

Гулієва Н.М.

Луцький національний технічний університет, м. Луцьк, Україна, e-mail: gulievanm@i.ua

ТЕХНОЛОГІЯ ЗАСТОСУВАННЯ ГЛИНИСТИХ МІНЕРАЛІВ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД

Gulieva N.M.

Lutsk National Technical University, Lutsk, Ukraine, e-mail: gulievanm@i.ua

TECHNOLOGY OF APPLICATION OF CLAY MINERALS FOR WASTE WATER TREATMENT

У статті розглянуто новий пористий фільтрувальний матеріал (ПФМ) на основі композиту сапоніт-алюмінію, виготовлений методами радіально-ізоістатичного пресування (Р-ІІ) та самопоширювального високотемпературного синтезу (СВС). Розроблено технологію очищення стічних вод підприємств м'ясної та молочної промисловості.

Ключові слова: сапоніт, алюміній, порошкові фільтрувальні матеріали, сухе радіально-ізоістатичне пресування, самопоширювальний високотемпературний синтез.

Вступ

В останні роки науковці і працівники промисловості основну увагу приділяють проблемі відділення та утилізації жирових компонентів стічних вод [2].

Очищення стічних вод промислових виробництв виконують механічними, фізико-хімічними, біологічними, термічними методами. До механічних методів відносяться такі методи: відстоювання, фільтрування, центрифугування. До фізико-хімічних методів очищення відносяться коагуляція, флокуляція, сорбція, флотажія, екстракція, евапорація, іонний обмін, а також електрокоагуляція, електрофлотажія. Розвивається тенденція фізико-хімічних методів очищення стічних вод від білкових речовин з метою утилізації їх як цінних добавок для корму тварин. Технологічні розробки передбачають осадження нерозчинної частини білків за допомогою коагулянтів $Al_2(SO_4)_3$ і $FeCl_3$, лігносульфонових кислот або лігносульфонатів натрію, гідроокису кальцію і поліакриламід, а також вилучення розчинених білків за допомогою іонообмінних смол на основі целюлози.

Висока вартість і дефіцитність іонообмінних смол на основі целюлози перешкоджає їх широкому застосуванню в процесах очищення води від білків. При використанні цих матеріалів необхідна попередня очистка стічних вод від зважених речовин методом регенерації іонів.

Метою роботи є здешевлення технологій очищення стічних вод від білків іонообмінними фільтрами, а в деяких випадках і для їх повного виключення раціонально використовувати природні мінеральні сорбенти.

Методика вимірювання швидкості горіння

Для визначення швидкості поширення фронту горіння за зразком використовували базисний метод заснований на вимірюванні часу проходження хвилі горіння при відомій відстані по вертикалі між датчиками. Пристрій складається з двох світлоприймачів, перетворювача сигналу і лічильника часу (частотомір 43-54). Принцип роботи полягає в тому, що в момент, коли фронт хвилі горіння проходить повз вікна першого світлоприймача сигнал діода робить запуск лічильника часу. Принцип роботи полягає в тому, що в момент, коли фронт хвилі горіння проходить через вікна першого світлоприймача сигнал діода робить запуск лічильника часу. Припинення відліку часу реалізується при досягненні фронтом горіння вікна другого світлоприймача. Для визначення середньої швидкості горіння застосовуємо формулу:

$$U = \frac{h}{\tau} \quad (1)$$

де h – відстань між світлодіодами, (мм); τ – час, показаний частотоміром, (с).

Похибка вимірювання швидкості горіння не перевищує 3 %.

Результати досліджень

В Луцькому НТУ було проведено ряд досліджень по очищенню стічних вод. В результаті проведених експериментів доведено, що можливим варіантом очищення стічних вод є застосування пористих фільтрувальних матеріалів на основі композицій сапоніт-алюміній. ПФМ характеризуються високими адсорбційними властивостями відносно до багатьох органічних речовин, в тому числі і до білків, одночасно мають гарну здатність осаджувати з води дисперсні домішки.

ПФМ на основі сапоніт-алюміній у співвідношенні 50:50 виготовляли ся у вигляді трубчастих картриджів за технологічною схемою: подрібнення, сушіння, просіювання (до розмірів необхідної фракції), радіально-ізостатичним пресуванням та спіканням в режимі СВС-синтезу [4].

На рис. 1 показано структуру ПФМ на основі сапоніт-алюміній, що визначена за допомогою електронного мікроскопа Philips CM30 (рис. 1, а). Пористість отриманих картриджів оцінювалася металографічним методом за допомогою програми PhotoM 1.21 dedicated (рис. 1, б).

