діаметром 28 мм і 10 мм. Для помелу використовували частинки вугілля розмірами до 2,5 мм. Час процесу визначали експериментально, критерієм завершення була відсутність у суспензії частинок розміром більше 300 мкм і вміст частинок більше 250 мкм менше 0,1 % (мас).

В'язкість отриманих дисперсних систем визначалася безпосередньо після проведення помелу при швидкості зрушення 9 $с^{-1}$ на приладі «Реотест–2» згідно зі стандартною методикою.

Седиментаційну стійкість високонцентрованих суспензій встановлювали за часом, необхідним до початку їх розшарування.

Електрокінетичний потенціал дисперсій визначали методом мікроелектрофорезу. Досліди проводили з частинками та мікроагрегатами, які мали приблизно сферичну форму й розміри порядку 2–5 мкм.

Перед проведенням досліджень зразки вугілля механічно подрібнювалися у кульовому млині (сухий помел) та за допомогою набору сит відбиралися зразки з розміром частинок до 250 мкм.

Результати й обговорення

Значною мірою адсорбційні властивості твердих адсорбентів залежать від питомої поверхні. Як видно з даних, наведених у табл. 1, після проведення помелу найбільш розвинену поверхню мають буре вугілля та вугілля марки «Т». Це зумовлено меншою твердістю вугілля на даних ступенях метаморфізму, а також їх меншою густиною. Враховуючи також велику кількість функціональних груп на поверхні та пористість частинок бурого вугілля та вугілля марки «Т», можна прогнозувати, що саме їх можна використовувати для отримання вугільних суспензій.

Таблиця 1.

Розподіл частинок вугілля за розмірами після помелу

Межа фракцій, (d, мкм)	Буре вугілля вміст фракції (% мас)	Вугілля марки «Г» вміст фракції (% мас)	Вугілля марки «Г» вміст фракції (% мас)	Антрацит вміст фракції (% мас)
250 – 100	32	44	39	49
100 – 80	15	11	12	8
80 – 40	16	16	15	11
40 – 30	5	7	5	5
30 – 20	7	6	9	7
20 – 10	7	6	4	6
10 – 5	6	3	5	6
5 – 2	4	2	5	3
2 – 1	4	2	5	3
1 – 0	4	3	1	2

Аналізуючи вихідні характеристики досліджуваних стічних вод, можна припустити, що основним лімітуючим чинником їх використання як дисперсійного середовища для вугільного палива є відхилення значень рН від нейтрального. Сильнокисле та сильнолужне середовища призводять до прискореної корозії та руйнування металевих елементів обладнання й конструкцій. Водночас вугілля має значну адсорбційну здатність, в тому числі іонообміну. Можна припустити, що

введення вугілля до сильноокислих і лужних розчинів призведе до їх поступової нейтралізації.

Для визначення адсорбційно-нейтралізаційної здатності зразків вугілля різного ступеня метаморфізму нами були приготовані розчини хлоридної кислоти з рН від 3 до 6 і розчини натрій гідроксиду з рН від 8 до 12. До 100 мл кожного розчину додавали по 5 г (перша серія) і 10 г (друга серія) вугілля і залишали на 24 год.

Як показали проведені дослідження, вугілля взаємодіє з кислотою і лугом. У розчинах з рН від 2 до 6 слабко змінюється забарвлення, але вугілля в них збільшує свою об'ємну частку (відбувається "набування" зразків). Розчини з рН від 8 до 12 забарвлюються у коричневий колір різної інтенсивності (найбільш інтенсивно фарбується система з бурим вугіллям, найменш – з антрацитом). Зазначені зміни супроводжуються зміною рН дисперсійного середовища (табл. 2).

Як видно з наведених даних, після контакту вугілля з розчинами кислоти і луку відбувається поступове зміщення рН розчинів до нейтрального, найкращі результати досягаються при використанні бурого вугілля та вугілля марок "Г" і "Т". Антрацит мінімально змінює рН розчинів, що викликано як найменш розвинутою поверхнею, так і меншою концентрацією на ній функціональних груп. Пірокарбон практично не змочується водою, що робить його застосування неможливим.

