

А.А. НЕСТЕР, канд. техн. наук,
Хмельницький національний університет

ВТІЛЕННЯ І ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ФАЗОВО-ДИСПЕРСНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ В ЗАМКНЕНИХ СИСТЕМАХ ВОДНОГО ГОСПОДАРСТВА

В статті представлені данні досліджень, направлених на створення обладнання, яке зменшує тиск на навколишнє середовище в тому числі за рахунок вивчення та інтенсифікації фазово-дисперсних перетворень в замкнених системах водного господарства.

The paper represents investigation aimed at creating equipment to reduce influence on environment particularly due to studying intensity of phase-disperse transformations in cycled water-mains.

Вступ. Водні екосистеми України зазнають постійного зростаючого антропогенного навантаження, не дивлячись на зниження обсягів промислового виробництва. Це зумовлено незадовільним станом очисних споруд різних об'єктів господарської діяльності, що супроводжується зростанням об'ємів неочищених забруднених стоків. При існуючих технологіях очистки води відбувається накопичення на виробничих та енергетичних об'єктах високо-токсичних шламів які вимагають дорогих технологій переробки.

Гостро стоять проблеми очищення води від іонів важких та кольорових металів в гальванічних виробництвах. Найбільш поширені реагентні технології вилучення цих металів з води не забезпечують необхідної ефективності очищення води для її повторного використання, призводять до утворення і накопичення токсичних шламів [1].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Аналіз патентної і науково-технічної літератури показав, що питаннями фазово-дисперсних перетворень в замкнених системах водного господарства займаються давно [2, 3]. Але сучасні дослідники не приділяють належної уваги розгляду та втіленню в виробництво нових поглядів, які б базувались на останніх досягненнях науки та техніки. Серед експериментальних робіт по вивченню питань фазово-дисперсних перетворень слід відмітити роботи В.М. Рогова [4].

Постановка завдання. Данні дослідження мають виправити положення, що склалося та дати можливість розглянути окремі питання інтенсифікації фазово-дисперсних перетворень в замкнених системах водного господарства.

Раніше нами були розглянуті окремі положення, які мали б виправити становище з відсутністю досліджень, але і вони не враховують всієї гами відповідних варіантів цього питання, тому наші дослідження та висновки з них пов'язані з намірами продовжити дослідження, які допоможуть в створенні автоматичних ліній травлення водними розчинами, що практично не завдають шкоди навколишньому середовищу оскільки використовують воду в технологічних процесах повторно без скидів в міські очисні споруди [2, 3].

Виклад досліджень. На фазово-дисперсні перетворення (ФДП) впливає багато факторів. Так, втілення і інтенсифікація переходу “агрегація” в основному виникає за рахунок вводу відповідних реагентів, в меншій мірі використовується вплив електричних і магнітних полів [3]. Навіть при застосуванні широко розповсюдженого методу “електророагуляція” в рідину вводиться реагент, який виконує агрегуючу дію. На нашу думку швидкість переходу при впливі реагентів значно перевищує її як таку при впливі фізичних факторів.

Виникнення переходу “диспергування” можливе в основному за рахунок застосування механічних зусиль. Фізичні впливи забезпечують більш тонке диспергування і застосовуються як наступна ступінь після механічного зменшення розмірів. Найбільш ефективним слід вважати вплив ультразвукового поля і високовольтного електричного розряду [4]. Постійне електричне поле низької напруги практично не забезпечує диспергуючий ефект в об'ємі рідини.

Вплив реагентів, як правило, призводить до послідовного протіканню переходів “розчинення” та “іонізація”, хоча відома пептизація осадків, яка призводить лише до утворення стійкої колоїдної системи [3]. Гідравлічне диспергування проявляється в більшій мірі при впливові на аморфні структури, що виникають, наприклад, при коагуляції або флоатації [2].

