

Данный файл представлен исключительно в ознакомительных целях.

Уважаемый читатель!

Если вы скопируете данный файл,

Вы должны незамедлительно удалить его сразу после ознакомления с содержанием.

Копируя и сохраняя его Вы принимаете на себя всю ответственность, согласно действующему международному законодательству .

Все авторские права на данный файл сохраняются за правообладателем.

Любое коммерческое и иное использование кроме предварительного ознакомления запрещено.

Публикация данного документа не преследует никакой коммерческой выгоды. Но такие документы способствуют быстрейшему профессиональному и духовному росту читателей и являются рекламой бумажных изданий таких документов.



УРАЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

УГЛТУ

Л.В. Василенко
А.Ф. Никифоров
Т.В. Лобухина

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Федеральное агентство по образованию

ГОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет»

**Л.В. ВАСИЛЕНКО
А.Ф. НИКИФОРОВ
Т.В. ЛОБУХИНА**

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Учебное пособие

Допущено Уральским отделением Учебно-методического объединения вузов РФ по образованию в области строительства в качестве учебного пособия для студентов специальностей 270112 «Водоснабжение и водоотведение», 280201 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», 280202 «Инженерная защита окружающей среды» всех форм обучения

**Екатеринбург
2009**

УДК 676.628.16

Рецензенты:

Кафедра инженерной защиты окружающей среды Уральского государственного университета путей сообщения;
заведующий лабораторией РосНИИВХ д-р техн. наук, проф.
А.Н. Попов

Василенко Л.В., Никифоров А.Ф., Лобухина Т.В.
Методы очистки промышленных сточных вод: учеб. пособие. – Екатеринбург:
Урал. гос. лесотехн. университет, 2009. – 174 с.
ISBN 978-5-94984-249-2

Учебное пособие базируется на курсе лекций по дисциплине «Методы очистки промышленных сточных вод» и предназначено для студентов, обучающихся по направлению 280200 «Защита окружающей среды», очной и заочной форм обучения и с различными сроками освоения профессиональных образовательных программ. Помимо учебного материала в приложении приведены варианты тестовых заданий для проверки усвоения материала. Учебное пособие также может быть полезно студентам, обучающимся по направлениям 280400 «Природообустройство» и 270100 «Строительство».

Печатается по решению редакционно-издательского совета Уральского государственного лесотехнического университета.

УДК 676.628.16

ISBN 978-5-94984-249-2

© ГОУ ВПО «Уральский государственный
лесотехнический университет», 2009
© Василенко Л.В., Никифоров А.Ф.,
Лобухина Т.В., 2009

ВВЕДЕНИЕ

Теоретическую базу современных методов защиты поверхностных водных источников от загрязнения составляют знания, заложенные в нескольких основных общеинженерных химических дисциплинах: «Общая и неорганическая химия», «Органическая химия», «Физическая и коллоидная химия», «Поверхностные явления и дисперсные системы». Это связано с тем, что почти все, что нас окружает, может быть объяснено с позиции понимания двух терминов – дисперсные системы и поверхностные явления на границе раздела фаз. Эти две составляющие являются двумя разделами курса коллоидной химии.

Основным признаком окружающих нас дисперсных систем является их гетерогенность, то есть – многофазность. А большинство реакций, интересующих нас, как раз протекают на поверхности раздела фаз. Не случайно и в курсе коллоидной химии сначала последовательно изучают поверхностные явления, а затем – дисперсные системы.

Поверхностные явления обычно классифицируют в соответствии с объединенным уравнением первого и второго начал термодинамики, в которые входят основные виды энергии. Для любой гетерогенной системы это уравнение можно записать в следующем виде:

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma dS + \sum \mu_i dn_i + \varphi dq, \quad (1)$$

где G – энергия Гиббса, S – энтропия, T – температура, V – объем, p – давление, σ – поверхностное натяжение, μ_i – химический потенциал i -го компонента, n_i – число молей i -го компонента, φ – электрический потенциал, q – количество электричества.

Это уравнение выражает приращение энергии Гиббса системы через алгебраическую сумму приращений других видов энергии. Оно также показывает пять возможных превращений поверхностной энергии σdS : в энергии Гиббса, в тепловую энергию, в химическую, в механическую и электрическую энергии. Таким образом, превращение поверхностной энергии в один из других видов связано с определенными поверхностными явлениями, например, адгезией, смачиванием, адсорбцией и т.д. А этими явлениями можно управлять с точки зрения их использования в процессах обезвреживания сточных вод.

Общая классификация дисперсных систем основана на различии в агрегатном состоянии дисперсной фазы и дисперсионной среды. Различное их состояние позволяет выделить и различные типы систем, кроме аэродисперсных (табл. 1).

Таблица 1

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию фаз

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Условное обозначение системы	Название системы и примеры
Твердая	Твердая	Т/Т	Твердые гетерогенные системы: минералы, сплавы, ситаллы, бетон, композиционные материалы
	Жидкая	Ж/Т	Капиллярные системы: жидкость в пористых телах и адсорбентах, почвы, грунты
	Газообразная	Г/Т	Пористые тела: адсорбенты и катализаторы в газах
Жидкая	Твердая	Т/Ж	Суспензии и золи: промышленные суспензии, пульпы, взвеси, пасты, илы
	Жидкая	Ж/Ж	Эмульсии: природная нефть, кремы, молоко
	Газообразная	Г/Ж	Газовые эмульсии и пены: флотационные, противопожарные и мыльные

Из приведенной классификации следует, что все типы систем по кинетическим свойствам дисперсной фазы можно подразделить на два класса: свобододисперсные системы (с подвижной дисперсной фазой) и связнодисперсные системы (с твердой дисперсной фазой). В свою очередь эти системы подразделяют еще по степени

дисперсности, где есть существенные различия. Это важно с учетом будущего рассмотрения классификаций сточных вод и их примесей.

Таким образом, *свободнодисперсные системы* по степени дисперсности частиц подразделяют на ультрамикроретерогенные (размер частиц от 10^{-7} до 10^{-5} см), микроретерогенные (размер частиц от 10^{-5} до 10^{-3} см) и грубодисперсные (размер частиц более 10^{-3} см).

Ультрамикроретерогенные системы часто называют истинными или просто коллоидами. В таких системах частицы настолько малы, что все они приобретает свойства как бы единой фазы. В настоящее время такие системы принято называть золями. Они в свою очередь подразделяются на твердые золи (Т/Т), аэрозоли (Т/Г) и лиозоли (Т/Ж) с водной или органической дисперсионной средой.

Микроретерогенные системы – это, в основном, суспензии (Т/Ж), эмульсии (Ж/Ж), пены (Г/Ж) и, так называемые, порошки (Г/Т).

Связнодисперсные системы (пористые тела) подразделяются на микропористые (размер пор до 2 нм), переходнопористые (размер пор от 2 до 200 нм) и макропористые (размер пор более 200 нм).

Закономерности протекания поверхностных явлений служат теоретической базой не только получения различных материалов с заданными свойствами (керамика, сплавы, сорбенты, катализаторы), но и теоретической основой большинства технологических методов рекуперации жидких промышленных отходов (отстаивание, фильтрация, коагуляция, флотация и т.д.).

Глава 1

САНИТАРНЫЕ УСЛОВИЯ СПУСКА СТОЧНЫХ ВОД В ВОДОЕМЫ

1.1. Основные положения правил охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами

Стационарный объем различных видов природных вод не дает полного представления о водных ресурсах, которыми может располагать человечество. Все потребности человека в воде удовлетворя-

ются запасами пресных вод, включая реки, озера и подземные воды, суммарный объем которых составляет всего 0,3 % объема гидросферы. Кажущаяся неисчерпаемость этих вод связана с весьма интенсивным непрерывным возобновлением пресных вод в процессе естественного круговорота. Так, объем речных вод возобновляется в среднем каждые 12 суток, или более 32 раз в течение года.

Казалось бы, резерв неиспользуемых пресных вод велик, беспокойство об истощении водных ресурсов преждевременно. Однако объем чистых природных вод, загрязняемых сточными водами, достигает 5500 км³ (табл. 2).

Таблица 2

Расход воды на хозяйственные нужды (км³)

Вид водоснабжения	Водозабор из источника	Безвозвратный расход	Сброс сточных вод	Объем чистых вод, загрязненных сточными водами
Хозяйственно-питьевое	98	56	42	600
Животноводство	40	30	10	400
Промышленность	200	40	160	4000
Энергетика	225	15	210	600

Если учесть, что для хозяйственно-питьевого водоснабжения вода рек, озер и водохранилищ, в которые сбрасываются сточные воды, непригодна, то именно в загрязнении сточными водами кроется одна из причин истощения водных ресурсов.

Даже по усредненной оценке реки на 40 % состоят из сточных вод. Поскольку же речные ресурсы распределены в мире неравномерно, в регионах с развитыми промышленностью и сельским хозяйством речная вода успевает многократно прокрутиться через антропогенный цикл использования.

Прежде всего, определимся с пониманием некоторых терминов. С точки зрения возможного загрязнения поверхностных водоемов, опасность представляет не сам процесс, а его количественное выражение. *Загрязнение* поверхностных или подземных вод – это непосредственное и косвенное воздействие, изменяющее состав или свойства воды. Оно ограничивает или может ограничить ее использование для целей, которым вода удовлетворяла в природном состоянии.

Охрана окружающей природной среды – это комплекс правовых, организационных и научно обоснованных мероприятий, ограждающих ее от загрязнения, истощения и неоправданных потерь.

Существует два аспекта комплексного использования водных ресурсов. Природный аспект определяет взаимосвязь и взаимодействие водных ресурсов с почвой, лесами и другими компонентами природы. Хозяйственный же аспект предусматривает удовлетворение и взаимную увязку требований различных отраслей народного хозяйства и устанавливает очередность и размеры удовлетворения в воде.

Основными водоохранными мероприятиями в настоящее время являются:

- нормирование водопотребления и водоотведения;
- совершенствование производства и соблюдение технологической дисциплины;
- организация оборотного водоснабжения и бессточных производств и циклов;
- создание мало- и безотходных производств;
- максимальная утилизация ценных веществ;
- рациональное размещение производительных сил;
- экологический аудит действующих предприятий и технологий.

Отрицательные социально-экономические аспекты загрязнения окружающей среды и водного бассейна сводятся к следующему:

- общее ухудшение качества жизни (ухудшение здоровья, условий труда и т.п.);
- потери рабочего времени (например, по болезни), то есть, снижение эффективности использования трудовых ресурсов;
- уменьшение народно-хозяйственной ценности трудовых ресурсов;
- интенсификация коррозионных процессов.

Как правило, нарушение экологического равновесия происходит в результате вмешательства человека. Поверхностные воды считаются загрязненными, если их состав или свойства изменились под влиянием прямой или косвенной, производственной или бытовой деятельности населения, в результате которой воды стали непригодными или малопригодными для одного или нескольких видов водопользования.

Санитарное состояние водоема – это совокупность физико-химических, микро- и гидробиологических показателей, характери-

зующих водоем с точки зрения возможности его использования в коммунальном водоснабжении. Вода считается пригодной для данного вида водопользования, если ни по одному из показателей состава или свойства воды качество ее после сброса стоков не нарушено.

Основными документами, которые регламентируют условия выпусков сточных вод в водоемы, являются:

- Правила охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами;

- Правила санитарной охраны прибрежных районов морей;

- Санитарные правила для речных и озерных судов.

Все эти документы исходят из следующих основных положений:

- ограничением для сброса сточных вод в водоемы является не их качество, а качество воды в расчетном пункте водопользования;

- все нормативные показатели различаются в зависимости от вида водопользования и относятся к составу воды в том же расчетном пункте;

- критическими условиями являются наихудшие условия возможного разбавления сточных вод в водоеме у мест водопользования;

- допускается учет процессов самоочищения воды, если этот процесс и его динамика хорошо изучены в конкретных условиях.

В соответствии с нормативными документами в водные объекты запрещается сбрасывать сточные воды:

- которые могут быть устранены путем усовершенствования технологии, максимального использования в системах оборотного водоснабжения или путем устройства бессточных производств;

- содержащие ценные отходы или вещества, которые могут быть утилизированы;

- содержащие сырье, реагенты, продукты и полупродукты в количествах, превышающих установленные нормативы технологических потерь;

- содержащие вещества, для которых не установлены предельно допустимые концентрации (ПДК);

- содержащие кубовые остатки и технологические отходы.

Требования к условиям выпуска сточных вод распространяются:

- а) на существующие выпуски всех видов производственных и хозяйственно-бытовых сточных вод населенных мест, отдельно стоящих жилых и общественных зданий, коммунальных, лечебных,

транспортных объектов, промышленных предприятий, в том числе шахтных вод, сбросных вод от водного охлаждения, нефтедобычи, сбросных вод с орошаемых и осушаемых территорий и других сточных вод любых объектов независимо от их ведомственной подчиненности;

б) на все проектируемые выпуски сточных вод вновь строящихся, проектируемых и расширяемых предприятий и учреждений.

Согласно Правилам охраны поверхностных вод все водные объекты в РФ подразделяются на две категории: водные объекты для хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования и объекты для рыбохозяйственных целей. В свою очередь, первая категория подразделяется на объекты, которые используются для централизованного и нецентрализованного хозяйственно-питьевого водоснабжения и водоснабжения пищевых предприятий и объекты, которые используются для купания, спорта и отдыха. Вторая категория подразделяется на объекты, которые используются для сохранения и воспроизводства ценных видов рыб, обладающих высокой чувствительностью к кислороду, и объекты для всех других видов рыбохозяйственной деятельности.

Приведенные в Правилах нормативы относятся к створам, расположенным на проточных водоемах на расстоянии одного километра выше ближайшего по течению пункта водопользования, а на непроточных водоемах и водохранилищах – к створам, расположенным на расстоянии одного километра во все стороны от пункта водопользования.

Нормативные показатели состоят из общих показателей и показателей для вредных и ядовитых веществ. К общим показателям относятся: взвешенные вещества, плавающие примеси, запахи, привкусы, окраска, температура, рН, минеральный состав, растворенный кислород, биологическая потребность в кислороде (БПК), возбудители заболеваний. Вредные вещества тоже входят в общие показатели, но поскольку они очень разнообразны, то для каждого из таких веществ установлены ПДК.

ПДК устанавливается по тому признаку вредного воздействия (влияние на здоровье человека, на органолептические свойства воды или на общесанитарное состояние водоема), который характеризуется наименьшей пороговой или подпороговой концентрацией. То есть, вредные вещества нормируются по принципу лимитирующего показателя вредности (ЛПВ). Под ЛПВ понимается наиболее вероятное неблагоприятное воздействие наименьших концентраций

вредного вещества. ЛПВ показывает, в каком направлении прежде всего проявится неблагоприятное воздействие.

Например, если в результате проведенных исследований вещества обнаружен порог влияния на санитарное состояние водоема на уровне 2 мг/л, органолептический порог на уровне 0,5 мг/л, а не действующая концентрация по санитарно-токсикологическому признаку – на уровне 0,01 мг/л, то ЛПВ для этого вещества будет санитарно-токсикологический. То есть, это вещество прежде всего опасно по влиянию на здоровье человека, и эта опасность проявится раньше и при меньших концентрациях, чем может проявиться вредное влияние на санитарный режим водоема и его органолептические свойства.

По ЛПВ все вредные вещества для водоемов первой категории разделены на три группы:

- вещества, имеющие санитарно-токсикологический ЛПВ;
- вещества, имеющие общесанитарный ЛПВ;
- вещества, имеющие органолептический ЛПВ.

Для рыбохозяйственных водоемов загрязняющие вещества, кроме перечисленных ЛПВ, могут иметь дополнительно рыбохозяйственный и токсикологический.

Действующие правила требуют соблюдения следующего условия для спуска в водоемы сточных вод с вредными веществами:

$$\sum_{i=1}^n \frac{C_{\phi}^i}{C_{\text{доп}}^i} \leq 1, \quad (2)$$

где C_{ϕ}^i – фактическая или расчетная концентрация вещества в расчетном створе, $C_{\text{доп}}^i$ – ПДК данного вещества. То есть, суммарная доля концентраций веществ с одинаковым ЛПВ не должна превышать единицы. Для комбинаций веществ с различным ЛПВ условие сохраняется то же самое, но сложение идет по группам с одним ЛПВ. В итоге это приводит к тому, что для каждого отдельного загрязнения C_{ϕ} будет снижаться:

$$C_{\phi} \leq C_{\text{доп}} \left(1 - \sum_{i=1}^n \frac{C_{\phi}^i}{C_{\text{доп}}^i}\right). \quad (3)$$

Из формулы следует, что каждое вещество одной группы ЛПВ может присутствовать в расчетном створе в концентрации, не превышающей концентрацию правой части неравенства.

Ниже приводятся допустимые нормы состава и свойств воды водоемов у пунктов питьевого водопользования:

Взвешенные вещества	Содержание взвешенных веществ не должно увеличиваться более, чем на 0,25 мг/л
Плавающие примеси	На поверхности воды не должны обнаруживаться плавающие пленки, пятна масел и скопления других примесей
Запахи и привкусы	Вода не должна приобретать запахи и привкусы интенсивностью более 1 балла
Окраска	Не должна обнаруживаться в столбике воды высотой 20 см
Температура	Летняя температура воды после сброса стоков не должна повышаться более, чем на 3 °С по сравнению со среднемесячной температурой самого жаркого месяца за последние 10 лет 6,5–8,5
рН	Не должен превышать по сухому остатку 1000 мг/л, в том числе по хлоридам – не более 350 мг/л и сульфатам – не более 500 мг/л
Минеральный состав	Не менее 4 мг/л
Растворенный кислород	Не более 3 мг/л
БПК _п	
Возбудители заболеваний	Вода не должна содержать. Необходима очистка до коли-индекса не более 1000
Ядовитые вещества	Не должны содержаться в концентрациях, которые прямо или косвенно могут оказывать влияние на здоровье человека

При спуске сточных вод в черте города первым пунктом водопользования является данный город. В этих случаях требования, установленные к составам и свойствам воды водоема, должны относиться к самим сточным водам.

1.2. Расчеты выпусков и степени очистки сточных вод

Лимиты водоотведения устанавливаются на основе расчетов предельно допустимого сброса (ПДС). Под ПДС понимается масса вещества в сточных водах, максимально допустимая к отведению с установленным режимом в данном пункте водного объекта в единицу времени с целью обеспечения качества воды в расчетном створе.

$$\text{ПДС} = qS_{\text{ст}}, \quad (4)$$

где q – наибольший среднечасовой расход стоков, $\text{м}^3/\text{ч}$, а $S_{\text{ст}}$ – концентрация загрязнений, $\text{г}/\text{м}^3$.

В конкретном случае при установлении лимита отведения сточных вод в водный объект и для прогнозирования степени загрязнения водного объекта ниже по течению проектируемого выпуска расчет величины ПДС производится на основе уравнения баланса, учитывающего фоновую концентрацию, гидрологические, гидравлические и гидродинамические особенности водного объекта.

Проекты ПДС разрабатываются и утверждаются для предприятий и организаций, имеющих или проектирующих самостоятельные выпуски сточных вод в целях соблюдения ПДК в расчетных створах. Расчет ПДС проводится по наибольшим среднечасовым расходам стоков фактического периода спуска стоков. Концентрация $S_{\text{ст}}$, необходимая для расчета ПДС при сбросе сточных вод в черте населенного пункта, принимается по величине не более ПДК, соответствующей требованиям, установленным к составу и свойствам воды водных объектов в местах водопользования.

При расчетах степени очистки сточных вод полагают, что известна кратность разбавления n , характеризующая интенсивность разбавления стоков водой водоема. Для проточных водоемов эта величина может определяться через расходы вод или по концентрациям отдельных загрязнений:

$$n = \frac{\alpha Q + Q_0}{Q_0}, \quad (5)$$

где Q_0 – расход сточных вод; Q – расход воды водоема; α – коэффициент, зависящий от гидравлических условий смешения.

$$n = \frac{C_0 - C_B}{C - C_B}, \quad (6)$$

где C_0 – концентрация загрязнения в очищенных стоках; C_B – концентрация загрязнения в воде водоема до выпуска стоков (фоновая концентрация); C – концентрация загрязнения в расчетном створе. Другими словами, – это отношение избыточных концентраций загрязнения в месте выпуска стоков к аналогичным концентрациям в рассматриваемом сечении.