Таблиця 2

Значення рН контрольних розчинів після контакту з вугіллям

рН	Вугілля марки "Г"		Буре вугілля		Вугілля марки "Т"		Антрацит		Пірокарбон
	5 г	10 г	5 г	10 г	5 г	10 г	5 г	10 г	
2	6,2	6,3	2,9	3,0	6,2	7,2	3,0	3,0	2,3
3	5,4	5,6	3,4	3,0	7,1	7,2	5,9	6,3	3,1
4	5,4	5,4	3,8	3,1	7,4	7,4	6,6	6,7	4,1
5	5,6	5,8	3,3	3,2	7,3	7,2	6,8	6,9	5,3
6	6,6	6,1	3,8	3,4	7,4	7,4	7,2	7,0	7,0
8	6,5	6,9	3,9	3,5	7,5	7,5	7,3	7,4	7,5
9	5,6	5,8	3,5	3,5	7,7	7,8	7,4	7,4	7,4
10	5,8	5,4	4,3	4,2	8,0	7,9	7,6	7,5	7,5
11	6,9	5,9	4,2	4,4	7,4	7,4	8,1	8,1	8,6
12	6,8	5,2	5,2	5,2	9,6	10,0	8,2	8,2	8,4

Враховуючи, що в ВВВС концентрація дисперсної фази досягає 59 – 65 % (мас), можна стверджувати, що рН у таких системах також буде змінюватися у бік нейтральних значень, і швидкість корозії обладнання, у порівнянні з водопровідною водою, збільшуватися не буде.

Для визначення характеру зміни рН стічних вод у висококонцентрованих системах нами були отримані дисперсні системи шляхом механічного змішування подрібненого вугілля зі стічними водами. Концентрація дисперсної фази становила 60 % (мас) для вугілля марок "Г" і "Т" і 35 % (мас) для бурого вугілля. Як показали дослідження (табл. 3), отримані на модельних розчинах дані повністю підтверджуються, що дало можливість рекомендувати для подальших досліджень буре вугілля та вугілля марок "Г" і "Т".

Таблиця 3
Значення рН стічних вод після контакту з вугіллям

№ зразка	до контакту	буре вугілля	вугілля марки «Г»	вугілля марки «Т»	антрацит
1	3,5	6,4	6,1	6,1	4,9
2	11,5	7,8	8,1	8,0	8,9

Проведені дослідження дозволяють зробити висновок про придатність для приготування водовугільних суспензій стічних вод НПП «Зоря». При приготуванні ВВС як пластифікатор використовували ЛСТNa – натрієва сіль лігносульфонових кислоти спільно з лугом у співвідношенні 3: 1. Розрахункова концентрація твердої фази (вугілля марок "Г", "Т") становила 60 %.

Встановлено (табл. 4), що фізико-хімічні характеристики ВВВС, отриманих на основі стічних вод лужного виробництва, дещо гірші, ніж у контрольному експерименті.

Разом з тим їх реологічні властивості дозволяють рекомендувати дану стічну воду для приготування ВВВС. Характеристики систем, отриманих при використанні як дисперсійного середовища сепараторної води, практично не відрізняються від контрольного досліду. Відбувається незначне зниження в'язкості суспензії, гранулометричний склад і електрокінетичний потенціал практично не змінюються, що дозволяє зберегти і навіть збільшити стійкість одержуваних систем.

З вищенаведених даних видно, що застосування промислових стічних вод для отримання ВВВС дозволяє розв'язати проблему їх утилізації при збереженні характеристик останніх. Отримані результати можуть бути використані як для отримання ВВВС, так і в процесах утилізації промислових стічних вод. Водночас як показали проведені дослідження, як самостійне паливо, придатне для безпосереднього спалювання у котлоагрегатах, можна використовувати тільки системи на основі вугілля «Г». Суспензії на основі вугілля «Т» і бурого вугілля самостійно, без постійної підсвітки іншими теплоносіями, не горять.