Інтенсифікація переходу “фазоутворення” обумовлена в основному фізичними впливами, які впливають на формування просторових структур. При цьому під впливом силових полів типу електромагнітного, виникає поляризація молекул, яка призводить до їх переорієнтації і зміні структури, що доказано на прикладі магнітних впливів. Даний перехід найбільш чутливий до змін температури, концентрації розчину, впливу полів. Введення реагентів (“затравок”) інтенсифікує перехід лише в окремих випадках, що характеризуються зменшенням енергії фазоутворення на межі розділу речовини, що виникає із реагента, в порівнянні з об'ємом розчину.

Перехід “розчинення іде з більшою затратою енергії, ніж “фазоутворення”, тому потребує більш інтенсивних впливів на розчин, наприклад нагрівання, помішування для прискорення дифузійних процесів, зміни рН і E_h розчину, ультразвукової обробки при високих інтенсивностях випромінювання. Електричні та магнітні поля низької напруженості інтенсифікують розчинення, але результати не отримали широкого розповсюдження і підтвердження на практиці.

Вплив на перехід “моляризація” може виконуватись не лише за рахунок хімічних або фізичних впливів, але і за рахунок зміни властивостей розчину, іонної солі, введення в розчин іонів, що порушують хімічну рівновагу, зміни рН та ін.

Електричне і магнітне поля практично не змінюють хімічну рівновагу в розчині, але значні хімічні зміни в розчині протікають за рахунок електродних процесів. Суттєвий вплив на рівновагу може мати газова фаза, що зміщує його при розширенні газу в рідині.

Перехід “іонізація” зв’язаний з переходом “моляризація” і виконується за рахунок тих самих впливів. На відміну від переходу “моляризація”, де потрібне концентрування речовини в розчині для зсуву в сторону утворення молекул, перехід “іонізація” виконується при розбавленні розчину, що призводить до збільшення ступеня дисоціації.

Підсумовуючи наведені думки слід відзначити, що переходи моляризація/іонізація можна виконувати за рахунок зміни рН та E_h , фазоутворення/розчинення – зміни температури і концентрації, агрегацію – шляхом введення хімічних реагентів, що утворюють малорозчинні сполуки. Перехід “диспергування” виконується, в основному, за рахунок енергії перемішування розчину.

Інтенсифікація перетворень виконується за рахунок впливу різного роду силових полів: електричного, магнітного, ультразвукового і т. д., а також радіаційного та інших факторів.

Фазово-дисперсні перетворення домішок в технології очистки води виконуються в основному за рахунок застосування реагентних методів (табл.1). Застосування реагентних методів зумовлено більш високою швидкістю протікання переходів, а також можливістю ціленаправленого регулювання процесів шляхом зміни дози реагентів. Безреагентні методи застосовуються в основному для здійснення переходів “фазоутворення” (кристалізація солей), в меншій мірі – переходів “агрегація”, “розчинення” (табл. 2).

Таблиця 1

Здійснення фазово-дисперсних переходів домішок
води з застосуванням реагентних методів

Назва переходу	Основні методи ФДП домішок	Реагенти, що застосовуються
Агрегація	Коагулювання з застосуванням хімічних коагулянтів.	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, FeCl_3 , FeSO_4 , AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$
Фазоутворення	Введення хімічних затравок, неоднорідних із речовиною, що кристалізується в воді.	Доломіт, магнезит, мармурова крошка, кварцевий пісок.
Розчинення	Підкислення, підлужування, зміна іонної сили розчину.	CaSO_4 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, NaOH , Na_2CO_3 , HCl , Na_3PO_4 , H_2SO_4 , $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$.
Моляризація	Змінп рН і Eh хімічним методом, введення хімічного реагента для співосадження в розчині, зміна іонної сили розчину.	NaOH , KOH , HCl , H_2SO_4 , Na_2CO_3 та ін.
Іонізація	Змінп рН і Eh хімічним методом, зміна іонної сили розчину, введення комплексоутворювачів.	NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, HCl , H_2SO_4 , Na_2CO_3 , NH_3 та ін.