В залежності від тиску в камері для здійснення сухого ізостатичного-радіального пресування пористість коливалася 35-40%.

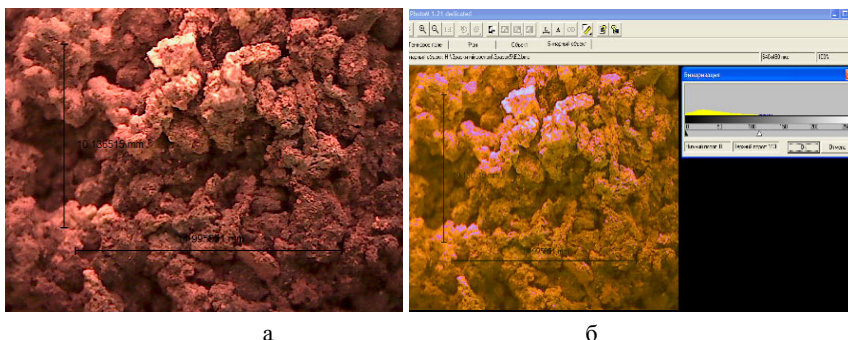


Рис.1. Структура ПФМ на основі сапоніт-алюміній – а за допомогою мікроскопа – б за допомогою програми PhotoM 1.21 dedicated

Спінання ПФМ відбувалася у вигляді СВС-синтезу при швидкості горіння 1-6 см/с. Кристалічна структура в процесі горіння досліджується за допомогою дифракційних рентгенівських спектрів. Рентгеноструктурний аналіз проводили на рентгеноструктурному дифрактометрі ДРОН-4-13 з використанням K_{α} випромінювання мідного аноду. Розшифрування проводилось за допомогою Міжнародної бази структурних даних.

Швидкість стрічки становить 720 мм за годину при інтервалі кутів 2θ від 20 до 100 градусів. Зйомка проводилась за допомогою β -фільтра. На рис. 2 показана дифрактограма фільтруючого композиційного матеріалу сапоніт-Al за масою у співвідношенні 50:50.

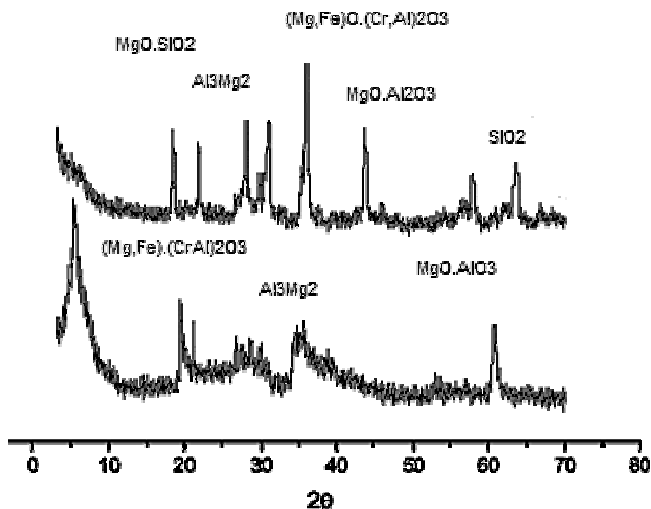


Рис.2. Дифрактограма композиційного матеріалу сапоніт-Al (50:50)

В якості практичного застосування ПФМ запропонована технологічна схема очищення стічних вод на прикладі молочної промисловості. На рис. 3 показано технологічну схему очищення стічних вод з використанням СВС фільтрів.

