

Ю.Л. Морева, Ю.М. Чернобережский, А.В. Лоренцсон

**Теоретические основы очистки
и обезвреживания выбросов
и сбросов**

Часть 1

Учебное пособие

**Санкт-Петербург
2018**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

Ю.Л. Морева, Ю.М. Чернобережский, А.В. Лоренцсон

Теоретические основы очистки и обезвреживания выбросов и сбросов Часть 1

Учебное пособие

Санкт-Петербург
2018

УДК 628.32 (075)

ББК 38.761.2

М 793

Морева Ю.Л., Чернобережский Ю.М., Лоренцсон А.В. Теоретические основы очистки и обезвреживания выбросов и сбросов: учебное пособие/ ВШТЭ СПбГУПТД. - СПб., 2018. Часть 1. - 82 с. - ISBN 978-5-91646-156-5

В учебном пособии изложены теоретические основы процессов очистки природных и сточных вод в соответствии с рабочей программой дисциплины «Теоретические основы очистки и обезвреживания выбросов и сбросов».

Учебное пособие предназначено для студентов всех форм обучения по направлениям 20.03.01 «Техносферная безопасность» и 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», а также для самостоятельной работы студентов.

Рецензенты:

заведующая кафедрой охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов ВШТЭ СПбГУПТД, канд. техн. наук О.А. Шанова;

исполнительный директор ООО «Электроэкология», канд. хим. наук Д.Ю. Батуренко.

Подготовлено и рекомендовано к печати кафедрой охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов ВШТЭ СПбГУПТД (протокол № 7 от 05. 04.18).

Утверждено к изданию методической комиссией института технологий ВШТЭ СПбГУПТД (протокол № 2 от 10. 04.18).

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом ВШТЭ СПбГУПТД в качестве учебного пособия.

ISBN 978-5-91646-156-5

© Высшая школа технологии
и энергетики СПбГУПТД, 2018

© Морева Ю.Л., Чернобережский Ю.М.,
Лоренцсон А.В., 2018

Редактор и корректор Т.А. Смирнова

Техн. редактор Л.Я. Титова

Темплан 2018 г., поз.40

Подп. к печати 24.05.18. Формат 60 x 84/16. Бумага тип. № 1.

Печать офсетная. Объем 5,25 п.л.; 5,25 уч.-изд. л. Тираж 100 экз.

Изд. № 40 . Цена «С».

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД, 198095,
Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4

1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРИМЕСЕЙ И МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ

В зависимости от размера частиц, содержащихся в воде, можно выделить крупные примеси, грубодисперсные и мелкодисперсные взвешенные вещества, коллоидные частицы, растворенные вещества и ионы (табл. 1).

Взвешенные вещества обуславливают мутность воды, а процесс их удаления называют **осветлением**. Деление на мелко- и грубодисперсную взвесь связано со способностью частиц оседать при отстаивании. С уменьшением размера частиц скорость их осаждения падает. Кроме того, в воде частицы размером менее 1 мкм подвержены броуновскому движению, которое дополнительно снижает скорость осаждения и не позволяет достигнуть эффективного разделения фаз при отстаивании. Поэтому метод отстаивания не используется для очистки воды от мелкодисперсных примесей.

Окраска воды связана с наличием в ней коллоидных частиц. Снижение окраски называют **обесцвечиванием** воды.

Методы очистки сточных вод делятся на четыре группы: механические, физико-химические, химические и биологические (табл. 1).

Механическая очистка – это удаление примесей из воды за счет гравитационных сил (отстаивание), центробежных сил (центрифугирование, очистка в гидроциклонах), а также путем механического задержания на решетках и ситах (процеживание), фильтрах (фильтрование). Механическая очистка позволяет удалить из воды крупные примеси и взвешенные частицы. Она часто применяется как первая ступень обработки сточных вод, для доочистки от взвешенных веществ, а также входит в состав систем физико-химической, химической и биологической очистки. Механические методы широко используются для уплотнения и обезвоживания осадков, образующихся при очистке сточных вод.

Физико-химическая очистка объединяет большую группу методов, в которых удаление примесей достигается за счет различных физико-

химических процессов: коагуляция, флокуляция, флотация, адсорбция, ионный обмен, электродиализ, обратный осмос и др. Каждый из методов имеет свою область применения, а в целом физико-химическая очистка обеспечивает удаление из воды любых примесей (табл. 1).

Химическая очистка включает такие методы, как нейтрализацию воды, окисление и восстановление примесей, реагентная обработка. В качестве окислителей применяют газообразный и сжиженный хлор, гипохлориты, пероксид водорода, кислород воздуха, озон и др. Реагентная обработка позволяет перевести примеси из растворенного состояния во взвешенное, образовавшаяся взвесь отделяется от воды механическими методами.

Биологическая очистка осуществляется с помощью микроорганизмов, реже используются водные растения и другие организмы. Биологические методы применяются для очистки сточных вод от растворенных органических веществ, биогенных элементов (солей аммония, нитритов, нитратов и фосфатов), неорганических кислородсодержащих (НКСА) и тяжелых металлов.

Деление методов очистки на рассмотренные четыре группы имеет определенную условность, так как указывает только на основной процесс, обеспечивающий удаление примесей из воды. Наряду с основным процессом обычно имеют место и другие процессы. Так, при механической очистке могут протекать процессы адсорбции, коагуляции, ионного обмена, химического окисления и биоокисления, дающие заметный вклад в общий эффект очистки (наряду со взвешенными веществами частично удаляются коллоидные и растворенные вещества). В системах биологической очистки важную роль играют физико-химические процессы флокуляции и адсорбции, благодаря которым происходит очистка воды от взвешенных и коллоидных примесей. Физико-химические, биологические и химические методы часто включают механические способы отделения от воды образовавшихся взвесей.

Распространенным приемом является одновременное (совместное) применение различных методов. Например, для очистки от катионов тяжелых металлов в воду вводят реагенты (гидроксиды или сульфиды натрия и др.), обеспечивая перевод металлов в нерастворимые соединения – гидроксиды или сульфиды металлов. Так как гидроксиды и сульфиды металлов образуют устойчивые коллоидные соединения, то для интенсификации процесса их осаждения в сточную воду добавляют коагулянты и флокулянты. В результате очистка осуществляется применением сразу нескольких методов: химического (реагентная обработка), физико-химических (коагуляция, флокуляция), механического (отстаивание).

Совместное применение различных методов лежит в основе многих способов очистки воды, таких как адсорбционно-коагуляционная очистка, биоадсорбционная очистка, химико-биологическая очистка (совмещение процессов коагуляции, флокуляции и биологической очистки), флотационно-фильтрационная очистка и др.

Выбор методов очистки производится в зависимости от качественных и количественных характеристик сточных вод, необходимой эффективности очистки, а также экономических показателей.

В общем случае, наименьших затрат требует механическая очистка, а самыми дорогостоящими являются химические и физико-химические методы. Исходя из минимума затрат, различные методы применяются в определенной последовательности. При этом дорогостоящие методы используют только тогда, когда другие (более дешевые) не эффективны. Например, если необходима глубокая очистка сточной воды, содержащей взвешенные вещества и растворенные органические вещества, то сначала механическими методами удаляют основную часть взвешенных веществ, затем проводят биологическую очистку от растворенных органических веществ, а доочистку от оставшихся растворенных веществ осуществляют физико-химическими методами.

**Классификация примесей по фазово-дисперсному состоянию
и применяемые методы очистки**

Группа примесей	Краткая характеристика	Размер частиц, мкм	Методы очистки			
			механические	физико-химические	химические	биологические
Гетерогенные системы						
Крупные примеси	Примеси, способные засорить трубы и каналы	более 10^4	Процеживание на решетках	-		
		10^2 - 10^4	Процеживание на ситах, отстаивание, центрифугирование	-		
Грубодисперсные взвеси	Суспензии, эмульсии, обуславливающие мутность воды	$1-10^2$	Отстаивание, центрифугирование, фильтрование	Коагуляция, флокуляция, флотация		
Тонкодисперсные взвеси		$10^{-1}-1$	фильтрование	Коагуляция, флокуляция, флотация		
Коллоидные частицы	Золи и растворы высокомолекулярных соединений, обуславливающих цветность воды	$10^{-3}-10^{-1}$	-	Коагуляция, флокуляция, адсорбция, ультрафильтрация		
Гомогенные системы						
Молекулярно-растворенные вещества	Газы, органические вещества (ОВ)	$10^{-3}-10^{-2}$	-	Адсорбция, ультрафильтрация, от ПАВ-флотация	Окисление	Аэробная и анаэробная очистка от ОВ
Ионы	Соли, основания, кислоты, жесткость, щелочность или кислотность воды	$10^{-4}-10^{-3}$	-	Ионный обмен, обратный осмос, электролиз	Реагентная обработка	Биологическая очистка от НКСА, биогенных элементов и металлов

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ

2.1. Общая характеристика методов механической очистки воды

Одним из наиболее распространенных видов примесей сточных вод являются взвешенные вещества. Этот показатель характеризует наличие в воде крупных и грубодисперсных примесей. Находясь в твердом или жидком состоянии (например, нефтепродукты), они образуют суспензии или эмульсии.

Взвешенные вещества удаляются из воды преимущественно механическими методами. Механические методы очистки основаны на применении сил, рассматриваемых в механике: силы тяжести, центробежной силы, а также сил, действующих в гидродинамических процессах (разность давлений жидкости). В поле силы тяжести проходит процесс отстаивания. Отстаивание осуществляется в песколовках и отстойниках. Разность давлений жидкости является движущей силой процессов процеживания и фильтрования. Процеживание осуществляется на решетках и ситах, а фильтрование в фильтрах. В поле центробежных сил производится центрифугирование и очистка воды в гидроциклонах.

Методы механической очистки являются наиболее распространенными способами обработки сточных вод. Связано это с простотой эксплуатации сооружений и низкими эксплуатационными расходами. Механическую очистку применяют как во внутризаводских (локальных) системах очистки, так и во внеплощадочных (централизованных) очистных сооружениях. Сооружения механической очистки могут использоваться для предварительной очистки сточных вод (первичная очистка хозяйственно-

бытовых стоков) и для доочистки сточных вод. В последнем случае применяется только фильтрование. Также методы механической очистки могут иметь индивидуальное значение, т.е. вся технологическая схема состоит из сооружений механической очистки (например, очистка сточных вод машиностроительных предприятий).

Общими направлениями научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ в области проектирования сооружений механической очистки в настоящее время являются совершенствование существующих сооружений с целью увеличения их производительности или повышения эффективности очистки сточных вод от тяжелых и легких механических примесей. Для осуществления этой деятельности необходимы представления о механизмах процессов, протекающих в сооружениях.

2.2. Теоретические основы отстаивания

В сооружениях, работающих по принципу отстаивания, происходит отделение взвешенных веществ от воды под действием силы тяжести. При этом частицы взвеси всплывают в воде, если их плотность меньше плотности воды или опускаются на дно, если их плотность больше плотности воды. Данные процессы называются осаждением (седиментацией) взвеси.

Материальный баланс процесса осаждения можно выразить следующими уравнениями (1) и (2):

$$G_{осв} = G_{см} \cdot \frac{x_{ос} - x_{см}}{x_{ос} - x_{осв}} \quad (1)$$

$$G_{ос} = G_{см} \cdot \frac{x_{см} - x_{осв}}{x_{ос} - x_{осв}} \quad (2)$$

где $G_{см}$, $G_{осв}$, $G_{ос}$ – масса исходной смеси, осветленной жидкости и получаемого осадка, кг;

$x_{см}$, $x_{осв}$, $x_{ос}$ – содержание взвеси в исходной смеси, в осветленной жидкости и в осадке, массовые доли.

Отстаивание взвеси при очистке сточных вод осуществляется в песколовках и отстойниках.

2.2.1. Осаждение взвеси в неподвижной жидкости

Осаждение взвешенной частицы в неподвижной жидкости является хорошо изученным процессом. Рассмотрим процесс осаждения частицы массой m в жидкости. В начальный промежуток времени частица под действием силы тяжести будет осаждаться с ускорением. С увеличением скорости осаждения будет также возрастать и сила сопротивления среды, вектор которой направлен противоположно вектору силы тяжести. В результате сила тяжести и сила сопротивления среды уравниваются и скорость осаждения частицы становится постоянной. Скорость осаждения частицы является основным расчетным параметром при проектировании отстойников. В практике инженерной защиты окружающей среды скорость осаждения частиц в неподвижной жидкости при постоянной температуре называется **гидравлической крупностью взвеси** и обозначается латинской буквой « u » (мм/с). Для случая осаждения сферической гладкой частицы ее гидравлическую крупность можно рассчитать теоретически. Сила (F), движущая сферическую частицу диаметром d , выражается как разность между ее весом и выталкивающей силой Архимеда:

$$F = \frac{\pi \cdot d^3}{6} \cdot g \cdot (\rho - \rho_0), \quad (3)$$

где g – ускорение свободного падения;

$\rho - \rho_0$ – разность плотностей дисперсной фазы (частицы) и дисперсионной среды (воды).

Сила сопротивления среды R выражается следующим уравнением:

$$R = \zeta \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot \frac{\rho_0 \cdot u^2}{2}, \quad (4)$$

где ζ – коэффициент сопротивления среды.

Приравняв эти силы между собой и выразив из этого равенства u , в общем случае получим:

$$u = \sqrt{\frac{4 \cdot d \cdot g}{3 \cdot \zeta} \cdot \frac{(\rho - \rho_0)}{\rho_0}}. \quad (5)$$

Коэффициент сопротивления определяется возмущением потока.

Возмущение потока характеризуется числом Рейнольдса.

$$\zeta = a \cdot \text{Re}^{-n}, \quad (6)$$

где a и n – константы; Re – критерий Рейнольдса.

В табл. 2 приведены значения констант a и n , а также выражений для ζ при различных режимах движения частицы.

Таблица 2

Значения ζ при разных режимах движения частицы

Re	Режим	a	n	ζ	Формула
$10^{-4} < \text{Re} \leq 1$	Ламинарный	24	1	$24 \cdot \text{Re}^{-1}$	Стокса
$1 < \text{Re} \leq 10^3$	Переходный	18,5	0,6	$18,5 \cdot \text{Re}^{-0,6}$	Аллена
$10^3 < \text{Re} < 2 \cdot 10^5$	Турбулентный	0,44	0	0,44	Ньютона

Подставив значение ζ в уравнение (4) и проделав необходимые математические операции для ламинарного режима движения частицы, получим уравнение Стокса:

$$u = \frac{1}{18} \cdot d^2 \cdot g \cdot \frac{(\rho - \rho_0)}{\mu}, \quad (7)$$

где μ – вязкость жидкости.

Однако, в реальных очистных сооружениях процесс осаждения имеет более сложный характер и в некоторых случаях воспользоваться уравнением Стокса невозможно. В реальных очистных сооружениях можно выделить три основных вида осаждения частиц.

1. **Свободное осаждение** наблюдается при низкой концентрации частиц (10^0 – 10^1 мг/л). При такой концентрации частицы оседают независимо друг от друга, не сталкиваются и не взаимодействуют друг с другом. В этом случае скорость осаждения частиц можно рассчитать по уравнению Стокса (7). Такой вид осаждения наблюдается в **песколовках** – сооружениях, предназначенных для удаления агрегативно устойчивых минеральных частиц с гидравлической крупностью 2–25 мм/с. Несмотря на то, что общая концентрация взвешенных веществ в сточных водах может превышать 200–250 мг/л, доля крупных частиц, улавливаемых в песколовках, невелика (10–20%). Влиянием мелких частиц с $u = 0,1$ – $0,5$ мм/с в этом случае можно пренебречь. При определении параметров песколовок согласно СНиП 2.04.03-85 гидравлическая крупность задерживаемых частиц рассчитывается по уравнению Стокса.

2. **Стесненное осаждение** наблюдается при более высокой концентрации частиц (10^2 мг/л). В этом случае при осаждении частицы взаимодействуют друг с другом. Если взвесь агрегативно неустойчивая, то образуются агрегаты, скорость осаждения которых меняется по глубине сооружения. Такой вид осаждения наблюдается в **первичных отстойниках**. Поскольку теоретически определить закономерность осаждения полидисперсной, агрегативно неустойчивой взвеси с достаточной для практики точностью невозможно, то при проектировании первичных отстойников значение гидравлической крупности удаляемых частиц определяют экспериментально.

3. **Зонное осаждение** наблюдается при высоких (более 10^3 мг/л) концентрациях частиц. Процесс зонного осаждения показан на рис. 1.

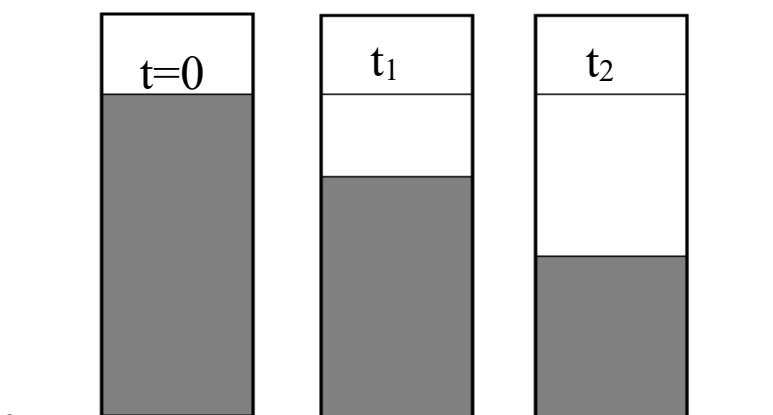


Рис. 1. Схема зонного осаждения взвеси

В начальный момент времени ($t = 0$) взвесь равномерно распределена по глубине. Со временем (t_1) наблюдаются две ярко выраженные зоны – зона осадка (серая заливка) и зона осветленной жидкости. Постепенно зона осветленной жидкости увеличивается, а зона осадка уменьшается по высоте (t_2). Данный вид осаждения наблюдается во **вторичных отстойниках** после аэротенков (системы биологической очистки) и в гравитационных уплотнителях осадков (**осадко- и илоуплотнителях**). Поскольку при очень высокой концентрации частиц все они контактируют друг с другом, то при данном виде осаждения использовать понятие «гидравлическая крупность» вообще нельзя. Расчет вторичных отстойников и уплотнителей производится по другим технологическим параметрам, которые будут рассматриваться в прикладных дисциплинах.

Таким образом, можно заключить, что теоретическими выражениями при определении гидравлической крупности можно воспользоваться только при низкой концентрации частиц. В остальных случаях седиментационные характеристики взвеси в каждом конкретном случае следует определять экспериментально.

2.2.2. Экспериментальное определение седиментационных характеристик взвеси

Определение скорости осаждения агрегативно неустойчивых взвешенных веществ, а также взвесей агрегативно устойчивых, но полидисперсных по аналитическим формулам крайне затруднено. Для определения гидравлической крупности агрегативно неустойчивых взвешенных веществ, а также взвесей агрегативно устойчивых, но полидисперсных проводят экспериментальные исследования, по результатам которых строят кривые кинетики осаждения взвеси в жидкости. Это графики зависимости эффекта осветления $\Xi = f(t)$ и относительного количества осевшей взвеси $P = f(t)$ от продолжительности отстаивания t .

$$\Xi = (C_0 - C_1)/C_0 \cdot 100, \% \quad (8)$$

где C_0 и C_1 - соответственно концентрации взвешенных веществ в исходной и осветленной воде.

$$P = (M_1/M_0) \cdot 100, \% \quad (9)$$

где M_1 - масса взвеси, выпавшей в осадок, M_0 - масса взвеси, находившейся в исходной воде.

Рассмотрим седиментационную кривую $P = f(t)$ (рис.2), построенную в результате осаждения взвеси сточных вод в цилиндре с глубиной слоя осветляемой воды h .