Для непроточных водоемов используется метод Руффеля и Лапшева, который применим для рассеивающих и сосредоточенных выпусков при скорости истечения стоков более 2 м/с. Предполагается, что выпуск находится в удалении от берега, а глубина в месте выпуска более 30 диаметров выпускного отверстия. Наименьшее разбавление на расстоянии

$$n = A(0,21L/d_o)^{ps}, \quad (7)$$

где A – параметр, определяющий разбавление при рассеивающем выпуске (при сосредоточенном $A=1$); L – расстояние от выпуска до расчетного створа; p – параметр, зависящий от степени проточности водоема и нагрузки на него по стокам; s – параметр, определяемый относительной глубиной водоема.

Если известна скорость течения в водоеме, то

$$p = V_n (0,000015V_o + V_n), \quad (8)$$

где V_n – скорость течения; V_o – скорость истечения стоков.

Величина S зависит от глубины H в месте выпуска:

$$S = \frac{0,325H}{360 + (V_n / V_o)^{10^5}} + 0,875. \quad (9)$$

Концентрация взвешенных веществ в очищенных сточных водах перед спуском должна удовлетворять следующему соотношению:

$$C_o \leq C_B + n C_{\text{доп}}, \quad (10)$$

где C_B – концентрация взвешенных веществ в воде водоема до выпуска стоков; $C_{\text{доп}}$ – допустимое увеличение содержания взвешенных веществ в соответствии с нормативами.

Зная концентрацию загрязнения очищенных стоков, можно определить необходимую степень очистки стоков Ξ по взвешенным веществам (%) по формуле, применимой для любых компонентов:

$$\Xi = \frac{C_{\text{ст}} - C_o}{C_{\text{ст}}}, \quad (11)$$

где $C_{\text{ст}}$ и C_o – концентрации взвешенных веществ в сточных водах до и после очистки, соответственно.

Допустимая БПК_п для очищенных стоков рассчитывается по формуле

$$L_{\text{ст}} = \frac{\alpha Q}{0,4Q_o} (O_p - 0,4L_p - O) - \frac{O}{0,4}, \quad (12)$$

где α – коэффициент, зависящий от гидравлических условий смешения; Q – расход воды водоема; Q_o – расход сточных вод; O_p – содержание кислорода в воде до спуска стоков; O – минимально необходимое содержание кислорода в воде по нормативам; $L_{\text{ст}}$ и L_p – БПК_п

для сточных вод и воды водоема; 0,4 – коэффициент пересчета БПК_п в двухсуточную.

Допустимая температура для сточных вод определяется следующим соотношением:

$$T_{\text{ст}} \leq nT_{\text{доп}} + T_{\text{мах}}. \quad (13)$$

После расчетов значения сравнивают с имеющимися в конкретной ситуации и делают соответствующие технологические предложения.

Концентрация кислоты или щелочи в очищенных стоках определяется по следующим формулам:

$$C_o^k = (n-1)C^k; \quad (14)$$

$$C_o^{\text{щ}} = (n-1)C^{\text{щ}}, \quad (15)$$

где C^k и $C^{\text{щ}}$ – максимальное количество кислоты или щелочи в 1 мл 1н раствора, нейтрализуемое 1 л воды водоема (определяется по номограммам).

В данных расчетах необходимо учитывать нейтрализующую способность водоема. Она может быть такова, что с учетом разбавления не будет необходимости подвергать сточные воды дополнительной обработке.

Концентрация любого токсичного компонента в очищенных стоках можно определить по формуле

$$C_o^i \leq n(C_{\text{доп}}^i + C_{\text{В}}^i) + C_{\text{В}}^i. \quad (16)$$

В отличие от других загрязнений степень очистки по токсичным компонентам (%) определяется по следующей формуле:

$$\Xi^i = \left(1 - \frac{1 - \frac{n-1}{n} \sum \frac{C_{\text{В}}^i}{C_{\text{доп}}^i}}{\frac{1}{n} \sum \frac{C_{\text{ст}}^i}{C_{\text{доп}}^i}} \right). \quad (17)$$

В случае, если в сточных водах присутствует большое количество токсичных компонентов, необходимую степень очистки обычно

рассчитывают для того вещества, которое извлекается труднее всего. При этом для остальных компонентов тем более будет соблюдаться условие спуска сточных вод.

Пример расчетов степени очистки сточных вод.

1. Состав исходной сточной воды: $C_{\text{ст}}^{\text{Pb}} = 1,7$ мг/л; $C_{\text{ст}}^{\text{As}} = 0,8$ мг/л;

$C_{\text{ст}}^{\text{Ni}} = 4,8$ мг/л; $C_{\text{ст}}^{\text{H}_2\text{SO}_4} = 400$ мг/л; $n = 85$; водоем первой категории.

2. Фоновые концентрации: $C_{\text{В}}^{\text{Pb}} = 0,04$; $C_{\text{В}}^{\text{Se}} = 0,0004$; $C^{\text{Ni}} = 0,085$;

As – нет; pH – 7,2; суммарная щелочность В – 3 мг-экв/л.

3. ПДК ($C_{\text{доп}}$): $C^{\text{Pb}} = 0,1$; $C^{\text{As}} = 0,05$; $C^{\text{Se}} = 0,001$; $C^{\text{Ni}} = 0,1$; pH 6,5–8,5.

4. Разбиваем компоненты по группам ЛПВ: санитарно-токсикологический ЛПВ – Pb, As, Se; общесанитарный ЛПВ – Ni.

5. Определяем необходимую степень очистки по группам ЛПВ: Первая группа:

$$\sum_{i=1}^3 \frac{C_{\text{В}}^i}{C_{\text{доп}}^i} = \frac{0,04}{0,1} + \frac{0}{0,05} + \frac{0,0004}{0,001} \approx 0,8;$$

$$\sum_{i=1}^3 \frac{C_{\text{ст}}^i}{C_{\text{доп}}^i} = \frac{1,7}{0,1} + \frac{0,8}{0,05} + \frac{0}{0,001} \approx 33;$$

$$\Theta = \left(1 - \frac{1 - \frac{85-1}{85} \cdot 0,8}{\frac{33}{85}} \right) 100 = 46,1 \% .$$

Вторая группа:

$$C_0^{\text{Ni}} = 85(0,1 - 0,085) + 0,085 = 1,36;$$

$$\Theta = \frac{4,8 - 1,36}{4,8} 100 = 71,7 \% .$$

6. Определяем степень очистки по кислоте:

$$C_0^{\text{k}} = (85 - 1)0,8 = 67,9;$$

$$\Theta = \frac{400 - 67,9}{400} 100 = 83 \% .$$

КЛАССИФИКАЦИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Многообразие гидрометаллургических производств и других отраслей промышленности, выпускающих и потребляющих огромное число продуктов, обуславливает образование сточных вод самого различного состава и с различными физико-химическими свойствами.

Повторное использование сточных вод в системе оборотного водоснабжения позволяет сократить сброс сточных вод в водоемы, поэтому на первом этапе изучения жидких отходов, как системы, должна применяться классификация сточных вод того или иного предприятия *по принципу допустимости их использования в оборотном водоснабжении*. С этой точки зрения сточные воды могут быть разделены на две группы.

Группа А – это сточные воды, приемлемые для общей системы оборотного водоснабжения, то есть, сточные воды, не содержащие растворенных нелетучих солей, кислот и щелочей и загрязненные только такими органическими веществами, которые легко окисляются непосредственно кислородом воздуха или с помощью микроорганизмов.

К этой группе относятся сточные воды от охлаждения поверхностных холодильников и конденсаторов, от охлаждения сальников насосов и других узлов различных машин, конденсаты от паровых инжекторов, конденсаты от перегонки водяным паром, отстойные воды дистиллятных продуктов и др. Воды этого типа могут сбрасываться в коллектор оборотных вод непосредственно на технологических установках через местные отстойники.

К этой же группе могут быть отнесены также сточные воды, образующиеся периодически с переменной концентрацией загрязнений, с возможным содержанием твердых взвесей, например дождевые стоки, воды от смыва полов помещений и технологических площадок, некоторые воды от промывки аппаратуры. Воды этого типа должны направляться в систему оборотного водоснабжения через отстойники-усреднители с большим временем отстоя.

Группа Б – это сточные воды, которые не могут быть направлены в общую систему оборотного водоснабжения. Эти воды обычно загрязнены нелетучими солями, кислотами и щелочами, а также органическими веществами, обладающими повышенной растворимостью в воде или устойчивостью к окислению непосредственно кислородом воздуха или микроорганизмами. Сточные воды этой группы по составу загрязнителей и характеру действия их на водоемы и водные организмы разделяются (по Гусеву А.Г.) на четыре типа.

1. Сточные воды, содержащие неорганические примеси со специфическими токсическими свойствами. К ним относятся сточные воды содовых, сернокислотных, азотноудобных заводов, заводов черной металлургии, машиностроительных предприятий, фабрик обогащения свинцовых, цинковых, никелевых и других руд и т.п. Основные загрязнители этих вод – растворимые и малорастворимые неорганические вещества (соли, кислоты, щелочи, мышьяк, медь, свинец и другие тяжелые металлы, оксиды и гидроксиды металлов, фториды, сульфаты, фосфаты), многие из которых обладают токсическими свойствами.

Под влиянием сточных вод первого типа изменяются цвет, прозрачность, вкус и запах воды, на дне водоемов появляются отложения нерастворимых осадков, что затрудняет развитие донной фауны. Взвешенные вещества забивают и повреждают жабры рыб. В ряде случаев происходит засолонение водоемов, изменение физико-химических свойств воды, отравление водных организмов сероводородом, мышьяком и другими токсическими веществами. Особое место среди данных сточных вод занимают воды, загрязненные радиоактивными веществами. Они образуются при выщелачивании и растворении радиоактивных минералов при добыче и промывке руд, на атомных станциях, на предприятиях по изготовлению и регенерации тепловыделяющих элементов, в медицинских учреждениях. В источниках водоснабжения могут присутствовать такие радионуклиды, как ^{10}Be , ^{14}C , ^{24}Na , ^{27}Mg , ^{40}K , ^{87}Rb , ^{89}Sr , ^{91}Y , ^{106}Ru , ^{137}Cs , ^{140}Ba , ^{226}Ra , ^{232}U и др.

2. Сточные воды, содержащие неорганические примеси без специфических токсических свойств. Воды этого типа сбрасываются в основном углеобогащательными фабриками, рудообогащательными фабриками кварцевых и марганцевых руд и др. Основными загрязнителями здесь являются взвешенные минеральные вещества и мелкие частицы пустой породы. Влияние их на водоемы и водные организмы аналогично сточным водам первого типа, но они менее вредны.

3. Сточные воды, содержащие органические примеси со специфическими токсическими свойствами. К ним относятся промышленные стоки химических, коксохимических, газосланцевых, нефтеперерабатывающих, гидролизных, лесохимических и целлюлозно-бумажных предприятий, производств основного органического и нефтехимического синтеза, синтетических смол, полимеров, синтетических волокон, а также камвольных, жировых и мясокомбинатов. В них, наряду с нетоксичными загрязнениями, содержатся ядовитые вещества: красители, смолы, фенолы, спирты, альдегиды, кетоны, нефтепродукты, сернистые соединения, ароматические соединения, жирные кислоты, масла, ПАВ, ВМВ и др. Эти сточные воды влияют на водоем аналогично водам первого типа, но более сильно. Они снижают содержание кислорода в воде, увеличивают ее окисляемость и БПК. Часто такие стоки содержат ядовитые вещества с резким неприятным запахом. Многие сточные воды химических производств имеют интенсивную окраску, наличие же в них ПАВ обуславливает сильное теплообразование.

4. Сточные воды, содержащие органические примеси без специфических токсических свойств. К ним относятся стоки микробиологической промышленности, дрожжевых, пивоваренных, картофельно-крахмальных, сахарных и других заводов. Основные загрязнители – нетоксичные органические вещества. Однако они небезвредны для водоемов. Эти вещества поглощают растворенный в воде кислород и создают его дефицит. Кроме того, органические загрязнители под действием бактерий, грибков и простейших претерпевают биохимические превращения с выделением часто газообразных ядовитых продуктов распада (сероводорода, аммиака, метана и др.).

Определенную информацию и пользу приносит предложенная классификация сточных вод *в зависимости от места их образования в технологическом процессе*. В соответствии с этой классификацией сточные воды подразделяются на шесть типов.

1. Реакционные воды – характерны для реакций, идущих с образованием воды. Они всегда загрязнены исходными веществами и продуктами реакций. Эти сточные воды весьма сложны для их переработки.

2. Воды, содержащиеся в сырье и исходных продуктах (свободная или связанная вода). В процессе переработки сырья стоки, в основном, загрязняются органическими веществами. Например, в результате термообработки горючих сланцев образуются сточные воды, содержащие фенолы, альдегиды и т.п.

3. Промывные воды – образуются в результате промывки сырья, продуктов или полупродуктов.

4. Маточные водные растворы – образуются при проведении технологических процессов получения или переработки продуктов в водных растворах.

5. Водные экстракты и абсорбционные жидкости – образуются в случаях использования воды в качестве экстрагента или абсорбента. Эти сточные воды могут содержать большое количество различных химических веществ.

6. Охлаждающие воды – образуются в процессах охлаждения продуктов и ряда оборудования.

Кроме описанных выше классификаций сточных вод существуют и другие, например по степени их загрязненности, активной реакции среды и т.п. Однако подобные классификации, несмотря на их несомненную пользу при оценке состава и свойств отдельных видов стоков, не позволяют провести систематизацию примесей сточных вод для последующей разработки принципов выбора эффективных схем очистки. С этой точки зрения наиболее приемлемой является **классификация, предложенная Л.А. Кульским**. Им было отмечено, что особенности физико-химического поведения компонентов воды, имеющие значение при выборе методов их удаления, обусловлены в основном их фазовым состоянием и дисперсностью. Исходя из этого, все примеси сточных вод по их отношению к дисперсной среде были разделены на четыре группы. Это разделение базировалось на следующих основных принципах:

1) фазово-дисперсная характеристика веществ с учетом их химических особенностей определяет в полной мере поведение этих соединений в водной среде и их отношение к вводимым в воду реагентам;

2) сопоставление методов, используемых на практике для очистки воды от различных загрязнений, находящихся в разных фазово-

дисперсных состояниях, показало, что каждому такому состоянию примесей соответствуют определенные технологические приемы и методы удаления;

3) способность многих веществ в водной среде изменять свое фазово-дисперсное состояние под влиянием физико-химических факторов (таких как рН, солевой состав, температура) открывает возможность широко варьировать технологические приемы и методы регулирования процессов обработки воды;

4) влияние форм примесей, находящихся в воде, на характер протекающих в ней физико-химических процессов дает возможность использовать реакции, присущие ионным, молекулярным и коллоидным системам, для очистки воды от этих примесей. Систематизация веществ по этим признакам позволяет все загрязнения природных и промышленных вод свести к нескольким группам, принадлежность к которым уже предопределяет технологию водочистки.

Группа I представляет собой нерастворимые в воде примеси с частицами величиной 10^{-4} см и больше. В состав этой группы входят глинистые вещества, карбонатные породы, ил, мелкий песок, взвеси органических веществ, планктон и. т.д.

Группа II объединяет гидрофильные и гидрофобные коллоиды, а также высокомолекулярные вещества с частицами размером от 10^{-5} до 10^{-6} см. Сюда относятся в основном коллоидные, минеральные и органо-минеральные частицы почв и грунтов, недиссоциированные и нерастворимые формы гумусовых веществ, которые придают воде окраску.

Группа III объединяет растворенные в воде газы и молекулярно растворимые органические соединения как биологического происхождения, так и вносимые со стоками промышленных предприятий и населенных пунктов. Дисперсность веществ этой группы составляет $10^{-6} \dots 10^{-7}$ см. Это, в основном, растворы неэлектролитов.

Группа IV объединяет вещества, диссоциирующие на ионы (электролиты). Дисперсность их составляет $10^{-7} \dots 10^{-8}$ см.

Фазово-дисперсная характеристика примесей независимо от типа стоков и места их образования дает возможность предложить для каждой группы классификации конкретный специфический метод переработки.

Следует, однако, отметить, что основные трудности при выборе рациональной схемы очистки возникают вследствие того, что сточные воды, как правило, содержат частицы различной степени дис-

перности, а агрегатное состояние во многом определяется температурой, рН раствора, компонентным составом и другими факторами. Поэтому, особое значение имеет правильная оценка качественно-количественного состава сточных вод, а также определение дисперности и агрегатного состояния примесей. Эта оценка основана на методологии физико-химических исследований сточных вод, которая складывается из изучения общих показателей загрязненности, содержания и характеристики грубодисперсных примесей, содержания и характеристики коллоидных и тонкодисперсных примесей, содержания и характеристики растворенных веществ.

Общие показатели загрязненности складываются из изучения органолептических и физико-химических показателей. *К органолептическим показателям* относятся:

- цветность, определяемая колориметрическим сравнением цвета исследуемой воды с эталонной шкалой, имитирующей эту окраску (цветность выражается в градусах кобальто-бихроматной шкалы);

- прозрачность, определяемая визуально одним из двух методов: по «кресту» или по «шрифту»;

- вкус;

- запах.

К *физико-химическим общим показателям* загрязненности относятся следующие: температура, рН, сухой остаток, плотность, ХПК нефльтрованной пробы, кислотность или щелочность, вязкость, поверхностное натяжение, жесткость, электропроводность, содержание взвешенных веществ, оптическая плотность.

Содержание и характеристику грубодисперсных примесей дает изучение таких показателей, как их количество (фильтрация через бумажный фильтр «синяя лента»), зольность, гранулометрический состав (седиментационный анализ), химический состав.

Содержание и характеристику коллоидно-растворенных и тонкодисперсных примесей дает изучение следующих показателей. Концентрация (ультрафильтрация через коллоидные фильтры), ξ -потенциал частиц (электрофорез), размер частиц, коэффициент светорассеяния (нефелометрический метод).

Содержание и характеристику растворенных веществ получают при изучении отдельно органической и неорганической фазы. При изучении органических веществ определяют такие общие показатели, как содержание органического углерода, ХПК фильтрованной пробы, перманганатная окисляемость, БПК, содержание экстраги-

руемых веществ. При этом также определяют содержание индивидуальных органических веществ, содержание по классам и концентрацию летучих компонентов. В случае анализа неорганических веществ определяют концентрацию общего азота, фосфора, серы, содержание прокаленного остатка, а также классифицируют компоненты по катионам и анионам.

Представленная выше схема исследования сточных вод дает подробную характеристику, которая позволяет заранее сделать определенную экономическую оценку различных методов очистки стоков. Однако во многих случаях при выборе методов очистки таких детальных исследований не требуется. Как правило, опытному физико-химику достаточно лишь подробно ознакомиться с существующей технологией предприятия и, зная общие показатели сточных вод, надежно спрогнозировать формы агрегатного состояния примесей.

Так известно, что изменение величины рН среды, ее температуры и концентрации примесей приводит к сдвигу равновесий ионизации соединений, реакции ионного обмена, гидролиза, комплексообразования, что в свою очередь приводит к изменению содержания растворимых либо малорастворимых или слабодиссоциирующих соединений.

Уменьшение величины рН, в основном, связано с попаданием в сточные воды минеральных и органических кислот. Это сразу усиливает тенденцию к переходу большинства цветных, тяжелых, редких и рассеянных элементов в ионизированное состояние. Одновременно усиливается тенденция образования галогенидных комплексов и уменьшается комплексообразование ионов металлов с органическими соединениями, носящими кислотный характер. Увеличение кислотности ведет также к образованию многими органическими веществами малорастворимых соединений, как правило, коллоидной степени дисперсности.

Увеличение рН сточных вод усиливает гидролиз солей, содержащих многозарядные катионы, то есть увеличивается содержание коллоидно-растворенных основных солей и гидроокисей. При этом также усиливается комплексообразование неорганических катионов со многими органическими соединениями, усиливается гидролиз аммониевых соединений, приводящий к росту содержания аммиака. Уменьшение кислотности ведет и к подавлению диссоциации органических соединений основного характера, многие из которых (осо-

бенно ВМС – высокомолекулярные соединения) переходят в мало-растворимое состояние коллоидной степени дисперсности.