Таблиця 2

Виконання фазово-дисперсних переходів домішок води з застосуванням безреагентних методів

Назва переходу	Методи обробки води					
	Електрообробка		Магнітна обробка	Ультразвукова обробка	Радіаційна обробка	СВЧ обробка
	Електроліз	ЕП				
Агрегація	++	+	+	+	+	+
Диспергування	+	-	-	++	-	-
Фазоутворення	++	++	++	-	-	-
Розчинення	+	+	+	++	+	+
Моляризація	++	-	-	-	-	-
Іонізація	+	-	-	-	++	+

Примітки: ++ – застосування найбільш виправдано; + – застосування виправдано; -- застосування не виправдане. ЕП – електричне поле; СВЧ – обробка в надвисокочастотному полі.

Методи перетворення домішок, що застосовуються в розімкнутих системах (там де вимоги до якості води і особливо до вмісту солі не дуже великі) не можуть бути застосовані в замкнених системах без відповідного обґрунту-

вання. Цим пояснюється стабільність роботи лише тих замкнених систем, де застосовується корегування лише енергетичних характеристик (охолодження води і т. д.). Підтримка стабільної якості води в замкненій системі є одним із найважливіших умов її функціонування. Ця умова може бути виконана при підтримці фактора накопичення на рівні допустимих значень для конкретної замкненої системи.

Зниження фактора накопичення можливе за рахунок зменшення відношення $t_0 D_P / C^II$, що характеризує рівень вводу реагента при очистці води, або приріст концентрації (ΔC^II) при зміні технології виробництва. Як правило, в технології обробки води можлива зміна лише першого фактора. При цьому розглянемо можливість застосування існуючих методів в технологічних схемах очистки замкнених систем з врахуванням співвідношення $t_0 D_P / C^II$.

Тут в умовних позначеннях, D_P -доза реагента, що вводиться в воду при очистці t_P – коефіцієнт, що визначається за формулою:

$$t_P = \frac{m^{OC}}{m_O^{OC}}, \quad (1)$$

де, m^{OC} – маса компонента, що вводиться в воду, в складі реагента; m_O^{OC} – загальна маса реагента, що вводиться в воду, ΔC^C_{II} – приріст концентрації компонента в циркулюючій воді за рахунок сухого реагента.

Очистку води в замкнених системах виправдано виконувати за допомогою методів розподілу без виконання фазово-дисперсних перетворень ($t_0 D_P / C^II$). Однак застосування чистих методів розподілу важко виконувати по наступним причинам:

1. Відсутність добре апробованих на практиці апаратів для розподілу домішок 11, 111 та ІУ груп степені дисперсності.

2. Недостатня ефективність апаратів для вилучення високодисперсних сумішей при їх концентрації менше 500 мг/л (найбільш характерною для більшості категорій природних і стічних вод). Так, наприклад, електродіаліз рекомендовано застосовувати при наявності солеутримання більше 3 – 5 г/л.

3. Низька ефективність апаратів для виділення високодисперсних домішок в багатокомпонентних системах. Селективність окремих компонентів в

таких системах невелика, а процес розподілу в деяких випадках повністю порушується через самостійне фазово-дисперсне перетворення домішок і виходу з ладу апарату (“отруєння” мембран, пасивація електродів і т. д.)

Тому методи розподілу суміщають з методами фазово-дисперсного перетворення домішок (перевід в грубо-дисперсний стан). Але при перетворенні домішок в очисних спорудах замкнених систем виникають специфічні вимоги до застосовуваних реагентів:

1. Реагенти повинні забезпечувати виділення потрібної суміші домішок із оброблюваної води.

2. Катіонна і аніонна складові реагента повинні виводитись із оброблюваної води при очистці.

Як правило, при введенні реагента аніонна (або катіонна) складова залишається в воді, викликаючи вторинне забруднення води замкненого циклу. Всі широко використовувані реагенти і коагулянти забезпечують вторинне забруднення води аніонними залишками, в основному сульфатами і хлоридами. Реагенти, які застосовуються для підкислення і підлужування води, а також окислення та відновлення домішок застаються в ній в розчинному стані.

Вищеперерахованим вимогам відповідають флокулянти і деякі реагенти, що застосовуються в специфічних умовах очистки, наприклад при барієвому методі зниження жорсткості води. При неможливості використання флокулянтів (застосування деяких сильно обмежено через їх дефіцит) логічно було б використовувати будь-які безреагентні методи очистки води, наприклад магнітні, електричні, радіаційні, ультразвукові і т. д. (табл. 2).