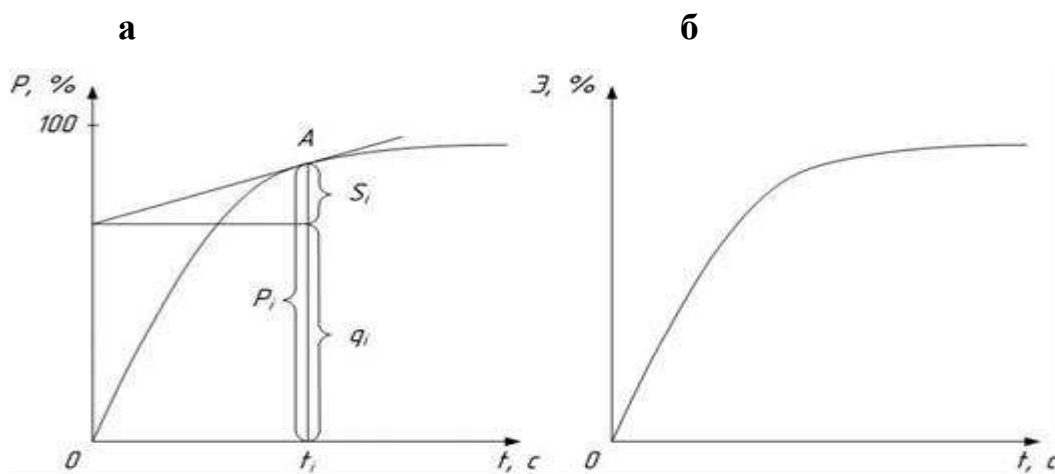


Рис. 2. Кривые кинетики осаждения взвешенных веществ в воде:

$$a - P = f(t); \quad b - \Delta = f(t)$$

При равномерном распределении взвешенных частиц в жидкости в начальный момент осаждения наличие в воде частиц различных размеров предопределяет изменение концентрации взвеси на глубине h . Так как скорости осаждения отдельных частиц отличаются друг от друга, то прежде всего через сечение на глубине h полностью пройдут крупные частицы, в то время как мелкие фракции в своей значительной массе еще будут находиться в слоях, расположенных выше. За время t через это сечение пройдут все частицы, скорость осаждения которых (**условная гидравлическая крупность**) $u_0 > h/t$. Частицы, оседающие со скоростью $u_0 > h/t$, полностью пройдут через сечение на глубине h через различные большие промежутки времени после начала осаждения, соответственно своим размерам. Для продолжительности осаждения t_i можно принять, что взвесь P_i , перешедшая в осадок, состоит из двух частей: фракций q_i , полностью осевших к моменту t_i из слоя жидкости h и фракций S_i , выпавших частично, так как некоторое количество этих фракций находилось в нижней части слоя h . Тогда к моменту t_i общее количество прошедших через сечение на глубине h частиц $P_i = q_i + S_i$. Скорость накопления взвеси в осадке в любой момент времени t выражается производной $dP/dt = t\alpha$ и определяет суммарную скорость перехода в осадок тех фракций взвеси, которые к моменту t находятся частично во взвешенном состоянии

$$\frac{dP}{dt} = \sum \frac{dS}{dt} \quad (10)$$

Для времени t_i количество осевших частиц таких фракций будет равно:

$$S_i = t_i \sum \frac{dS}{dt} = t_i \frac{dP}{dt} \quad (11)$$

Количество частиц фракций, полностью выпавших за время t_i , составит:

$$q_i = P_i - \frac{dP}{dt} \cdot t_i. \quad (12)$$

На основании вышеизложенного, можно легко графически определить фракционный состав взвеси в сточной жидкости с помощью экспериментальной кривой кинетики осаждения $P = f(t)$ (рис. 3) и построить еще одну кривую кинетики осаждения взвешенных веществ

$P = f(u_0)$ (рис. 4).

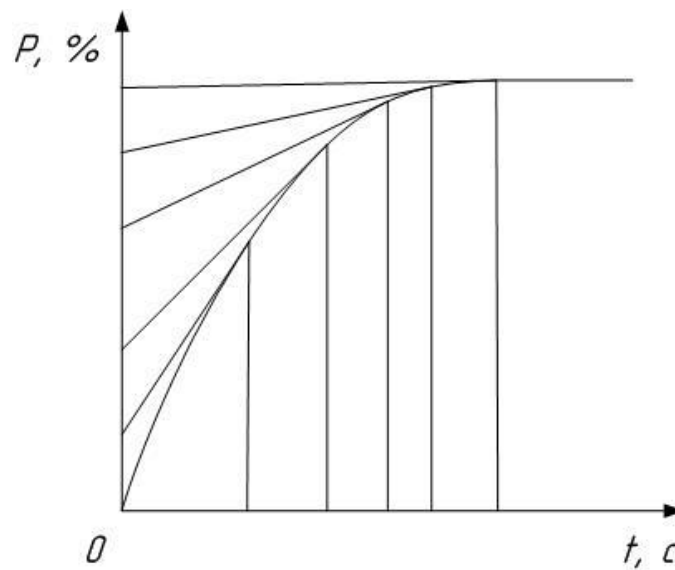


Рис. 3. График определения фракционного состава взвешенных веществ $P = f(t)$

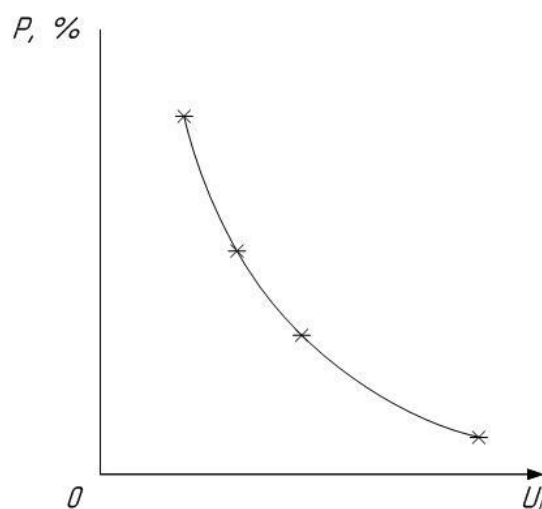


Рис. 4. Зависимость кинетики осаждения взвешенных веществ $P = f(u_0)$ при постоянной h

Как указывалось выше, используя эти кривые, можно определить условные гидравлические крупности u ($u = h/t$), где h - высота слоя жидкости, в котором проводилось экспериментальное осаждение взвеси/взвесей, переходящих в осадок при получении того или иного эффекта осветления. При этом следует различать **охватывающую** и **минимальную** гидравлические крупности взвеси.

Для выяснения этих понятий обратимся к графику зависимости $P = f(t)$ (см. рис. 5, б). Тангенс угла наклона касательной к кривой в произвольной точке А, равный dP/dt , пропорционален скорости накопления осадка в данный момент времени t . Очевидно, что, в каждый момент времени на дно сосуда выпадают частицы всех размеров, кроме тех, которые уже успели выпасть полностью, т.е. частиц с гидравлической крупностью $u \geq h/t$.

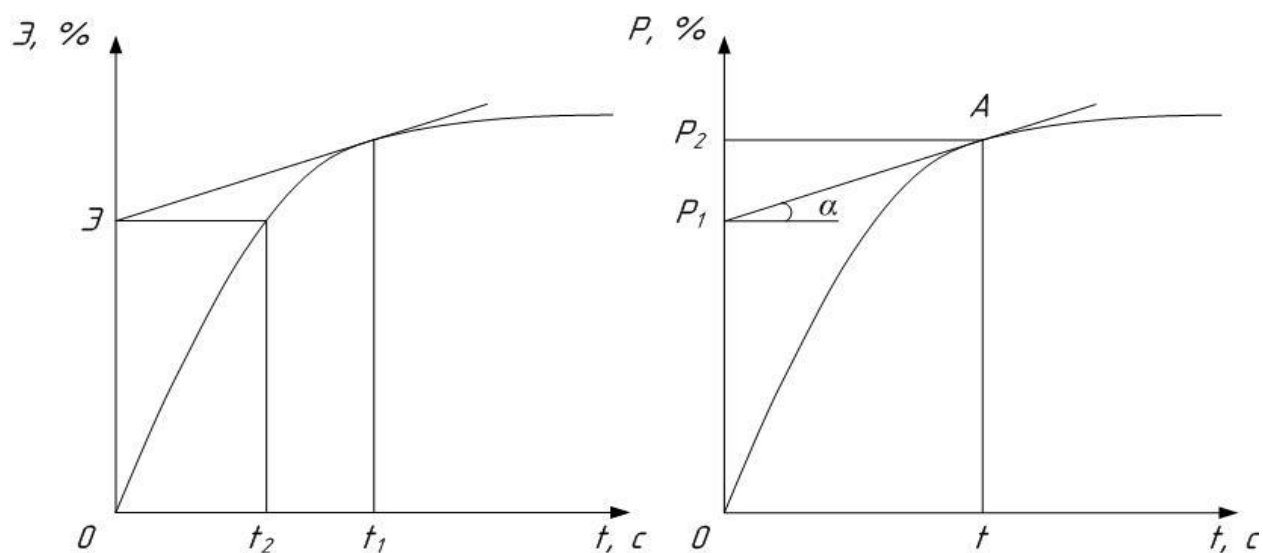


Рис.5. Кривые кинетики осаждения взвешенных веществ в воде:

а - $\mathcal{E} = f(t)$; б - $P = f(t)$

Таким образом тангенс угла наклона касательной в точке А определяет скорость накопления в осадке частиц с гидравлической крупностью $u < h/t$. Эти частицы равномерно осаждались в период времени от 0 до t и продолжают осаждаться, их содержание в осадке в момент времени t составляет $P_1 - P_2 = t \cdot \text{tg}\alpha$, а содержание частиц с гидравлической крупностью $u \geq h/t$ составляет P_1 .

Гидравлическая крупность $u = h/t$ является в рассматриваемом случае минимальной гидравлической крупностью частиц, полное выделение которых из жидкости обеспечивает относительное количество выпавшей взвеси P_1 . В то же время гидравлическая крупность $u = h/t$ является охватывающей гидравлической крупностью частиц, выпадение которых в осадок обеспечивает при продолжительности отстаивания t относительное количество выпавшей взвеси P_2 .

Таким образом, для того чтобы получить минимальную гидравлическую крупность u_{1min} , соответствующую эффекту осветления \mathcal{E} , следует провести из точки \mathcal{E} на оси ординат касательную к кривой $\mathcal{E} = f(t)$, из точки касания опустить перпендикуляр на ось абсцисс и, найдя отрезок $0t_1$, рассчитать $u_{1min} = h/t_1$ (см. рис. 5, а).

Охватывающая гидравлическая крупность определится, если из точки \mathcal{E} провести прямую, параллельную оси абсцисс, из точки ее пересечения с кривой опустить перпендикуляр на ось абсцисс и, найдя отрезок $0t_2$, рассчитать $u_{1ox} = h/t_2$.

По охватывающей гидравлической крупности ведут расчет **горизонтальных и радиальных отстойников, напорных гидроциклонов**, по минимальной гидравлической крупности – вертикальных отстойников и **открытых гидроциклонов**.

Исследованиями установлено, что седиментационные кривые $\mathcal{E} = f(t)$ для бытовых сточных вод и смеси их с производственными сточными водами достаточно хорошо аппроксимируются гиперболой:

$$\mathcal{E} = \frac{t}{(\alpha + \beta t)}, \quad (13)$$

где t - продолжительность отстаивания; α и β - коэффициенты, зависящие от концентрации, состава, природы сточных вод.

Для седиментационных характеристик, представленных в строительных нормах и правилах, эта зависимость имеет вид:

$$\xi = \frac{t}{0,147 + (1 + \frac{22400}{C^2})t},$$

где C - концентрация взвешенных веществ в сточной воде, мг/м³.

Как указывалось выше, оседание полидисперсных взвешенных веществ сопровождается агломерацией частиц и постепенным их укрупнением. Анализ экспериментальных данных показывает, что в цилиндрах со слоем жидкости разной высоты (h_1 и h_2) равные эффекты осветления сточных вод не будут обеспечиваться при условии

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{h_1}{h_2} \text{ или } \frac{h_1}{t_1} = \frac{h_2}{t_2}, \quad (14)$$

где t_1 и t_2 - продолжительность отстаивания в соответствующих цилиндрах высотой h_1 и h_2 , т.е. при равенстве условных гидравлических крупностей отделяемых осаждением взвешенных веществ. Нарушение этого условия объясняется стесненным осаждением взвешенных веществ и явлением ортокинетической или гравитационной коагуляции.

По данным научных исследований, влияние высоты слоя отстаиваемой воды на продолжительность отстаивания при достижении равного эффекта осветления наиболее точно выражается отношением

$$\frac{t_1}{t_2} = \left(\frac{h_1}{h_2}\right)^n, \quad (15)$$

где n - показатель степени, равный 0,2 - 0,5 в зависимости от характеристики осаждаемых взвешенных веществ, их концентрации и величины слоев жидкости, выбранных при экспериментах.

Из соотношения (15) следует:

$$t_2 = t_1 \cdot \left(\frac{h_2}{h_1}\right)^n, \quad (16)$$

а условная гидравлическая крупность осевших за время t_2 частиц при слое жидкости h_2 составит:

$$u_0 = \frac{h_2}{t_2} = \frac{h_2}{t_1} \cdot \left(\frac{h_1}{h_2}\right)^n. \quad (17)$$

Показатель степени n может быть получен в результате технологического моделирования процесса осветления воды на опытной установке.

Учитывая вышесказанное, для агрегативно устойчивых взвесей могут быть применены методики определения кинетики осаждения в лабораторных стеклянных цилиндрах емкостью 0,5 - 1,0 л или на торсионных весах с учетом погрешности за счет "пристеночного эффекта".

При определении кинетики осаждения агрегативно неустойчивых взвесей эти методы могут быть использованы в следующих случаях:

- при получении данных для расчета аппаратов тонкослойного осветления сточных вод. При этом необходимо соблюдать равенство высоты слоя жидкости, в котором происходит осаждение в лабораторных цилиндрах и в отстойном сооружении;

- как методы невысокой точности при получении данных для ориентировочного расчета отстойных сооружений большой глубины с использованием показателя n для аналогичных по физико-химической природе взвесей;

- как экспресс-методы для сравнения осаждаемости взвесей в разных сточных водах, при изучении влияния предварительной физико-химической обработки воды на процесс седиментации взвесей и т.д.

Для определения кинетики осаждения агрегативно неустойчивых взвешенных веществ в слоях жидкости значительной высоты применяют метод с использованием цилиндров, имеющих размеры, позволяющие обеспечить высоту слоя жидкости, соизмеримую с глубиной проектируемого или контролируемого отстойного сооружения, или метод технологического моделирования отстаивания сточных вод. Последний метод основан на использовании зависимости (16) и эмпирического уравнения, которым, по

данным исследований, хорошо описывается кинетика осветления большинства сточных вод:

$$\mathcal{E}_t = \mathcal{E}_{120} \cdot \left(\frac{t}{120} \right)^{a/t}, \quad (18)$$

где \mathcal{E}_t и \mathcal{E}_{120} - эффекты осветления сточной воды при продолжительности отстаивания t и 120 мин; a - коэффициент, зависящий от свойств взвешенных веществ, концентрации их в воде и высоты стоя жидкости, но не зависящий от продолжительности отстаивания.

Поскольку коэффициент a не зависит от продолжительности осветления сточной воды, его можно определять по результатам опытов, соответствующих одной и той же, любой величине t . Обычно принимают t , равным 30 мин, поскольку при этой продолжительности отстаивания исключаются ошибки, обусловленные возможными погрешностями эксперимента. Получив по (18) при двух высотах слоя жидкости в цилиндре кривые кинетики осаждения взвеси в исследуемой сточной воде, можно найти показатель степени n и построить кривую кинетики осаждения взвеси $\mathcal{E} = f(t)$ для любой другой высоты слоя жидкости, равной глубине проектируемого или контролируемого отстойника.

2.2.3. Осаждение взвеси в потоке жидкости

Процесс осаждения взвешенных веществ в реальных аппаратах осуществляется при непрерывном движении воды от входа к выходу из сооружения в горизонтальном или вертикальном направлениях.

Движение воды при любом направлении движения, как правило, носит турбулентный характер, что вызвано неравномерным распределением потока по сечению сооружения, конвективными и плотностными токами. Происходит

перемешивание жидкости в поперечном сечении потока, в застойных зонах, зонах завихрений и т.д.

В сооружениях с горизонтальным направлением движения жидкости на осаждении взвешенных частиц сказывается наличие горизонтальной \bar{v} и вертикальной \bar{w} составляющих скорости движения потока, возникающих из-за его турбулентности (рис. 6, а).

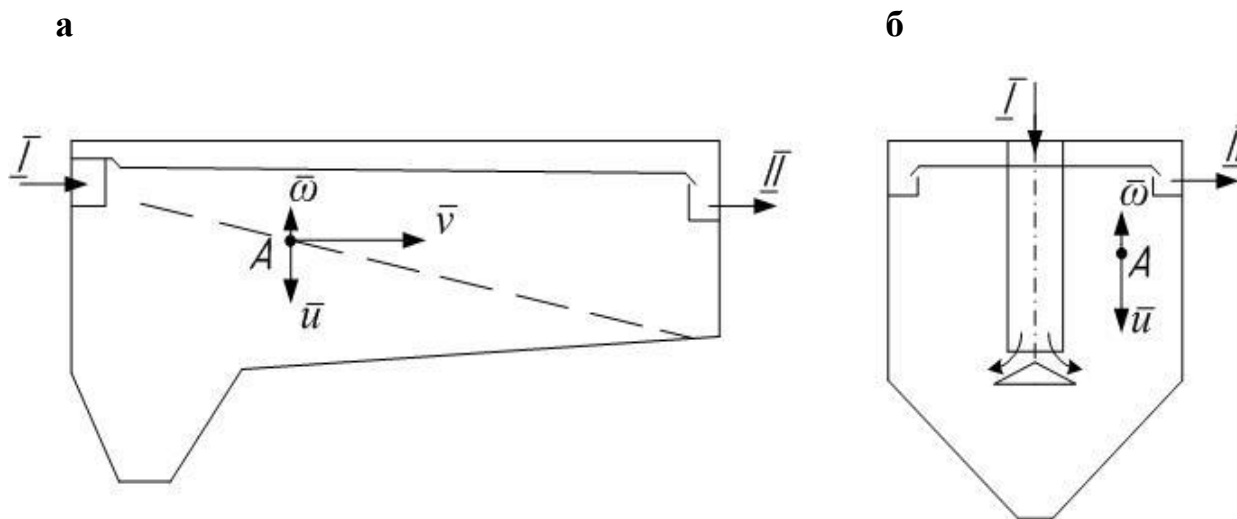


Рис.6. Составляющие скорости движения взвешенной частицы А в отстойных сооружениях: а - с горизонтальным движением жидкости; б - с вертикальным движением жидкости; I - впуск жидкости; II - выпуск жидкости

В каждый момент времени действительная величина и направление скорости движения частицы взвеси А в отстойнике является результатом векторного сложения трех составляющих: \bar{u} - скорости осаждения в неподвижной жидкости (гидравлической крупности), \bar{w} и \bar{v} вертикальной и горизонтальной составляющих скорости потока. От их соотношения зависит траектория движения взвешенной частицы в процессе осаждения и эффект отделения взвеси, поскольку отстойником будут задержаны только те частицы, траектории движения которых пересекают дно отстойника.

Горизонтальная составляющая скорости потока \bar{v} изменяется по глубине и ширине потока.

Вертикальная составляющая подчиняется закону Гаусса, в соответствии с которым в любой точке потока и в любой момент времени возникают скорости с одинаковой вероятностью, направленные вертикально вверх и вниз. Эти скорости не остаются постоянными по модулю и могут изменяться в пределах от 0 до $3\sigma_w$. σ_w - среднее квадратичное значение вертикальной составляющей скорости потока составляет:

$$\sigma_w = m \cdot \frac{\bar{v}_c}{H^n}, \quad (19)$$

где \bar{v}_c - средняя скорость движения воды в отстойнике, Н - рабочая глубина отстойника; m- коэффициент, значение которого изменяется в зависимости от шероховатости, стенок и дна отстойника; n - показатель степени.

Поскольку горизонтальная и вертикальная составляющие скорости потока являются переменными величинами, фактическая скорость движения частиц в отстойнике является также величиной переменной, непрерывно изменяющейся по модулю и по направлению. Движение частиц взвеси в процессе их осаждения осуществляется по самым разнообразным траекториям в соответствии с законом случайных явлений. В таких условиях задача определения места падения частиц взвеси той или иной фракции на дно отстойника практически не может быть решена однозначно, а методы расчета отстойных аппаратов горизонтального типа носят приблизительный характер.

При вертикальном движении жидкости в отстойном сооружении (рис. 6, б), причем в существующих аппаратах, как правило, снизу вверх, скорость движения частицы взвеси в отстойнике по величине и направлению является результатом векторного сложения двух составляющих: \bar{v} - скорости осаждения частицы в неподвижной жидкости и $\bar{\omega}$ - скорости движения восходящего потока воды. В таких аппаратах задерживаются только те частицы, у которых \bar{v} больше или равна $\bar{\omega}$ по модулю.