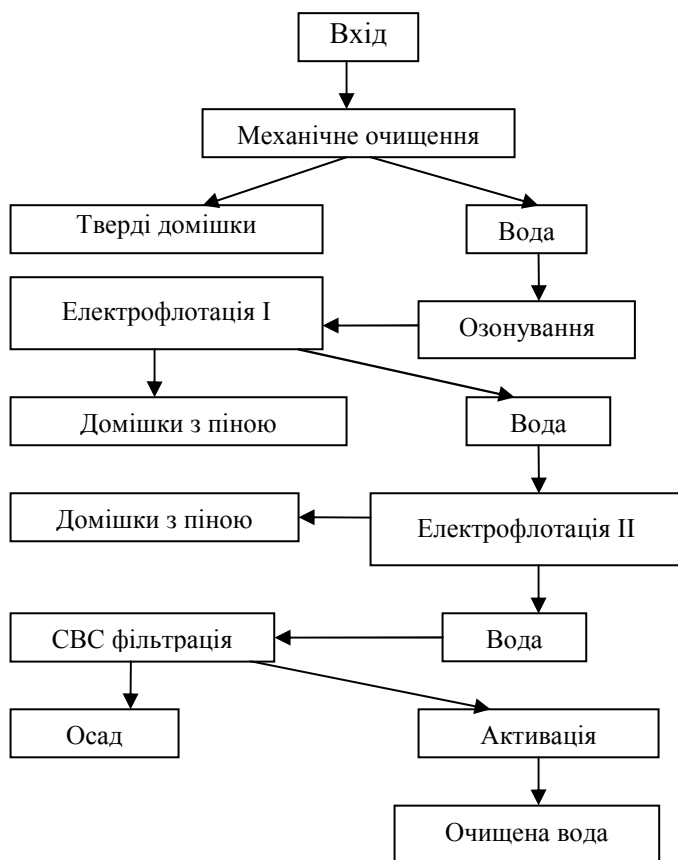


Рис. 3. Технологічна схема очищення стічних вод

Випробування були успішними та реалізованими на ПАО «Дубномолоко» (м. Дубно, Україна). Результати аналізів очистки водної емульсії молочної при переробці продуктів в таблиці 1.

Гранично допустиму консистенцію (ГДК) вмісту домішок для водних обсягів господарського та культурно-побутового водокористування, затвердженого СанПіН 4630-88 «Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения» [1].

Таблиця 1

Результати аналізів очищення водної емульсії після переробки молочних продуктів ПАО «Дубномолоко»

Проба і найменування продукту	Зважені речовини, мг/дм ³	pH	БСК ₅ , мгО ₂ /дм ³	ХСК, мгО ₂ /дм ³	Загальна жорсткість, Нім. градус*	Сухий залишок, мг/дм ³	Хлориди, мг/дм ³	Жири, мг/дм ³
Вихідна вода	136,0	5,52	1125,0	2240,0	12,9	4593,0	1450,0	46,4
Злив I флотації	109,8	5,51	884,6	1890,0	9,7	3241,0	978,4	21,2
Злив II флотації	78,6	5,50	677,2	1544,0	5,19	2230,0	34,3	13,8
Фільтрат	54,6	5,48	237,2	650,0	3,96	670,0	9,1	8,8
Фільтрат після активації	10,2	5,46	146,0	288,0	0,84	370,0	6,0	2,4

* 1ммоль/дм³ = 0,3566° Нім. градус dHG

При очищенні водної емульсії молочної після переробки молочних продуктів на підприємстві ПАО «Дубномолоко» особлива увага приділялась повному очищенню води від усіх видів забруднень. Зважені речовини з показника 136,0 мг/дм³ знизилися до 10,2 мг/дм³ при допустимій нормі 15,0 мг/дм³ (рис. 4, а).

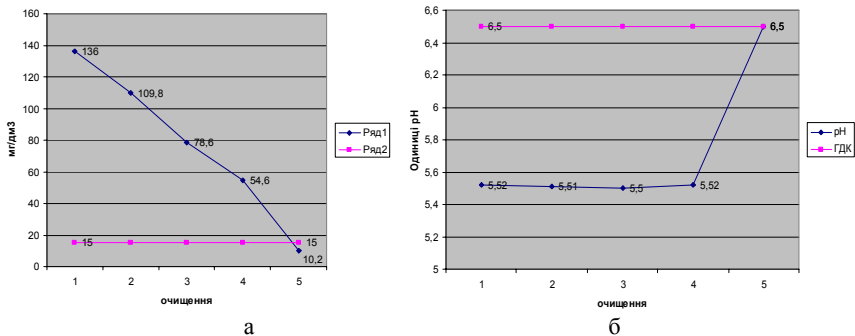


Рис. 4. Очищення водної емульсії після переробки молочних продуктів – а – вміст зважених речовин – б pH показник: 1 – вихідна вода; 2 – злив I флотації; 3 – злив II флотації; 4 – фільтрат; 5 – фільтрат після активації

Позитивний результат очищення є підвищення pH показника з 5,52 в наслідок нейтралізації іонів він збільшився до 6,5 (рис. 4, б). При pH нижче ізоелектричної точки позитивно заряджені частинки жирових макромолекул взаємодіють з негативно зарядженими ділянками поверхні СВС-фільтру. В результаті нейтралізації частинок відбувається ущільнення дис-

першої органо-мінеральної фази, яка випадає в осад.