Классификация Л.А. Кульского, несмотря на ее несомненную пользу, доказанную опытом, имеет, на наш взгляд, некоторые стороны, требующие существенных дополнений и изменений. Прежде всего, следует отметить некоторую условность в делении сточных вод по дисперсности их компонентов. В данную классификацию не вошли системы с промежуточной степенью дисперсности с частицами размером $10^{-4} \dots 10^{-5}$ см, занимающие промежуточное положение между грубодисперсными системами и собственно коллоидами ($10^{-5} < r < 10^{-7}$ см).

Вместе с тем, в практике очистки сточных вод и в классификации дисперсных систем, предложенной коллоидо-химиками, отмеченные системы занимают отдельное место, что связано с большими трудностями их разрушения. Эти частицы практически не удается выделить отстаиванием, для их отделения требуются тонкопористые фильтрующие материалы и высокая разделяющая способность аппаратуры для их центрифугирования. Все это связано с большими затратами и становится малоэкономичным и нерациональным.

Учитывая это, а также накопленный опыт в очистке сточных вод от примесей промежуточной степени дисперсности (в дальнейшем – тонкодисперсные системы), в классификацию Л.А. Кульского, на наш взгляд, должны быть внесены дополнения, сводящиеся к объединению в группу II всех систем с частицами размером $10^{-4} \dots 10^{-7}$ см. Методы, используемые для выделения тонких дисперсий из сточных вод, идентичны методам выделения частиц собственно коллоидной степени дисперсности, но имеют свои особенности.

Следующий момент требует уточнения, но связан с вышесказанным. В том случае, когда размеры частиц приближаются к молекулярным, начинает терять смысл не только понятие поверхности раздела, но и понятие агрегатного состояния дисперсной фазы. Действительно, к отдельной молекуле даже больших размеров понятие агрегатного состояния неприменимо, так как оно полностью определяется типом коллективного межмолекулярного взаимодействия, то есть состоянием агрегатов или ассоциатов молекул. Поэтому группу II следует четко разграничить на две подгруппы: тонкие дисперсии и собственно коллоиды. Вещества, входящие в эту группу, классифицировать по типу межфазного взаимодействия: лиофильные и лиофобные.

Для лиофильных систем характерно сильное взаимодействие вещества дисперсной фазы с дисперсионной средой, а для лиофобных – слабое. Это взаимодействие приводит к образованию сольватных (гидратных) оболочек из молекул дисперсионной среды вокруг частиц дисперсной фазы и, как в обычных растворах, называется сольватацией (или гидратацией).

Прежде всего, следует отметить резкое различие между лиофильными и лиофобными коллоидами в отношении их устойчивости. Типично лиофильные системы термодинамически устойчивы, характеризуются самопроизвольным диспергированием. Леофобные же коллоиды, наоборот, обладают энергией связи внутри дисперсной фазы значительно большей энергии межфазного взаимодействия. Диспергирование таких веществ не может идти самопроизвольно и совершается за счет внешней работы либо за счет других процессов, протекающих в системе. Образующиеся дисперсии термодинамически неустойчивы и вследствие высокой свободной энергии на межфазной поверхности стремятся к агрегации во времени.

В принципе, в качестве критерия лиофильности системы можно использовать термодинамическую функцию ΔG , что и позволит вполне четко провести количественную оценку границы между двумя отмеченными классами дисперсных систем. Так, самопроизвольное диспергирование лиофильных систем связано с уменьшением ΔG ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$), а невозможность самопроизвольного диспергирования лиофобных коллоидов характеризуется положительным значением ΔG .

Проводя анализ изменения термодинамической функции ΔG в процессе диспергирования можно отметить большую его общность с процессами растворения. Действительно, в случае и того и другого процессов имеет место увеличение энтропии ($\Delta S > 0$), так как система приходит к более вероятному распределению вещества в среде (воде).

Баланс энтальпии системы ΔH в обоих случаях складывается из затраты энергии на разрыв молекулярных связей с образованием новой поверхности (в случае диспергирования) или отдельных молекул (в случае растворения) и из выигрыша энергии в результате межфазного взаимодействия (в случае диспергирования) или молекулярного (ионного) сольватационного взаимодействия (в случае растворения).

Следует отметить, что для лиофильных систем обычно $\Delta H < 0$. Однако и в том случае, когда $\Delta H > 0$, $T\Delta S > \Delta H$ по абсолютной величине и условие $\Delta G < 0$ все равно выполняется. То есть, такие системы также должны быть отнесены к лиофильным, даже если взаимодействие с дисперсионной средой мало и диспергирование идет в основном за счет тенденции рассеивания, направленной к более вероятному распределению вещества дисперсной фазы по всему объему.

Для лиофобных коллоидов $\Delta H > 0$, так как затраты энергии на разрыв молекулярных связей в веществе дисперсной фазы значительно выше, чем выигрыш энергии при межфазном взаимодействии. Эта разность энергии не компенсируется по абсолютной величине энтропийным фактором. Поэтому для лиофобных систем всегда $\Delta G > 0$. Однако не следует делать вывод, что не диспергирующие самопроизвольно лиофобные коллоиды не проявляют определенного «сродства» к дисперсионной среде – для них всегда характерна та или иная степень межфазного взаимодействия (лиофилизации).

Примером типичных лиофобных систем могут служить тонкие дисперсии металлов, их гидроокисей, сульфидов металлов и других неорганических соединений в жидкостях, называемых «золями», тонкие эмульсии органических аполярных жидкостей в воде. Примером же лиофильных коллоидов могут быть ВМС – неэлектролиты и полиэлектролиты (белки, крахмал и другие), а также мицеллярные электролиты (мыла, красители и т.п.).

Обычно типичные лиофильные коллоиды в соответствии со строением и свойствами образующих их веществ, подразделяют на два класса: ассоциативные или мицеллярные (их также называют полуколлоидами) и молекулярные. К первому классу лиофильных коллоидов относятся органические соединения, молекулы которых состоят из двух частей, резко отличающихся по молекулярной природе и свойствам: полярной функциональной (гидрофильной) группы и неполярного (гидрофобного) радикала. Эти вещества называют, учитывая специфические особенности их поведения в растворе и в гетерогенных системах, поверхностно-активными веществами (ПАВ). Свойства таких веществ характеризуются следующими особенностями:

- незначительной величиной максимально возможной концентрации молекулярной (ионной) формы;

– образованием в водных растворах выше определенной концентрации, названной критической концентрацией мицеллообразования (ККМ), коллоидных агрегатов или мицелл;

– способностью коллоидных ПАВ выше ККМ поглощать малорастворимые в водных растворах вещества (явление солюбилизации).

В таких системах существует подвижное равновесие между отдельными молекулами или ионами и коллоидными ассоциатами (мицеллами).

Мицеллы лиофильных коллоидов характеризуются мицеллярным весом и числами агрегации, то есть числом молекул, образующих мицеллу. Числа агрегаций меняются в больших пределах – от 30 до 2000. Величина же ККМ зависит как от особенностей молекулярного строения ПАВ, так и от внешних факторов, таких, как температура, наличие в растворе электролитов, рН и др. Принципиальное отличие в строении таких лиофильных коллоидов от типичных лиофобных является то, что ядро лиофильной частицы содержит жидкую дисперсионную среду. Поэтому методы выделения лиофильных и лиофобных частиц из дисперсионной среды очень различны.

Молекулярные же коллоиды, к которым относятся синтетические ВМС с молекулярной массой от 10000 до нескольких миллионов, имеют свои особенности. Молекулы этих веществ имеют размеры коллоидных частиц, потому их называют макромолекулами. Но своеобразие в поведении и свойствах молекулярных коллоидов обусловлено их молекулярной неоднородностью, что является следствием различных конформационных изменений.

Формирование пространственной конформации ВМС в растворе в значительной степени определяется меж- и внутримолекулярными взаимодействиями, а также условиями, в которых они находятся.

Доказано, что поведение макромолекул сходно с поведением свернутых в клубок гибких нитей, которые в зависимости от условий могут существовать как в развернутом виде – в форме спиралей, так и в свернутом – в форме статистического клубка.

В концентрированных растворах, когда вероятность столкновения молекул достаточно велика, молекулы могут взаимодействовать друг с другом и образовывать так называемые «рои» или «ассоциаты». Изучение этих процессов показало, что в зависимости от концентрации раствора, строения цепей, температуры, рН и других факторов наблюдаются два основных типа ассоциаций:

– соединение вытянутых цепей в пачки длинных макромолекул (пакеты);

– взаимодействие звеньев внутри отдельных цепей, приводящее к свертыванию макромолекул и образованию глобул, которые затем могут по-разному агрегировать.

В отличие от мицелл, рои или ассоциаты макромолекул не являются постоянно существующими образованиями и не имеют определенного состава.

Любая технологическая схема очистки стоков должна обеспечивать минимальный их сброс в водоем, максимальное использование очищенных сточных вод в технологических процессах и системах оборотного водоснабжения, более полное использование извлекаемых примесей.

Для очистки сточных вод используют три основных организационных типа очистных сооружений: локальные (цеховые), общие (заводские) и районные (или городские).

Локальные сооружения предназначены для обезвреживания сточных вод непосредственно после технологических установок и цехов. Они являются как бы продолжением технологического процесса производства. На локальных сооружениях очищаются сточные воды, которые без очистки не могут быть направлены в системы повторного и оборотного водоснабжения или на общие заводские или городские очистные сооружения. На этих установках, как правило, извлекаются ценные примеси или уничтожаются вредные.

Из регенерационных методов обычно применяют отстаивание, фильтрацию, флотацию, экстракцию, адсорбцию, ионный обмен и обратный осмос. Из деструктивных методов используют термическое обезвреживание. Следует отметить, что применение локальных установок позволяет во многих случаях повторно использовать очищенную воду в том же технологическом процессе.

Общие (заводские) очистные сооружения обычно включают сооружения первичной (механической), вторичной (биологической, физико-химической) и третичной (доочистки) очистки сточных вод. Установки доочистки необходимо применять для получения воды, которая может быть повторно использована в технологическом процессе или в оборотном водоснабжении. К сооружениям механической очистки относятся решетки, песколовки, отстойники, флотомашины, и др. На этих сооружениях удаляются, в основном, грубодисперсные примеси. Иногда проводится предварительная коагуляция коллоидных примесей. К сооружениям биологической очистки

относятся аэротенки, биофильтры, метантенки, биологические пруды и т.д.

Следует отметить, что в зависимости от степени загрязнения сточные воды могут непосредственно направляться на сооружения первичной, вторичной или третичной очистки.

Районные или городские очистные сооружения предназначены для механической и биологической очистки бытовых или промышленно-бытовых стоков.

На рис. 1 представлена схема с основными методами очистки сточных вод. Она сформирована с учетом классификации сточных вод по фазово-дисперсному состоянию их примесей. Имея данные по расходам стоков, их достаточно подробную характеристику, а также требования к очищенной воде, можно по данной схеме выбрать для проверки несколько методов. На основании экспериментальных исследований с учетом технико-экономических показателей затем выбирать оптимально приемлемый метод.

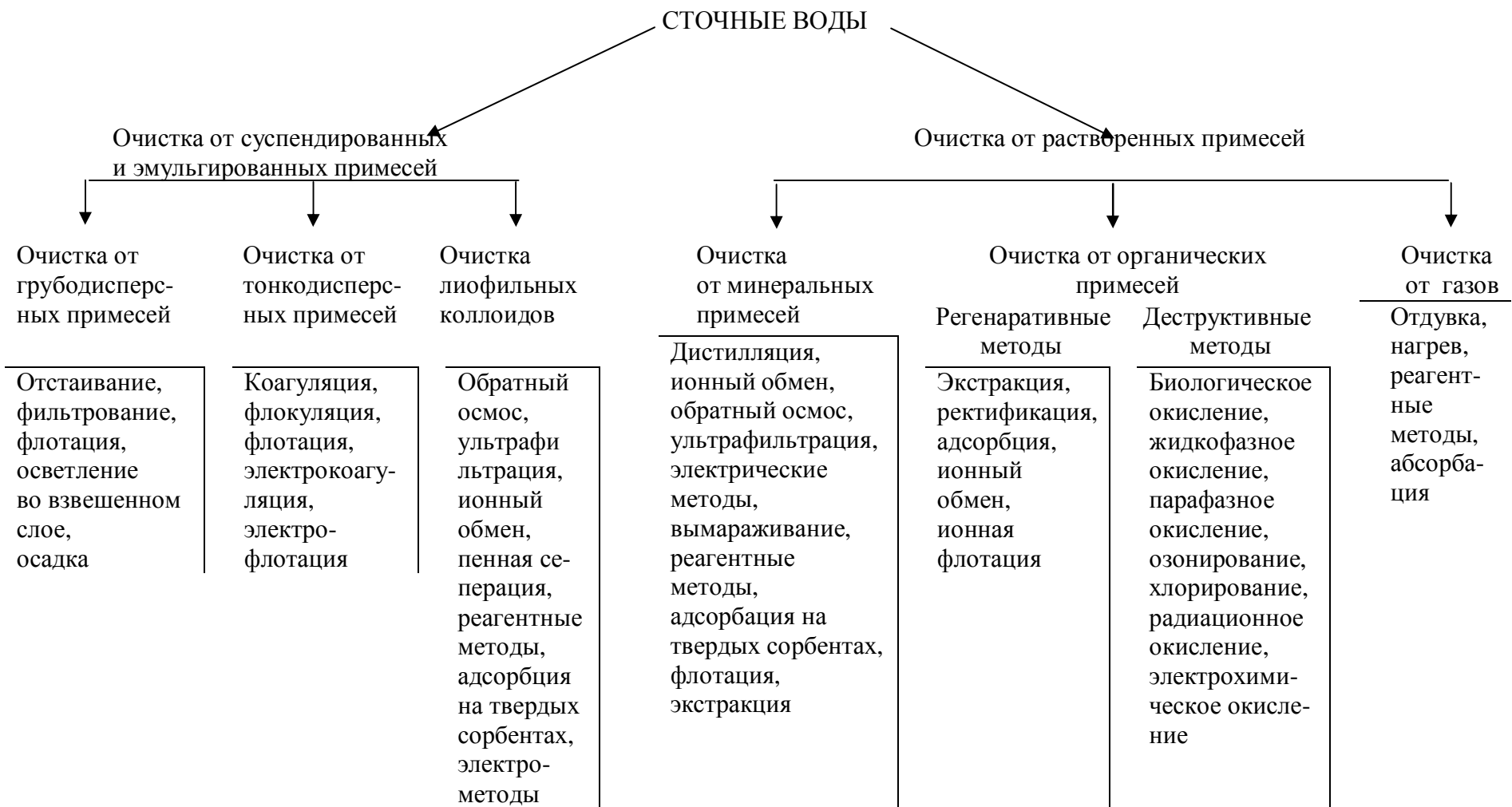


Рис. 1. Классификация основных методов обезвреживания сточных вод

СИСТЕМЫ ОБОРОТНОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ

Никакое современное предприятие не может обойтись без использования воды. Особенно это относится к предприятиям химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности, черной металлургии и целлюлозно-бумажной промышленности. Например, крупное химическое предприятие потребляет в сутки до 1 млн м³ воды, и количество используемой воды постоянно растет. Расход свежей воды, в основном, определяется следующими факторами: видом вырабатываемой продукции, мощностью предприятия, совершенством технологического процесса производства продукции, типом и совершенством применяемого оборудования, степенью автоматизации производства, квалификацией обслуживающего персонала, общей культурой производства и существующими традициями, дефицитом воды на предприятии и т. д.

Для подачи воды предприятия организуют системы промышленного водоснабжения. Системой водоснабжения (водопроводом) называют комплекс инженерных сооружений, предназначенных для получения воды из природных источников, ее очистки, транспортирования, хранения и подачи потребителю.

По характеру использования воды системы производственного водоснабжения подразделяются следующим образом:

- *прямоточные,*
- *с последовательным использованием воды,*
- *с оборотным использованием воды,*
- *смешанные системы, включающие прямоточное, последовательное или оборотное использование воды.*

При прямоточном водоснабжении вся забираемая из водоема вода ($Q_{\text{ИСТ}}$) после участия в технологическом процессе (в виде отработавшей) возвращается в водоем, за исключением того количества воды, которое безвозвратно расходуется в производстве – $Q_{\text{ПОТ}}$. Количество отводимых в водоем сточных вод составляет:

$$Q_{\text{СБР}} = Q_{\text{ИСТ}} - Q_{\text{ПОТ}}. \quad (18)$$

Следует отметить, что сточные воды в зависимости от вида загрязнений и других условий перед сбросом в водоем могут проходить очистные сооружения. В этом случае количество сбрасываемых в водоем сточных вод уменьшается, поскольку часть воды отводится со шламом.

При схеме водообеспечения с последовательным использованием воды, которое может быть двух- или трехкратным, количество сбрасываемых сточных вод уменьшается в соответствии с потерями на всех производствах и на очистных сооружениях:

$$Q_{\text{СБР}} = Q_{\text{ПОТ}} - (Q_{\text{ПОТ1}} + Q_{\text{ПОТ2}} + Q_{\text{ШЛ}}). \quad (19)$$

При решении задач размещения различных предприятий в первую очередь учитывается возможная схема канализации, водоснабжения данного места или района. При этом частым препятствием являются условия спуска сточных вод. Поэтому всегда важен и необходим тщательный анализ балансовых схем водоснабжения предприятия, расчет возможного разбавления сточных вод, необходимых методов их очистки и т.д.

Учитывая эти факторы, в настоящее время в водоснабжении предприятий большое значение начали приобретать замкнутые системы – частично или полностью оборотное водоснабжение (рис. 2). Преимущества таких систем очевидны и с точки зрения производства, и с точки зрения санитарной охраны водоемов. Хотя самым современным решением экологических проблем в области водного хозяйства является вообще прекращение сброса в водоемы даже очищенных сточных вод.

Оборотное водоснабжение может быть осуществлено как единая система для всего предприятия или в виде отдельных циклов для цеха или группы цехов. Количество систем на заводе устанавливается с учетом особенностей и характера производства, назначения сточной воды и, конечно, требований к ее качеству.

На современных предприятиях различных отраслей промышленности вода расходуется для самых разнообразных целей. Например, на химических предприятиях она преимущественно идет на охлаждение действующих агрегатов, для питания котлов, очистки выпускаемого продукта, как составная часть выпускаемой продукции, для перемещения материала и устранения промышленных отходов и т.д. Требования к воде в каждом конкретном случае различны и зависят от ее назначения и установленного технологического оборудования.

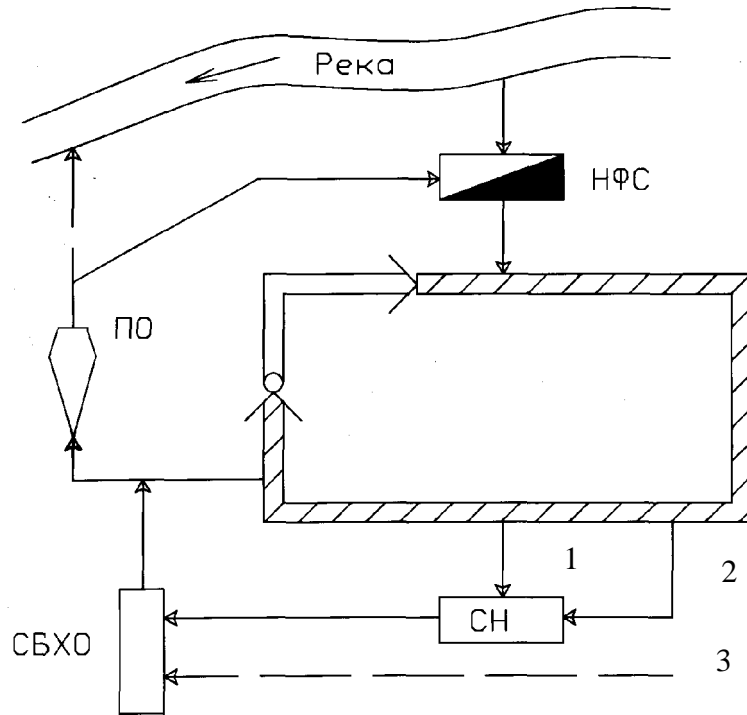


Рис. 2. Схема оборотного водоснабжения с повторным использованием очищенных сточных вод (производственных и городских):

- НФС – насосно-фильтровальная станция речной воды;
- СН – станция нейтрализации отработавшей воды;
- СБХО – станция биохимической очистки сточных вод;
- ПО – пруд-осветлитель сточных вод;
- 1 – щелочные стоки;
- 2 – кислотные стоки;
- 3 – бытовые стоки;
- – вода чистая охлажденная;
- ▨ – вода оборотная;

Однако в большинстве случаев основным и неперенным условием является *освобождение воды от взвешенных веществ*. Их допустимое количество устанавливается в каждом случае отдельно. Например, допустимая концентрация взвесей в охлаждающей воде теплообменных агрегатов зависит и определяется скоростью потока, которая должна исключать возможность их осаждения. Если концентрация взвесей велика, то оборотная и подпитывающая вода должны подвергаться дополнительной очистке. В данном случае необходимо также помнить, что взвешенные вещества являются центрами кристаллизации солей жесткости и могут служить цементирующей основой при их отложении на аппаратуре. То есть, используемая техническая вода должна сохранять свою термостабиль-

ность – ее нагрев не должен приводить к отложению карбонатов кальция и магния. Естественно, что вода не должна вызывать и коррозии металлов, а ее жесткость обычно не должна превышать 7 мг-экв/л. В табл. 3 приведены общие требования к качеству воды теплообменных агрегатов.