Частицы с меньшей гидравлической крупностью выносятся вместе с очищенной водой. Отстойные сооружения с вертикальным движением воды - классификаторы взвеси по гидравлической крупности.

2.2.4. Отстаивание в тонкослойных отстойниках и маслоловушках

Наилучшие гидродинамические условия работы отстойных сооружений создаются - при низкой турбулентности потока и его наибольшей стабильности, что достигается путем подбора значений чисел Рейнольдса и Фруда.

Числа Рейнольдса и Фруда определяются соответственно формулами

$$Re = v \cdot R / (\mu) , \quad (20)$$

$$Fr = v^2 / R \cdot g, \quad (21)$$

где v - скорость движения потока; R - гидравлический радиус живого сечения потока; g - ускорение свободного падения; μ - кинематическая вязкость жидкости.

Поток ламинарен при $Re < 500$ и стабилен при $Fr > 10^{-5}$. Рассмотрение формул (20) и (21) показывает, что наилучшие условия работы создаются в сооружениях, имеющих сечения с малым R .

При одних и тех же общих габаритах сооружения уменьшение R может быть достигнуто путем деления живого сечения потока на ряд элементарных отстойных зон параллельным пластинами или трубчатыми блоками. Процесс отстаивания в каждой отстойной зоне идет независимо от других зон. При этом схема (рис.6) заменяется схемой (рис.7, а), где уменьшение высоты слоя жидкости в отстойной зоне позволяет значительно сократить продолжительность процесса и длину сооружения или увеличить пропускную способность сооружения Q ($v_1 < v_2$) при сохранении длины (рис.7,б). Такой принцип реализуется в аппаратах тонкослойного отстаивания.

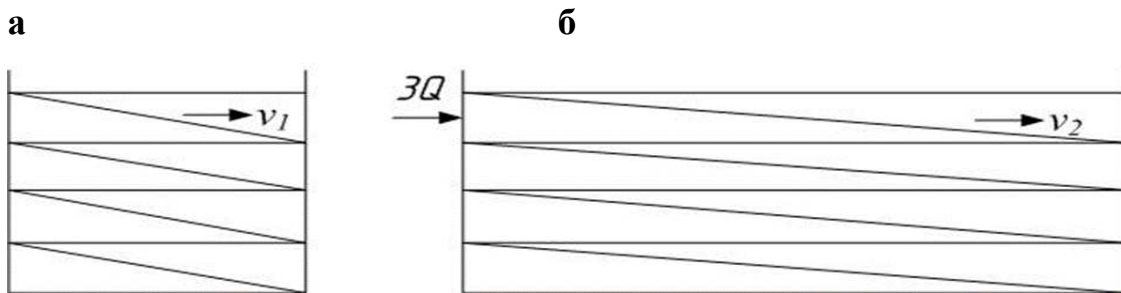


Рис. 7. Схема тонкослойного отстойника: а - с уменьшением длины; б - с увеличением пропускной способности

Тонкослойные отстойники классифицируют по форме сечения элементарных отстойных зон (трубчатые и полочные), по режиму работы (циклического и непрерывного действия), по направлению движения, воды и осадка (с прямоточной, противоточной, перекрестной и комбинированной схемой).

В трубчатых отстойниках используют блоки в виде пучков труб квадратного, круглого, шестиугольного сечения, в полочных - пакеты плоских или волнистых пластин, образующих элементарные отстойные зоны в виде вытянутых прямоугольников с расстоянием между пластинами 25 - 100 мм. В отечественной практике используют преимущественно полочные отстойники, поскольку в них лучшие гидродинамические условия реализации процесса отстаивания, они удобны в эксплуатации и менее материалоемки.

Отстойники периодического действия имеют небольшой уклон пластин; накапливающийся в них осадок удаляется промывкой обратным током осветленной воды. В отстойниках непрерывного действия (рис.8) пластины устанавливают под углом α к горизонтали, достаточном для сползания осадка, его величину устанавливают экспериментально. Для большинства исследованных осадков производственных сточных вод α составляет $35-50^\circ$ в отстойниках с прямоточной схемой и $45-60^\circ$ в аппаратах с противоточной и перекрестной схемой движения жидкости и осадка.

В отстойниках с прямоточной схемой (рис.8, а) направление движения воды совпадает с направлением движения осадка; с противоточной схемой - вода и осадок движутся в противоположных направлениях (рис.8, б); в отстойниках с перекрестной схемой - вода движется горизонтально, а осадок сползает по пластине сверху вниз (рис.8, в); в комбинированных отстойниках направление движения воды меняется (рис.8, г).

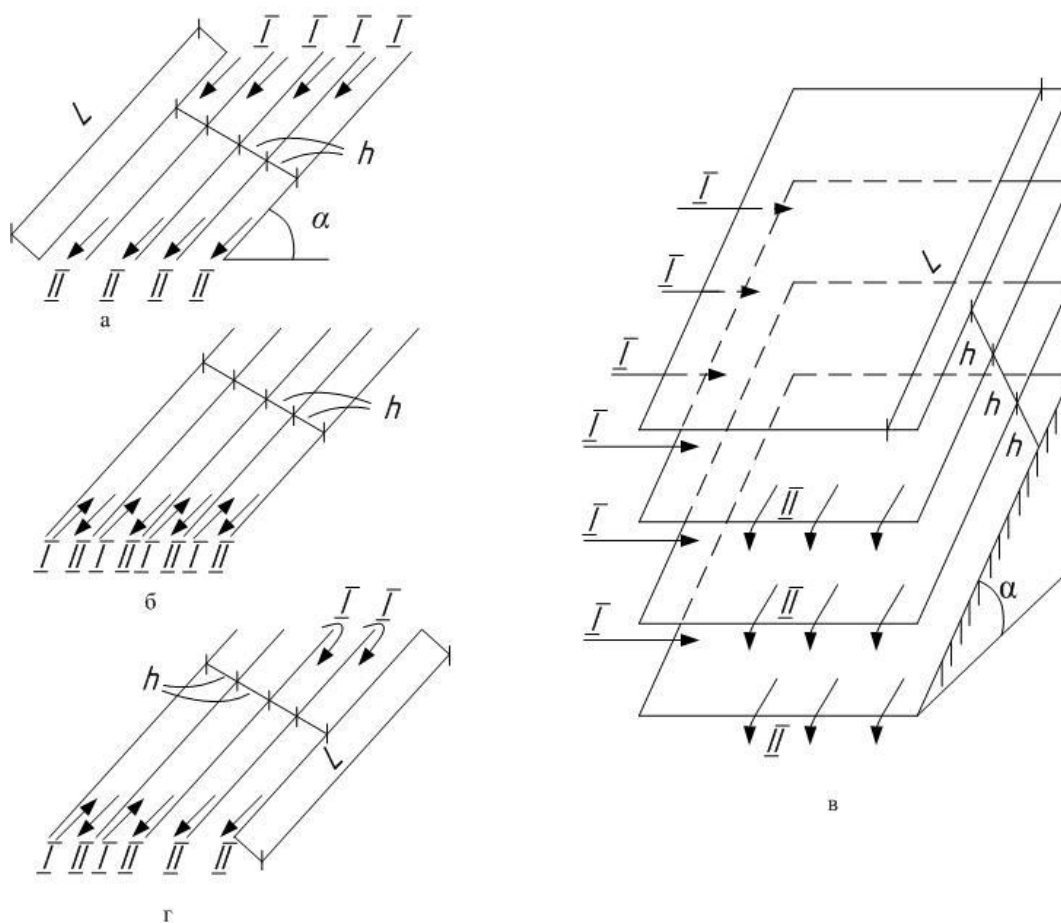


Рис.8. Тонкослойные отстойники: а - с прямоточной схемой; б - с противоточной схемой; в - с перекрестной схемой; г - с комбинированной схемой.

Условные обозначения: L - длина полочного пакета; h - расстояние между пластинами. Поток: I - очищаемая вода; II – осадок

Создание новых конструктивных тонкослойных отстойников и реконструкция существующих сооружений с использованием полочных

блоков – важнейшее направление интенсификации работы сооружений механической очистки.

Отстаивание в гравитационном поле можно использовать для очистки сточных вод от плавающих и грубодисперсных масел. Движение частиц масла в гравитационном поле в ламинарном режиме описывается уравнением (7) с той разницей, что плотность частиц масла меньше плотности воды, поэтому они будут не оседать, а всплывать. В турбулентном и промежуточном режиме также справедливы зависимости скорости от диаметра частиц масла, которые сведены в табл. 2.

Указанные выражения справедливы только для тех случаев, когда концентрация частиц невелика и между ними не происходит столкновений. В высококонцентрированных водах между частицами происходят столкновения, существенно влияющие на скорость их перемещения в гравитационном поле.

На процесс очистки маслосодержащих сточных вод влияют два разнонаправленных процесса: 1) при встрече частиц (капель) масла происходит их коалесценция (от лат. *coalesce* — срастаюсь, соединяюсь) с образованием более крупных капель, которые всплывают в гравитационном поле быстрее за счет их большего размера при той же плотности; 2) столкновение частиц в высококонцентрированной системе тормозит их направленное движение, в результате скорость всплывания уменьшается.

Частицы (капли) масла всплывают на поверхность воды и в некоторый «критический» момент времени $t_{кр}$ сливаются в сплошную массу (фазу масла) (рис. 9, а). Критическое время $t_{кр}$, при котором исчезает эмульсия и остается только всплывший слой масла, зависит от концентрации и дисперсности эмульсии, а также от высоты ее слоя h_0 . Показано, что для очень разбавленных систем критическое время $t_{кр}$ наступает значительно быстрее, чем для концентрированных при той же начальной высоте уровня h_0 .

Если наряду с частицами масла (с плотностью меньше единицы) в системе имеются взвешенные частицы с плотностью больше единицы, то при

их встречном движении в гравитационном поле происходит их столкновение с образованием агрегатов, имеющих плотность, близкую к плотности воды. Это приводит к образованию слоя, состоящего из масел и минеральных взвесей, плавающего под слоем всплывшего масла. Кроме того, мелкие минеральные частицы могут сорбироваться на крупных частицах с низкой плотностью и флотироваться ими в верхний слой и, наоборот, часть минеральных фракций может оказаться в выпавшем на дно осадке.

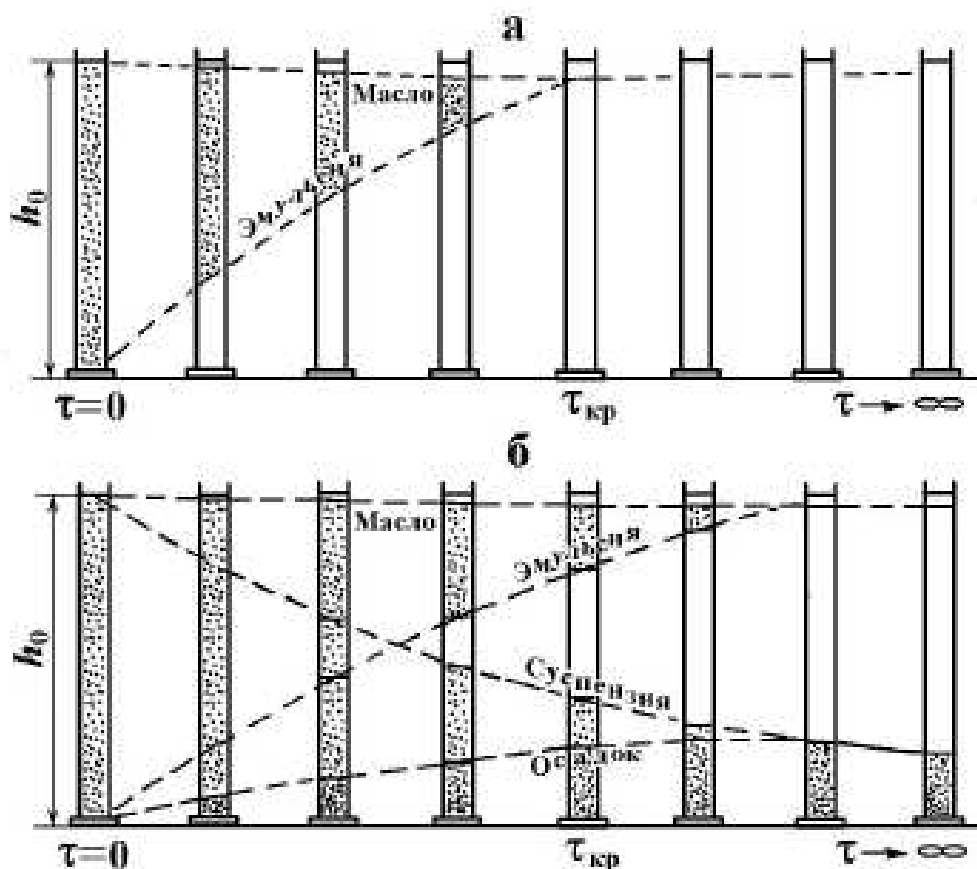


Рис. 9. Ход процесса расслоения многокомпонентной системы: а — масло – вода, б — масло – взвесь – вода

Чем больше в воде минеральных взвешенных веществ, тем большее время необходимо для ее осветления. Показано, что при соотношении концентрации масла и механических примесей в воде, равном 1:1, скорость всплывания уменьшается на 20 % (рис. 9, б).

2.3. Теоретические основы методов осаждения примесей в центробежном поле

В настоящее время осаждение под действием центробежных сил применяется для разделения суспензий, эмульсий и газовых неоднородных систем. Для поведения этого процесса необходимо ввести разделяемую систему в поле действия центробежных сил. В технике поле центробежных сил создается путем вращения потока в неподвижном аппарате (циклоны) либо при вращении неоднородной системы во вращающемся аппарате (отстойное центрифугирование).

В поле центробежных сил на частицу действуют центробежная сила, Архимедова сила, сила тяжести, сила сопротивления среды и инерционная сила. Влиянием силы тяжести можно пренебречь, так как она значительно меньше центробежной силы.

Тогда осаждение частиц происходит под действием центробежной силы $F_{цб}$ и будет иметь вид:

$$F_{цб} = m \cdot \omega^2 \cdot x, \quad (22)$$

где m – масса частицы; x – расстояние до оси вращения; ω , рад/с – угол поворота $\Delta\varphi$ в единицу времени Δt .

$$\omega = \frac{\Delta\varphi}{\Delta t} = \frac{2 \cdot \pi \cdot x}{T_{об}} \cdot \frac{1}{x} = \frac{2 \cdot \pi \cdot x}{T_{об}} \cdot \frac{1}{x} = \frac{v_{\tau}}{x} = 2 \cdot \pi \cdot n, \quad (23)$$

где $T_{об}$ – время одного полного оборота, v_{τ} – линейная тангенциальная скорость движения частицы, n – число оборотов в единицу времени.

При установлении равномерного движения центробежная сила равна силе сопротивления среды $F_{сопр}$:

$$F_{сопр} = F_{цб}. \quad (24)$$

Для условий ламинарного режима движения шарообразной частицы запишем следующие равенства, соответствующие трем вариантам выражения

центробежной силы (через угловую, тангенциальную скорости и число оборотов в единицу времени):

$$w^2 \cdot x \cdot \frac{\pi \cdot d^3}{6} \cdot (\rho - \rho_0) = 3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot d \cdot v_{цб}, \quad (25)$$

$$\frac{v_{\tau}^2 \cdot \pi \cdot d^3}{x \cdot 6} \cdot (\rho - \rho_0) = 3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot d \cdot v_{цб}, \quad (26)$$

$$\frac{2 \cdot \pi^3 \cdot n^2 \cdot x \cdot d^3}{3} \cdot (\rho - \rho_0) = 3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot d \cdot v_{цб}. \quad (27)$$

Решение уравнений (25) – (27) приводит к выражениям:

$$v_{цб} = \frac{w^2 \cdot x \cdot (\rho - \rho_0)}{18 \cdot \eta} \cdot d^2, \quad (28)$$

$$v_{цб} = \frac{v_{\tau}^2 \cdot (\rho - \rho_0)}{x \cdot 18 \cdot \eta} \cdot d^2, \quad (29)$$

$$v_{цб} = \frac{2 \cdot \pi^2 \cdot n^2 \cdot x \cdot (\rho - \rho_0)}{9 \cdot \eta} \cdot d^2, \quad (30)$$

из которых видно, что для ламинарного режима скорость оседания (всплывания) частиц в центробежном поле пропорциональна квадрату диаметра частиц.

Если плотность частиц ρ больше плотности среды ρ_0 («оседающие» частицы), то они будут двигаться от оси вращения. Если плотность частиц меньше плотности среды («всплывающие» частицы), то перемена знака у члена $(\rho - \rho_0)$ показывает, что они будут двигаться к оси вращения.

Сравнение формул (28) – (30) с формулой (7) для скорости оседания частиц в гравитационном поле показывает, что центробежное поле дает выигрыш во столько раз, во сколько значение $w^2 \cdot x$ или v_{τ}^2/x или $4 \cdot \pi^2 \cdot n^2$ превышают значение ускорения свободного падения g .

Для нахождения времени, необходимого для перемещения частицы в центробежном поле вдоль оси вращения от расстояния x_1 до расстояния x_2 , необходимо решить одно из уравнений (25) – (27), выразив скорость перемещения $v_{цб}$ через dx/dt . После разделения переменных и интегрирования для значения центробежной силы, выраженной через угловую скорость (25), получим:

$$t = \frac{18 \cdot \eta}{d^2 \cdot w^2 \cdot (\rho - \rho_0)} \cdot \ln \frac{x_2}{x_1}. \quad (31)$$

Для переходного и турбулентного режимов вид функциональных зависимостей скорости оседания (всплывания) частиц в центробежном поле от диаметра частиц такой же, как и для процесса осаждения в гравитационном поле, изменились только коэффициенты, не зависящие от размера частиц.

Гидроциклоны по сравнению с отстойниками требуют меньше капитальных затрат. Они занимают значительно меньше места и могут быть расположены непосредственно в цехе. В практике очистки сточных вод применяют напорные, безнапорные, многоярусные, комбинированные гидроциклоны.

Центрифугирование применяют для локальной очистки производственных сточных вод, когда осадок представляет собой ценный продукт, предназначенный для дальнейшего использования, для выделения из сточных вод мелкодисперсных загрязнений и обезвоживания осадков сточных вод.

2.3. Теоретические основы фильтрования

2.3.1. Виды фильтрования

Фильтрование - гидродинамический процесс, скорость которого прямо пропорциональна разности давлений, создаваемой по обеим сторонам

фильтровальной перегородки и обратно пропорциональна сопротивлению, испытываемому жидкостью при движении через эту перегородку.

Пористая фильтровальная перегородка, задерживающая взвешенные вещества и пропускающая воду, - основной рабочий элемент фильтровальных аппаратов. В очистке сточных вод используют фильтрацию через сетчатые и тканевые перегородки с отверстиями разной величины, через пористые материалы с намытым слоем, через зернистые и другие загрузки и т.д. Под загрузкой понимается искусственно созданная структура взятых в совокупности и помещенных в корпус фильтра различных или одинаковых по своей природе, свойствам поверхности, гранулометрическому составу, плотности фильтрующих материалов.

Различают **фильтрацию с образованием осадка** на фильтровальной перегородке (поверхностное фильтрация), когда твердые частицы почти не проникают внутрь перегородки, и **фильтрацию с закупориванием пор** фильтровальной перегородки, когда на поверхности перегородки осадок почти не образуется, и твердые частицы задерживаются внутри ее пор.

При отделении взвеси фильтрацией могут быть задержаны частицы со средними размерами больше и меньше среднего размера пор фильтровальной перегородки. Наиболее простой случай, когда частица задерживается на поверхности перегородки и не проникает в пору, вследствие того, что размер последней в начальном сечении меньше размера частиц. То же происходит и при размере поры, большем размера частицы в результате образования над порой свода из нескольких небольших частиц, пропускающих жидкость и задерживающих взвесь. При этом осуществляется фильтрация с образованием осадка на фильтровальной перегородке (поверхностное фильтрация).

Частица может задержаться внутри перегородки в результате адсорбции на стенках поры или механического торможения на участке поры, имеющем неправильную форму. Задержавшаяся частица уменьшает эффективное

сечение поры, и при этом вероятность задержания в ней других частиц увеличивается, или полностью закупоривает пору, делая ее непроходимой для других частиц. При этом происходит фильтрование с закупориванием пор (фильтрование в слое).