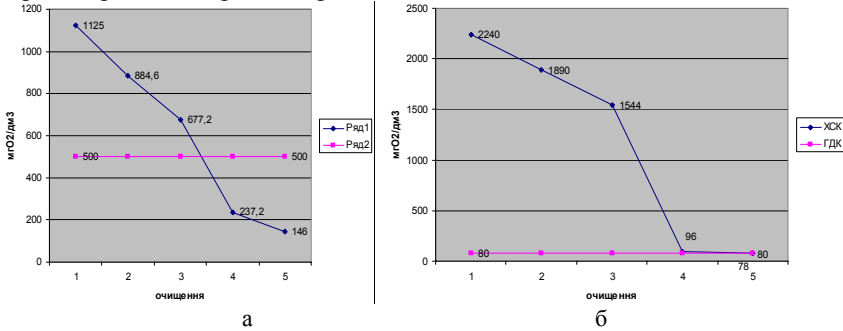


Рис. 5. Очищення водної емульсії після переробки молочних продуктів – а БСК₅ б – ХСК: 1 – вихідна вода; 2 – злив I флотації; 3 – злив II флотації; 4 – фільтрат; 5 – фільтрат після активації

БСК₅ (біологічна потреба кисню в перебігу 5 діб для окислення органічних речовин до початку процесу нітрифікації) знизилася з 1125,0 до 146,0 мгО₂/дм³ при допустимій нормі 500 мгО₂/дм³ (рис. 5, а). ХСК (хімічне споживання кисню) з 2240,0 мгО₂/дм³ до 78,00 мгО₂/дм³ при допустимій нормі 80,0 мгО₂/дм³ (рис. 5, б).

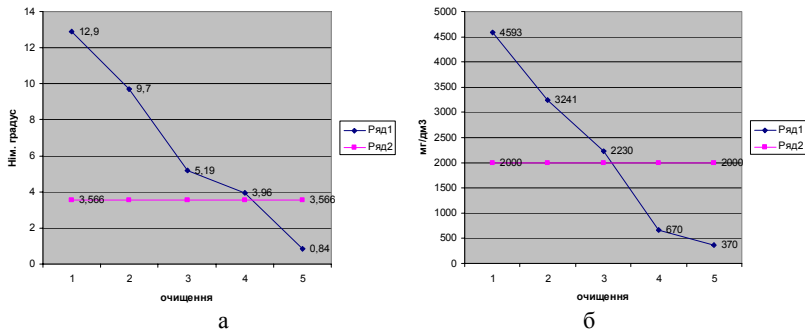


Рис. 6. Очищення водної емульсії після переробки молочних продуктів – а загальна жорсткість – б сухий залишок: 1 – вихідна вода; 2 – злив I флотації; 3 – злив II флотації; 4 – фільтрат; 5 – фільтрат після активації

Загальна жорсткість визначали в німецьких градусах (0,3566 Нім. градус dHG = 1 ммоль/дм³) до очищення було 12,9° після 0,84° при ГДК 3,566° dHG (рис. 6, а).

Сухий залишок до очищення 4593,0 мг/дм³ після очищення 370,0 мг/дм³ при допустимій нормі 2000,0 мг/дм³ (рис. 6, б).

Хлориди до очищення 1450,0 мг/дм³ після очищення 6,0 мг/дм³ при допустимій нормі 350,0 мг/дм³ (рис. 7, а).

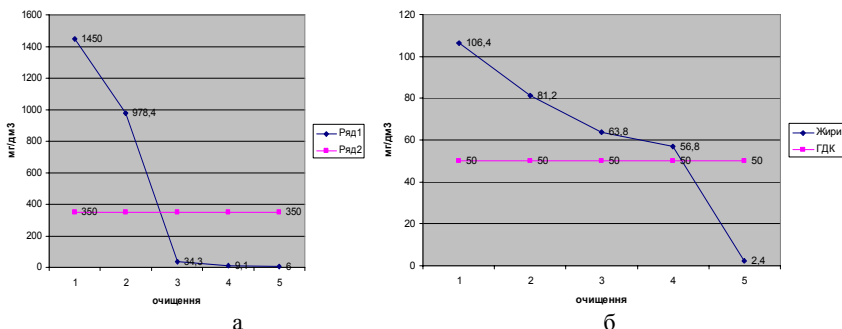


Рис. 7. Очищення водної емульсії після переробки молочних продуктів – а хлориди – б жири: 1 – вихідна вода; 2 – злив I флотації; 3 – злив II флотації; 4 – фільтрат; 5 – фільтрат після активації

Жири з 106,4 знизити до 2,4 мг/дм³ при ГДК 50,0 мг/дм³ (рис. 7, б).