Таблица 3

Общие требования к воде, используемой в теплообменных агрегатах

Показатель	Допустимый показатель	Условия
Мутность, мг/л	50–200	Зависит от типа холодильника
Содержание, мг/л: H ₂ S	0,5	–
гипса	1500–2000	–
Карбонатная жесткость, мг-экв/л	2–7	при t нагрева 20–50 °С

Естественно, существуют и более жесткие требования к качеству оборотной технической воды (например, в питании паровых котлов). Требования в каждом случае свои, а показатели, в основном, одни и те же, главные из них: концентрация растворенного кислорода, солей жесткости и взвешенных веществ. Научно обоснованных допустимых концентраций вредных веществ для оборотных вод нет. Например, в черной металлургии во многих случаях концентрация фенола в воде в 1000 раз и более может превышать его ПДК и, тем не менее, не влиять на качество продукции и оборотное водоснабжение.

При работе замкнутой водооборотной системы различают оборотную воду, подпитывающую и продувочную. Подпитка оборотной системы проводится при наличии необратимых потерь воды, неизбежного роста минерализации оборотной воды и ухудшения ее качества и соответствия требованиям. Подпитка водой проводится после продувки системы, то есть сброса части предельно загрязненной воды. Такой сброс допускается для оборотных вод, не имеющих специфических загрязнений.

В оборотном водоснабжении могут использоваться три категории воды, соответственно трем основным схемам существующего оборотного водоснабжения.

Схема 1 применяется, когда вода является теплоносителем и в процессе использования лишь нагревается, не загрязняясь, то есть

изменяется ее термостабильность. В системе оборотного водоснабжения эта вода перед повторным использованием на те же цели предварительно охлаждается в прудах, брызгальном бассейне или на градирне (рис. 3).

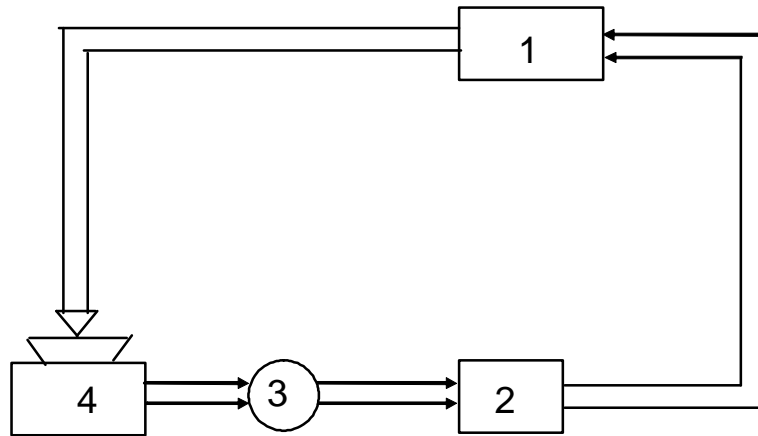


Рис. 3. Схема 1 оборотного водоснабжения:
 1 – производство; 2 – насосная станция;
 3 – обработка добавочной воды; 4 – охладитель

Схема 2 применяется, когда вода служит средой, поглощающей и транспортирующей механические и растворенные примеси, и в процессе использования не нагревается, а загрязняется. В системе оборотного водоснабжения эта вода перед повторным использованием подвергается очистке от полученных ею загрязнений в прудах-осветлителях, отстойниках, фильтрах и т.п. (рис. 4).

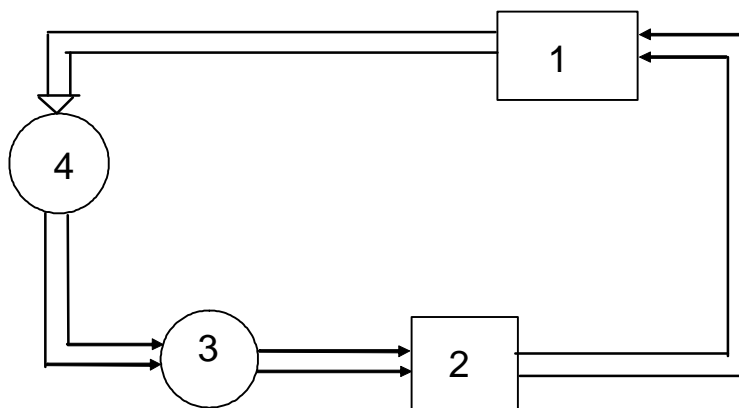


Рис. 4. Схема 2 оборотного водоснабжения:
 1 – производство; 2 – насосная станция;
 3 – обработка добавочной воды; 4 – водоочистные установки

Схема 3 применяется, когда вода является средой и одновременно служит теплоносителем (осадителем продукта), то есть и нагревается и загрязняется. Перед повторным использованием в системе оборотного водоснабжения ее очищают от загрязнений и охлаждают (рис. 5).

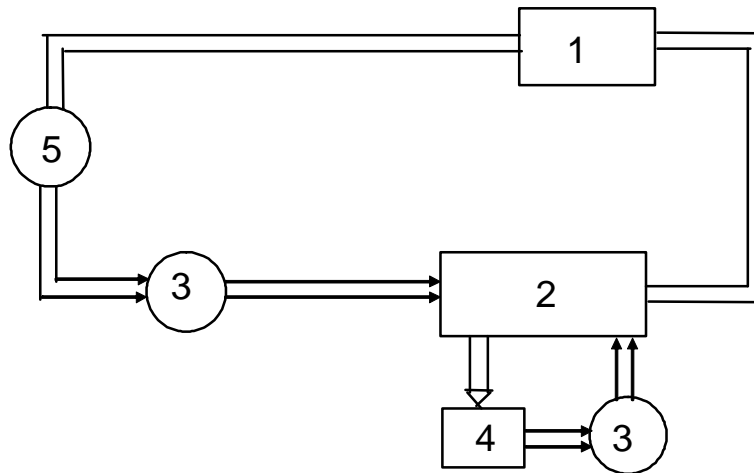


Рис. 5. Схема 3 оборотного водоснабжения:
 1 – производство; 2 – насосная станция;
 3 – обработка добавочной воды; 4 – охладитель;
 5 – водоочистные установки

Эффективность использования воды на промышленных предприятиях оценивается тремя показателями.

1. Техническое совершенство системы водоснабжения оценивается количеством использованной оборотной воды $P_{об}$, %:

$$P_{об} = \frac{Q_{об}}{Q_{об} + Q_{ист} + Q_c} 100, \quad (20)$$

где $Q_{об}$, $Q_{ист}$ и Q_c – количество воды, используемой в обороте, забираемой из источника и поступающей в систему водоснабжения с сырьем.

2. Рациональность использования воды, забираемой из источника, оценивается коэффициентом $K_{и}$:

$$K_{и} = \frac{Q_{ист} + Q_c + Q_{сбр}}{Q_{ист} + Q_c} \leq 1. \quad (21)$$

3. Потери воды, %, определяются по формуле

$$P_{\text{пот}} = \frac{Q_{\text{ист}} + Q_{\text{с}} + Q_{\text{сбр}}}{Q_{\text{ист}} + Q_{\text{с}} + Q_{\text{посл}} + Q_{\text{об}}} 100, \quad (22)$$

где $Q_{\text{посл}}$ – количество воды, используемой в производстве последовательно.

Как уже было сказано выше, продувка оборотных вод проводится с целью уменьшения их солесодержания и увеличения их термостабильности. Поэтому без сброса продувочных вод могут работать только системы с умягченными или гидрокарбонатными водами с общим низким солесодержанием. При большом же содержании солей есть два выхода. Первый выход заключается в том, что можно обессолить или продувочные воды или подпитывающую воду. Экономичнее оказывается корректировать состав продувочных вод и возвращать их в оборотную систему. Это связано и с меньшим объемом продувочных вод, и с уменьшением загрязнения водоемов и другими факторами. Методы обработки продувочных вод, конечно, зависят от конкретного производства.

Второй путь исключения сброса продувочных вод заключается в использовании для подпитки оборотной системы маломинерализованных или очищенных промышленных сточных вод и, прежде всего, вод, подвергшихся биологической очистке. Такие воды дополнительно очищаются от органических веществ и в случае необходимости обессоливаются и умягчаются.

Использование очищенных сточных вод в водоснабжении предприятий является в настоящее время важным направлением в решении задач рационального использования и прекращения загрязнения водоемов. Существенным моментом является и то, что для предприятий становится гораздо экономичнее обработать сточные воды для возврата их в производство, чем очистить для сброса в водоем, так как санитарные условия спуска сточных вод в водоемы очень жесткие.

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ КОЛЛОИДНО-РАСТВОРЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ. КОАГУЛЯЦИЯ. ФЛОКУЛЯЦИЯ

Промышленные сточные воды многих производств представляют собой низкоконцентрированные эмульсии или суспензии, содержащие мелкодисперсные частицы размером от 0,1 до 10 мкм и более, а также коллоидные частицы (0,001...0,1 мкм). Применяемые типичные механические методы очистки позволяют обычно выделять частицы крупнее 50 мкм. Для очистки же от тонких дисперсий и коллоидов используют коагуляцию и флокуляцию, обуславливающие слипание частиц с образованием крупных агрегатов, которые уже затем легко удаляются механическими методами.

4.1. Устойчивость дисперсных систем. Факторы стабилизации коллоидов

Эффективность и экономичность процессов очистки стоков от коллоидных компонентов определяется устойчивостью дисперсной системы, которая зависит от многих факторов. Для уяснения причин относительной устойчивости коллоидных систем надо прежде всего определить, о каком виде устойчивости идет речь.

Понятие о различных видах устойчивости – *седиментационной* (кинетической) и *агрегативной* – было введено Н.П. Песковым. Согласно его классификации, седиментационной называется устойчивость дисперсной фазы по отношению к силе тяжести. Нарушение ее и, как следствие, разрушение системы (разделение фаз), может быть вызвано седиментацией частиц, характерной для грубодисперсных систем и приводящей к осаждению (или всплыванию) дисперсной фазы. Высокодисперсные (коллоидные) системы кинетически устойчивы, для них характерно установление седиментационного равновесия. Разрушение таких систем происходит за счет потери агрегативной устойчивости, то есть способности системы к сохранению

дисперсности и индивидуальности частиц дисперсной фазы. Процессы образования более крупных агрегатов из отдельных частиц с потерей седиментационной устойчивости и последующим разделением фаз получили название коагуляции и флокуляции (в зависимости от механизма, лежащего в основе нарушения их агрегативной устойчивости).

Наблюдаемая долговечность многих лиофобных коллоидных систем (несмотря на их принципиальную термодинамическую неустойчивость) свидетельствует о том, что наряду с ван-дер-ваальсовыми силами притяжения между частицами в системе существуют и силы отталкивания или эффекты, экранирующие притяжение.

На основании многочисленных, главным образом, качественных наблюдений за дисперсными системами можно говорить о двух основных факторах агрегативной устойчивости – электрическом (электростатическом) и структурно-механическом (молекулярно-сольватационным).

Электрическая стабилизация коллоидных систем связана с возникновением двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела фаз за счет процессов адсорбции.

Адсорбция на поверхности раздела фаз. Поверхность частиц дисперсной фазы обладает свободной энергией, существование которой можно объяснить следующим образом. Молекулы, атомы или ионы, находящиеся на поверхности раздела фаз, неравноценны тем же частицам, находящимся в объеме каждой фазы. В объеме фазы молекулы окружены себе подобными молекулами и их силовое поле насыщено симметрично. Поле молекул, лежащих на поверхности, асимметрично: часть его находится вне фазы и ненасыщено. Эта ненасыщенность и является источником свободной энергии.

Под действием поверхностных сил происходит изменение концентрации компонентов в поверхностном слое по сравнению с объемом фазы, то есть протекает процесс адсорбции. Адсорбция может быть положительной, если энергия взаимодействия растворенного вещества с молекулами, находящимися на поверхности адсорбента, выше, чем энергия взаимодействия с молекулами растворителя, и отрицательной, если наблюдается обратное явление. В дальнейшем мы будем говорить, в основном, о положительной адсорбции, то есть сгущении вещества на поверхности раздела фаз. В случае неэлектролитов сорбируются молекулы вещества, в случае электролитов – их ионы.

Частицы дисперсных систем благодаря адсорбции ионов приобретают ДЭС – важнейший фактор стабильности коллоидных растворов. Основной вклад в формирование ДЭС вносит избирательная адсорбция ионов. Суть избирательной адсорбции состоит в том, что на поверхности твердого тела адсорбируются ионы какого-то одного знака. Вид адсорбируемых ионов устанавливается правилом Панета-Фаянса. На поверхности твердого тела (в том числе и твердых частиц дисперсной системы) адсорбируются из раствора преимущественно те ионы, которые могут достраивать кристаллическую структуру твердого тела, образовывать с ним нерастворимые соединения и находиться в растворе в избытке. Можно отметить, что по существу такая адсорбция не что иное, как хемосорбция, то есть в ее основе лежит химическое взаимодействие иона с микрокристаллами. Помимо избирательной адсорбции важное значение при формировании ДЭС имеют ионообменные процессы. Присутствующие или добавляемые в дисперсионную систему ионы могут обмениваться с ионами ДЭС.

Строение двойного электрического слоя – это распределение зарядов в его ионной обкладке. Современные представления строения ДЭС базируются на модели Штерна, содержащей ряд усовершенствований, внесенных А.Н. Фрумкиным, О.А. Есиным и др. ДЭС – тонкий поверхностный слой, образующийся на границе раздела двух фаз из пространственно разделенных зарядов противоположного знака. Он рассматривается как единая электронейтральная система: заряд твердой поверхности внутренней обкладки ДЭС равен суммарному заряду противоионов. В образовании ДЭС могут участвовать не только ионы, но и полярные молекулы.

Согласно обобщенной модели Штерна, ионная обкладка ДЭС состоит из двух слоев (рис. 6):

1) плотного (слой Гельмгольца), толщиной порядка $\delta_1 = 10^{-10}$ м. В нем противоионы находятся на молекулярном расстоянии (радиус сольватированного иона) от поверхности металла. В плотном слое наблюдается линейное падение потенциала, а его структура подобна плоскому конденсатору: ДЭС состоит из двух плоских слоев заряда, взаимодействующих только за счет сил электростатического притяжения;

2) диффузного (слой Гуи-Чепмена), толщиной $\delta_2 = 10^{-9} - 10^{-5}$ м. Он располагается на расстоянии, превышающем радиус сольватированного иона. Его структура подобна плоскому конденсатору, одна

из обкладок которого размыта тепловым движением ионов. Падение потенциала в нем нелинейное.

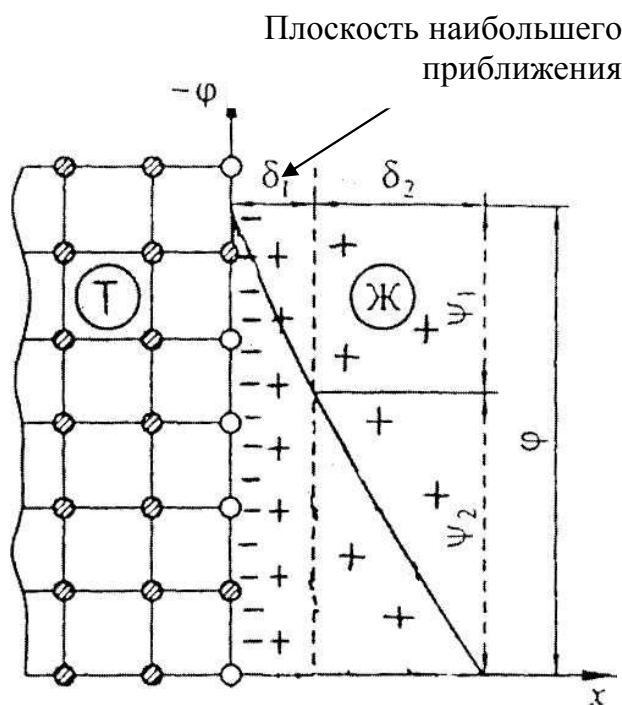


Рис. 6. Строение ДЭС по Штерну

Строение и размеры ДЭС определяются концентрацией раствора электролита. С увеличением концентрации диффузия противоионов от поверхности твердого тела в объем раствора ослабевает, в результате чего размеры диффузного слоя и величина падения потенциала в нем сокращаются. В концентрированных растворах (0,1...1,0 моль/л) диффузный слой практически отсутствует, и ДЭС подобен плоскому конденсатору в модели Гельмгольца.

Электрокинетический потенциал. Схема строения ДЭС (рис. 6) отражает состояние системы, при котором частица дисперсной фазы и дисперсионная среда не перемещаются относительно друг друга. Граница скольжения жидкости, находящейся вблизи частицы дисперсной фазы (прочно связана с ней) и жидкости, расположенной на более значительном расстоянии от частицы (менее связанной с ней), отсутствует. При относительном перемещении фаз независимо от причин, его вызвавших, происходит разрыв ДЭС по плоскости скольжения. Разрыв ДЭС может произойти даже вследствие молекулярно-кинетического движения в системе, например броуновского движения частиц дисперсной фазы. Плоскость скольжения обычно проходит по диффузному слою, и часть его ионов оста-

Величина скачка потенциала φ на границе раздела «твердое тело (Т) – раствор (Ж)» равна сумме величин падения потенциала в плотном (ψ_1) и диффузном (ψ_2) слоях ДЭС. Потенциал φ называют поверхностным или термодинамическим. Потенциал ψ_1 является потенциалом плоскости наибольшего приближения. Плоскость проходит через центры ближайших к поверхности противоионов на расстоянии δ_1 от поверхности Т.

ется в дисперсионной среде. В результате дисперсионная среда и дисперсная фаза оказываются противоположно заряженными. Потенциал, возникающий на плоскости скольжения при отрыве части диффузного слоя, называется электрокинетическим потенциалом, или ζ (дзета)-потенциалом (рис. 7). Плоскость скольжения может находиться на разном расстоянии от межфазной поверхности. Это расстояние зависит от скорости движения фаз, вязкости среды, природы фаз и других факторов.

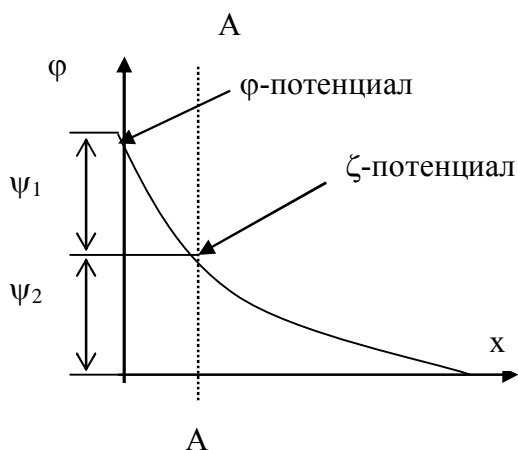


Рис. 7. Изменение ϕ -потенциала в разбавленных растворах (AA – граница скольжения)

При рассмотрении строения ДЭС (см. рис. 6) было показано, что величина скачка потенциала ϕ на границе раздела твердой и жидкой фаз равна сумме величин падения потенциала в плотном (ψ_1) и диффузном (ψ_2) слоях: $\phi = \psi_1 + \psi_2$.

В разбавленных растворах ζ -потенциал близок к значению ψ_2 , поскольку граница скольжения жидкости в этом случае совпадает с плоскостью наибольшего приближения (границей раздела между внутренней и внешней частью двойного слоя): $\phi = \psi_1 + \zeta$ (рис. 7). В концентрированных растворах, когда потенциал резко изменяется с расстоянием, такого совпадения границ и равенства ψ_2 и ζ не наблюдается.