Анализ условий, при которых осуществляется тот или иной вид процесса фильтрования, показал, что решающее значение имеет отношение скорости фильтрования v к скорости осаждения твердых частиц в жидкости под действием силы тяжести u :

$$\Pi = v / u. \quad (32)$$

Фильтровальную перегородку и осадок можно рассматривать как пористые среды, оказывающие сопротивление движущемуся через них ламинарному потоку жидкости. Этот поток подчиняется закону Дарси, по которому скорость фильтрования пропорциональна разности давлений ΔP с коэффициентом пропорциональности, зависящим от динамической вязкости жидкости μ и сопротивления пористой среды R :

$$v = \frac{1}{S} \frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R}. \quad (33)$$

Определив скорость осаждения твердых частиц в жидкости под действием силы тяжести по известной формуле Стокса (7) и подставив (33) и (7) в (32), получают безразмерный критерий, принятый для определения типа фильтрования:

$$\Pi = \frac{18 \cdot \Delta P}{R \cdot g \cdot d^2 \cdot (\rho - \rho_0)}. \quad (34)$$

Для фильтрования с постепенным закупориванием пор $\Pi > 1000$, для фильтрования промежуточного типа $100 < \Pi < 1000$, для фильтрования с образованием осадка $\Pi < 100$.

2.3.2. Фильтрование с образованием осадка на фильтровальной перегородке

При таком виде фильтрования задерживаются все частицы, размеры которых превышают размеры пор фильтрующего материала или пустот между уже задержанными частицами, которые сами образуют фильтрующий материал (рис. 10).

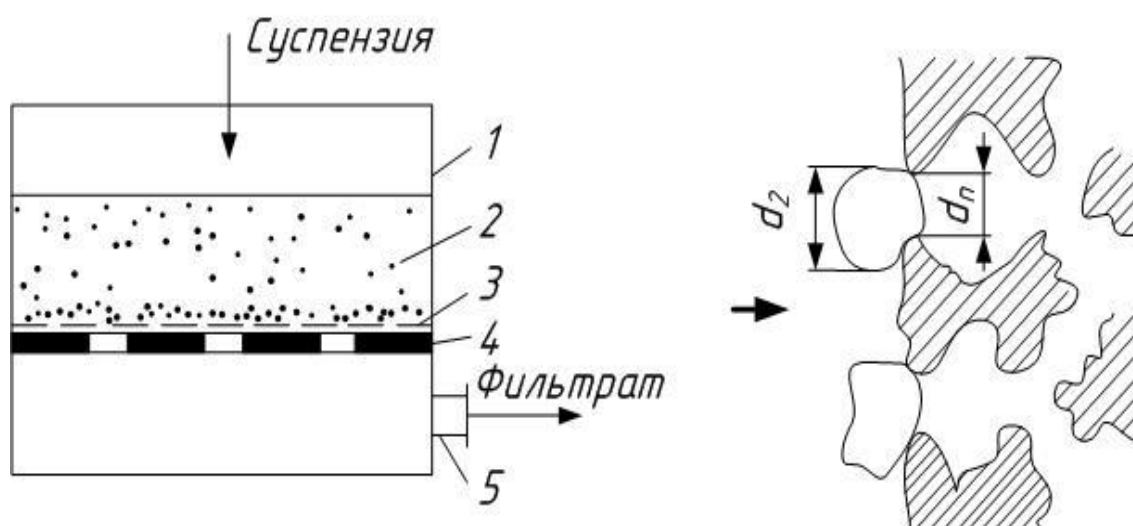


Рис. 10. Фильтрование с образованием слоя осадка на поверхности фильтровальной перегородки: 1 - корпус; 2 - суспензия; 3 - фильтровальная перегородка; 4 - пористая подложка; 5 - штуцер для выхода фильтрата, соединенный с вакуум-насосом

Сопротивление пористой среды R представляет собой сумму двух величин: сопротивления осадка R_{oc} и начального сопротивления фильтрующего слоя $R_{пн}$:

$$R = R_{oc} + R_{пн}. \quad (35)$$

Используя (33) и (35), находим, что объём фильтрата, получаемый за малый промежуток времени с единицы поверхности фильтра, представляющий собой переменную скорость фильтрования, составит:

$$v = \frac{1}{S} \frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P}{\mu \cdot (R_{пн} + R_{oc})}, \quad (36)$$

где S - площадь поверхности фильтра, м ; V - объём фильтрата, м³;

t - продолжительность фильтрования, с.

Величина $R_{\text{пн}}$ в процессе фильтрования может быть принята приблизительно постоянной, если пренебречь некоторым возможным её увеличением вследствие проникновения в поры перегородки новых твёрдых частиц. Сопротивление слоя осадка r с увеличением количества осадка изменяется от нуля в начале фильтрования до максимального значения в конце процесса.

$$R_{\text{ос}} = r \cdot x \cdot \frac{V}{S}, \quad (37)$$

где r - среднее удельное сопротивление осадка, м/Н; x - отношение массы твёрдых частиц осадка к объёму фильтрата, Н/м³.

Под удельным сопротивлением понимают сопротивление, оказываемое потоку фильтрата слоем осадка, содержащим 1 Н твёрдых частиц на 1 м² фильтровальной перегородки.

Подставив (37) в (36), получают основное дифференциальное уравнение фильтрования с образованием осадка на фильтровальной перегородке:

$$\frac{dV}{S \cdot dt} = \frac{\Delta P}{\mu \cdot \left(R_{\text{пн}} + r \cdot x \cdot \frac{V}{S} \right)}. \quad (38)$$

Условия реализации процесса могут быть разные. Он может протекать при постоянной разности давлений, при постоянной скорости и т.д. В аппаратах очистки сточных вод чаще всего используют фильтрование при $\Delta P = \text{Const}$. Для такого случая уравнение (38) интегрированием приводится к уравнению вида:

$$t = aV^2 + bV, \quad (39)$$

где $t/V = a \cdot V + b$; $a = \mu \cdot r \cdot x / (2 \cdot \Delta P \cdot S^2)$; $b = (\mu \cdot R_{\text{пн}}) / (\Delta P \cdot S)$.

Графически уравнение $t/V = a \cdot V + b$ выражается прямой линией, позволяющей определить значение r - важнейшей характеристики

фильтрация через величину $\alpha = \operatorname{tg}\theta$ (рис.11). На этом основано экспериментальное определение r объёмным способом.

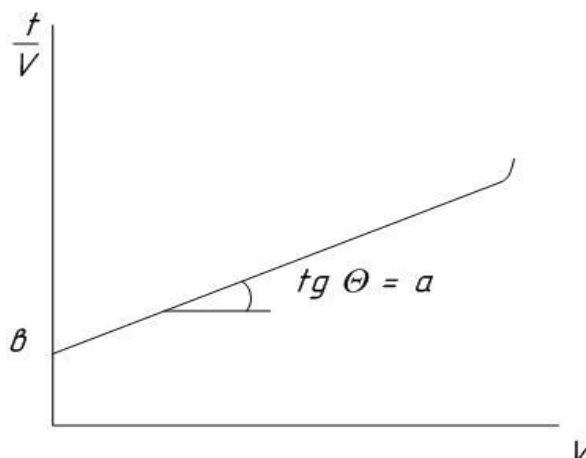


Рис.11. График для определения удельного сопротивления

Действие различных факторов на процесс фильтрации почти всегда может быть сведено к изменению величины удельного сопротивления осадка под влиянием этих факторов.

Сопротивление осадка фильтрации зависит от свойств твёрдой и жидкой фаз суспензии, от условий фильтрации. На структуру осадка, а следовательно его сопротивление потоку жидкости влияют пористость осадка; размер составляющих его твёрдых частиц и их удельная поверхность, степень коагуляции частиц суспензии и содержание в ней смолистых и коллоидных примесей, закупоривающих поры; электрокинетический потенциал, возникающий на границе раздела жидкой и твёрдой фаз в присутствии ионов и уменьшающий эффективное сечение пор и т.д.

Из условий фильтрации, влияющих на сопротивление осадка, имеют наибольшее значение разность давлений по сторонам фильтровальной перегородки и температура суспензии, которая влияет на вязкость её жидкой фазы и способность этой фазы проходить через поры осадка. При увеличении разницы давлений уменьшается пористость, а следовательно, сопротивление потоку жидкости у сжимаемых осадков, которыми являются осадки большинства производственных сточных вод.

Изучение влияния различных факторов на удельное сопротивление осадка даёт сведения, позволяющие найти способы уменьшения этого сопротивления, и, следовательно, повышения скорости фильтрования.

2.3.3. Фильтрование с закупориванием пор фильтровальной перегородки

Этот вид фильтрования используют в фильтрах с загрузкой, в частности с зернистой. Время, в течение которого данная загрузка способна очищать воду до заданной степени, называется временем (продолжительностью) защитного действия загрузки t_3 . Его определение является основной задачей изучения закономерностей процесса. Одновременно с очисткой в толще загрузки накапливается осадок, при этом уменьшается свободный объём пор, и увеличивается гидравлическое сопротивление загрузки, что приводит к росту потери напора в загрузке. Эти процессы сопутствуют основному рабочему процессу и в одинаковой мере должны учитываться при проектировании, расчёте и эксплуатации фильтров. С этой целью определяют время (продолжительность) достижения предельной потери напора t_H .

К настоящему времени наибольшее применение в отечественной практике очистки воды нашли теоретические основы фильтрования скоагулированных малоконцентрированных суспензий через зернистые загрузки, разработанные проф. Д.М. Минцем. В соответствии с ними этот процесс рассматривается как результат двух одновременно протекающих процессов: прилипания частиц взвеси к поверхности зёрен фильтрующего материала и ранее прилипшим загрязнениям и их отрыва под действием гидродинамического давления потока жидкости (рис. 12). Прилипание и отрыв частиц определяют ход суммарного процесса очистки и по толщине слоя загрузки и во времени.

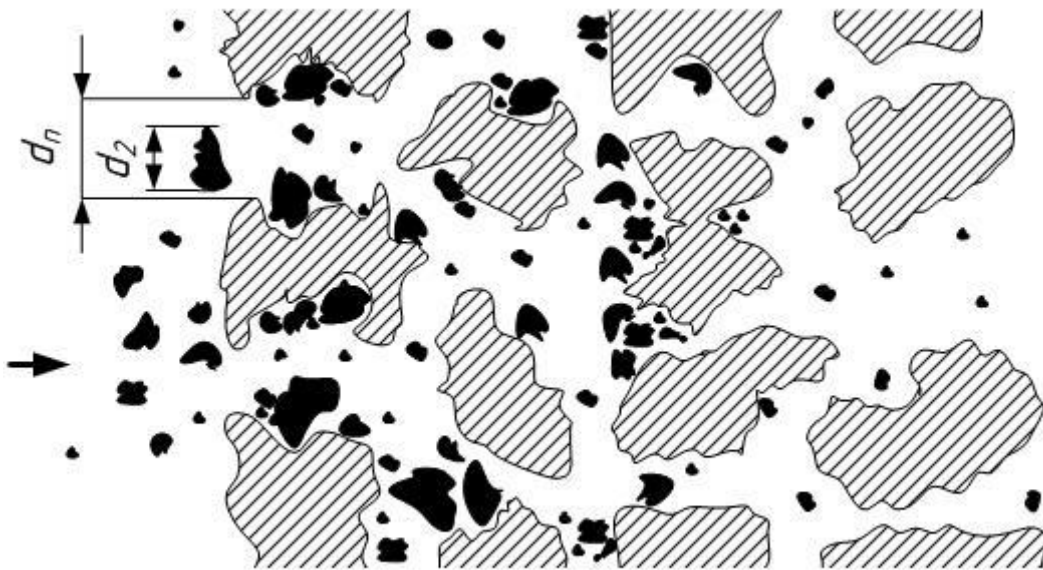


Рис. 12. Фильтрация с закупориванием пор фильтра

В результате происходит продвижение фронта загрязнений в глубь фильтрующего слоя. Накопление загрязнений в толще фильтра приводит к уменьшению размера пор, увеличению истинной скорости фильтрации, к повышению сил гидродинамического давления потока воды на скопления загрязнений, их частичному отрыву и переносу в последующие по ходу движения вода слои загрузки. По мере достижения граничного слоя наступает момент ухудшения качества фильтрата.

На основе этих физических представлений было получено уравнение в дифференциальной форме, описывающее ход процесса осветления. Преобразовав это уравнение и используя методы теории подобия и теории размерностей, получили формулу для определения времени защитного действия зернистой загрузки, t_3 :

$$t_3 = \frac{1}{k} \cdot \left(\frac{x}{v^{1.7} \cdot d^{0.7}} - \frac{d \cdot x_0^1}{v} \right), \quad (40)$$

где x - толщина слоя загрузки; v - скорость фильтрования; d - эквивалентный диаметр зёрен загрузки; k и x_0^1 - параметры фильтрования, зависящие от

физико-химических свойств фильтруемой воды и поверхности загрузки, а также от свойств и концентрации взвеси.

Из формулы (40) следует, что t_3 возрастает с увеличением толщины слоя загрузки и уменьшается с увеличением скорости фильтрования и размера зёрен загрузки.

Формула для определения времени достижения предельной потери напора t_H получена на основе данных экспериментальных исследований и опыта эксплуатации фильтров с помощью методов теории подобия:

$$t_H = \frac{1}{\gamma \cdot \varphi} \cdot \left(\frac{\Delta P \cdot d^{1.5}}{\varphi_0 \cdot v} - \frac{x}{d^{0.5}} \right), \quad (41)$$

где ΔP - предельная потеря напора; φ - коэффициент, учитывающий степень неоднородности загрузки; φ_0 - коэффициент, зависящий от вязкости среды, пористости зернистого слоя и формы зёрен, введенный в формулу для учёта начальной потери напора; γ - параметр фильтрования, зависящий от физико-химических свойств воды и взвеси, концентрации взвеси, начальной пористости загрузки и структурных характеристик осадка.

Из формулы (41) видно, что t_H уменьшается с увеличением скорости фильтрования и уменьшением диаметра зёрен загрузки.

Время защитного действия загрузки и время достижения предельной потери напора могут быть выражены через общие параметры кинетики процесса фильтрования:

$$t_3 = \frac{1}{k} \cdot \frac{b}{a} \left(x - \frac{x_0}{b} \right); \quad (42)$$

$$t_H = \frac{\Delta P - \Delta P_0}{\Delta P_0 \cdot F(A)} \cdot \frac{a}{b} \cdot x. \quad (43)$$

где k и X_0 - константы, значения которых зависят только от требуемого эффекта осветления, принимаемые по справочным данным; ΔP_0 - потеря напора в чистой (незаиленной) загрузке; b - параметр, характеризующий интенсивность прилипания взвеси; b/a - параметр, характеризующий скорость проникания загрязнений в глубь загрузки; $F(A) = (h/t) \cdot (v/(a \cdot i))$ - параметр,

зависящий от величины предельной насыщенности порового пространства отложениями (A); $h = \Delta P - \Delta P_0$; t - время, прошедшее от начала процесса; h/t - темп прироста потери напора в фильтре; i - гидравлический уклон в чистой загрузке.

Для определения параметров процесса a и b предложен фильтрационный технологический анализ, заключающийся в экспериментальном фильтровании исследуемой воды через загрузку с известными и заранее заданными параметрами v , d , x . В ходе эксперимента ведут наблюдения за изменением концентрации взвеси по слоям загрузки и за потерей напора в ней. На рис. 13. а, б представлены графики характерных зависимостей этих явлений; они линейны.

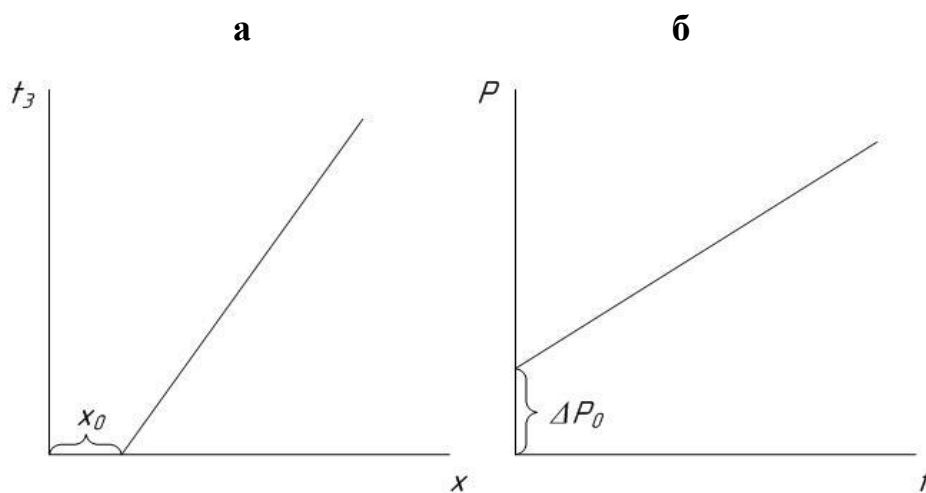


Рис. 13. Графики зависимостей характеристик процесса фильтрования:
 а - продолжительности защитного действия от высоты слоя загрузки;
 б - потери напора в загрузке от продолжительности фильтрования

По результатам анализа параметры фильтрования v , d , x подбирают так, чтобы процесс протекал в условиях оптимального режима. Критерием оптимальности процесса является соотношение между t_3 и t_H . В технологическом и экономическом отношении оптимален режим, при котором $t_H = t_3$. С точки зрения санитарной надёжности t_3 должно быть больше t_H .

Исследования показывают, что рассмотренная теория фильтрования малоцентрированных суспензий является в известной степени комплексной и объясняет механизм осветления не только скоагулированной, но и не обработанной реагентом воды, за исключением тех случаев, когда зависимости характеристик процесса (рис.13) нелинейны.

Использование этой теории применительно к доочистке сточных вод возможно, когда фильтры работают в условиях подачи коагулянта в очищаемую воду непосредственно перед фильтрами. При доочистке биологически очищенных сточных вод взвешенные частицы активного ила соединяются на поверхности зёрен загрузки в прочные агрегаты и вызывают её сильное заиливание с образованием слоя осадка в начальных слоях загрузки. Для фильтров, работающих в таких условиях, характерен криволинейный (параболический) характер роста потери напора, что указывает на отличие закономерностей этого процесса от рассмотренных.

Поскольку вопросы физико-химической природы процесса фильтрования сточных вод изучены мало, создание единой теории фильтрования сточных вод в настоящее время является трудноразрешаемой задачей. Поэтому несмотря на то, что современное математическое описание процесса фильтрования не позволяет полностью учитывать все процессы и явления, происходящие в толще загрузки, проектирование фильтров для очистки и доочистки сточных вод ведётся, главным образом, на основе рассмотренной теории фильтрования.

3 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ

3.1. Коагуляция и гетерокоагуляция

Под **коагуляцией** понимают процесс слипания одинаковых по химической природе частиц, приводящий к образованию более крупных частиц - агрегатов. Если хотят подчеркнуть, что слипаются частицы, значительно различающиеся по размерам, то применяют термин **адагуляция**.

Слипание разнородных по химической природе частиц носит название **гетерокоагуляция**. Наконец слипание разнородных частиц, различающихся по размерам, называется **гетероадагуляцией** (рис. 14).

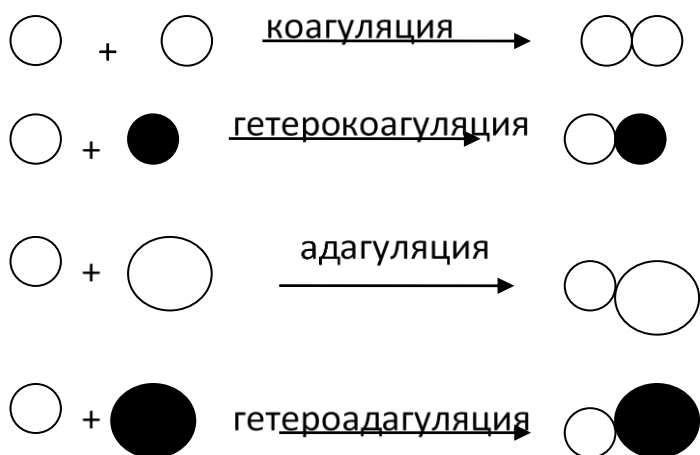


Рис. 14. Схема процессов коагуляции, гетерокоагуляции, адагуляции и гетероадагуляции.

Различают два вида устойчивости дисперсных систем: **седиментационную** (седиментация - осаждение) и **агрегативную**. Под седиментационной устойчивостью понимают способность системы сохранять во времени неизменным распределение концентрации частиц по высоте, которое получается сразу после перемешивания системы (рис.15 а, в). Дисперсные системы являются в общем случае седиментационно

неустойчивыми. После прекращения перемешивания частицы в них начинают седиментировать, что приводит к разделению системы на две части: осадок и отстой (рис.15, б).