З всіх безреагентних методів найбільш розумно застосовувати електрообробки, які дозволяють впливати на більшість переходів. Електрообробка є в якійсь степені комбінованим методом, так як суміщає в собі енергетичні впливи на розчин за рахунок силової дії поля і хімічні впливи продуктів електродних процесів, які забезпечують високу швидкість протікання переходів. Інші безреагентні методи не забезпечують таку комбінацію впливів і відповідну ефективність обробки стосовно замкненої системи водного господарства. В той же час електрообробка має перевагу в тому, що продукти електродних реакцій утворюються з інгредієнтів, що присутні в розчині, без вторинного забруднення оброблюваної води.

Доцільність вибору реагентних чи безреагентних методів очистки води в

замкнених системах визначається співвідношенням $\frac{t_0 D_P}{\Delta C_{II}}$. Якщо в замкненому

циклі концентрація іонів достатньо висока (наприклад, іона SO_4^{2-}), то введення супутнього іона SO_4^{2-} при малих дозах використовуюваного коагулянта $Al_2(SO_4)_3$ суттєво не вплине на накопичення цього іона в системі, і безреагентні методи не будуть мати вищевказаних переваг. Дане співвідношення буде залежати від концентрації контрольованого іона в системі, його концентрації на вході в систему за рахунок поступлення від споживача і вводу з реагентами, ємкості системи і величини «підживлення» чи «продувки».

Визначивши надходження компонента з врахуванням гранично допустимих норм вмісту компонента в воді $m_{ГДК} / Q$ ($m_{ГДК}^C$ – надходження компонента з врахуванням гранично допустимих норм вмісту компонента в воді, що подається споживачу; Q^{3C} витрати циркулюючої води), що подається споживачу до витрат циркулюючої води в залежності від прийнятих параметрів замкненої системи, а також вихідну величину ΔC_{II}^C в залежності їх технології виробництва по формулі знайдемо відношення $t_0 D_P / \Delta C_{II}^C$.

$$(\Delta C_{II}^C = m^II / Q^C) \quad (2)$$

де $m_1^II, m_2^II \dots m_k^II$ – інтенсивність надходження компонента при введенні K реагентів в технологічному процесі (при очистці води). При дозуванні компонента у вигляді рідкого продукту $m^II = C_m^II Q_m^II$. При сухому дозуванні $m^II = \Delta C_{II}^C Q^{3C}$.

З використанням математичних перетворень відношення $t_0 D_P / \Delta C_{II}^C$ може бути записано в виді:

$$t_0 D_P / \Delta C_{II}^C = t_0 e^II (\Delta C_{II}^C)^m / \Delta C_{II}^C = t_0 (\Delta C_{II}^C)^{m-1} e^II \quad (3)$$

де ΔC_{II}^C – приріст концентрації компонента в циркулюючій воді за рахунок сухого реагенту; $e^II = j^II \cdot b^II \cdot d_V^B$ – стехіометричний коефіцієнт.

Графічна інтерпретація даного виразу дозволяє визначити допустиму

дозу реагента (при зрозумілому значенні ΔC_{II}^C) або допустимий приріст концентрації ΔC_{II}^C за рахунок поступлення від технологічних операцій для реагента, який пропонується використовувати.

Аналіз даних залежностей для найбільш поширених процесів очистки води показує, що для основних методів фазово-дисперсного перетворення рівень забруднення по “вторинному” іону зростає в 2 рази ($t_0 D_P / \Delta C_{II}^C \approx 1$), тобто при вилученні однієї частини якої-небудь речовини вводиться додаткова маса “вторинного” іона, що дорівнює по масі вже присутньому в воді (для середнього приросту концентрації $\Delta C_{II}^C \approx 50$) мг/л. В окремих випадках, наприклад, при відновленні шестивалентного хрому, рівень забруднення (з врахуванням всіх реагентів на обробку) зростає в 3 – 5 разів.