Величина ζ -потенциала дисперсных частиц, а с ним и их подвижность, зависят от ряда факторов: температуры, разбавления системы и добавления электролитов.

Повышение температуры приводит к расширению диффузного слоя даже при прежнем содержании в нем противоионов. Кроме того, приобретая высокую тепловую энергию, часть противоионов переходит из плотного слоя в диффузный, при этом увеличивается и заряд частицы. Оба эти фактора вызывают возрастание ζ -потенциала. Однако при большем повышении температуры происходит десорбция потенциалообразующих ионов, означающая снижение заряда частицы, а значит, и ζ -потенциала. В результате зависимость ζ -потенциала от температуры носит экстремальный характер.

При увеличении объема дисперсной системы за счет добавления чистого растворителя (например, воды) снижается ионная сила раствора. Это приводит к тем же эффектам и в той же последовательности, что и при нагревании системы. Во-первых, увеличивается толщина диффузного слоя противоионов, во-вторых, усиливается десорбция противоионов из частицы. Величина ζ -потенциала возрастает. При более сильном разбавлении начинают десорбироваться потенциалобразующие ионы, и ζ -потенциал снижается.

При добавлении в коллоидный раствор индифферентных электролитов (не содержащих таких ионов, которые были бы способны к избирательной адсорбции) повышается ионная сила. При этом уменьшается толщина диффузного слоя противоионов и происходит сдвиг распределения противоионов между плотным и диффузным слоями в сторону плотного слоя. Оба эффекта однозначно приводят к снижению величины ζ -потенциала вплоть до нулевого значения, при котором происходит коагуляция коллоидных частиц.

Благодаря наличию ζ -потенциала частица обладает подвижностью в электрическом поле. Если величину подвижности определить экспериментально, то можно рассчитать ζ -потенциал (в вольтах) для сферических частиц по формуле $\zeta \approx 2,1 \cdot 10^6 u$, где u – подвижность сферических частиц в воде. Если подвижность сферических коллоидных частиц в воде равна $3,7 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, то электрокинетический потенциал составит величину $7,5 \cdot 10^{-2} \text{ В}$. Зная величину потенциала, примерный размер частиц и ионную силу раствора, можно оценить заряд коллоидной частицы.

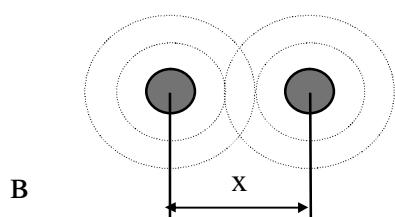


Рис. 8. Взаимодействие коллоидных частиц

В любом гидрозоле все коллоидные частицы имеют одинаковый знак заряда. Поэтому при сближении частиц между ними возникает электростатическое отталкивание в результате перекрывания диффузных частей двойного электрического слоя частиц (рис. 8). Потенциальная энергия электростатического отталкивания тем больше, чем больше перекрывание диффузных слоев, то есть чем меньше расстояние между частицами (x) и чем больше толщина двойного электрического слоя.

Структура ДЭС резко изменяется при добавлении к коллоидному раствору электролитов или ПАВ. С увеличением концентрации индифферентного (не содержащего потенциалопределяющих ионов) электролита происходит сжатие ДЭС. Это сжатие сопровождается

понижением ψ_1 и ξ - потенциалов при неизменном потенциале поверхности ϕ . С ростом заряда противоиона при постоянной его концентрации эти потенциалы также понижаются.

Высокозарядные ионы типа Fe^{+3} и Al^{+3} или большие органические ионы могут адсорбироваться неэквивалентно (сверхэквивалентно). Поэтому возможно изменение не только величины, но и знака заряда поверхности. При этом зависимость ξ -потенциала от концентрации противоиона проходит через изоэлектрическую точку.

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

– наибольшее развитие диффузный слой получает при очень малых концентрациях электролита за счет теплового движения ионов и равномерного их распределения по всему объему раствора;

– при увеличении концентрации электролита ДЭС сжимается и ξ -потенциал падает;

– коагуляция имеет место при сжатии ДЭС и величине ξ -потенциала около 25...30 мВ (порог коагуляции).

Потенциальная энергия взаимодействия (U) между коллоидными частицами представляет собой алгебраическую сумму потенциальной энергии электростатического отталкивания ($U_{\text{Э}}$) и потенциальной энергии дисперсионного притяжения ($U_{\text{Д}}$) между ними:

$$U = U_{\text{Э}} + U_{\text{Д}}. \quad (23)$$

Если $U_{\text{Э}} > U_{\text{Д}}$ (по абсолютной величине), то отталкивание преобладает над притяжением и дисперсная система устойчива. Если $U_{\text{Э}} < U_{\text{Д}}$, то происходит соединение коллоидных частиц, сталкивающихся при броуновском движении в более крупные агрегаты, и осаждение последних.

На рис. 9 приведены зависимости величин U , $U_{\text{Э}}$ и $U_{\text{Д}}$ от расстояния между коллоидными частицами (x).

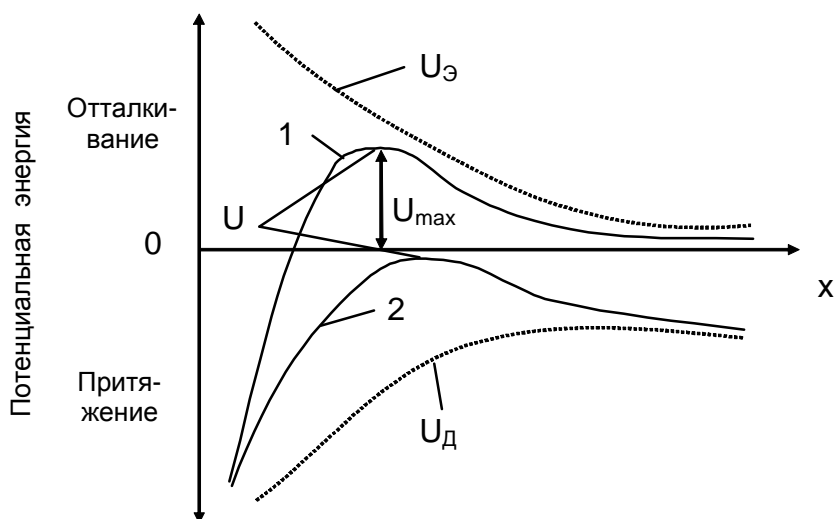


Рис. 9. Потенциальная энергия взаимодействия частиц

Как видно из рисунка, результирующая энергия взаимодействия U приводит к притяжению ($U < 0$) на очень малых и к отталкиванию ($U > 0$) - на больших расстояниях между частицами. Решающее значение для устойчивости систем имеет величина потенциального барьера отталкивания (U_{\max}), которая в свою очередь зависит от хода кривых $U_{\text{д}}$ и $U_{\text{э}}$. Чем больше величина барьера, тем устойчивее коллоидная система. С уменьшением этой величины все большее число коллоидных частиц способно преодолеть потенциальный барьер отталкивания, а скорость коагуляции возрастает. Наконец, если энергетического барьера отталкивания не существует (кривая 2), наступает быстрая коагуляция, когда каждое соударение коллоидных частиц приводит к их агрегации.

Значительное уменьшение U_{\max} происходит в результате изменения потенциальной энергии электрического отталкивания (то есть хода кривой 1), вызванного добавлением электролитов к коллоидному раствору. С увеличением концентрации электролитов все большая часть противоионов вытесняется из диффузной в адсорбционную часть двойного электрического слоя. При этом толщина диффузной части, а вместе с ней и всего двойного слоя уменьшается (слой сжимается), в результате этого потенциальный барьер отталкивания уменьшается и смещается в сторону меньшего расстояния между коллоидными частицами. Когда двойной электрический слой сжимается до толщины адсорбционного слоя, то вся кривая взаимодействия дисперсных частиц оказывается в области притяжения и наступает быстрая коагуляция. Величина потенциального барьера в случае проявления электрического фактора устойчивости коллоид-

ных систем связана с величиной электрокинетического потенциала (ξ) коллоидных частиц. С уменьшением потенциального барьера отталкивания снижается и абсолютное значение ξ -потенциала.

Действие структурно-механического фактора стабилизации проявляется в том случае, когда поверхность частиц покрыта слоем молекул стабилизатора, обладающим структурной вязкостью и механической прочностью. Наличие структурно-механического фактора стабилизации обуславливается, главным образом, свойствами адсорбционных слоев ориентированных ПАВ и высокомолекулярных веществ (ВМВ). По мнению некоторых исследователей, причиной стабилизирующего действия являются не собственно ПАВ и ВМВ, а наступающая вследствие их адсорбции гидрофилизация поверхности частиц.

Теоретические и экспериментальные исследования разных авторов показывают, что силы отталкивания в присутствии органических стабилизаторов поверхности коллоидных частиц не исчезают ни в точке нулевого заряда, ни даже в области высоких концентраций электролитов в системе. Такая стабилизация частиц дисперсной фазы имеет место при толщине структурных оболочек от нескольких единиц до нескольких десятков ангстрем и определяется преимущественно природой стабилизатора.

Агрегативная устойчивость тонких суспензий и эмульсий зависит от тех же факторов, что и устойчивость гидрозолей. Следует отметить взаимосвязь обоих факторов, заключающуюся, прежде всего в том, что увеличение заряда и потенциала поверхности частиц способствует развитию гидратных оболочек адсорбированного на поверхности стабилизатора. Таким образом, устойчивость лиофобных тонкодисперсных систем зависит от очень многих факторов и, в особенности, от химической природы всех компонентов системы и от их взаимодействия.

В лиофильных коллоидных системах взаимодействие частиц с растворителем происходит значительно сильнее, чем в лиофобных. Хотя частицы лиофильных золь в большинстве случаев, подобно лиофобным частицам, представляют собой агрегаты молекул, они имеют иное строение. Если в частицах лиофобных золь всегда содержится компактное ядро, лишенное электрических зарядов, то внутренняя часть лиофильных агрегатов (ассоциатов) всегда содержит то или иное количество жидкой дисперсионной среды.

Благодаря тому, что ядро лиофильной частицы содержит жидкую дисперсионную фазу, отделение вещества коллоида (дисперсной фазы) от жидкости, то есть явная коагуляция, наблюдается очень редко. Добавление электролитов (коагулянтов) способствует дегидратации лиофильных коллоидов, однако коагуляция происходит только при очень высоких (несколько молей на литр растворителя) концентрациях электролитов, или даже в растворах, близких к насыщению. Этот процесс, получивший название высаливания, резко отличается от коагуляции лиофобных коллоидов, протекающей при сравнительно невысоких концентрациях ($10^{-3} \dots 10^{-4}$ молей на литр) электролитов. Даже с чисто внешней стороны явная коагуляция лиофильных коллоидов отличается от коагуляции лиофобов, так как осадок-коагулянт содержит значительное количество жидкости и имеет вид жидких капель. Эта форма коагуляции получила название коацервации (от латинского *coacervatio* – скопление).

Вышеизложенное позволяет заключить, что выбор того или иного метода очистки сточных вод от коллоидно-растворенных веществ определяется типом коллоидной системы, соотношением лиофильной и лиофобной составляющих системы, факторами стабилизации коллоидных частиц. Если к этому добавить, что коллоидно-химические свойства системы подвержены сильному влиянию многих факторов: реакции среды, концентрации растворенных органических и неорганических веществ, температуры растворов, – то станет понятным, что в каждом отдельном случае необходим тщательный анализ причин, влияющих на устойчивость коллоидных частиц и их взаимоотношений с дисперсионной средой.

Принято разграничивать явления, приводящие к нарушению агрегативной устойчивости дисперсных систем под влиянием неорганических электролитов и органических веществ и называть их коагуляцией и флокуляцией, соответственно. Несмотря на внешнюю схожесть, они отличаются своим механизмом.

4.2. Коагуляция и коагулянты

Наибольшее практическое значение для очистки воды имеет коагуляция, когда снижение (исчезновение) энергетического барьера, препятствующего слипанию частиц, происходит за счет повышения концентрации электролитов. Из строения двойного электрического слоя мицелл лиофобных коллоидов ясно, что коагулирующим

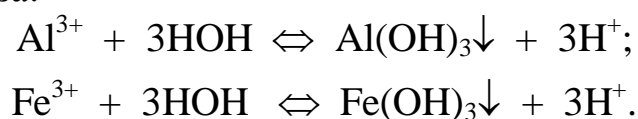
действием обладают только те ионы, заряд которых противоположен заряду частиц, – так называемые коагулирующие ионы. Для золь с отрицательно заряженной поверхностью частиц коагулирующими являются катионы, для золь с положительно заряженными частицами – анионы.

Чтобы вызвать коагуляцию золь, необходимо превысить некоторую максимальную концентрацию ионов коагулянтов – порог коагуляции. Согласно правилу Шульца-Гарди, обоснованному теоретически Б.В. Дерягиным, коагулирующая сила иона тем больше, чем выше величина его заряда. По экспериментальным данным, собранным Овербеком, соотношение средних пороговых концентраций одно-, двух-, трех- и четырехзарядных анионов для золь $\text{Al}(\text{OH})_3$ составляет 1:0,012:0,0015:0,0010. Коагулирующая сила ионов одинаковой зарядности зависит от их радиуса и энергии гидратации.

Коагуляция наступает обычно не в изоэлектрической точке, а после снижения заряда частиц до некоторой критической величины. Причем адсорбция коагулирующих ионов не превышает к этому моменту половины предельной величины адсорбции. Значение ξ -потенциала, соответствующее критической величине заряда частицы, по одним опытными данным, не зависит от вида электролита и составляет в среднем ± 30 мВ, по другим – такая зависимость существует.

В практике очистки питьевых и сточных вод в качестве коагулянтов обычно используют соли, содержащие многозарядные катионы, в основном соли алюминия, железа или их смеси в различных пропорциях. В редких случаях находят применение соли магния, кальция, цинка и титана. Выбор в качестве коагулянтов указанных солей обусловлен тем обстоятельством, что частицы взвесей в сточных водах несут на своей поверхности в большинстве случаев отрицательный заряд. В тех же случаях, когда частицы заряжены положительно, используют соли, содержащие многозарядные анионы: сульфат натрия, тринатрийфосфат или полифосфаты, ферроцианид или ферроцианид калия.

При введении в воду солей алюминия и железа в результате реакции гидролиза образуются малорастворимые в воде гидроксиды алюминия и железа:



Данные исследований показывают, что при обработке воды солями алюминия или железа помимо их гидроксидов образуются различные продукты – гидроксокомплексы (оксигидраты) и малорастворимые основные соли. В зависимости от значения рН воды и ее ионного состава при гидролизе указанных солей возможно образование:

а) соединений катионного типа:

$\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$; $\text{Al}_2(\text{OH})_5^+$; $\text{Al}_4(\text{OH})_8^{4+}$; $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$; $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$;
 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$; $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ и $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$;

б) анионного типа: $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ и $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$;

в) амфотерного типа: $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

При значениях рН, меньших оптимальных значений рН коагуляции, эти соединения относятся, как правило, к катионному типу, а при $\text{pH} > \text{pH}$ оптимальных – к анионному. При значениях рН, близких к оптимальным, в воде присутствуют в основном $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Значение рН при оптимальных условиях коагуляции для $\text{Al}(\text{OH})_3$ составляет 5,6, а для $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – 8,0. По мнению других авторов оптимальное значение рН зависит от состава и количества примесей в воде и колеблется в широких пределах (например, для $\text{Al}(\text{OH})_3$ от 4,0 до 8,0).

В процессе гидролиза солей алюминия и железа происходит снижение агрегативной устойчивости системы под действием электролита (введенной соли), сорбция ионов на поверхности частиц и образование в результате химической реакции нового соединения, обладающего гидрофобными свойствами. Выделение твердой фазы коагулянта из пересыщенного раствора (кристаллизация) протекает в три стадии: а) инкубационный период (образование зародышей); б) рост частиц твердой фазы; в) старение твердой фазы. Наиболее медленным и сложным процессом, характеризуемым термином «старение», является образование и развитие коагуляционных структур из частиц твердой фазы.

Развитие коагуляционных процессов приводит к образованию сверхмицеллярных (вторичных) коллоидных структур. Возникновение этих структур вызвано тем, что агрегаты частиц золь гидроксидов железа и алюминия имеют неправильную форму, вследствие чего на отдельных участках их поверхности снижен термодинамический потенциал и мала концентрация потенциалоопределяющих ионов. При соприкосновении этих участков происходит слипание агрегатов. С другой стороны, участки с повышенным потенциалом, принадлежащие различным частицам, отталкиваются друг от друга, раз-

двигая агрегат. Равновесие между силами сцепления частиц и оттапливания приводит к формированию структур, состоящих из пространственных ячеек, внутри которых заключена вода. При достаточной концентрации дисперсной фазы такие вторичные структуры охватывают весь объем раствора (рис. 10).

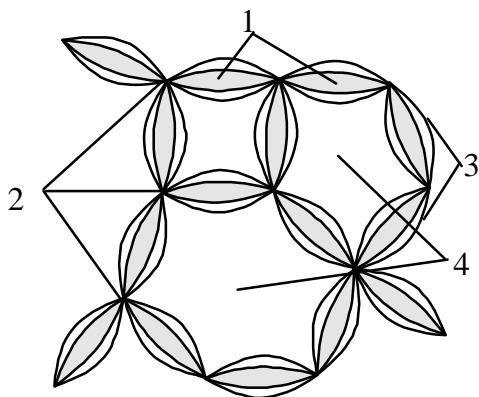


Рис. 10. Схема вторичной коагуляционной структуры:

1 – частицы дисперсной фазы; 2 – стабилизирующие участки поверхности; 3 – участки поверхности, сохранившие устойчивость; 4 – полости, заполненные водой

На втором этапе процессов старения происходит разрыв пространственной сетки. Это вызвано увеличением прочности связи на отдельных участках коагуляционных структур, в результате чего появляются механические напряжения, и структуры распадаются на отдельные хлопья.

Какова же роль коагуляционных структур соединений железа и алюминия в процессах коагуляции «чужеродных» частиц, находящихся в воде? Взаимодействие таких структур с частицами лиофобных и лиофильных коллоидов не может быть представлено с позиций единого механизма. Роль их в процессах коагуляции чрезвычайно многообразна. На первом этапе формирования коагуляционных структур преобладают адсорбционные процессы, заключающиеся в закреплении и концентрировании коллоидных частиц примесей на развитой поверхности пространственных сеток. При этом наиболее эффективно происходит очистка сточных вод от органических лиофильных коллоидов (в том числе ПАВ и ВМВ), активно адсорбирующихся на свежей поверхности гидроокисей железа и алюминия. Кроме того, возможен захват коллоидных частиц примесей в полости сеток и совместное осаждение с коллоидными образованиями железа и алюминия. На втором этапе происходит взаимная коагуляция разных по природе частиц – коагулянта и коллоидных примесей, находящихся в воде. Весь этот комплекс явлений, включающий в себя адсорбционные и коагуляционные процессы, получил название гетерокоагуляции. Принципы гетерокоагуляции сводятся к принципам

коагуляции одинаковых по природе частиц и описываются одними и теми же закономерностями.

Старение гелей гидроксидов железа и алюминия рассматривается в общем смысле как переход системы из неравновесного в равновесное состояние. Старение гелей сопровождается выделением части интермицеллярной (капиллярной) жидкости и постепенной утратой первоначальных поверхностных свойств. Повышение температуры, концентрации электролитов, увеличение рН среды ускоряют старение.

Важное свойство коагуляционных структур – *тиксотропная обратимость* или *тиксотропия*, под которой понимают способность структур восстанавливаться после их механического разрушения. Как уже указывалось, при неполной астабилизации частиц в местах их контакта сохраняются водные прослойки небольшой толщины. Прослойки снижают прочность структуры, но, обладая «смазочной» способностью, придают ей пластичность. Чем тоньше прослойка, тем менее прочна структура, но тем полнее происходит ее восстановление после разрушения. На скорость восстановления влияют рН среды и размер первичных частиц. Повышение температуры и медленное перемешивание способствуют тиксотропному восстановлению. Свежеосажденные коагулянты солей алюминия и железа могут быть без ущерба подвергнуты перемешиванию с довольно высоким скоростным градиентом. Однако по мере старения тиксотропные свойства гелей ухудшаются.