В случае мелких частиц, подверженных броуновскому движению, устанавливается седиментационно-диффузионное равновесие, характеризующееся неравномерным распределением частиц по высоте (рис.15, г) и подчиняющееся следующему закону:

$$\ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{mg(h_2 - h_1)N(d - d_0)}{RTd}, \quad (44)$$

где C_1 и C_2 – концентрации частиц на уровнях h_1 и h_2 ; m – масса частицы; N – число Авогадро; d и d_0 – плотности частицы и среды; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; g – ускорение силы тяжести.

Из (44) следует, что если плотность частиц совпадает с плотностью среды, то концентрация частиц на всех уровнях является одинаковой и не меняется во времени. Таким образом, в общем случае при $d \neq d_0$ дисперсная система с равномерным распределением частиц седиментационно неустойчива.

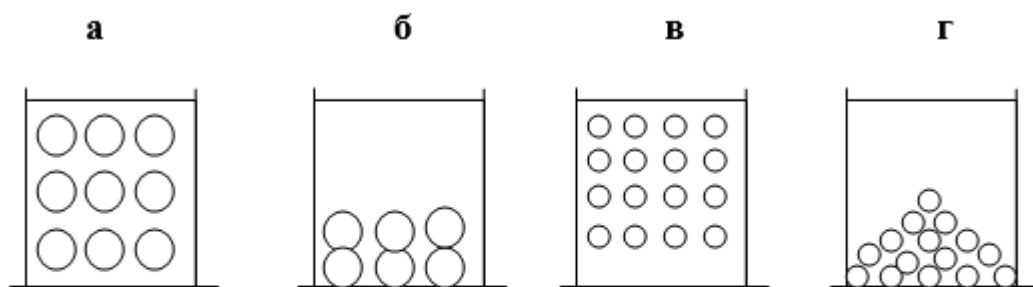


Рис. 15. Схема распределения крупных (а, б) и мелких (в, г) частиц по высоте в начальный момент после перемешивания (а, в) и при установлении равновесия (б, г)

При небольших концентрациях частиц, когда взаимодействием между седиментирующими частицами можно пренебречь, их осаждение происходит

со скоростью, которая при малых значениях числа Рейнольдса ($10^{-4} < Re < 1$) может быть выражена уравнением:

$$U = \frac{2}{9} g a^2 \frac{d - d_0}{\eta}, \quad (45)$$

где U – скорость седиментации частицы; a – радиус частицы; η – вязкость среды (воды).

Из уравнения (45) следует, что седиментация частиц происходит, если плотность частиц d больше плотности среды d_0 . В обратном случае ($d < d_0$) наблюдается всплывание частиц дисперсной фазы.

Под агрегативной устойчивостью дисперсных систем понимают способность частиц не слипаться. Все водные дисперсии гидрофобных частиц (слабо взаимодействующих с водой) агрегативно неустойчивы. Частицы, находящиеся в броуновском движении, при столкновении друг с другом коагулируют, а образовавшиеся в результате этого агрегаты седиментируют. Увеличение интенсивности броуновского движения частиц при повышении температуры, перемешивании дисперсной системы, приводящие к увеличению частоты столкновений частиц, увеличивают скорость коагуляции. Введение электролитов также приводит обычно к увеличению скорости коагуляции, а следовательно, и скорости седиментации частиц.

Теория агрегативной устойчивости и коагуляции гидрофобных систем была разработана Дерягиным, Ландау, Фервеем, и Овербеком (теория ДЛФО). Она основана на рассмотрении изменения сил (энергий) взаимодействия частиц по мере их взаимного приближения (рис. 16).

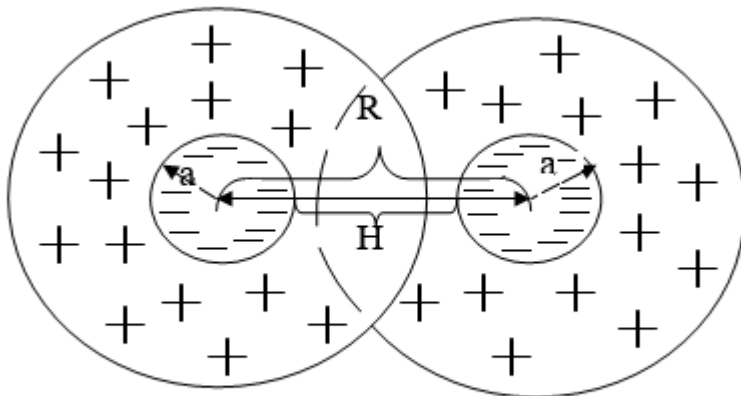


Рис. 16. Схема взаимодействия двух коллоидных частиц

Суммарная энергия взаимодействия двух частиц может быть записана

$$V = V_m + V_e, \quad (46)$$

где V_m и V_e - молекулярная и ионно-электростатическая составляющие энергии взаимодействия частиц.

$$V_m = -\frac{A}{6} \left[\frac{2a^2}{R^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{R^2} + \ln \left(\frac{R^2 - 4a^2}{R^2} \right) \right], \quad (47)$$

где R - расстояние между центрами частиц; A - константа сил межмолекулярного взаимодействия (константа Гамакера). Уравнение (47) при малых расстояниях между частицами переходит в формулу:

$$V_m = -\frac{Aa}{12H}. \quad (48)$$

В случае взаимодействия двух одинаковых по химической природе частиц, находящихся в любой среде (в том числе и в воде), $A > 0$. Следовательно, $V_m < 0$ и возрастает по абсолютной величине по мере уменьшения R ($dV_m/dR > 0$). Так как сила взаимодействия частиц $F = -dV_m/dR$,

то при условии $dV_m/dR > 0$ возникающая сила $F < 0$, что соответствует притяжению частиц. Из уравнений (47) и (48) следует, что сила притяжения возрастает по мере уменьшения расстояния между частицами.

Вторая составляющая энергии взаимодействия частиц - V_e обусловлена перекрытием двойных электрических слоёв (ДЭС), окружающих частицы. Её величина при малых потенциалах частиц может быть рассчитана по следующей формуле:

$$V_e = \frac{1}{2} \varepsilon \psi_1^2 a \ln(1 + e^{-\chi H}) \quad , \quad (49)$$

где ε - диэлектрическая проницаемость среды (воды); ψ_1 - потенциал диффузной частиц ДЭС; χ - обратная приведенная толщина ДЭС; H - кратчайшее расстояние между поверхностями частиц.

Как следует из формулы (49), V_e больше нуля и возрастает по мере сближения частиц. Так как в этом случае $dV_e/dR < 0$, то величина $F > 0$, что отвечает отталкиванию, возрастающему при сближении частиц.

В формулу (49) входят параметры ψ_1 и χ , характеризующие ДЭС. Рассмотрим кратко его строение.

Любая частица, находящаяся в воде, несёт на себе заряд, который возникает путём диссоциации ионогенных групп, находящихся на поверхности частицы, или предпочтительной адсорбции на ней ионов одного знака. Ионы противоположного знака (противоионы) находятся в воде и компенсируют заряд поверхности. В целом система является электронейтральной.

Схематически строение ДЭС может быть представлено следующим образом (рис.17). Различают следующие потенциалы ДЭС: ψ – межфазный (электротермодинамический) потенциал или потенциал Нернста; ψ_0 – потенциал поверхности частицы; ψ_1 - потенциал диффузной части ДЭС (потенциал Штерна); ζ - электрокинетический потенциал, соответствующий

разности потенциалов между границей скольжения А-Б (рис.17) частица-вода и глубиной водной фазы.

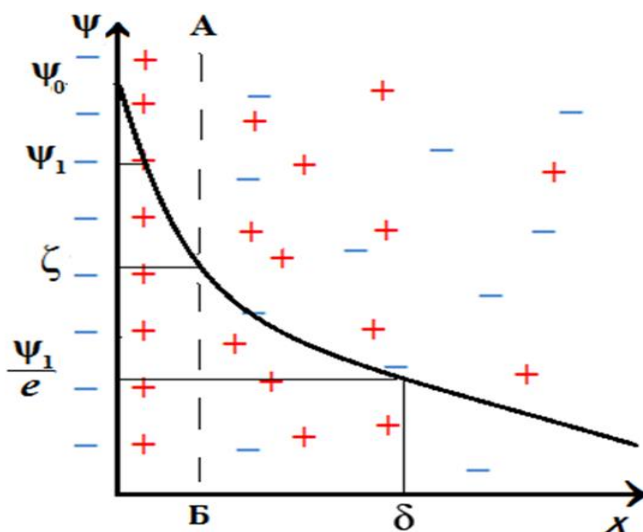


Рис.17. Схема строения ДЭС

Важным параметром, характеризующим ДЭС, является приведенная толщина ДЭС - δ :

$$\delta = \frac{1}{\chi} = \frac{1}{zF} \sqrt{\frac{\epsilon RT}{8\pi C}} \quad (50)$$

где z – заряд противоионов; F – число Фарадея; C_1 – концентрация электролита.

Из формулы (50) следует, что приведенная толщина ДЭС - δ является функцией вида и концентрации электролита, уменьшается с ростом заряда противоионов и концентрации электролита в дисперсной системе.

В отношении влияния на строение ДЭС различают следующие виды ионов. **Потенциалопределяющими** являются ионы, способные достраивать кристаллическую решётку частиц. Их присутствие влияет на ψ_H, ψ_0, ψ_1 потенциал. **Специфически адсорбирующиеся ионы** – сорбируются на частицах как за счёт кулоновских, так и специфических химических сил. Их адсорбция не влияет на величину ψ_H потенциала, но изменяет ψ_1 потенциал. **Индифферентные ионы** не оказывают влияния на ψ_H и ψ_1 потенциал, но сжимая ДЭС, приводят к уменьшению δ и ζ – потенциала.

Учитывая (47), (49) и (50) и зная A , a , ε , ψ_1 , χ , можно найти зависимость энергии взаимодействия двух частиц от расстояния между ними, которая в общем случае имеет вид (рис.18).

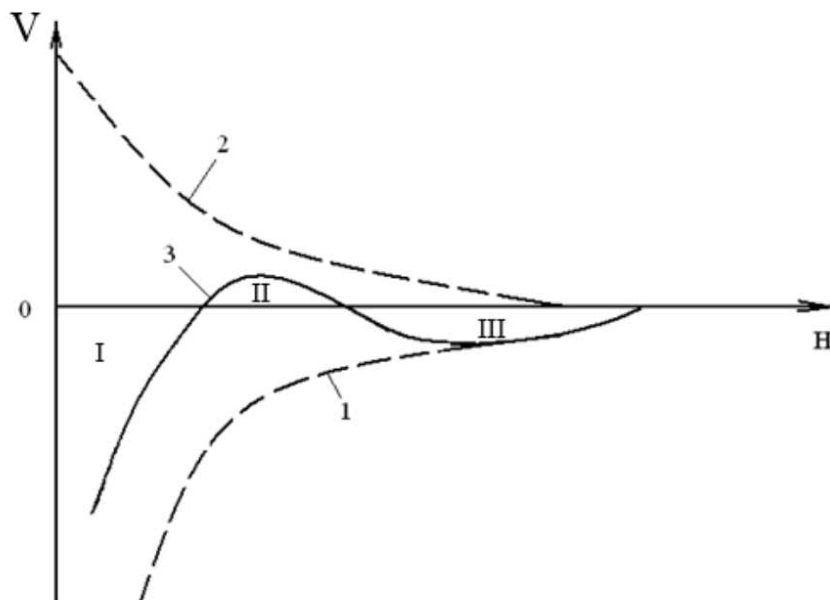


Рис.18. Зависимость энергии взаимодействия двух одинаковых частиц (V) от расстояния между ними H : 1 - молекулярная составляющая; 2 - ионно-электростатическая составляющая; 3 - суммарная кривая

Из рис. 18 следует, что на суммарной кривой энергии взаимодействия могут быть выделены три области. На малых расстояниях (область I), где $V < 0$ (первая потенциальная яма), преобладают силы притяжения. На промежуточных расстояниях (область II) существует энергетический барьер, препятствующий слипанию частиц. Чем выше величина барьера (V_6), тем меньше скорость коагуляции. Связь между V_6 и скоростью коагуляции имеет следующий вид:

$$W = \frac{v_6}{v_m} \cong \frac{1}{2\chi a} e^{V_6/kT}, \quad (51)$$

где W – коэффициент замедления коагуляции, «фактор устойчивости», равный отношению скоростей быстрой (v_6) и медленной (v_m) коагуляции; k –

постоянная Больцмана. Под **быстрой коагуляцией** понимают процесс, когда все столкновения частиц являются эффективными, т.е. приводят к их слипанию. Она происходит, когда энергетический барьер отсутствует ($V_6=0$). Рост барьера приводит к уменьшению эффективности процесса слипания, при этом протекает **медленная коагуляция**. При быстрой коагуляции $W=1$. Чем меньше скорость коагуляции по сравнению с быстрой коагуляцией, тем выше W .

При больших расстояниях между частицами существует так называемая вторая потенциальная яма (область III). Глубина её невелика и обычно составляет несколько единиц кТ. Наличие её может приводить к образованию рыхлых, непрочных агрегатов, частицы в которых разделены водными прослойками. В этом случае обычно наблюдается **обратимая коагуляция**, при которой устанавливается динамическое равновесие в системе, отвечающее равенству скоростей агрегации и распада агрегатов.

Как следует из уравнений (46) – (50), для данной дисперсной системы величина V_6 зависит от ψ_1 и χ . Уменьшение ψ_1 или увеличение χ должны приводить к уменьшению V_6 и, следовательно, к увеличению скорости коагуляции. В связи с этим различают два вида коагуляции под действием электролитов: **концентрационную** и **нейтрализационную**.

При концентрационной коагуляции уменьшение V_6 происходит за счёт сжатия ДЭС (увеличения χ) при введении индифферентных электролитов (ионов). Согласно теории для концентрационной коагуляции сильно заряженных частиц:

$$C_k = \frac{const}{z^6}, \quad (52)$$

где C_k – порог коагуляции, наименьшая концентрация электролита, при которой наступает быстрая коагуляция.

Уравнение (52) носит название закон шестой степени Дерягина. Из этого уравнения следует, что соотношение величин C_k для одно-, двух- и трёхзарядных противоионов (ионов, имеющих заряд, противоположный по знаку заряду частицы) составляет $1: \frac{1}{64} : \frac{1}{729}$. Это хорошо подтверждается экспериментально (правило Шульце – Гарди). Величина $1/C_k$ характеризует коагулирующую способность электролита (иона). Таким образом, при концентрационной коагуляции противоионы, имеющие более высокий заряд, обладают большей коагулирующей способностью.

В случае нейтрализационной коагуляции уменьшение энергетического барьера V_6 происходит за счёт уменьшения ψ_1 потенциала при введении специфически адсорбирующихся ионов. Для различных примесей, находящихся в воде, это могут быть ионы H^+ , OH^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} и др.

В качестве примера, иллюстрирующего концентрационную и нейтрализационную коагуляции, рассмотрим коагуляцию отрицательно заряженных частиц $AgI(Cl)$ растворами $NaNO_3$, $Mg(NO_3)_2$ и $Al(NO_2)_3$ при различных значениях pH (рис.19).

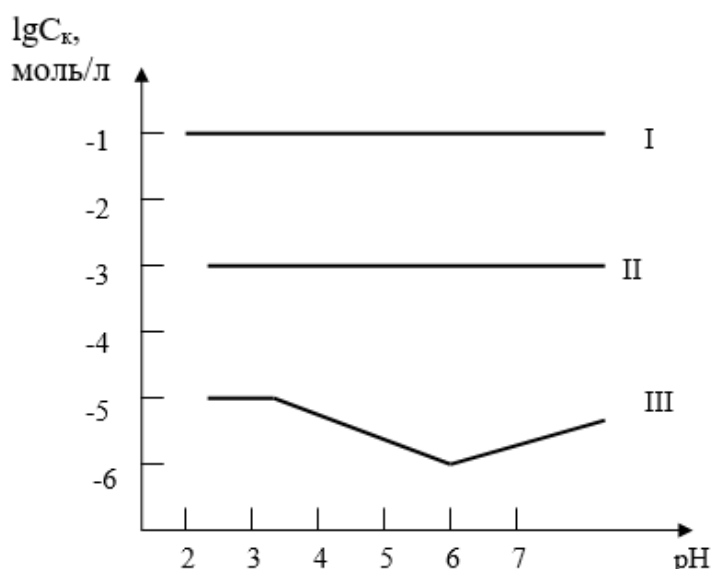


Рис.19. Зависимость порога коагуляции отрицательно заряженного золя AgI от pH растворами: $NaNO_3$ (I), $Mg(NO_3)_2$ (II) и $Al(NO_2)_3$ (III)

Как видно из рис.19, до рН 3 соотношение величин для одно-, двух- и трёхзарядных ионов соответствует приблизительно правилу Шульце – Гарди, справедливому для концентрационной коагуляции. Однако при рН > 3 коагулирующая способность ионов алюминия значительно возрастает (C_k - уменьшается). Это объясняется прохождением процесса гидролиза соли алюминия. Образующиеся многозарядные полиядерные комплексы алюминия (например, $Al_8(OH)_{20}^{4+}$) обладают высокой специфической адсорбцией. Их адсорбция на отрицательно заряженных частицах значительно понижает ψ_1 - потенциал частиц, что и приводит к нейтрализационной коагуляции.

Таким образом, введение электролита приводит к уменьшению энергетического барьера либо за счёт сжатия ДЭС (концентрационная коагуляция), либо уменьшения абсолютной величины Ψ_1 потенциала (нейтрализационная коагуляция) (рис.19). Уменьшение энергетического барьера приводит, в свою очередь, к росту скорости коагуляции.

На практике при очистке сточных вод и водоподготовке в качестве коагулянтов широко применяются соли алюминия (железа). В последнее время начинают использоваться также предварительно гидролизованные формы (например, $Al_2(OH)_5Cl$), обладающие более высокой коагулирующей способностью по сравнению с негидролизованной формой. Применяемые дозы этих коагулянтов (в пересчёте на Al_2O_3 они составляют 25-50 мг/л) являются достаточно высокими, так что в системе образуются не только гидролизованные формы алюминия, но и выделяется новая фаза – гидроксид алюминия – $Al(OH)_3$. В этом случае протекающий процесс является фактически гетерокоагуляцией – взаимодействием частиц разной химической природы: частицы примесей – свежесформированные частицы $Al(OH)_3$.

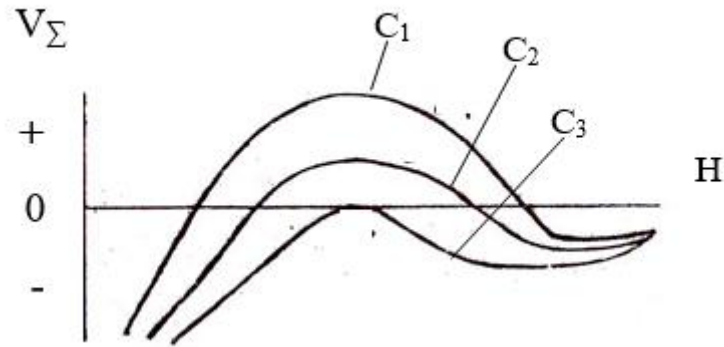


Рис.20. Влияние концентрации введённого электролита ($C_1 < C_2 < C_3$) на энергию взаимодействия двух одинаковых частиц

Закономерности гетерокоагуляции могут иметь более сложный характер по сравнению с обычной коагуляцией. Теория процесса гетерокоагуляции была разработана Дерягиным. Суммарная энергия взаимодействия частиц, как при коагуляции, описывается уравнением (46), однако выражения для молекулярной и ионноэлектростатической составляющих имеют более сложный вид:

$$V_m = -\frac{Aa_1a_2}{6H(a_1 + a_2)}, \quad (53)$$

где a_1 и a_2 – радиусы взаимодействующих частиц 1 и 2, и

$$V_e = \frac{\varepsilon a_1 a_2 (\Psi_1^2 + \Psi_2^2)}{4(a_1 + a_2)} \left[\frac{2\Psi_1 \Psi_2}{\Psi_1^2 + \Psi_2^2} \ln \frac{1 + e^{-\chi H}}{1 - e^{-\chi H}} + \ln(1 - e^{-2\chi H}) \right], \quad (54)$$

где ψ_1 и ψ_2 – потенциал Штерна частиц 1 и 2.