Висновки

За результатами аналізів ПАО «Дубномолоко» окрім вмісту жирів знаходиться велика кількість інших колоїдних речовин, а впроваджена технологія на основі СВС-фільтрування дозволяє більш ефективніше очищати стічні води на відміну від традиційних та відповідати вимогам вод господарського та культурно-побутового призначення згідно СанПіНу 4630-88 «Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения».

ЛІТЕРАТУРА

1. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения. СанПиН № 4630–88. М.: Мин. Здрав. СССР, 1988. – 69 с.
2. Гулієва Н.М., Рудь В.Д., Устименко В.Д. Стан якості питної води Волинського регіону. // Наукові нотатки.: Міжвузівський збірник. Випуск 25, частина – Луцьк, 2009. – С. 126-129.
3. Рудь В.Д., Гулієва Н.М. Використання порошкових композиційних матеріалів на основі природних мінералів для водопідготовки питної води. // Вода в харчовій промисловості. – Збірник тез доповідей ІVВсеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених, аспірантів та студентів. – Одеса, 2013 – С. 53-54.
4. Рудь В.Д., Самчук Л.М., Гулієва Н.М. Использование СВС-процесса для получения композиционных материалов. // Порошковая металлургия: Инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка. – Сборник докладов 8-го Международного симпозиума. – Минск, 2013 – С. 496-500.

REFERENCES

1. Sanitary rules and norms for the protection of surface waters from pollution. 1988. SanPiN № 4630-88. Min. zdrav. USSR, pp. 69.
2. Guliyeva, N.M., Rud, V.D., Ustyimenko, V.D., 2009. The state of drinking water quality in

the Volyn region, Scientific notes, Interuniversity collection, Vol. 25, Lutsk, pp. 126-129. (in Ukrainian)

3. Rud, V.D., Guliiyeva, N.M., 2013. Using of composite powder materials based on natural minerals for water treatment of drinking water, The water in the food industry. Collection of Abstracts of the IV Ukrainian scientific-practical conference of young scientists and students, Odessa, pp. 53-54. (in Ukrainian)

4. Rud, V.D., Samchuk, L.M., Guliiyeva, N.M., 2013. Using of SHS - proces for production of composite materials. Poroshkovaya metalurhyya: Ynzheneryya surface, new composite powder materials, Welding, 8th International Symposium Proceedings, Minsk, pp. 496-500. (in Russian)

Гулієва Н.М. Технологія застосування глинистих мінералів для очищення сточних вод.

В статті розглянуто новий пористий фільтруючий матеріал (ПФМ) на основі композита сапоніт-алюміній, виготовлений методами радіально-ізостатического пресування (Р-ІІП) і самораспространяючогося високотемпературного синтезу (СВС). Розроблена технологія очищення сточних вод підприємств м'ясної і молочної промисловості.

Ключові слова: сапоніт, алюміній, порошкові фільтрувальні матеріали, сухе радіально-ізостатическе пресування, самораспространяючийся високотемпературний синтез.

Guliiyeva N.M. Technology of application of clay minerals for waste water treatment.

This paper aims on reduction the cost of technologies of waste water treatment from proteins by ion-exchange filters. In some cases, complete elimination of wastes for rational use of natural mineral sorbents has implemented.

The standard method based on measuring the transit time of the combustion wave at a certain vertical distance between the sensors was used as a model for determination the rate of combustion wave spreading. The device consists of two light detectors, signal converter and time counter (frequency meter 43-45). The operation principle is that moment when the combustion wave front passes by the window of the first light a signal diode of the detector starts the operation of time counter. Stopping of time counting is prescribed when the combustion front will attain the window of the second light detector.

The analysis of private corporation "Dubnomoloko" has shown that except of fat content there is a large number of other colloidal substances to remove from water emulsion after processing of dairy products. The implemented technology is based on SHS-filtering that allowing more efficient cleaning of waste waters against ctional treatment and complied the economic, cultural and social purposes of sanitary rules and norms 4630-88.

The technique of powder porous materials production based on natural mineral - saponite using the SHS process has developed for the first time. The optimal composition of the reaction mixture saponite-aluminum for manufacturing of porous filter materials has determined.

Keywords: saponite, aluminum, powder filter materials, dry radial-isostatic pressing, self-propagating high-temperature synthesis.