Висновки

Показано, що при введенні до розчинів кислоти та луку вугілля різного ступеня метаморфізму внаслідок іонообмінної адсорбції відбувається їх нейтралізація за рахунок іонообмінної адсорбції. Найкращі результати досягаються при використанні бурого вугілля та вугілля марок «Г» та «Т». У дисперсних системах на основі стічних вод відбувається нейтралізація дисперсійного середовища, що зменшує його корозійну здатність. Фізико-хімічні характеристики ВВВС, отриманих на основі стічних вод, відповідають вимогам до водовугільного палива, що дає можливість рекомендувати їх для практичного використання, за умов, що термін їх зберігання не буде перевищувати 4 доби.

Таблиця 4

Порівняльні характеристики ВВВС на основі водопровідної води стічних вод

Склад дисперсійного середовища	Водопровідна вода		Вода лужного виробництва		Сепараторна вода	
	Вугілля «Г»	Вугілля «Т»	Вугілля «Г»	Вугілля «Т»	Вугілля «Г»	Вугілля «Т»
Параметри						
η , Па·с	1,40	1,25	1,54	1,35	1,25	1,10
d, мкм	25,9	15,7	34,9	20,9	24,9	16,3
ζ , мВ	-57,6	-54,1	-55,0	-37,6	-65,0	-47,6

Список літератури

1. Запольський А.К. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / А.К. Запольський, Н.А. Мішкова-Клименко, І.М. Астрелін. – К. : Лібра, 2000. – С. 337–365.
2. Делалио А. Утилизация осадков городских сточных вод / А. Делалио, В. В. Гончарук, Б. Ю. Корнилович [и др.] // Химия и технология воды. – 2003. – Т. 25, № 5. – С. 458–464.
3. Vodyanka V.R. The Use of Thiosemicarbazide in the Pressure-Driven Processes of Wastewater Treatment / V.R. Vodyanka, A.S. Makarov, M.N. Balakina, S.D. Boruk and D.D. Kucheruk. // Journal of Water Chemistry and Technology – 2011 – Vol. 33 – № 3, – P. 196–201.
4. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы / Н.Б. Урьев – М. : Химия, 1980 – 360 с.
5. Урьев Н.Б. Закономерности структурообразования высококонцентрированных водоугольных суспензий / Н.Б. Урьев // Исследование гидромеханики суспензий в трубопроводном транспорте.: сборник ст. – М. : ВНИИПИ гидротрубопровод – 1985 – С. 8 – 27.
6. Голубинская И.В. Седиментационная устойчивость высококонцентрированных водоугольных суспензий в статических и динамических условиях / И.В. Голубинская, В.М. Тараканов, Н.Б. Урьев // Химия твердого топлива – 1989 – № 6 – С. 114 – 120.
7. Корженевская Н.Г. Кислотно-основные равновесия в водоугольных суспензиях / Н.Г. Корженевская, С.Л. Хилько, В.Г. Самойлик // Химия твердого топлива. – 1989 – № 4 – С. 60–63.
8. Макаров А.С. Использование промышленных сточных вод при получении водоугольного топлива / А.С. Макаров, А.А. Гамера, С.Д. Борук, В.А. Завгородний // Химия и технология воды. – 2002. – № 5 – С. 440 – 446.
9. Boruk S. Ecologically Friendly Utilization of the Coal Processing Waste as the Secondary Energy Source / S. Boruk, I. Winkler NATO Advanced Workshop “Energy and Environment Challenges to Security” (November 21-23, 2007, Budapest) Proceedings. – Budapest. – 2007 – P. 23-32.

Summary

Boruk S. D., Dymytryuk T. M.

Chernivtsi Yuriy Fedkovych National University

ACID-BASE EQUILIBRIUM IN THE WASTEWATER COAL SYSTEMS

A possibility to utilize wastewaters of SPA “Zorya” in the production of highly concentrated water-coal suspensions has been investigated. Changes in pH of the wastewater during its saturation with the dispersed coal have also been examined. It was proved that the ion-exchange adsorption can run in such systems and this process causes gradual neutralization of the acid and basic wastewaters. Viscosity of the wastewater/coal systems is higher while the sedimentation stability is lower comparing to similar water/coal systems. The wastewater/coal systems can be composed and utilized as a fuel within the period of 4 days.

Keywords: wastewaters; acid-base equilibrium; water-coal fuel; pH of the dispersed systems; viscosity; ion-exchange adsorption; physical-chemical and performance characteristics.