При взаимодействии разнородных частиц константа Гамакера может быть как больше, так и меньше нуля. В последнем случае, как это следует из уравнения (53), молекулярные силы являются уже силами отталкивания.

При взаимодействии разнородных противоположно заряженных частиц ионно-электростатические силы, как это следует из уравнения (54), являются силами притяжения. Таким образом, возможен случай, когда в $V_m > 0$, а $V_e < 0$, т.е. молекулярные силы, в противоположность случаю обычной

коагуляции, приводят к отталкиванию частиц, а ионно-электростатические – к их притяжению. В этом случае увеличение концентрации введённого электролита будет приводить не к уменьшению (как в случае коагуляции) (рис. 20), а к увеличению величины энергетического барьера V_6 (рис. 21) и, следовательно, к росту агрегативной устойчивости смешанной дисперсной системы. Последнее отвечает обращению правилу Шульце-Гарди.

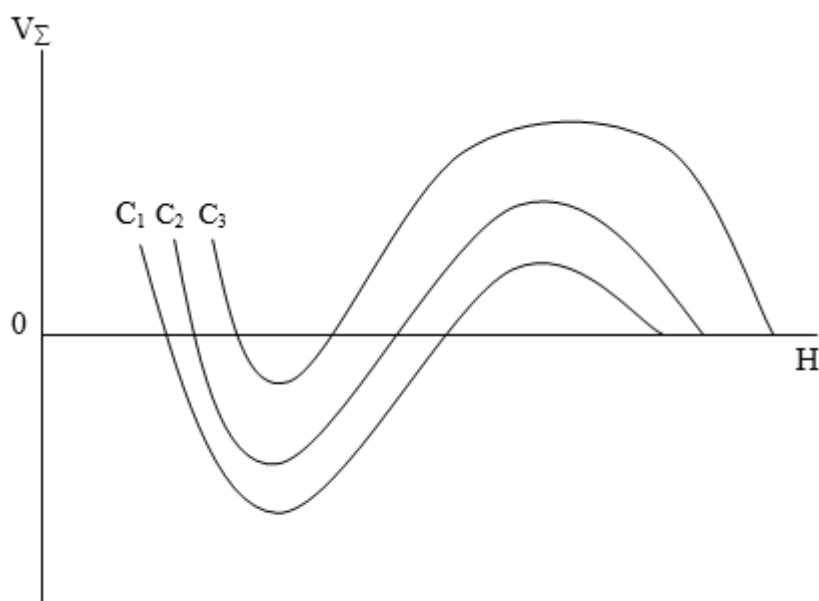


Рис.21. Зависимость энергии взаимодействия двух разнородных частиц (случай $V_m > 0$, $V_e < 0$) от расстояния между ними при различных концентрациях введённого электролита ($C_1 < C_2 < C_3$)

В качестве примера, демонстрирующего это явление, рассмотрим возможную зависимость скорости агрегации частиц смешанной дисперсной системы, содержащей частицы 1 и 2, от концентрации электролита (рис. 22). В области малых концентраций электролита (область I) падение скорости агрегации (в данном случае гетерокоагуляции) связано с ростом энергетического барьера для взаимодействия разнородных частиц 1-2 (см. рис. 14), представленным на рис.21.

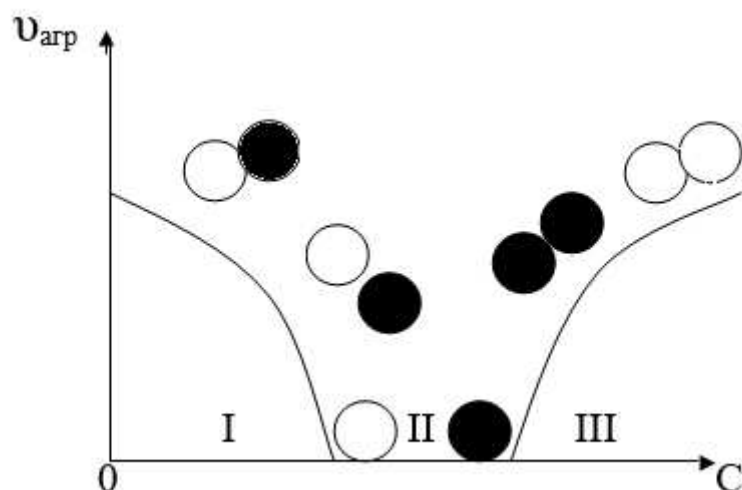


Рис.22. Зависимость скорости агрегации частиц в смешанной дисперсной системе от концентрации введенного электролита

1 - ○ ; 2 - ●

В области концентрации электролита II энергетический барьер настолько высок, что разнородные частицы 1 и 2 практически перестают агрегировать (скорость гетерокоагуляции практически равна нулю).

При ещё больших концентрациях электролита (область III) величины энергетических барьеров для взаимодействия одинаковых частиц 1-1 и 2-2 настолько снижаются, что начинают проходить с заметной скоростью процессы агрегации (коагуляции) частиц 1-1 и 2-2, скорости которых возрастают с ростом концентрации введённого электролита. В том случае, когда пороги коагуляции – C_k данным электролитом для частиц 1 и 2 значительно различаются, возможна коагуляция и, следовательно, осаждение в смешанной системе частиц только одного вида. Такой процесс, называемый **селективной коагуляцией**, применяется на практике, например, для удаления из коалиновой суспензии загрязняющих её окрашенных примесей.

Знание параметров дисперсной системы (природной или сточной воды) a, A, ψ_1, χ позволяет рассчитать энергетические кривые

взаимодействия частиц и на основании их предсказать влияние вводимых электролитов на агрегативную устойчивость системы. Последнее даёт возможность научно обоснованно выбрать вид и концентрацию вводимого электролита для агрегации присутствующих частиц с последующим удалением образовавшихся крупных агрегатов путём седиментации.

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое коагуляция, адагуляция, гетерокоагуляция и гетероадагуляция?
2. Что такое седиментационная и агрегативная устойчивость дисперсной системы?
3. Что такое молекулярная и ионно-электростатическая энергии взаимодействия частиц?
4. Какова природа возникновения и строение двойного электрического слоя?
5. Как выглядит суммарная кривая энергии взаимодействия двух частиц?
6. Что такое быстрая и медленная коагуляция?
7. Что такое концентрационная и нейтрализационная коагуляция?
8. Что такое обращение правила Шульце-Гарди?

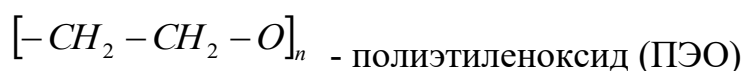
3.2. Флокуляция

Под **флокуляцией** понимают укрупнение частиц за счёт введения в систему растворимых в воде высокомолекулярных соединений – **флокулянтов**. Характерной особенностью флокулянтов является их высокая молекулярная масса, составляющая десятки, сотни тысяч и даже миллионы. Флокулянты могут быть классифицированы на две группы: природные и синтетические. К природным флокулянтам могут быть отнесены обычный и модифицированный крахмалы, карбоксиметилцеллюлозы, оксиэтилцеллюлозы и др. В качестве примера синтетических флокулянтов можно привести полиакриламид и полиэтиленоксид.

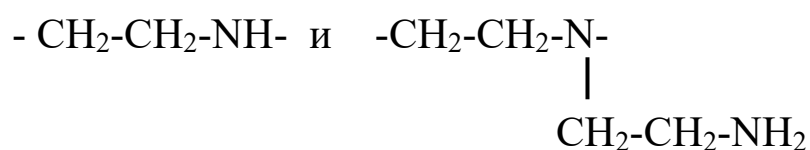
Различают неионные флокулянты, макромолекулы которых не имеют заряда (полиэтиленоксид и др.), и флокулянты – полиэлектролиты, имеющие

в своём составе функциональные группы, обладающие кислотными ($-\text{COOH}$, $-\text{SO}_2\text{OH}$, $-\text{PO}(\text{OH})_2$) и основными ($=\text{NH}$, $-\text{NR}$, $-\text{NR}_3\text{OH}$, $-\text{NHR}_2\text{OH}$) свойствами. В зависимости от характера этих групп различают анионные и катионные флокулянты, которые при диссоциации в воде образуют соответственно макроанионы и макрокатионы. Некоторые полимеры (амфотерные флокулянты) имеют в молекуле одновременно кислотные и основные группы. В этом случае знак заряда макроиона зависит от значения рН воды и таким образом один и тот же флокулянт может выступать в виде как катионного, так и анионного флокулянта.

Формулы некоторых флокулянтов приведены ниже:



Высокомолекулярный полиэтиленамин состоит из звеньев двух типов и содержит первичные (на концах цепи и боковых ответвлениях), вторичные и третичные (в месте разветвления) аминогруппы.



К неорганическим флокулянтам относится активированная кремнекислота, получаемая из силиката натрия путём частичной нейтрализации.

Механизм действия флокулянтов состоит в следующем. Введённые в дисперсную систему макромолекулы полимера адсорбируются на поверхности частиц загрязнения. Такая адсорбция может осуществляться за счёт электростатического взаимодействия макромолекул с частицами

загрязнений, несущими заряды противоположного знака, образования водородной связи между макромолекулами и частицами и в результате специфического химического взаимодействия макромолекул с частицами загрязнения.

Примером адсорбции макромолекул за счёт образования водородной связи является адсорбция полиакриламида на частицах кварцевого песка. Примером химической связи является адсорбция полиакриловой кислоты на глине, известняке и других Са-содержащих минеральных частицах, приводящая к образованию на поверхности частиц нерастворимой соли – акрилата (полиакрилата).

Адсорбция макромолекул способствует агрегации частиц. Возможны два механизма этого процесса: нейтрализационный, когда макромолекулы имеют заряд, противоположный заряду частиц примесей, и образование мостиковых связей между частицами. В первом случае адсорбция макромолекул приводит к уменьшению плотности заряда на частицах (их “разрядке”) и последующей их агрегации по рассмотренному выше механизму нейтрализационной коагуляции. Во втором случае длинные молекулы полимера адсорбируются своими частями (сегментами) одновременно на нескольких частицах, образуя рыхлый быстро оседающий агрегат – **флокулы** (рис.23).

Теория процесса флокуляции по мостиковому механизму была разработана Ла Мером и Хили. Согласно этой теории скорость флокуляции частиц v_ϕ , как и в случае быстрой коагуляции, может быть записана:

$$v_\phi = -\frac{dn}{dt} = k_\phi n^2 \theta (1 - \theta), \quad (55)$$

где n – концентрация частиц примесей в воде; t – время; k_ϕ – константа скорости процесса флокуляции; θ – доля поверхности частиц, занятая сегментами флокулянта; $1-\theta$ – доля поверхности частиц, свободная от макромолекул флокулянта.

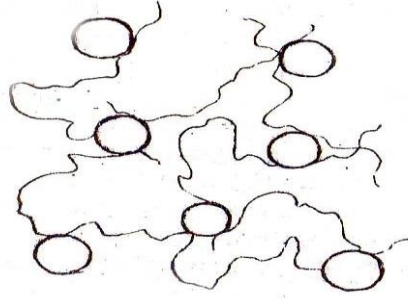


Рис.23. Схема флокулы, образовавшейся по мостиковому механизму

При перемешивании системы скорость распада агрегатов v_p равна:

$$v_p = \frac{dn}{dt} = K_p \frac{R^3}{R^2 \theta (1 - \theta)} = K_p \frac{R}{\theta (1 - \theta)}, \quad (56)$$

где K_p – константа скорости распада агрегатов; R – радиус образовавшегося агрегата (флокулы); $\frac{R^3}{R^2 \theta (1 - \theta)}$ – характеризует соотношение сил разрыва (числитель) и сил связи (знаменатель) флокул при их перемешивании.

При достижении динамического равновесия в системе $v_p = v_\phi$.

Тогда

$$K_p \frac{R}{\theta (1 - \theta)} = k_\phi n^2 \theta (1 - \theta) \quad . \quad (57)$$

Принимая, что $\frac{K_\phi}{K_p} = K$, окончательно получаем

$$R = kn^2 \theta^2 (1 - \theta)^2 \quad . \quad (58)$$

Из уравнения (58) следует, что радиус флокул R пропорционален квадрату концентрации частиц примесей и произведению квадратов долей занятых и свободных мест. При $\theta = 0$, что соответствует отсутствию адсорбции

макромолекул на частицах загрязнений, R флокул равен нулю. Это означает, что флокуляция не происходит и в системе присутствуют только первичные частицы. Этот вывод легко понять, так как в этом случае не образуется мостиков между частицами.

При $\theta = 1$, когда макромолекулы флокулянта полностью покрывают частицы, что может происходить при небольшой дозе флокулянта, обладающего высокой адсорбционной способностью, либо при высокой дозе более слабо адсорбирующего флокулянта, из уравнения (58) следует, что $R = 0$ и процесс флокуляции также не происходит. Причиной отсутствия флокуляции в этом случае является полное покрытие частиц макромолекулами, которые в данном случае препятствуют слипанию частиц и являются фактически уже не флокулянтом, а стабилизатором дисперсной системы.

В промежуточных случаях, когда $0 < \theta < 1$ в системе происходит процесс флокуляции, оптимум которой согласно теории Ла Мера и Хили отвечает $\theta = 0,5$. Это положение иллюстрирует рис.24, на котором представлены зависимости порога коагуляции системы (сточной воды) электролитом от концентрации введенных флокулянтов, обладающих разной адсорбционной способностью на частицах загрязнений.

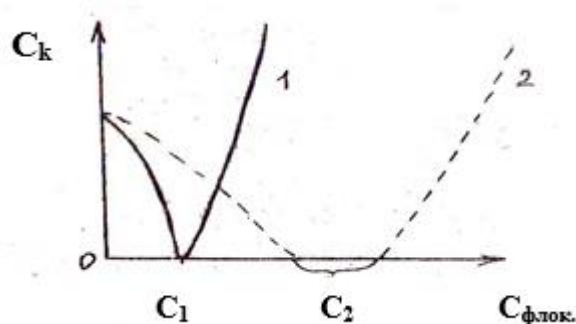


Рис.24. Зависимость порога коагуляции (C_k) дисперсной системы электролитом от концентрации введенного флокулянта. Кривые 1 и 2 соответствуют флокулянтам с большей (1) и меньшей (2) адсорбционной способностью на частицах

В отсутствие флокулянта ($C_{\text{флок}} = 0$) частицы загрязнений могут быть скоагулированы и удалены из системы при введении некоторого электролита при его концентрации в системе, соответствующей порогу коагуляции – C_k . Введение флокулянта (левые ветви кривых 1 и 2) приводит к уменьшению C_k , которое является тем более значительным, чем больше доза введённого флокулянта. При дозах 1 и 2 флокулянтов, соответствующих на рис. 24 C_1 и C_2 , частицы примесей могут быть агрегированы (флокулированы) и удалены из системы в отсутствие электролита. Эти концентрации (C_1 и C_2) отвечают оптимальным дозам применённых флокулянтов, при которых $\theta \approx 0,5$. Дальнейшее увеличение дозы флокулянтов (правые ветви кривых 1 и 2) приводит к непрерывному увеличению θ ($\theta > 0,5$) и росту агрегативной устойчивости системы, что конечно, будет отрицательно сказываться на степени очистки воды от примесей.

При анализе зависимостей, представленных на рис. 24, может возникнуть вопрос о выборе флокулянта. Какой из этих флокулянтов (1 или 2) является более предпочтительным для очистки данной воды? Решение этого вопроса не является простым, как это может показаться на первый взгляд. С одной стороны, если стоимость флокулянтов 1 и 2 одинакова (в противном случае мы должны учитывать этот фактор), более предпочтительным является флокулянт 1, так как он обладает большей флокулирующей способностью и его оптимальная доза C_1 меньше, чем оптимальная доза флокулянта 2 (C_2). Однако, как следует из рис.24, небольшое отклонение от оптимальной дозы C_1 может привести к существенному ухудшению эффекта очистки (росту C_k). Таким образом, эффективное использование флокулянта 1 требует строгого контроля за вводимой дозой флокулянта и эффективностью процесса очистки (необходимость наличия КИП и автоматики, высокой культуры производства).

В противоположность флокулянту 1 оптимальная доза флокулянта 2 находится в более широком интервале концентрации (C_2), что значительно облегчает его применение. Таким образом, выбор флокулянта (1 или 2) должен решаться исходя из реальных условий, существующих на очистных сооружениях предприятия.

Правильный выбор вида и дозы флокулянта может обеспечить эффективную очистку сточных вод. В зависимости от вида флокулянта и сточной воды оптимальные дозы флокулянтов составляют обычно от десятых долей до единиц мг/л очищаемой воды.

Важным параметром является и скорость перемешивания системы, оказывающая влияние на величину θ . Обычно после введения флокулянта производится интенсивное перемешивание системы (10 – 15 секунд) с целью равномерного распределения флокулянта, после которого система подвергается “мягкому” перемешиванию. В этом случае образуются наиболее крупные, легко седиментирующие флокулы, которые удаляются из воды в отстойниках.

Использование флокулянтов позволяет увеличить гидравлическую крупность (скорость осаждения) частиц в десятки и сотни раз.

Вопросы для самоконтроля:

1. Что такое флокулянты? Приведите примеры.
2. Каковы механизмы действия флокулянтов?
3. Какова количественная связь между степенью покрытия частицы макромолекулами флокулянта и размером образующихся флокул?
4. Как выбрать флокулянт и его дозу при очистке сточной воды от примесей?

3.3. Флотация

Еще одним способом очистки воды от находящихся в ней частиц примесей является флотация. **Флотация** основана на прилипанию частиц

загрязнений к вводимым в систему или образующимся в ней пузырькам воздуха (газа) с последующим их всплыванием на поверхность сточной воды и сбором.

Необходимым условием флотации является неполное смачивание частиц водой. Рассмотрим основные представления о смачивании. Если каплю воды нанести на поверхность твёрдого тела и оставить её в покое, то она примет одну из приведённых на рис.25 форм.

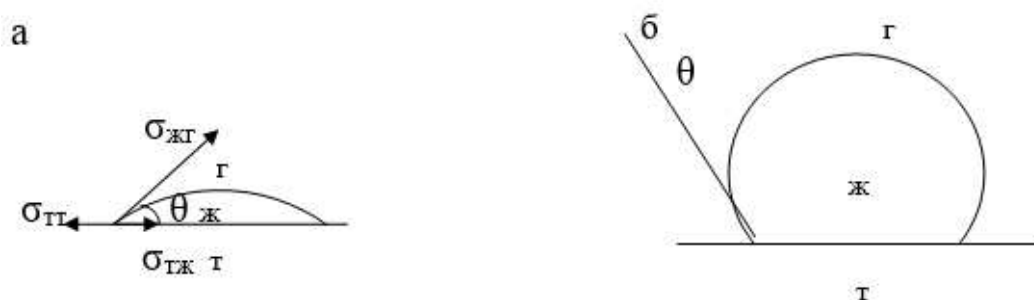


Рис. 25. Капля воды на поверхности твердого тела:

а – смачивание; б – несмачивание

Векторы $\sigma_{тг}$, $\sigma_{жг}$ и $\sigma_{тж}$ представляют собой пограничные натяжения соответственно на границах раздела фаз: твёрдое – газ, жидкость (вода) – газ и твёрдое – жидкость. Угол между касательной к поверхности капли в точке соприкосновения трёх фаз и поверхностью твёрдого тела, измеренный в сторону жидкости (воды), обозначается θ и носит название **краевого угла** или **угла смачивания**. Если $0^{\circ} \leq \theta \leq 90^{\circ}$ – поверхность называется **гидрофильной**. В случае $90^{\circ} \leq \theta \leq 180^{\circ}$ – поверхность называется **гидрофобной**.

Легко показать, что

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{тг} - \sigma_{тж}}{\sigma_{жг}}, \quad (59)$$

Работа отрыва одной фазы от другой при сечении разрыва, равном 1 см^2 , носит название работы **адгезии**. Рассмотрим работу адгезии пузырька воздуха к поверхности твёрдого тела (рис.26).