Коагуляционная структура может разрушаться под действием ионов, способных адсорбироваться на поверхности частиц. Этот процесс, обратный коагуляции, носит название *пептизации*.

Пептизация происходит в том случае, когда величина заряда частиц увеличена до значения, превышающего критическое, или поверхность частиц гидрофилизирована. Свежие осадки, в которых процесс кристаллизации еще не получил развития, пептизируются лучше, чем постаревшие. Перемешивание, встряхивание, повышение температуры ускоряют пептизацию. Хорошими пептизаторами гидроксидов алюминия и железа являются кислоты, щелочи, ПАВ. Согласно правилу Оствальда, с увеличением количества осадка его пептизируемое количество вначале растет, а затем падает до нуля. Это объясняется тем, что по мере возрастания массы осадка при постоянном количестве пептизатора доля последнего, адсорбируемая единицей поверхности осадка, будет уменьшаться. Из правила вытекает важное следствие о том, что путем добавления к золю избытка

осадка, из которого он получен пептизацией, можно снова скоагулировать этот золь.

Как указывалось выше, при добавлении к дисперсной системе достаточно больших количеств ВМВ и ПАВ последние образуют на поверхности частиц адсорбционные слои, повышающие устойчивость золя. Поскольку такие органические вещества проявляют свойства лиофильных коллоидов, то они как бы сообщают поверхности частиц золей лиофильные свойства, другими словами пептизируют золь. Это явление носит название коллоидной защиты. По современным представлениям коллоидная защита является следствием возникновения или усиления различных факторов стабилизации: гидратации поверхности частиц, изменения величины и знака ξ -потенциала частиц, взаимного отталкивания гибких макромолекул, адсорбированных на частицах золей. Адсорбция защитного вещества на поверхности частиц может сопровождаться химическим взаимодействием с образованием в поверхностных слоях гидрофильных комплексов.

Добавление к золю небольших количеств ВМВ и ПАВ, которые не обеспечивают полное покрытие частиц золя, вызывает явление, противоположное защите – *сенсibilизацию*, то есть повышение чувствительности золя к действию электролитов. Явлением сенсibilизации объясняется, в частности, быстрая коагуляция суспензий угля и глин при добавлении крахмала и извести, увеличение сорбции $\text{Fe}(\text{OH})_3$ на зернах графита в присутствии желатина и др.

Подводя итоги рассмотренным выше закономерностям коагуляции с помощью солей алюминия и железа необходимо отметить следующее:

1) механизм коагуляционного действия этих солей чрезвычайно сложен и многообразен;

2) роль коагулирующих ионов выполняют, в основном, катионы железа и алюминия в начальный момент внесения солей в сточные воды;

3) основное значение в процессе коагуляции отрицательно заряженных частиц сточных вод имеют оксигидратные коагуляционные пространственные структуры;

4) очистка сточных вод от лиофобных коллоидов происходит на основе гетерокоагуляции коллоидных частиц с частицами продуктов гидролиза солей алюминия и железа;

5) очистка сточных вод от лиофильных коллоидов происходит на основе адсорбционного взаимодействия органических ионов и их

ассоциатов с поверхностью частиц продуктов гидролиза солей алюминия и железа.

Виды и состав коагулянтов на основе солей алюминия и железа довольно обширны. Наибольшее распространение получили сернокислый алюминий и хлорное железо, а также хлориды и гидроксохлориды алюминия ($\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$). Помимо этих коагулянтов для обработки сточных вод предложены различные глины, алюминий- и железосодержащие отходы производств, пасты и смеси; шламовые отходы производства $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, содержащие кремнекислоту; коагулянты, полученные путем взаимодействия основных хлоридов алюминия со щелочными реагентами; смесь сульфата алюминия с алюминатом натрия и добавкой гидрофильных веществ типа крахмала; смесь алюмината натрия с тонкодисперсными остатками от выщелачивания щелочью бокситов; травильные растворы; смесь, образующаяся при выщелачивании серной кислотой и нейтрализации избыточной кислотности обожженной глиной; паста, полученная осаждением солей алюминия из сточных вод аммиаком; основные соли алюминия, активированные многовалентными анионами кислот (H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_2SiO_3); железный купорос; хлорное железо, полученное обработкой хлором железного лома (иногда непосредственно на станциях водоочистки); сернокислое окисное железо, полученное из нитритных (колчеданных) огарков – отходов сернокислотного производства; сернокислое железо, полученное из отходов сернокислотного производства двуокиси титана. Существуют способы производства смешанных коагулянтов кислотной обработкой шлаков, золы и глин, содержащих заметные количества железа и алюминия. Эффективность и экономичность различных видов коагулянтов определяется, в основном, концентрацией в них активной части – солей алюминия и железа.

4.3. Флокуляция и флокулянты

Некоторые ВМВ и ПАВ при определенных концентрациях способны самостоятельно, без добавления неорганических электролитов, вызывать агрегацию частиц лиофобных коллоидов. Объединение частиц в агрегаты в этом случае осуществляется в дополнение (а иногда взамен) к непосредственному контакту частиц за счет их взаимодействия через молекулы органических веществ. Такие вещества получили название флокулянты, а разделение фаз коллоидных

систем с их помощью называли флокуляцией.

Введение химической обработки воды коагулянтами было достаточно знаменательным этапом в разработке методов очистки воды. Однако сейчас, когда постоянно повышаются требования к качеству очищенной воды, стали очевидны некоторые существенные недостатки химической технологии очистки воды.

Общий недостаток всех методов очистки воды с применением коагулянтов заключается в том, что в условиях постоянно изменяющегося качества воды в источнике технологический режим работы очистных сооружений становится часто нерегулируемым.

Подбор дозы коагулянта может обеспечить требуемый эффект очистки. Но, в зависимости от многих изменяющихся параметров, эффективность работы аппаратуры, нагрузка на нее, продолжительность фильтроциклов и скорость меняются.

Недостаточная эффективность аппаратуры во многом определяется такими недостатками коагулянтов, как медленный гидролиз и малая скорость хлопьеобразования при малых температурах, недостаточная прочность хлопьев, их разрушение и вынос из аппарата.

Для восполнения этих недостатков используются различные методы. Наилучшие результаты были достигнуты при применении флокулянтов, то есть веществ, способствующих коагуляции. Небольшие их добавки в воду в дополнение к обычным коагулянтам (а иногда – вместо) способствуют хлопьеобразованию, отстаиванию и фильтрованию, стабилизируют процесс очистки, повышают качество, увеличивают эффективность работы оборудования.

Способность ВМВ флокулировать коллоидные частицы была открыта французским исследователем В. Анри в 1903 г. Флокулянты принадлежат к классу линейных полимеров, для которых характерна цепочечная структура макромолекул. Молекулярная масса достигает нескольких миллионов, а длина цепочки, состоящей из ряда повторяющихся звеньев – сотен и тысяч ангстрем. В качестве флокулянтов используют ВМВ, хорошо растворимые в воде. По современным представлениям их растворы являются истинными растворами, то есть гомогенными однофазными и термодинамически устойчивыми системами.

Механизм действия флокулянтов сводится, в основном, к следующему. Благодаря большому количеству функциональных групп, одна макромолекула взаимодействует одновременно с несколькими коллоидными частицами, как бы связывая их нитями или мостиками (рис. 11).

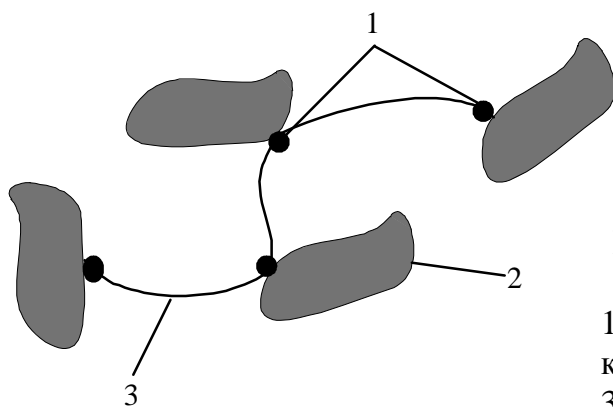


Рис.11. Мостиковые структуры при флокуляции:
 1 – функциональные группы флокулянтов; 2 – коллоидная частица;
 3 – макромолекула флокулянта

Согласно мостиковой модели, флокуляция состоит, во-первых, в закреплении концов макромолекул на поверхности частиц, и, во-вторых, в адсорбции простертых в глубину раствора сегментов молекул на вакантных участках соседних частиц. Адсорбционное закрепление макромолекул на твердых поверхностях характеризуется следующими закономерностями:

1) оптимальные условия флокуляции достигаются при дозах реагентов, обеспечивающих покрытие доступных участков поверхности твердых частиц;

2) пересыщение поверхности частиц макромолекулами приводит к ухудшению флокуляции, поскольку в этом случае свободные концы макромолекул могут адсорбироваться на той же поверхности, образуя петли, а число мостиковых связей между соседними частицами при этом уменьшается;

3) между оптимальной дозой флокулянта и площадью, доступной для адсорбции поверхности частиц дисперсной фазы, существует линейная зависимость;

4) катионные флокулянты адсорбируются преимущественно на отрицательно заряженных частицах, а анионные – на положительно заряженных. Неионогенные флокулянты адсорбируются преимущественно на незаряженных участках поверхности своими гидрофобными участками.

Необходимо отметить, что для успешной полимерной флокуляции необязательна как гидрофобизация частиц, так и снижение ξ -потенциала до критического значения. Флокуляция может происходить и в концентрированных солевых растворах, где ξ -потенциал близок к нулю и действие простых электролитов малоэффективно. Концентрации полиэлектролитов, необходимые для начала флокуляции суспендированных частиц, намного ниже концентраций неор-

ганических электролитов, вызывающих коагуляцию этих же частиц. Эти факты можно объяснить тем, что флокуляция начинается на значительно большем расстоянии, чем обычная коагуляция. Вполне возможно, что адсорбция макромолекул создает условие для образования хлопьев и из устойчивых частиц, которые в отсутствие полимера не способны преодолеть существующие между ними силы отталкивания и коагулировать.

Наиболее эффективная флокуляция и максимальный размер хлопьев должны наблюдаться при определенном размере макромолекул, точнее при определенном соотношении между размером коллоидных частиц и макромолекул полимера. Следует указать, что при большом различии в размерах коллоидных частиц и макромолекул полимера флокуляция вообще становится невозможной вследствие малой вероятности образования полимерных мостиков. Причины невозможности флокуляции в этом случае видны из рис. 12.

Подобная адсорбция способствует стерической стабилизации коллоидных частиц. Стабилизирующие свойства полимеров усиливаются с уменьшением их молекулярной массы.

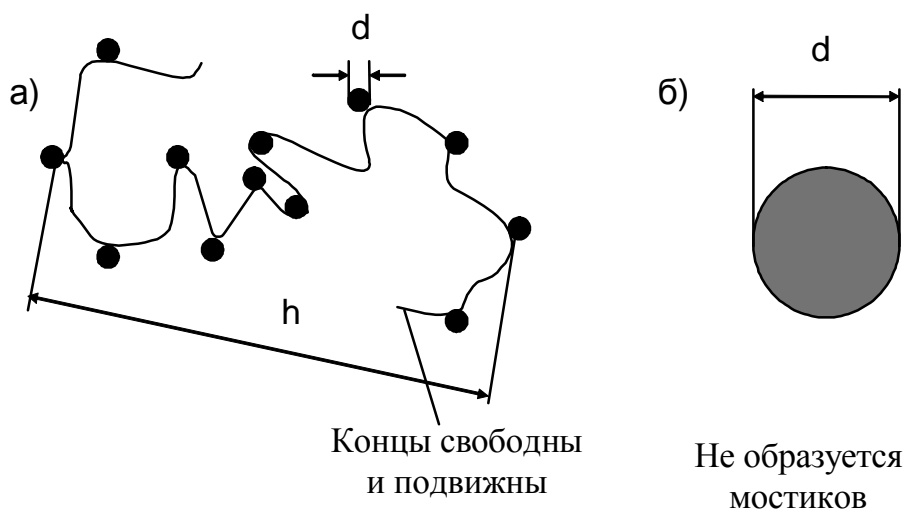


Рис. 12. Влияние соотношения размеров макромолекул и коллоидных частиц на процесс флокуляции:

- а) макромолекулы намного больше частиц; б) коллоидные частицы намного больше макромолекул: h – статистический размер макромолекул; d – размер коллоидных частиц

Расход флокулянтов во многом зависит от дисперсности системы. С увеличением дисперсности расход увеличивается, а в ряде случаев флокуляция, как показано на рисунке, вообще не достигается.

ся. Поэтому довольно часто в практике водоподготовки и очистки сточных вод используют совместное действие простых электролитов или коагулянтов и полиэлектролитов. Электролиты, содержащие в своем составе коагулирующие ионы, как бы подготавливают коллоидную систему к флокуляции, снижая энергетический барьер между частицами. Расход флокулянта при этом резко снижается.

В зависимости от количества добавленного полимера и условий его внесения может происходить как снижение, так и повышение устойчивости дисперсии.

Эффективность флокуляции характеризуется по меньшей мере тремя параметрами:

- глубиной минимума на кривых устойчивости (то есть степень осветления за данный период);

- минимальной концентрацией флокулянта, вызывающей максимальную флокуляцию;

- протяженностью области дестабилизации (чем больше интервал, в котором происходит интенсивная флокуляция, тем легче управлять этим процессом и тем меньше опасность ухудшения эффективности при отклонении дозы реагента от оптимальной).

Флокулирующую способность иногда определяют по формуле:

$$\Phi = V/C_{\min}, \quad (24)$$

где V – скорость осветления суспензии; C_{\min} – минимально необходимая для этого концентрация реагента. Хорошие флокулянты – это те, которые обеспечивают максимальную очистку при минимальном расходе реагента и достаточно большой области флокуляции.

Основными факторами, влияющими на эффективность процесса, являются: природа и количество реагента, молекулярная масса и заряд ионогенных групп, содержание в системе дисперсной фазы и электролитов и др.

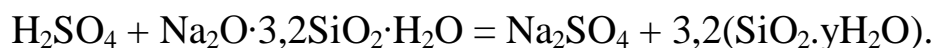
Макромолекулы флокулянтов могут находиться в воде в неионизированном состоянии или диссоциировать в той или мере на ионы. В соответствии с этим различают неионогенные флокулянты и полиэлектролиты. К полиэлектролитам относятся такие полимеры, в молекулах которых имеются группы с кислотными или основными свойствами: $-\text{COOH}$; $-\text{SO}_2\text{OH}$; $-\text{PO}(\text{OH})_2$; $-\text{NH}_2$; $=\text{NOH}$ и др. То есть, полиэлектролиты представляют собой сильные или слабые кислоты или основания. При их диссоциации образуются высокомолекулярные поливалентные и простые низковалентные ионы. По знаку заря-

да высокомолекулярных ионов различают анионные, катионные флокулянты и амфотерные.

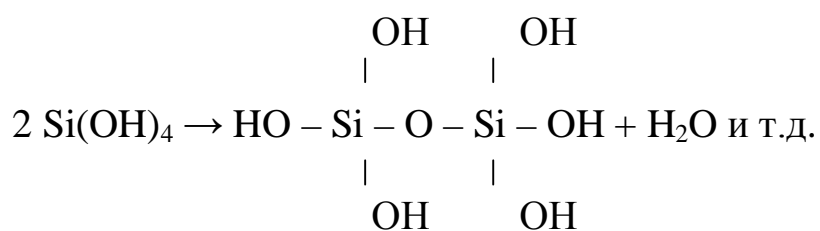
Высокомолекулярные флокулянты обычно подразделяют на три группы: *активная кремниевая кислота, природные флокулянты* или получаемые из растительного сырья (крахмал, эфиры, альгинат натрия и т.д.), *синтетические органические полимеры* (ПАА, полиоксипропилен, полиакрилаты, полиэтиленгликоль и др.).

Активная кремниевая кислота (АК) – это коллоидный раствор кремниевой кислоты или ее труднорастворимых солей, то есть это высокомолекулярный неорганический полиэлектролит анионного типа. АК – не стандартный продукт, готовится на станциях перед употреблением. Сырьем для ее приготовления является жидкое стекло – водный раствор силиката натрия $m\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, где m/n – модуль жидкого стекла.

Перед работой проводят активацию жидкого стекла. Для этого обычно используют любые кислые вещества, вытесняющие кремнекислоту из ее солей. Активация заключается в нейтрализации щелочности, разложении силиката натрия и получении свободной кремнекислоты или ее солей:



Условия подбираются такие, чтобы шла полимеризация образующейся кислоты и образование коллоидной системы кремнекислоты:



В результате диссоциации неполимеризованных групп кремнекислоты частицы коллоида приобретают отрицательный заряд, вокруг которого располагаются положительно заряженные компенсирующие ионы. Правильно приготовленный гель кремнекислоты сохраняет свою устойчивость в течение 7–8 дней, после чего может застудневать.

Большую группу флокулянтов составляют высокомолекулярные вещества растительного и животного происхождения. К этой группе относятся крахмал, декстрин, желатин, эфиры целлюлозы, альгинат натрия и гуаровые смолы. Преимущество флокулянтов природного

происхождения заключается в отсутствии у них токсических свойств и полной безвредности для организма человека.

Некоторые флокулянты (крахмал, альгинаты и гуаровые смолы) выделяют непосредственно из растений. Эфиры целлюлозы, включая карбоксиметилцеллюлозу, декстрин и другие производные крахмала, получают путем химической переработки природных продуктов. При переработке получают разнообразные флокулянты с различными функциональными группами, электрическими свойствами, молекулярными массами.

К синтетическим флокулянтам относятся водорастворимые полимеры, получаемые из продуктов химической и нефтехимической промышленности. Наибольшее распространение получили полиакриламид, полиоксиэтилен, натриевые соли и эфиры полиакриловой и полиметакриловой кислот, поливинилпиридин, сополимеры малеинового ангидрида и винилацетата, полимеры на основе стирола. Применение синтетических флокулянтов для очистки воды разрешается санитарными органами только после всестороннего их обследования и проверки.

Из катионных флокулянтов наибольшее применение получили: *полиэтиленмин*, содержащий первичные, вторичные и третичные аминогруппы, флокулянты, содержащие группы четвертичного аммониевого основания (ВА-2, ВА-112, ВПК-101) и др.

Из анионных флокулянтов наибольшее применение получил ПАА –технический полиакриламид. Применяют два сорта технического ПАА: известковый и аммиачный. Известковый ПАА представляет собой сополимер акриламида и акрилата кальция:



Карбоксильные группы придают молекуле ПАА свойства анионного полиэлектролита. Наличие в его составе аминогруппы обуславливает слабые амфотерные свойства ПАА. Начальная константа диссоциации карбоксильных групп в ПАА равна $4,47 \cdot 10^{-5}$; молекулярная масса колеблется от $3,4 \cdot 10^6$ до $4,5 \cdot 10^6$. Гидролизированный ПАА получают омылением технического ПАА щелочью при $50 \dots 80$ °С. Гидролизный ППАА является флокулянтом со значительно более резко выраженными анионными свойствами, чем технический ПАА, лучше флокулирует частицы в нейтральной и щелочной среде.

При использовании флокулянтов амфотерного типа по-прежнему остаются незаменимыми природные соединения, пред-

ставленные веществами белковой природы (желатин, казеин). Использование их в технологии сточных вод сдерживается из-за высокой дефицитности белковых продуктов. В последние годы была показана возможность использования в качестве флокулянтов белковых веществ, полученных путем плазмолиза активного ила и кормовых дрожжей.

В качестве флокулянтов довольно широко используются также низкомолекулярные органические соединения – ПАВ различных типов. Особенностями их флокулирующего действия является ориентированная адсорбция на поверхности частиц, приводящая к гидрофобизации поверхности. В отличие от мостиковой флокуляции, присущей ВМВ, флокуляция с помощью ПАВ получила название «гидрофобной» флокуляции.

Выбор того или иного типа флокулянта в основном определяется величиной и знаком заряда флокулируемых частиц. Дело в том, что адсорбционное закрепление молекул флокулянта на поверхности частиц в большинстве случаев определяется электростатическим взаимодействием функциональных групп флокулянтов с активными центрами поверхности частиц. Катионные флокулянты лучше флокулируют отрицательно заряженные частицы, анионные – положительно заряженные. Неионные реагенты используют обычно для флокуляции тонкодисперсных частиц, занимающих промежуточное положение между грубодисперсными и коллоидными частицами и обладающих невысоким поверхностным зарядом.