В якості прикладу розглянемо можливість реагентної очистки оборотної води безстічної замкненої системи водного господарства гальванічного цеху для умов, прийнятих в [1, 2]. Для даних умов відношення допустимої інтенсивності надходження компонента до витрат $m_{IIДК} / Q^C \approx 50$ г/год і для відношення $t_0 D_P / \Delta C_{II}^C = 0,1$ допустимий приріст концентрації ΔC_{II}^C не повинен перевищувати 50 г/год, що не забезпечує навіть мінімальний рівень поступлення компонента ($\Delta C_{II}^C = 100 - 2000$ г/ч). Крім того, при відновленні хрому з концентрацією 30 мг/л відношення $t_0 D_P / \Delta C_{II}^C$ буде нижче 1,13 за рахунок введення реагентів, що на порядок вище перевищує допустиме відношення $t_0 D_P / \Delta C_{II}^C = 0,1$. Для мінімального рівня поступлення компонента (≈ 100 г/год) $t_0 D_P / \Delta C_{II}^C \rightarrow 0$, що вказує на необхідність виключення реагентів при очистці промивної води гальванічних виробництв. Вищевказаний підхід може бути використаний для оцінки застосування інших методів в замкнених системах при наявності відповідних вихідних даних.

Висновки:

1. У відповідності з класифікаціями В.В. Кафарова та Л.А. Кульського перетворення домішок характеризуються шістьма найбільш характерними переходами. Існуючі термодинамічні і кінетичні залежності, що використовуються в хімічній технології, можуть бути застосовані для опису фазово-дисперсних переходів домішок, але ці залежності не дозволяють враховувати їх специфічні особливості в відповідності з класифікацією по ступеню дисперсності.

2. Термодинамічна рівновага між переходами характеризується кон'янта-нтою загальної рівноваги, що зв'язана із рівновагою між переходами. Кінетика переходів може бути описана класичними залежностями, що характеризують зворотні хімічні реакції.

3. В технології очистки води реагенти застосовують для виконання фазово-дисперсних перетворень в напрямку зменшення дисперсності домішок. Переходи моляризація/іонізація виконуються за рахунок реагентного змінення рН і Eh, переходи фазоутворення/розчинення за рахунок зміни температури і концентрації, "агрегація" за рахунок введення хімічних реагентів, що утворюють малорозчинні з'єднання. Перехід "диспергування" в основному виконується за рахунок енергії перемішування розчину. Силові поля: електричне, магнітне, ультразвукове і т. д. інтенсифікують перетворення, але не впливають на напрям переходів.

4. Оцінка методів перетворення домішок води в замкнених системах по величині коефіцієнтів t_0 і $t_0 D_P / \Delta C_{II}^C$ показала, що реагентні методи забезпечують "вторинне" забруднення води на рівні вводу реагентів від технологічних операцій виробництва. На прикладі замкненої системи водного господарства гальванічного цеху доведена необхідність заборони застосування реагентів для очистки води.

5. Із безреагентних методів фазово-дисперсного перетворення слід застосовувати електрохімічні методи, які забезпечують зміну фізико-хімічних властивостей розчину (рН і Eh) і генерацію хімічних реагентів за рахунок електролізу оброблюваної води. Інші безреагентні методи не забезпечують зміни фізико-хімічних властивостей розчинів в необхідних межах.

Подальші дослідження в даному напрямку, в нашому розумінні, повинні бути направлені на дослідження процесів повторного використання водного розчину та методики розрахунку замкнених систем.

Список літератури: 1. Коваленко Д.Г. Современное состояние и перспективы развития гальвано-производства, создание малоотходных, экологически чистых производств // Перспективная технология производства РЭА. – Л.: 1991. – № 3. – С. 3. 2. Гамер П., Джексон Д., Серстон И. Очистка воды для промышленных предприятий. – М.: Стройиздат, 1968. – 280 с. 3. Шабалин А.Ф. Обратное водоснабжение промышленных предприятий. – М.: Стройиздат, 1972. – 280 с. 4. Гибкие автоматизированные гальванические линии: [Справочник] / Под общей редакцией В.Л. Зубченко, – М.: Машиностроение, 1989. – С. 145 – 148.

Надійшла до редколегії 20.02.08