Рис. 26. Схема отрыва пузырька от поверхности твердого тела

Как видно из рис. 26, при разрыве контакта между твёрдым телом и газом образуются границы раздела фаз Т-Ж и Ж-Г, и исчезает граница раздела Т-Г. Работа адгезии в этом случае равна:

$$W_{адг} = \sigma_{ТЖ} + \sigma_{ЖГ} + \sigma_{ТГ}. \quad (60)$$

Учитывая (56), получаем:

$$W_{адг} = \sigma_{ЖГ} (1 - \cos\theta). \quad (61)$$

Из (61) следует, что при полном смачивании ($\theta = 0$, $\cos\theta = 1$) $W_{адг} = 0$ пузырек не закрепляется на поверхности твёрдого тела (частицах примеси). Работа адгезии возрастает по мере роста краевого угла θ (так при $\theta = 90^\circ$ и $\cos\theta = 0$ $W_{адг} = \sigma_{ЖГ}$) и является максимальной и равной $2\sigma_{ЖГ}$ при $\theta = 180^\circ$. Таким образом, для флотационного удаления примесей необходимо неполное смачивание частиц водой. Для уменьшения смачивания частиц могут быть использованы добавки поверхностно-активных веществ, гидрофобизирующих частицы. Введение флокулянтов также может интенсифицировать процесс флотационной очистки как за счёт частичной гидрофобизации частиц (увеличения краевого угла θ), так и появления более крупных частиц, которые обладают большой флотационной способностью.

В некоторых случаях флотируются и полностью смачиваемые водой частицы. Привлечение представлений о гетерокоагуляции (взаимодействие пузырёк-частица) даёт объяснение этим фактам. Причиной закрепления частиц на пузырьках воздуха в этом случае является наличие второй потенциальной ямы (и, следовательно, сил притяжения) на значительных расстояниях между пузырьком воздуха и частицей, разделённых прослойкой воды. Это относится, однако, только к мелким частицам, гидродинамические

силы отрыва для которых от всплывающего пузырька и силы тяжести не превышают сил притяжения частицы к пузырьку.

Вопросы для самоконтроля:

1. Какая связь между флотируемостью частиц и их гидрофильностью?
2. Каков механизм флотации мелких гидрофильных частиц?
- 3.

3.4. Молекулярная адсорбция

Для удаления из воды молекулярно-растворенных компонентов широко применяется метод адсорбции. Поглощающей фазой (адсорбентом) обычно является активированный уголь, обладающий высокой удельной поверхностью (сотни м²/г), на которой происходит адсорбция.

При установлении адсорбционного равновесия в системе соотношение между количеством поглощенного вещества - Γ (в г или моль на 1 м² поверхности адсорбента) и равновесной концентрацией этого вещества в воде - c описывается уравнением Ленгмюра (рис. 27).

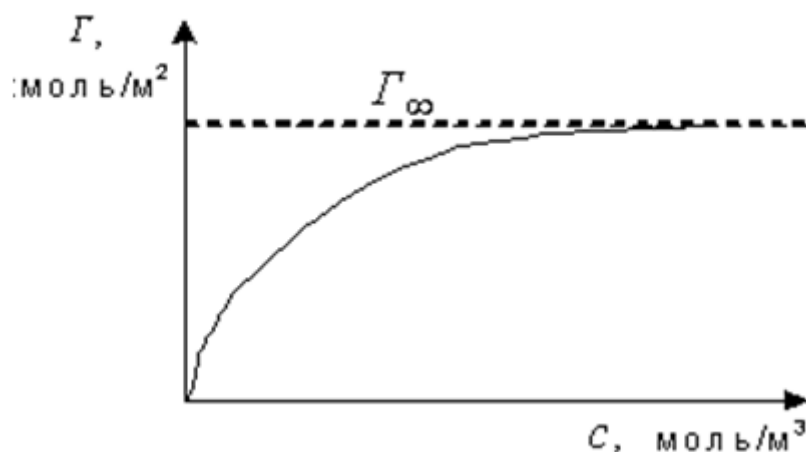


Рис. 27. Изотерма адсорбции

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{kC}{1 + kC}, \quad (62)$$

где Γ_{∞} - максимальная адсорбция; k - константа равновесия.

Из уравнения (62) следует, что при $kc \ll 1$ существует линейная связь между Γ и C :

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot kc. \quad (63)$$

При условии $kc \gg 1$ (большая концентрация - c или значительная величина константы k) уравнение упрощается до $\Gamma = \Gamma_{\infty}$, т.е. величина адсорбции максимальна и не зависит от концентрации адсорбируемого компонента. Физический смысл этого прост - все активные места адсорбента, на которых может произойти адсорбция, уже заняты адсорбированными молекулами.

Величины Γ_{∞} и k могут быть найдены на основании экспериментальных данных и уравнения (62). Наиболее простой способ нахождения Γ_{∞} и k состоит в линеаризации уравнения (63), которое приобретает вид

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}k} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}} c. \quad (64)$$

Прямая линия, не проходящая через начало координат (рис. 28), позволяет по углу наклона – α ($\text{ctg}\alpha$) найти Γ_{∞} и далее по отрезку, отсекаемому на оси ординат – k .

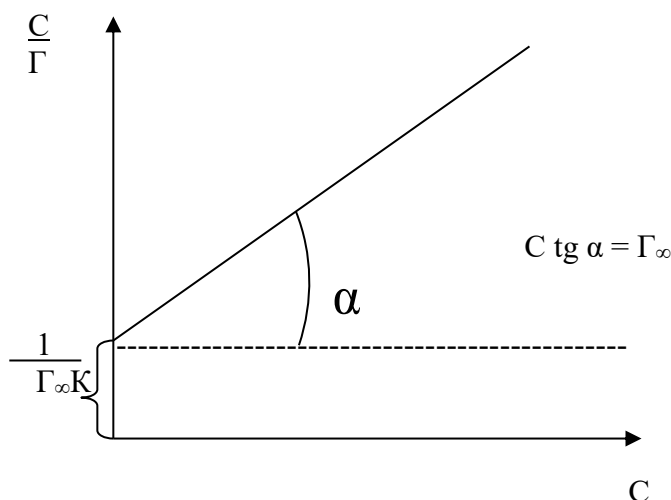


Рис.28. Линеаризованная форма изотермы адсорбции Ленгмюра

Для описания процесса адсорбции часто пользуются эмпирическим уравнением Фрейндлиха:

$$\Gamma = kC^{1/n}, \quad (65)$$

где k и $1/n$ - константы.

Логарифмирование уравнения (65) приводит к линейной зависимости:

$$\lg \Gamma = \lg k + \frac{1}{n} \lg C. \quad (66)$$

Отрезок, отсекаемый на оси ординат, соответствует $\lg k$, а тангенс угла наклона прямой - $1/n$ (рис 29).

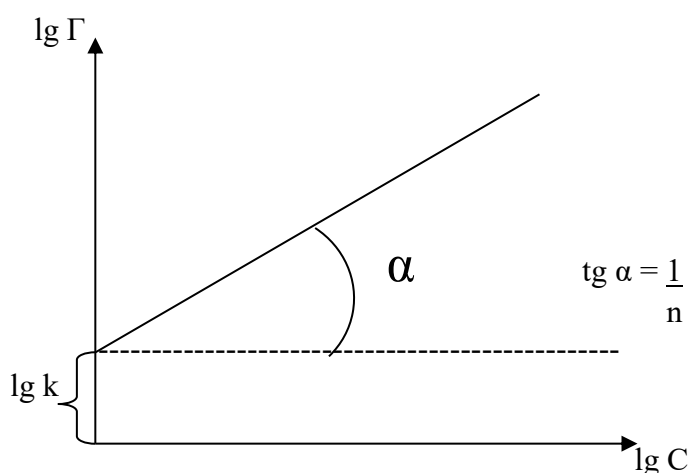


Рис.29. Изотермы адсорбции Фрейндлиха в двойном логарифмическом масштабе

При равновесной концентрации c , равной 1, величина адсорбции равна k . Таким образом, k характеризует активность адсорбента по отношению к адсорбируемому компоненту.

Молекулярно-растворенные вещества обладают различной адсорбционной способностью. Согласно правилу Дюкло-Траубе, в гомологическом ряду (спиртов, органических кислот) увеличение длины углеводородной цепи (молекулярной массы) приводит к росту величины адсорбции. Это правило соблюдается при адсорбции на границе раздела жидкость-пар (газ). Для границы раздела твердое тело-жидкость (вода)

возможно обращение этого правила - рост молекулярной массы может приводить к уменьшению величины адсорбции. Это может быть связано с ростом недоступности части поверхности адсорбента (тонких пор) для более крупных молекул.

Еще одним компонентом, от которого должна быть очищена вода, являются растворенные электролиты (соли, кислоты, щелочи). Это наиболее трудная задача, однако без ее решения вода часто не может быть возвращена в производство или сброшена в водоем. Для решения этой задачи используются следующие методы: ионный обмен, электродиализ и гиперфильтрация (обратный осмос).

Вопросы для самоконтроля:

1. Приведите уравнение Ленгмюра для молекулярной адсорбции и проанализируйте его.
2. Что такое правило Дюкло-Траубе и его обращение?
3. Какие примеси можно удалить адсорбционным методом?

3.5. Ионный обмен

Ионный обмен - это один из методов удаления примесей, находящихся в ионной форме, основанный на процессе ионообменной адсорбции. Сущность его состоит в следующем. Любая частица, находящаяся в воде, несет на себе заряд. Избыток ионов противоположного знака (противоионов) находится вблизи заряженной частицы и компенсирует ее заряд. Если в воду ввести электролит, то его ионы могут обмениваться местами с противоионами, окружающими частицу. Этот обмен протекает в строго эквивалентных количествах и может быть представлен следующей схемой (рис. 30):

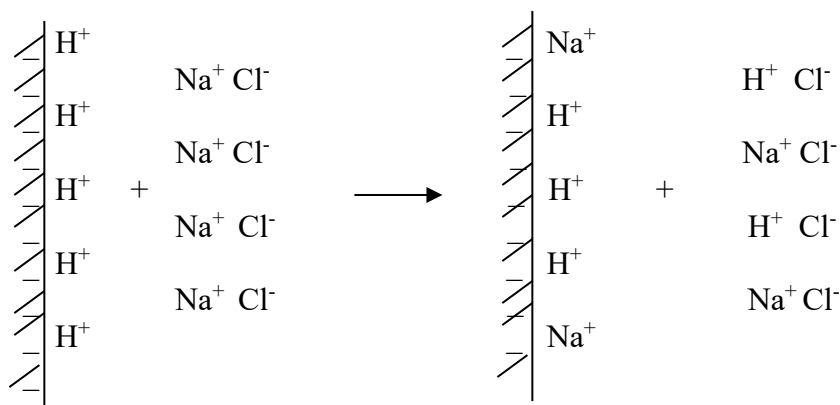


Рис.30. Схема обмена ионов

Хотя обмен ионов протекает в эквивалентных количествах, адсорбционная способность отдельных ионов различна. Так, в случае почв, частицы которых заряжены отрицательно, катионы по своей адсорбционной способности располагаются в следующий ряд: $Al^{3+} > Ba^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > Na^+ > Li^+$. Приведенный ряд показывает, что чем больше заряд иона и меньше его гидродинамический радиус, тем больше вероятность перехода этого иона из раствора и диффузного слоя в адсорбционный слой и вытеснение им одноименно заряженного иона в раствор.

Вещества, способные к обмену ионов, характеризуются **емкостью обмена** - количеством грамм-эквивалентов ионов, которое может быть поглощено (обменено) одним килограммом ионообменника. Применяемые в настоящее время на практике ионообменники обладают емкостью обмена, составляющей 1-10 г-эquiv./кг.

При достижении термодинамического равновесия между ионообменником и жидкой средой (водой), в которой присутствует электролит, справедливо следующее соотношение, полученное Никольским:

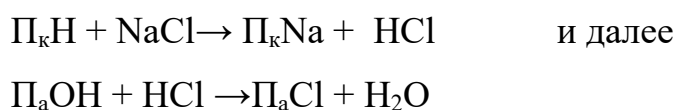
$$g_1^{\frac{1}{z_1}} / g_2^{\frac{1}{z_2}} = ka_1^{\frac{1}{z_1}} / a_2^{\frac{1}{z_2}} \quad (67)$$

где g_1 и g_2 - количества грамм-эквивалентов первого и второго иона в адсорбированном состоянии; a_1 и a_2 - активности ионов 1 и 2 в растворе; k - константа обмена; z_1 и z_2 - валентности ионов 1 и 2.

Широкое применение на практике в качестве ионообменников нашли ионообменные смолы - продукты полимеризации и поликонденсации мономеров, содержащие ионогенные группы (-COOH, -SO₃H, аминогруппы -NR₃, =NH, ≡N). Различают **катиониты** - ионообменники, способные к обмену катионов, и **аниониты** - обменивающие анионы.

Ионообменные смолы широко используются для умягчения воды (удаления ионов Ca²⁺ и Mg²⁺), а также для практически полного удаления растворенных электролитов. В последнем случае полученная вода имеет название "деионизированная" или "деминерализованная".

Процесс удаления из воды электролитов может быть записан следующим образом:



Обрабатываемая вода пропускается через катионит, находящийся в H-форме (P_кH) и далее через анионит в OH-форме (P_аOH). После израсходования всей (или части) обменной емкости ионитов (замещения H и OH ионов на ионы Na и Cl) они могут быть регенерированы путем пропускания через колонки с ионообменными смолами раствора кислоты (через катионит в Na-форме) и щелочи (через анионит в Cl-форме) с последующей их отмывкой водой.

Возможно использование смеси катионита и анионита в одном аппарате. Это значительно упрощает (конструктивно) процесс удаления примесей, однако приводит к более сложному процессу регенерации смешанного ионообменника. Для проведения регенерации необходимо

разделение смеси на компоненты (катионит и анионит), их отдельная регенерация и далее получение смеси ионообменников в Н и ОН формах. Приведенные выше затруднения процесса регенерации смеси ионообменных материалов могут быть решены путем использования процесса электродиализа.

Вопросы для самоконтроля:

1. Что такое ионный обмен и его роль при очистке воды от примесей ионного характера?
2. Приведите и проанализируйте уравнение ионного обмена Никольского?
3. Что такое ионообменные смолы и их роль при очистке воды от электролитов?
4. Что такое умягчение воды? Как получить с помощью ионного обмена деминерализованной воды?

3.6. Электродиализ

Электродиализом называется процесс очистки воды от электролитов при пропускании через нее электрического тока. На рис.31, а представлен процесс электролиза водного раствора сульфата натрия. Приложение разности потенциалов вызовет перемещение катионов к катоду, а анионов к аноду. Продукты электролиза NaOH, H₂, и H₂SO₄, O₂ выделяются соответственно на катоде и аноде. Образовавшиеся газообразные продукты (H₂ и O₂) выделяются на электродах, а щелочь и кислота, диффундируя в среднюю часть аппарата, образуют исходную соль - сульфат натрия. Таким образом, в однокамерном аппарате очистка воды от электролита не происходит, а вся электрическая энергия тратится на электролиз воды.

Введение в аппарат мембраны (М), разделяющей его на две части

(рис. 31, б) и пропускающей ионы электролита, позволяет разделить исходную соль – Na_2SO_4 на щелочь и кислоту. Однако очистка воды от электролита при этом также не происходит.

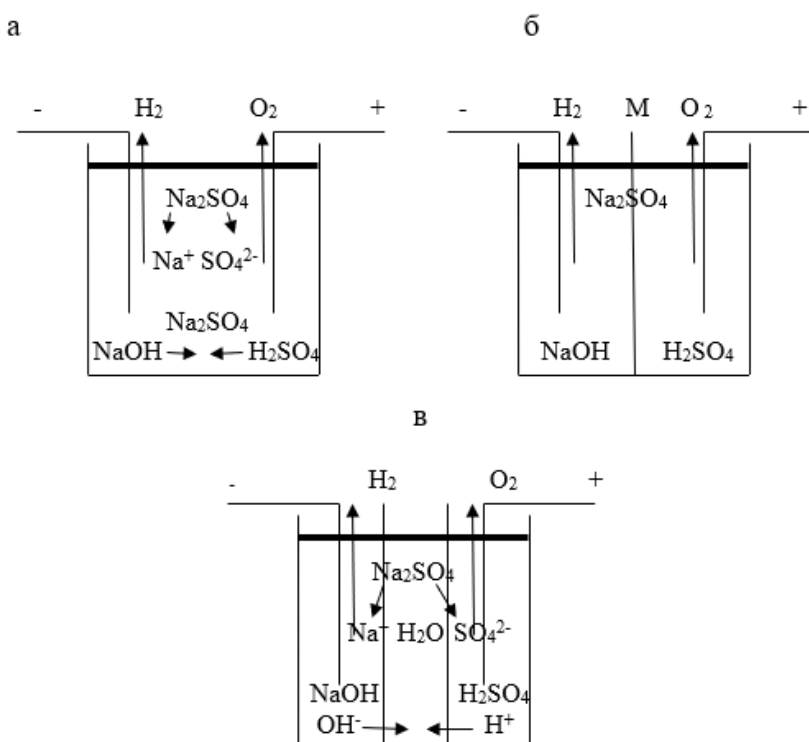


Рис.31. Схема, поясняющая различие между электролизом и электродиализом: а – однокамерный; б – двухкамерный; в – трехкамерный аппарат.

Вода может быть очищена от электролита в трехкамерном аппарате (рис.31, в), разделенном двумя мембранами. В этом случае удаление из средней камеры ионов Na^+ и SO_4^{2-} приведет к обессоливанию воды в средней камере, а в боковых камерах будут накапливаться продукты электролиза NaOH и H_2SO_4 .

Необходимо учесть, что ионы OH^- и H^+ , соответственно из катодной и анодной камер, могут переноситься под действием приложенной разности потенциалов в сторону анодной и катодной камер. Такой процесс требует дополнительной затраты энергии и его следует по возможности избегать. Это можно сделать, поставив на катодную и анодную стороны мембраны, пропускающие соответственно только катионы или анионы. В этом случае вся электрическая энергия (за исключением тепловых потерь) будет

расходиться на полезный процесс удаления электролита (Na_2SO_4) из средней камеры. В связи с этим вопрос о правильном выборе мембран имеет важное практическое значение.

По электрохимическим свойствам мембраны делятся на три группы: **электрохимически неактивные, электрохимически активные и идеально электрохимически активные**. Электрохимически неактивные мембраны не изменяют числа переноса ионов, т.е. числа переноса ионов в них не отличаются от чисел переноса этих ионов в свободном растворе, с которым мембрана находится в равновесии. Электрохимически активные мембраны изменяют числа переноса ионов. Наконец, идеально электрохимически активные мембраны пропускают ионы только одного знака.

Напомним, что числом переноса i -иона (n_i) называется доля электричества, перенесенная ионами данного вида, от общего количества прошедшего электричества. Сумма чисел переноса всех ионов, находящихся в системе, равна единице, т.е.

$$\sum_i n_i = 1. \quad (68)$$

Сумма чисел переноса катионов (n_k^0) и анионов (n_a^0) равна единице

$$n_k^0 + n_a^0 = 1, \quad (69)$$

где "0" - число переноса ионов в свободном растворе.

Обозначим числа переноса катионов и анионов в мембране через n_k и n_a . Тогда для электрохимически неактивных мембран $n_k = n_k^0$ и $n_a = n_a^0$. Для электрохимически активных мембран $n_k \neq n_k^0$ и $n_a \neq n_a^0$, а для идеально электрохимически активных мембран $n_k = 0$ и $n_a = 1$ (мембраны пропускают только анионы) или $n_k = 1$, $n_a = 0$ (мембраны пропускают только катионы).

Применение электрохимически активных мембран может значительно интенсифицировать процесс очистки средней камеры электродиализатора от электролита. Для этого на катодную сторону аппарата ставится мембрана,

увеличивающая числа переноса катионов, а на анодную - увеличивающая числа переноса анионов, т.е. для катодной мембраны $n_k > n_k^0$ и $n_a < n_a^0$, а для анодной $n_k < n_k^0$ и $n_a > n_a^0$. В этом случае катодная мембрана будет пропускать преимущественно катионы (ионы Na^+) и задерживать прохождение ионов OH^- , образующихся в катодной камере. Для анодной мембраны будет справедливо обратное - она будет пропускать преимущественно анионы удаляемого электролита (ионы SO_4^{2-}) и препятствовать прохождению ионов H^+ , образующихся в анодной камере электродиализатора. В результате этого большая часть проходящего электричества будет связана с удалением ионов Na^+ и SO_4^{2-} из средней камеры.

В идеальном случае катодная мембрана должна пропускать только катионы, а анодная - анионы. При этом для катодной мембраны $n_k = 1$ и $n_a = 0$, а для анодной - $n_k = 0$ и $n_a = 1$. Вышесказанное подтверждается рис.32, из которого следует, что переход от электрохимически неактивных (кривая 1) к электрохимически активным (кривая 2) и идеально электрохимически активным (кривая 3) мембранам существенно увеличивает эффективность процесса очистки воды от электролита, а одна и та же степень очистки может быть достигнута при меньших затратах электричества ($q_1 > q_2 > q_3$).