4.4. Технологические процессы с использованием коагулянтов и флокулянтов

Коагулянты и флокулянты применяются в основном для очистки сточных и природных вод от взвешенных и коллоидно-дисперсных веществ. При этом одновременно снижаются цветность, бактериальная загрязненность, а в отдельных случаях запахи и привкусы воды.

Технологический процесс очистки коагулянтами, как правило, состоит из следующих операций: складирование реагентов, предварительное осветление, подщелачивание воды, подготовка и смешение коагулянта, обесцвечивание и осветление (рис. 13).

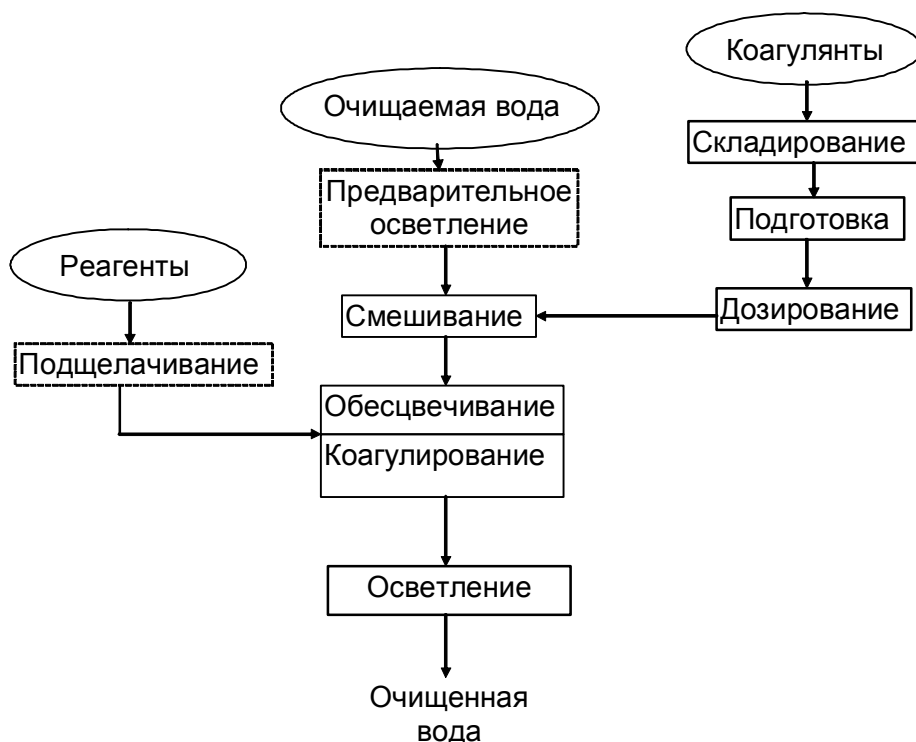


Рис. 13. Технологический процесс очистки воды коагулянтами

При полидисперсном составе взвешенных веществ сточные воды предварительно осветляют. Более мелкие минеральные или органические взвеси отделяют отстаиванием или фильтрованием на медленных фильтрах.

Очищаемую воду подщелачивают, если щелочной резерв недостаточен для хорошего гидролиза коагулянтов. Для подщелачивания воды и связывания образующегося при гидролизе агрессивного диоксида углерода применяют гидроксид или карбонат натрия, карбонат кальция и известь, а также в небольших количествах аммиак и аммиачную воду.

При подщелачивании поддерживают рН в пределах 6,5...7,5. Это благоприятствует также уменьшению остаточного содержания алюминия и железа в очищенной воде и снижению ее коррозионных свойств.

Осветление и обесцвечивание мутных вод с повышенной жесткостью коагулянтами лучше осуществлять при высоких значениях рН, а цветных мягких вод – при пониженных. Лучше обесцвечивается вода при введении подщелачивающих реагентов после внесения коагулянтов, так как часть окрашенных веществ успевает сорбироваться в момент образования гидроксидов.

Одним из важнейших технологических параметров является доза коагулянта. Ее оптимальная величина зависит от свойств дисперсной системы: температуры, количества взвешенных и коллоидно-дисперсных веществ, цветности, ионного состава среды, значения рН и других свойств.

При недостаточной дозе коагулянта не достигается требуемый эффект очистки, а при избыточной – наряду с перерасходом дорогого реагента иногда может ухудшиться коагуляция. При определенных условиях ($4,5 > \text{pH} > 8,5$) отмечается повышенное остаточное содержание алюминия в очищаемой воде вследствие образования растворимых основных сульфатов алюминия при $\text{pH} < 4,5$ или алюмината натрия при $\text{pH} > 8,5$.

Большое влияние на дозу коагулянта оказывает температура (рис. 14). С уменьшением температуры доза резко возрастает, особенно в случае мутных вод. С уменьшением мутности воды влияние температуры сказывается меньше.

Доза коагулянта возрастает при увеличении содержания в воде взвешенных веществ, особенно для тонкодисперсной взвеси (рис. 15).

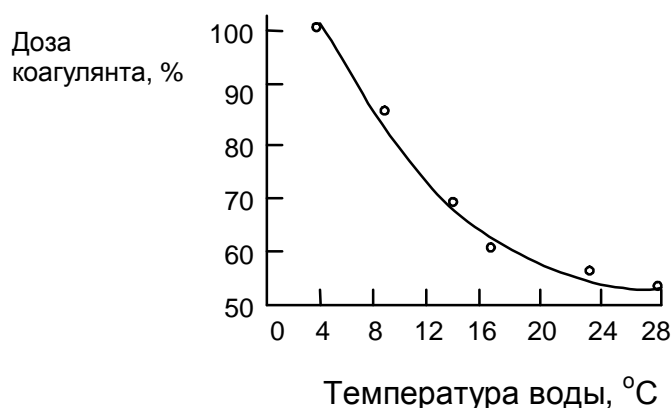


Рис. 14. Влияние температуры очищаемой воды на дозу коагулянта

В настоящее время нет формул для однозначного определения дозы коагулянтов, учитывающих многообразие свойств дисперсной системы. Поэтому ее определяют методом пробного коагулирования. В некоторых случаях для ориентировочных расчетов доза коагулянта (мг/дм^3) для цветных вод может быть определена по

формуле: $D = 4C^{1/2}$, где C – цветность воды (град).

При очистке мутных вод дозу коагулянта ориентировочно можно определить из графика (рис. 15), построенного по экспериментальным данным. При наличии взвешенных и окрашенных веществ принимается большая из доз, вычисленных по мутности или цветности.



Рис. 15. Зависимость дозы коагулянта от содержания в очищаемой воде взвешенных веществ: 1 – тонкодисперсная взвесь; 2 – грубодисперсная взвесь

включает следующие процессы: приготовление водных растворов коагулянта и флокулянта, их дозирование, смешение растворов со сточной водой, хлопьеобразование и выделение хлопьев из воды.

Один из вариантов принципиальной технологической схемы очистки сточных вод коагуляцией и флокуляцией представлен на рис. 16.

Как видно из него, схема предусматривает совместное использование коагулянта и флокулянта. Этот способ получил повсеместное распространение. Он позволяет добиться хорошего осветления воды благодаря ускорению процесса хлопьеобразования, увеличению скорости осаждения хлопьев, увеличению прочности и уменьшению влажности осадка. Схемы с отдельным использованием коагулянта и особенно флокулянта применяются значительно реже.

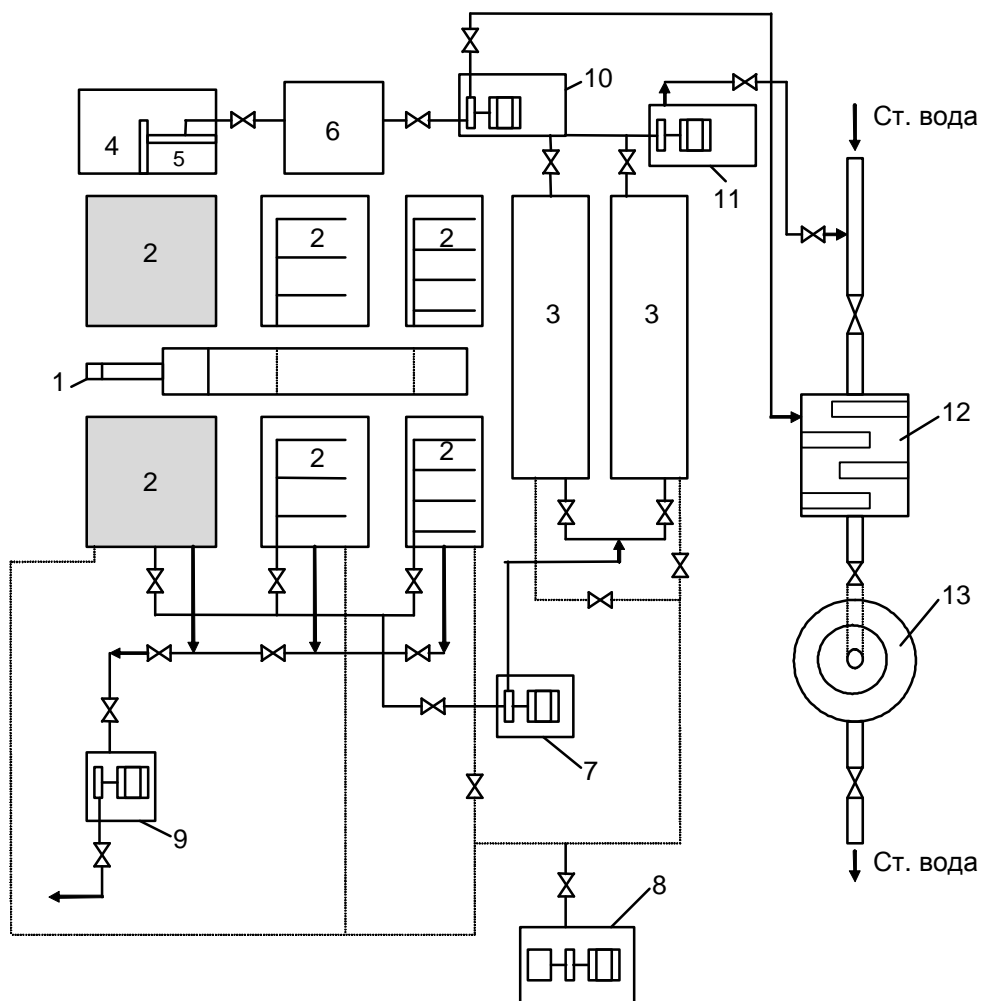


Рис. 16. Технологическая схема совместного использования коагулянтов и флокулянтов: 1 – автомашина; 2 – баки для сухого и мокрого хранения коагулянта; 3 – расходные баки для раствора коагулянта; 4 – склад флокулянта; 5 – реактор для приготовления раствора флокулянта; 6 – расходный бак раствора флокулянта; 7 – насос для перекачки раствора коагулянта в расходные баки; 8 – воздуходувка; 9 – насос для откачки шлама; 10 – дозировочный насос для раствора флокулянта; 11 – дозировочный насос для раствора коагулянта; 12 – смеситель; 13 – камера хлопьеобразования

Совместное применение коагулянтов и флокулянтов проводится, в основном, двумя способами. В первом способе флокулянты применяют для улучшения процесса фильтрования и повышения грязеемкости фильтров и контакта осветлителей. На станциях с двухступенчатой очисткой флокулянты в этом способе дозируют перед фильтрами в воду, прошедшую сооружения первой ступени и содержащую мелкие, не задержанные в этих сооружениях хлопья; на

станциях с одноступенчатой очисткой – перед контактными осветлителями или фильтрами.

Во втором, наиболее распространенном способе, флокулянты применяют для общего улучшения процесса очистки воды в отстойниках и осветлителях со взвешенным осадком, на фильтрах и флотаторах. Флокулянты в этом способе вводят перед сооружениями первой ступени в количестве, достаточном для интенсификации работы.

На рис. 16 показана лишь схема подачи реагентов. Она может заканчиваться любым из описанных способов. Коагулянт (например, сульфат алюминия), доставляемый на склад автомашинами 1, разгружают на колосниковые решетки баков 2 для сухого и мокрого хранения коагулянта.

По мере необходимости баки заполняют водой и растворяют коагулянт. Для интенсификации процесса растворения в баки подают сжатый воздух через систему перфорированных труб. После получения требуемой концентрации раствор насосом 7 перекачивается в один из расходных баков 3. Дозирование раствора коагулянта в воду осуществляется дозировочным насосом 11. Флокулянт (например, полиакриламид) со склада 4 подается на загрузку в реактор 5, оборудованный системой обогрева и мешалками. Приготовленный раствор флокулянта сливается в расходный бак 6, из которого дозировочным насосом 10 подается в сточную воду для улучшения хлопьеобразования.

На эффективность и экономичность коагуляционной и флокуляционной очистки сточных вод оказывает влияние не только точное дозирование реагентов, но и быстрое и равномерное распределение этих реагентов в воде, достигаемое в смесителях 12. Продолжительность пребывания в смесителе воды составляет обычно не более 1...2 мин. Применяют смесители двух типов: 1) гидравлические, в которых смешение реагентов с водой достигается за счет энергии притока воды; 2) механические, в которых смешение осуществляется с помощью мешалок, а также в центробежных насосах. Создание оптимальных условий процесса гетерокоагуляции осуществляется в камерах хлопьеобразования 13. Суть гетерокоагуляции, как уже указывалось ранее, сводится к взаимодействию различных по природе и разноименно заряженных частиц (отрицательно заряженных частиц примесей и положительно заряженных частиц гидроксидов железа и алюминия). Возникшие агрегаты сложного состава в результате дальнейшего структурообразования превращаются в крупные хлопья.

Гетерокоагуляция может осуществляться: 1) за счет броуновского движения частиц; 2) за счет направленного движения одних частиц по отношению к другим (например под действием силы тяжести); 3) за счет перемешивания потока воды и сопротивления частиц на поверхности макро- и микропотоков, возникающих в перемешиваемом объеме.

Столкновение и слипание частиц в результате броуновского движения принято называть молекулярно-кинетической коагуляцией; столкновение и слипание частиц вследствие перемешивания воды – градиентной коагуляцией; столкновение и слипание частиц, движущихся с различной скоростью под действием силы тяжести – гравитационной коагуляцией.

Для частиц небольших размеров (менее 1...3 мкм), независимо от их нахождения в неподвижной воде или в воде, перемешиваемой с различной скоростью, основное значение имеет молекулярно-кинетическая коагуляция.

Столкновение и слипание частиц, размер которых превышает 1...3 мкм, происходит, главным образом, вследствие градиентной коагуляции, которая наблюдается как в монодисперсных, так и в полидисперсных системах при условии, что размер некоторой части коагулирующих частиц превышает указанный критический размер. Процесс градиентной коагуляции зависит от концентрации взвешенных частиц, их объема и градиента скорости, характеризующего относительное перемещение отдельных участков движущегося потока.

Как молекулярно-кинетическая, так и градиентная коагуляция играют важную роль в образовании хлопьев. В начале процесса, после добавления реагентов, имеет место обычно молекулярно-кинетическая коагуляция. Однако она не позволяет получить достаточно крупные агрегаты, а процесс коагуляции вскоре прекращается вследствие резкого сокращения числа реагирующих частиц, увеличения их размеров и уменьшения интенсивности броуновского движения.

Для завершения процесса образования хлопьев необходимы условия, способствующие градиентной коагуляции. Эти условия создаются перемешиванием воды гидравлическим или механическим способом в камерах хлопьеобразования.

В технологии очистки природных и сточных вод применяют следующие типы камер хлопьеобразования: перегородчатые, водоворотные, с механическим перемешиванием (рис. 17).

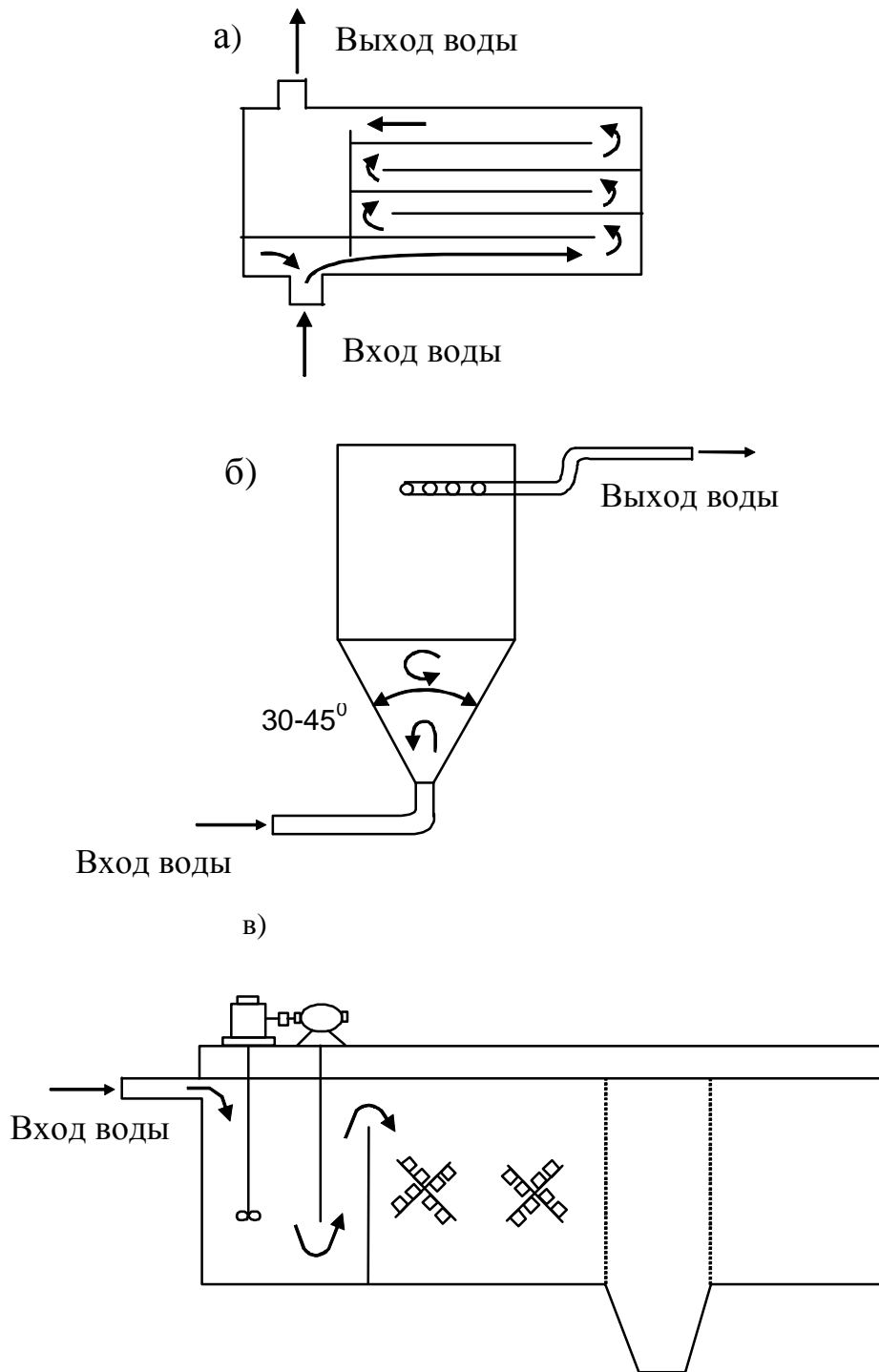


Рис. 17. Конструкции камер хлопьеобразования:
 а – перегородчатая камера; б – вихревая (водоворотная) камера;
 в – отстойник (горизонтальный) с механической камерой
 хлопьеобразования

В перегородчатых камерах вода протекает по ряду коридоров. Применяют камеры с горизонтальным или вертикальным движением воды. Скорость движения воды обычно принимают 0,2...0,3 м/с.

Общая продолжительность пребывания воды в перегородчатых камерах 20...30 мин.

Для предотвращения разрушения образовавшихся агрегатов скорость движения воды в трубопроводах, каналах или лотках не должна превышать 0,1 м/с. В связи с этим более целесообразным представляются конструкции камер хлопьеобразования, встроенные непосредственно в отстойник (особенно целесообразно сочетание этих конструкций с тонкослойным отстаиванием).