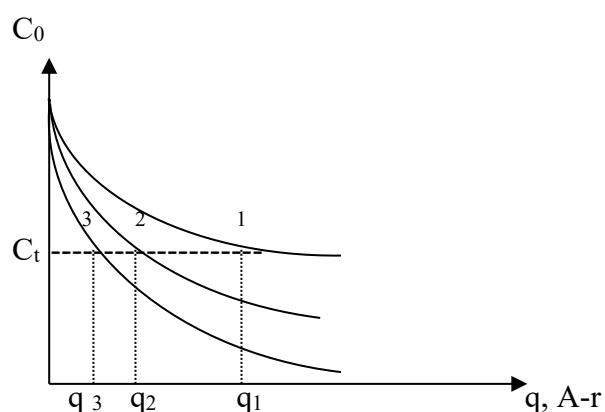


Рис. 32. Зависимость концентрации электролита в средней камере трехкамерного электродиализатора от количества прошедшего электричества ($q=I \cdot t$) при применении двух электрохимически неактивных (1), электрохимически активных (2) и идеально электрохимически активных (3) мембран

На практике часто используются мембраны, изготовленные на основе катионообменных и анионообменных смол. В этом случае мембрана, изготовленная на основе катионита, помещается на катодную сторону, а изготовленная на основе анионита - на анодную.

Трехкамерные электродиализаторы применяются в лабораторных условиях для очистки небольших количеств воды. В промышленных электродиализаторах число камер обычно составляет многие десятки. В этом случае катодные (КМ) и анодные (АМ) мембраны чередуются, как это схематически изображено на рис.33.

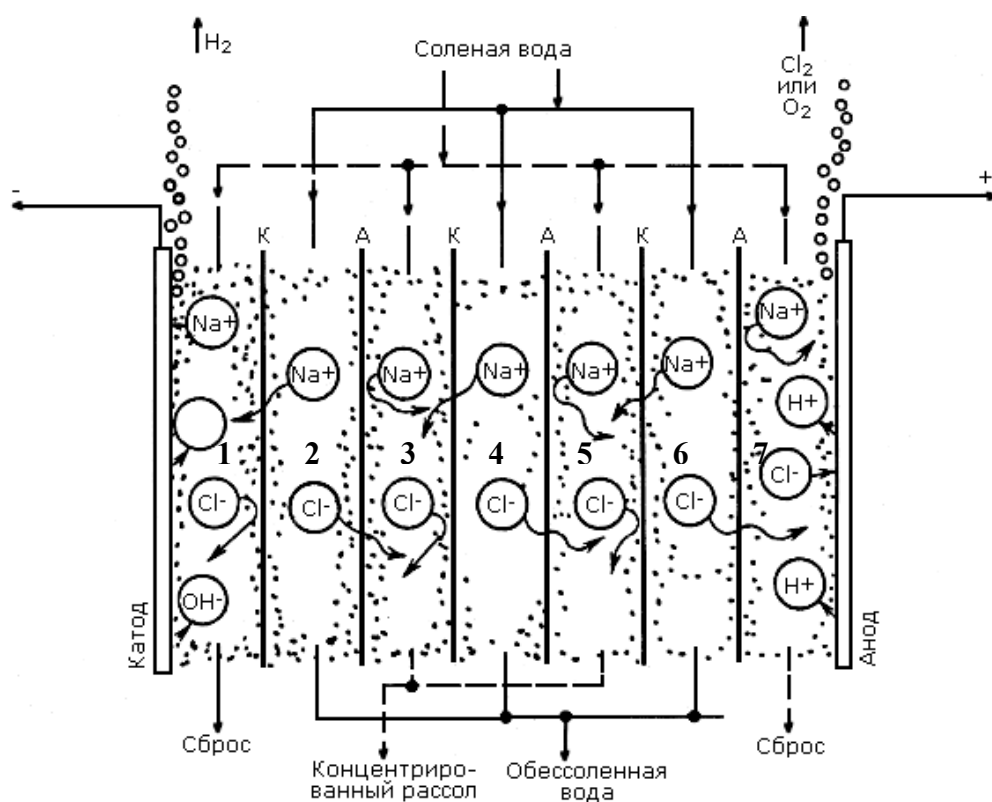


Рис.33. Схема многокамерного электродиализатора

Пропускание электрического тока приводит к уменьшению концентрации электролита в камерах 2, 4, 6 и росту - в камерах 3, 5. Собранная из камер 2, 4 и 6 вода является обессоленной, тогда как вода из камер 3, 5 представляет собой более концентрированный раствор электролита - рассол.

Эффективность работы электродиализатора характеризуется величиной **кажущегося выхода по току** ($\eta_{\text{каж}}$), представляющей собой выраженное в процентах отношение количества электричества, необходимого согласно Фарадею для удаления катионов или анионов электролита, к фактически затраченному

$$\eta_{\text{каж}} = \frac{(c_0 - c_t)V \cdot 96500}{I \cdot t} 100, \% \quad (70)$$

где c_0 и c_t - концентрации удаляемого иона соответственно до и после диализа, г-экв/дм³; V - объем камер обессоливания, дм³; I - сила тока, А; t - длительность электродиализа, с.

Применение электрохимически активных и особенно идеально электрохимически активных мембран значительно повышает величину кажущегося выхода по току и тем самым увеличивает эффективность процесса очистки воды при тех же энергетических затратах.

Вопросы для самоконтроля:

1. Что такое электродиализ и его роль в процессе очистки воды от ионных примесей?
2. Какова роль мембран в процессе электродиализа? Приведите их классификацию.
3. Что такое кажущийся выход по току? Приведите его выражение и проанализируйте.

3.7. Ультрафильтрация и обратный осмос

Фильтрацией называется движение через пористую перегородку (мембрану, диафрагму) жидкости или газа, сопровождающееся отложением на ней взвешенных твердых частиц. Этим методом может быть проведено разделение или сгущение суспензий. Можно назвать четыре основных типа пористых перегородок, структуры которых изображены на рис.34: сеточный,

глубинный, микро- и ультрафильтр. Наиболее простым среди них является сеточный или ситчатый фильтр, например, из нейлона (рис.34, а). Такой фильтр обычно задерживает частицы диаметром около 60 мкм.

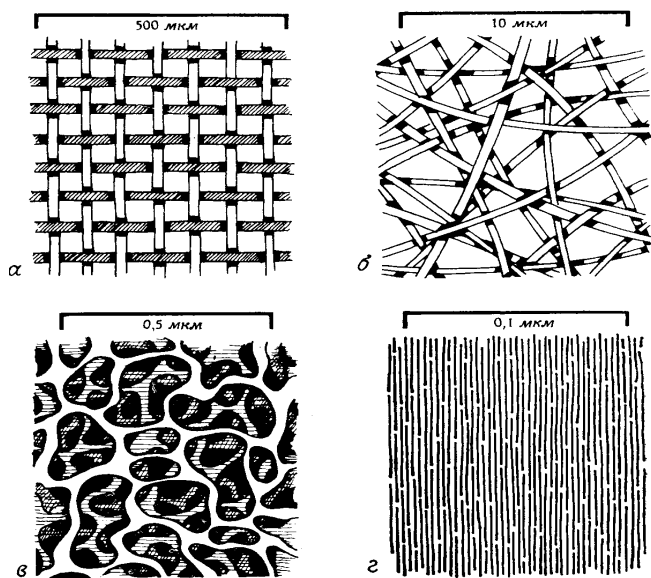


Рис. 34. Структура основных типов пористых перегородок

Другим широко известным фильтром, используемым для обычного осветления, является глубинный фильтр (рис.34, б). Глубинные фильтры применяют главным образом для предварительной фильтрации в целях задержки крупных частиц, чтобы уменьшить забивание мембранных фильтров. Микрофильтры, которые применяются в обычных процессах фильтрации частиц, как правило, имеют открытую структуру коллоидного типа (рис.34, в). Ультрафильтры – обычно полимерные пленки, которые имеют плотную структуру с размерами пор сравнимыми с размерами молекул, причем поры распределены плотно и регулярно (рис. 34, г).

При фильтрации глубинным фильтром большинство частиц выделяются не на его внешней поверхности, а оказываются прилипшими к волокнам внутри каналов, образующих лабиринт. В случае мембранной фильтрации большинство частиц остается на поверхности мембраны, а их проникновение вглубь матрицы либо очень мало, либо вовсе отсутствует.

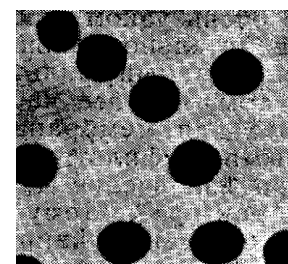


Рис.35.
Микрофотография трековой мембраны

Как правило, поры мембран имеют любое сечение, кроме круглого. Исключение составляют трековые мембраны (или ядерные фильтры), рис. 35. Их получают путем протравливания треков, образующихся в полимерной пленке (например, полиэтилентерефталатной) в результате ее облучения осколками ядерного деления или обработки пучком тяжелых ионов.

Трековые мембраны имеют, как правило, очень узкое распределение пор по размеру, что обеспечивает их высокую селективность. При существенном выигрыше в селективности трековые мембраны заметно уступают в производительности процесса фильтрации. По сравнению с ними глубинные фильтры характеризуются высокими скоростями пропускаемых через него потоков жидкости и устойчивы против забивания. Традиционные микропористые мембраны обеспечивают более низкие скорости потока, чем глубинные фильтры, но более высокие, чем трековые мембраны.

Процесс удаления более тонкодисперсных частиц - коллоидов называется **ультрафильтрацией**. Фильтром могут быть задержаны также растворенные высокомолекулярные вещества. С уменьшением размера удаляемых частиц размеры пор мембраны должны уменьшаться. Так, в случае ультрафильтрации они составляют от $2 \cdot 10^{-7}$ до $3 \cdot 10^{-9}$ м.

Микро- и ультрафильтрация – это баромембранные процессы разделения, в которых мембраны не пропускают частицы и растворенные макромолекулы размером свыше 0,1 мкм (микрофильтрация) и 0,003 мкм (ультрафильтрация). Баромембранные процессы осуществляются под действием перепада давлений. Под влиянием движущей силы, т.е. приложенного давления, растворитель и молекулы некоторых растворенных веществ проникают через мембрану, тогда как другие молекулы или частицы в различной мере задерживаются мембраной (не проходят через нее). Кроме микрофильтрации и ультрафильтрации существует другой баромембранный процесс - обратный осмос. Размеры отделяемых частиц при переходе от

микрофльтрации к обратному осмосу уменьшаются и, следовательно, размер пор также необходимо делать меньшим. Как следствие будет возрастать сопротивление мембран массопереносу. И соответственно потребуется более высокое давление. Сравним микрофльтрацию с другими процессами по нескольким характеристикам (табл. 3).

Таблица 3

Сравнение баромембранных процессов

Характеристика	Микрофльтрация	Ультрафльтрация	Обратный осмос
Объекты разделения	Частицы (бактерии, дрожжи)	Макромолекулы (белки)	Низкомолекулярные растворенные вещества – соли, сахара и др.
Осмотическое давление	Оч. низкое	Оч. низкое	Высокое (5-25 Ат)
Рабочее давление	<2 Ат	1-10 Ат	10-60 Ат
Морфология мембран	Часто гомогенные	Асимметричные	Асимметричные
Толщина рабочего слоя	10-150 мкм	0,1-1,0 мкм	0,1-1,0 мкм
Критерий разделения	По размеру частиц	По размеру частиц	Различия в коэффициентах растворимости и диффузии

Гиперфльтрация - еще более тонкий процесс очистки жидкостей от молекул растворенного вещества и электролитов. Этот процесс также носит название **обратный осмос**.

Если раствор электролита в воде отделить от воды мембраной (М), проницаемой для воды, но не проницаемой для отдельных ионов (размер пор в мембране в этом случае составляет ≈ 1 нм), то начнется перенос воды из камеры с чистой водой в камеру, содержащую электролит (рис.36 а, б). Этот процесс, называемый **осмосом**, прекратится, когда возникшая разность уровней воды по обе стороны мембраны (Н) уравнивает осмотическое давление $P_{осм}$ (рис.36, б).

Если к камере, содержащей раствор электролита, приложить давление P , большее, чем осмотическое ($P > P_{осм}$), то возникнет обратный процесс - перенос

воды из камеры с электролитом в камеру с чистой водой (рис.36, в). Объем чистой воды в левой камере будет увеличиваться (фильтруется чистая вода), а концентрация электролита в правой камере - повышаться. Такой процесс, называемый **обратным осмосом**, будет продолжаться до тех пор, пока приложенное извне давление не уравнивается осмотическим давлением, которое непрерывно будет возрастать по мере концентрирования электролита в правой камере.

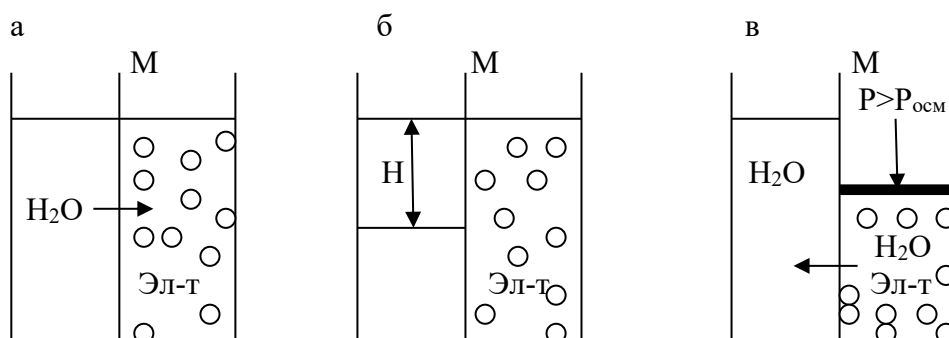


Рис.36. Схема возникновения осмотического давления и обратного осмоса:
 а – исходная система; б – равновесная система; в – обратный осмос

Процесс обратного осмоса может быть также применен для очистки воды от молекулярно-растворенного вещества, молекулы которого не могут проходить через мембрану.

Для молекулярно растворенного, не диссоциирующего и не ассоциирующего вещества величина осмотического давления может быть рассчитана по следующей формуле:

$$P_{осм} = \Delta C \cdot R \cdot T \quad , \quad (71)$$

где ΔC - разность концентраций между камерами, моль/м³; R - универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль·К; T - абсолютная температура, К.

Как следует из формулы (71), чем выше молекулярная масса растворенного вещества (при постоянной его весовой концентрации), тем меньше величина осмотического давления. С этим связано уменьшение необходимого прикладываемого давления при переходе от гиперfiltrации к ультраfiltrации и далее к обычной filtration.

В случае ассоциации или диссоциации молекул растворенного вещества величина осмотического давления будет соответственно понижаться или повышаться по сравнению с рассчитанной по формуле (71)

Осмотическое давление растворов, близких по составу к природным водам, даже при их сравнительно небольшой минерализации достаточно велико. Так, для морской воды, содержащей до 3,5 % солей, оно составляет примерно 2,5 МПа. Рабочее давление в установках по опреснению в этом случае поддерживается около 5-5,5 МПа, так как производительность их определяется разностью давлений, $\Delta P = P - P_{осм}$.

Эффективность обратного осмоса в значительной мере обусловлена свойствами мембран, характеризующимися их удельной производительностью - G и селективностью - φ .

Удельная производительность при заданном давлении определяется количеством воды W , полученным с единицы площади мембраны F в единицу времени - t .

$$G = \frac{W}{Ft} \quad (72)$$

Селективность процесса характеризуется величиной φ :

$$\varphi = 1 - \frac{C_{\phi}}{C_{исх.}}, \quad (73)$$

где C_{ϕ} и $C_{исх.}$ - концентрации удаляемого вещества в фильтрате и в исходной воде, соответственно.

При очистке воды обратным осмосом наблюдается явление **концентрационной поляризации**, состоящее в повышении концентрации удаляемого компонента не только в камере концентрирования, но и вблизи мембраны вследствие преимущественного переноса через нее молекул воды. Это приводит к увеличению осмотического давления, падению эффективного давления ($P - P_{осм}$), под действием которого происходит фильтрация и, следовательно, дополнительному уменьшению производительности аппарата.

Для устранения этого нежелательного эффекта проводится турбулизация пограничного слоя ($Re > 2000$), производимая обычно за счет дополнительного тангенциального по отношению к поверхности мембраны потока фильтруемой воды.

Существует ряд представлений о механизме ситового действия (селективности) мембран. Простейшим из них является чисто механический - задержка частиц (молекул), имеющих размер больший, чем размер пор мембраны.

Второй возможный механизм - наличие на поверхности капилляров граничных слоев воды с измененной структурой, обладающих пониженной растворяющей способностью. В этом случае через мембрану фильтруется раствор, отвечающий по своему составу раствору в тонких капиллярах.

Третий механизм - электростатический. Он связан с возникновением на поверхности капилляров ДЭС. Из теории ДЭС следует, что концентрация ионов вблизи стенки капилляра, имеющих заряд, одинаковый по знаку с зарядом стенки капилляров, меньше, а противоположных - больше, чем в свободном растворе. Так как через мембрану в стационарных условиях фильтруется электронейтральный раствор, то его концентрация будет понижена тем больше, чем меньше концентрация одноименно заряженных с мембраной ионов в капиллярах. В случае электростатического механизма селективности мембраны, понижение плотности ее поверхностного заряда, рост концентрации фильтруемого электролита (приводящий к сжатию ДЭС) должны приводить к уменьшению селективности мембраны.

Рассмотренные выше физико-химические методы при последовательном их использовании или разумном сочетании позволяют очистить природную или сточную воду от имеющихся в ней примесей.

Вопросы для самоконтроля:

1. Назовите основные типы пористых перегородок (фильтров).

2. Что такое трековые мембраны и как они изготавливаются?
3. Что такое ультрафильтрация?
4. Что такое обратный осмос (гиперфильтрация)?
5. Что такое концентрационная поляризация мембран? Её роль в процессе очистки воды методом обратного осмоса?
6. Каковы механизмы ситового действия мембран?

Библиографический список

1. Долбнина Т.А. Методы механической очистки производственных сточных вод: конспект лекций. – Л.: ЛТА, 1984.- 53 с.
2. Молодкина Л.М. Методы очистки питьевых, природных и сточных вод: учебное пособие. – СПб.: Изд-во СПбПУ, 2010. – 275 с.
3. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия: учеб. для университетов и химико-технолог. вузов. - 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 2004. – 445 с.
4. Родионов А.И., Клушин В.Н., Систер В.Г. Технологические процессы экологической безопасности: учебник для студентов технических и технологических специальностей. - 3-е изд., перераб. и доп. – Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2000.- 800 с.

Оглавление

1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРИМЕСЕЙ И МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ.....	3
2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ.....	7
2.1. Общая характеристика методов механической очистки воды.....	7
2.2. Теоретические основы отстаивания.....	8
2.2.1. Осаждение взвеси в неподвижной жидкости.....	9
2.2.2. Экспериментальное определение седиментационных характеристик взвеси ..	13
2.2.3. Осаждение взвеси в потоке жидкости.....	20
2.2.4. Отстаивание в тонкослойных отстойниках и маслоловушках	22
2.3. Теоретические основы методов осаждения примесей в центробежном поле....	27
2.3. Теоретические основы фильтрования.....	30
2.3.1. Виды фильтрования.....	30
2.3.2. Фильтрование с образованием осадка на фильтровальной перегородке.....	32
2.3.3. Фильтрование с закупориванием пор фильтровальной перегородки.....	36
3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ.....	41
3. 1. Коагуляция и гетерокоагуляция.....	41
3.2. Флокуляция.....	54
3.3. Флотация.....	60
3.4. Молекулярная адсорбция.....	63
3.5. Ионный обмен.....	66
3.6. Электродиализ.....	69
3.7. Ультрафильтрация и обратный осмос.....	74
Библиографический список	81

Учебное издание

Морева Юлия Леонидовна
Чернобережский Юрий Митрофанович
Лоренцсон Александр Валентинович

Теоретические основы очистки и обезвреживания выбросов и сбросов Часть 1

Учебное пособие

Редактор и корректор Т.А. Смирнова

Техн. редактор Л.Я. Титова

Темплан 2018 г., поз.40

Подп. к печати 04.05.18. Формат 60 x 84/16. Бумага тип. № 1.

Печать офсетная. Объем 5,5 п.л.; 5,5 уч.-изд. л. Тираж 100 экз.

Изд. № 40 . Цена «С».

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД, 198095,
Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4