Вихревые камеры представляют собой расширяющиеся кверху резервуары, в которые снизу вверх поступает вода. По мере движения воды снизу вверх скорость ее снижается, что обеспечивает хорошее формирование хлопьев. Скорость восходящего потока принимается от 4 до 8 мм/с в зависимости от крупности и плотности образующихся хлопьев. Время пребывания воды в камере 6...10 мин. Одним из вариантов вихревой камеры является «встроенный» в отстойник осветлитель со взвешенным слоем осадка. Взвешенный осадок, находящийся в верхней части осветлителя, способствует процессу хлопьеобразования. Наличие значительного количества твердой фазы ускоряет процесс коагуляции, обеспечивает получение более крупных и тяжелых хлопьев, имеющих большую скорость осаждения. Максимальное время пребывания очищаемой воды в слое взвешенного осадка 10 мин.

В зарубежной практике распространение получили камеры хлопьеобразования с механическим перемешиванием. Для перемешивания применяют горизонтальные или вертикальные лопастные мешалки. Продолжительность пребывания воды в этих камерах составляет 20...30 мин., скорость движения воды 0,15...0,2 м/с. Окружная скорость мешалок (в точках, лежащих в середине лопастей) для камер с горизонтальной осью вращения мешалок принимается равной 0,2...0,5 м/с, с вертикальной осью – в 1,5...2 раза больше.

При расчете гидродинамических характеристик камер хлопьеобразования необходимо иметь в виду следующее. С одной стороны, чем интенсивнее перемешивание, тем больше вероятность столкновения и слипания частиц на границе микро- и макропотоков, и, следовательно, быстрее протекает градиентная коагуляция. С другой стороны, движущиеся с различной скоростью потоки, создают неравномерные напряжения в отдельных участках структуры хлопьев, вследствие чего последние могут разрушаться. Неравномерность напряжений и разрушение хлопьев усиливаются с возрастанием ин-

тенсивности перемешивания и увеличением градиента скорости G , характеризующего эту интенсивность.

Экспериментально установлено, что по мере возрастания градиента скорости сначала наблюдается увеличение размера хлопьев (вследствие усиления градиентной коагуляции), а затем уменьшение вследствие разрушения хлопьев (рис. 18).

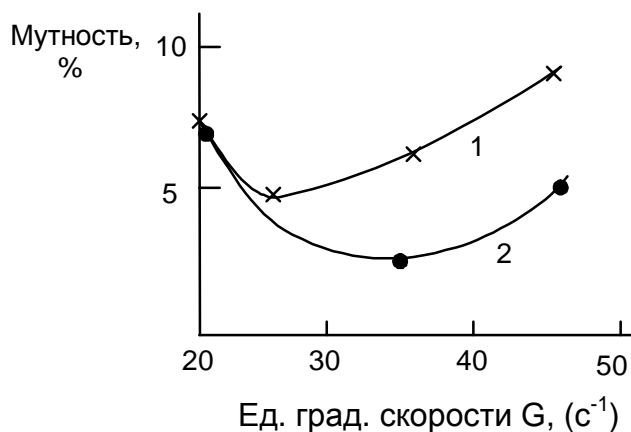


Рис. 18. График влияния градиента скорости G на осаднение взвешенных веществ из природных вод: 1 – для мутной воды с добавлением сернокислого алюминия; 2 – то же с добавлением полиакриламида

ности перемешивания возрастает вероятность захвата крупными частицами более мелких частиц, не вошедших в структуру хлопьев. Вместе с тем происходит разрушение рыхлых и образование более компактных агрегатов. Для определения оптимальной длительности перемешивания Кэмп предложил соотношение $Gt = 10^4 - 10^5$, где G и t выражены в с^{-1} и с , соответственно.

Флокулянты увеличивают плотность и повышают прочность хлопьев, содержащих гидроокиси алюминия и железа, тем самым препятствуют их разрушению при перемешивании воды в камерах хлопьеобразования. Поэтому при применении флокулянтов для образования наиболее плотных и крупных хлопьев и разрушения первичных рыхлых структур требуются повышенные градиенты скорости и более длительное перемешивание воды (рис. 18, кривые 1 и 2). Так, например, в одном из опытов, приведенных Вейцером, оптимальное значение Gt для взвесей, скоагулированных сернокислым алюминием, составляло 23000. При дополнительной флокуляции ПАА значение Gt , необходимое для образования крупных хлопьев, возрастало.

Максимальный размер хлопьев соответствует такому значению градиента, при котором хлопья образуются и разрушаются с одинаковой скоростью. Это значение градиента G для коагуляции частиц малых размеров составляет $30 \dots 40 \text{ с}^{-1}$.

Существенное влияние на размер и структуру хлопьев оказывает продолжительность перемешивания. С увеличением продолжитель-

Для дозы 0,1 мг/л ПАА значение Gt составляет 90000, для 1 мг/л...180000 и для 2 мг/л – 270000. При неправильно выбранном значении Gt применение флокулянтов может оказаться малоэффективным.

При совместном применении коагулянтов и флокулянтов особое значение имеет порядок добавления реагентов. Обычно флокулянт дозируют после введения коагулянта с интервалом времени, обеспечивающим завершение процесса гидролиза, что позволяет получить более крупные и плотные хлопья, ускорить процессы коагуляции и хлопьеобразования.

Если молекулярно-кинетическая и градиентная коагуляция протекают успешно, отделение хлопьев проводят в отстойниках. Здесь имеет место еще один вид коагуляции – гравитационная. Слипание частиц при гравитационной коагуляции происходит в результате неравномерного оседания частиц различных размеров под действием силы тяжести.

Слипание частиц при гравитационной коагуляции происходит в результате инерционных явлений, осаждения захватом, подтягивания частиц (рис. 19).

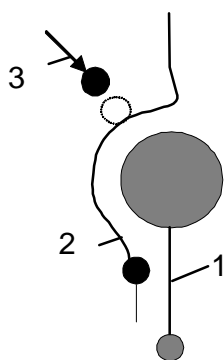


Рис. 19. Схема гравитационной коагуляции:

- 1 – инерционное осаждение;
- 2 – захват;
- 3 – подтягивание

Слипание под действием инерционных сил в результате прямого столкновения оседающих полидисперсных частиц наблюдается только в грубодисперсных системах с частицами, размер которых, превышает 100 нм. Для более мелких частиц основное значение имеют осаждение захватом и подтягивание, происходящие при движении частиц по направленным траекториям.

В том случае, когда в процессе коагуляции и флокуляции не удалось добиться получения компактных, плотных хлопьев, процесс выделения тонкого коагулюма заканчивают в контактных осветлителях, отстойниках со взвешенным осадком, фильтрах или флотаторах.

Технологический эффект применения флокулянтов для обработки воды в осветлителях со взвешенным осадком состоит в увеличении скорости стесненного осаждения хлопьев взвешенного осадка и увеличении гидравлической крупности всех неоднородных по размеру хлопьев, составляющих взвешенный осадок.

В процессе фильтрования через зернистые фильтры флокулянты улучшают первичный процесс прилипания частиц к зернам фильтрующей загрузки и дают фильтрат лучшего качества. Одной из причин благоприятного действия флокулянтов является уменьшение сил, препятствующих адгезии частиц на твердой поверхности. Другой причиной является образование в результате флокуляции достаточно крупных и, при совместном применении с сернокислым алюминием, более плотных агрегатов.

Глава 5

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ГРУБОДИСПЕРСНЫХ ПРИМЕСЕЙ

Сточные воды большинства производств содержат взвешенные грубодисперсные примеси. Относительное их количество в 1 л сточной воды колеблется в чрезвычайно широких пределах – от 0,005 до 0,5 % ее массы. Эти вещества, выделенные из воды в виде осадка, представляют собой сильно обводненную массу, объем которой в десятки раз превышает их начальный объем.

Выбор метода осветления зависит от дисперсности частиц, физико-химических свойств примесей, их концентрации, расхода воды, требуемой степени очистки и т. д. Применяют, следующие методы: процеживание, отстаивание, центрифугирование (в данном учебном пособии не рассматривается), фильтрация, флотация. Первые четыре метода являются чисто механическими приемами, а флотацию можно отнести к физико-химическим методам. Все эти методы могут применяться отдельно или в комплексе, а также как первичная подготовка воды или как одна из завершающих стадий после применения других физико-химических методов.

5.1. Процеживание

Это один из простейших механических методов, где применяют решетки и сита. *Решетки* выполняют роль защитных сооружений для предварительного удаления крупных отходов, которые могут нарушить нормальный режим работы последующих агрегатов. Они обычно представляют из себя устройства из расположенных под наклоном 60° трубок или стержней с сечением от 8 до 60 мм, с шириной прозоров до 16 мм.

Скорость протока воды не должна превышать 1 м/с во избежание продавливания отходов. Решетки подразделяют: с ручной (до $0,1 \text{ м}^3/\text{сут}$ снимаемых отходов) или механизированной очисткой; вертикальные или наклонные; совмещенные с дробилкой. Соответственно существуют марки решеток: МГТ (механизированные поворотные), РМБ (механизированные вертикальные), РД (решетки-дробилки).

При наличии в стоках волокнистых включений применяют ленточные или барабанные *сита*. Это обычно проволочное устройство (например из бронзы) или устройство в виде цилиндра, у которого поверхностью является сетка. Загрязнения удаляются водой или щетками.

5.2. Отстаивание

При отстаивании происходит гравитационное разделение воды и взвешенных веществ, имеющих плотность больше (они опускаются на дно) или меньше (примеси всплывают) плотности воды. Кинетика процесса определяется скоростью осаждения, которая различна для состояния покоя (U_0) и подвижной воды. U_0 – это гидравлическая крупность частиц или скорость осаждения в жидкости в состоянии покоя, выраженная в мм/с. Для шарообразных частиц, не меняющих формы и размеры, условиям ламинарного режима соответствует формула Стокса:

$$U_0 = gd^2(\rho - \rho_1)/18\mu, \quad (25)$$

где g – ускорение свободного падения; d – диаметр шара; μ – коэффициент вязкости воды; ρ и ρ_1 – плотность частиц и воды, соответственно. Для нешарообразных частиц необходимо вводить коэффициент формы.

Гидравлическую крупность частиц, относящихся к полидисперсным агрегативно-неустойчивым, определяют экспериментально седиментационным анализом в лабораторных цилиндрах. Результаты эксперимента представляют в виде зависимости эффекта осветления от времени отстаивания. Затем определяют гидравлическую крупность:

$$U_0 = h_{\text{ц}}/t_{\text{ц}}, \quad (26)$$

где $h_{\text{ц}}$ – высота слоя воды в цилиндре а $t_{\text{ц}}$ – время отстаивания, соответствующее требуемому эффекту осветления.

В реальном сооружении в движущейся жидкости скорость осаждения будет определяться векторным сложением гидравлической скорости и скорости движения воды, которая, в свою очередь, связана с вертикальной и горизонтальной составляющими скорости горизонтального потока воды.

Песколовки – это механические сооружения для задержания тяжелых минеральных и органических примесей при расходе стоков более 100 м³/сут. Они задерживают частицы размером более 0,15 мм или гидравлической крупностью более 13,2 мм/с.

Песколовки подразделяют на вертикальные (которые малоустойчивы и применяются редко), горизонтальные с прямолинейным и круговым движением воды (рис. 20, 21), аэрируемые и тангенциальные.

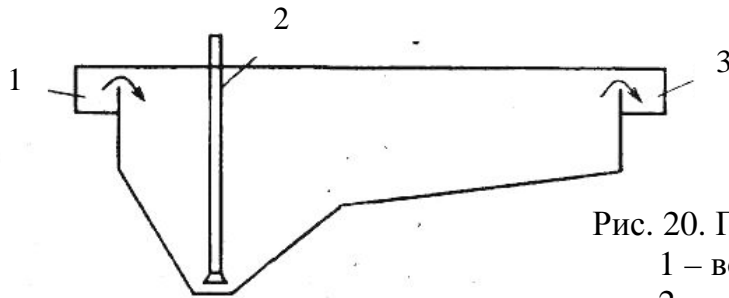


Рис. 20. Горизонтальная песколовка:

- 1 – водоподводящий лоток;
- 2 – гидроэлеватор;
- 3 – водоотводящий лоток

В песколовках скорость движения воды должна быть постоянной, независимо от колебаний притока стоков. В противном случае, если скорость будет увеличиваться, будут уноситься частицы с расчетной для осаждения гидравлической крупностью; если же скорость будет падать, то будут осаждаться легкие примеси органической природы. Постоянная скорость поддерживается устройством водосливов с широким порогом, изменением степени аэрации, использованием автоматизированного контроля за уровнем воды в

подводящих каналах. В горизонтальных песколовках рекомендуемая скорость потока составляет 0,15...0,3 м/с, а в аэрируемых – не более 0,08...0,12 м/с.

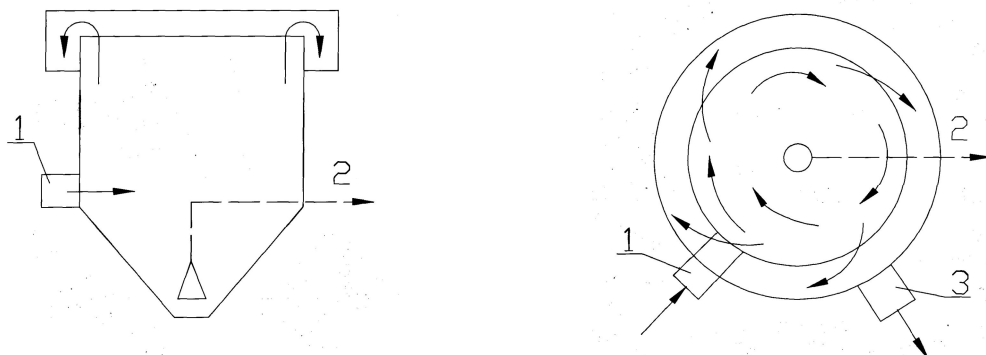


Рис. 21. Песколовка с круговым движением воды:
1 – подача сточной воды; 2 – удаление пульпы; 3 – отвод воды

Отстойники. Отстаивание представляет собой разделение суспензий и эмульсий в поле гравитационных сил. Взвеси сточных вод, как правило, полидисперсны, поэтому скорости отстаивания частиц различны и изменяются в процессе отстаивания вследствие агрегации частиц. Отстаивание таких полидисперсных суспензий протекает в несколько стадий, которые можно наблюдать, если тщательно перемешать сточную воду и поместить ее в стеклянный цилиндр (рис. 22).

Вначале твердые частицы равномерно распределены в жидкости, но через короткий промежуток времени они начинают оседать, причем на дне сосуда оседает слой наиболее крупных твердых частиц – зона IV. Над осадком образуется слой сгущенной суспензии, в которой твердые частицы располагаются настолько тесно, что дальнейшее уплотнение слоя возможно только путем вытеснения жидкости из промежутков между частицами – зона стесненного осаждения III. Выше этой зоны расположена зона II – зона свободного осаждения, в которой частицы осаждаются свободно под действием силы тяжести. По мере отстаивания зоны I и IV возрастают, при этом происходит уплотнение осадка в зоне III. Отстаивание заканчивается, когда область II исчезает и завершается уплотнение сгущенной суспензии, что соответствует полному разделению ее на осадок и осветленную жидкость. Необходимо отметить, что в процессе непрерывного отстаивания в аппарате образуются те же зоны, но в от-

личие от периодического процесса эти области не изменяются по высоте.

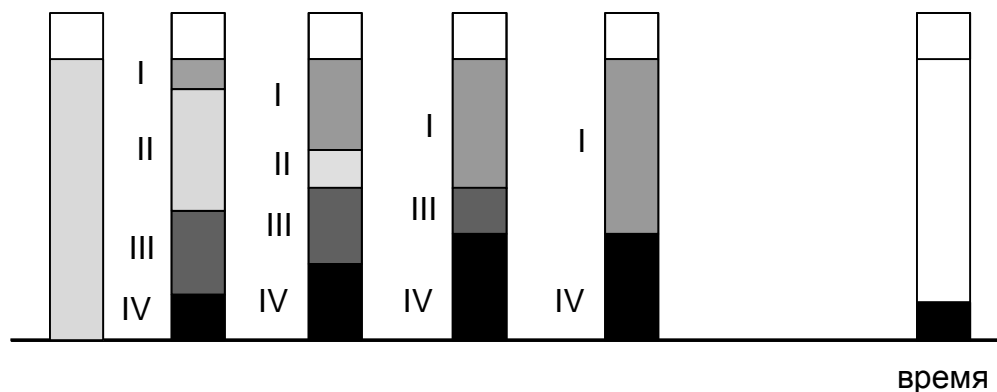


Рис. 22. Кинетика расслаивания полидисперсных суспензий

Кинетика осаждения взвеси выражается обычно в виде графика зависимости эффекта осаждения (%) от продолжительности отстаивания сточной воды (рис. 23).

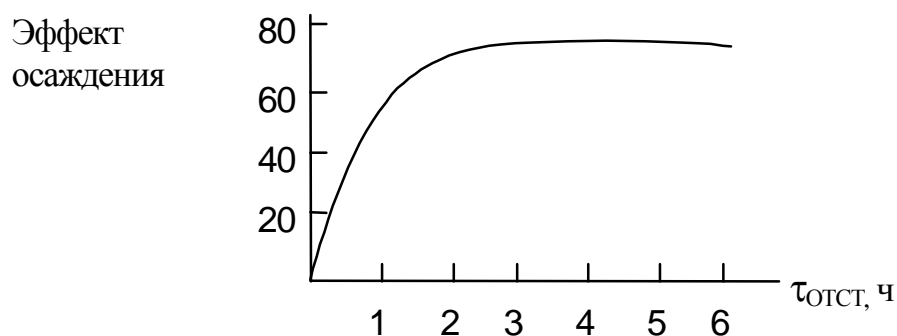


Рис. 23. График кинетической зависимости эффективности осаждения от времени

Рассмотрение кинетики процесса отстаивания позволяет сделать следующие выводы:

- скорость отстаивания непостоянна и уменьшается с течением времени;

- лимитирующей стадией процесса является стадия стесненного осаждения (скорость уменьшения зоны III). Если при свободном осаждении частиц скорость седиментации зависит от вязкости воды и индивидуальных свойств каждой частицы, то в случае стесненного осаждения, скорость которого меньше скорости свободного осажде-

ния, скорость седиментации зависит также от объемной концентрации взвеси.

На практике пользуются уравнением, связывающим скорости свободного и стесненного осаждения через концентрацию частиц в исходной суспензии:

$$U_{\text{стес.}} = U_{\text{своб.}}(1 - C)^n, \quad (27)$$

где C – объемная концентрация взвесей; n – показатель степени, зависящий от числа Рейнольдса и формы частиц (обычно он равен 0,35...0,45).

Наиболее надежным установлением достоверной скорости осаждения взвешенных частиц является экспериментальное определение в лабораторных условиях, как это обычно и делается на практике. Однако нужно иметь в виду, что время, требуемое для осаждения взвешенных веществ, изменяется не прямо пропорционально отношению H/h (H – высота отстойника, h – высота сосуда, в котором проводятся лабораторные опыты). По данным Вейцера и Колобовой, для достижения одинакового эффекта осветления воды в колонках разной высоты требуется разное время, которое связано соотношением

$$\frac{T}{\tau} = \left(\frac{H}{h}\right)^n, \quad (28)$$

где n – коэффициент гравитационной коагуляции, равный при обычных условиях 0,2...0,5; в присутствии коагулянтов эти значения возрастают до 0,37...0,75.

На результаты отстаивания взвесей сильное влияние оказывают: равномерность распределения и сбора воды в отстойниках; перепад температур, обусловленный колебаниями температуры воды в источнике водоснабжения; сужение сечения отстойников накопившимся осадком; наличие завихрений и водоворотов вокруг выступов и колонн.

Для осветления сточных вод широко применяют отстойники периодического и непрерывного действия. Отстойники периодического действия используют обычно при небольших расходах или периодическом поступлении сточных вод. Эти отстойники представляют собой металлические или железобетонные резервуары с коническим днищем. Размеры отстойника периодического действия определяются расходом сточных вод и кинетикой осаждения взвешенных частиц.

Отстойники непрерывного действия (вертикальные, горизонтальные, радиальные) применяют при больших расходах сточных вод. Такое подразделение связано не столько с геометрией конструкций отстойников, сколько с гидравлическим режимом их работы. Характер гидравлических режимов оказывает первостепенное влияние на процесс непрерывного отстаивания. Ниже (рис. 24) изображены принципиальные схемы аппаратов разного типа.

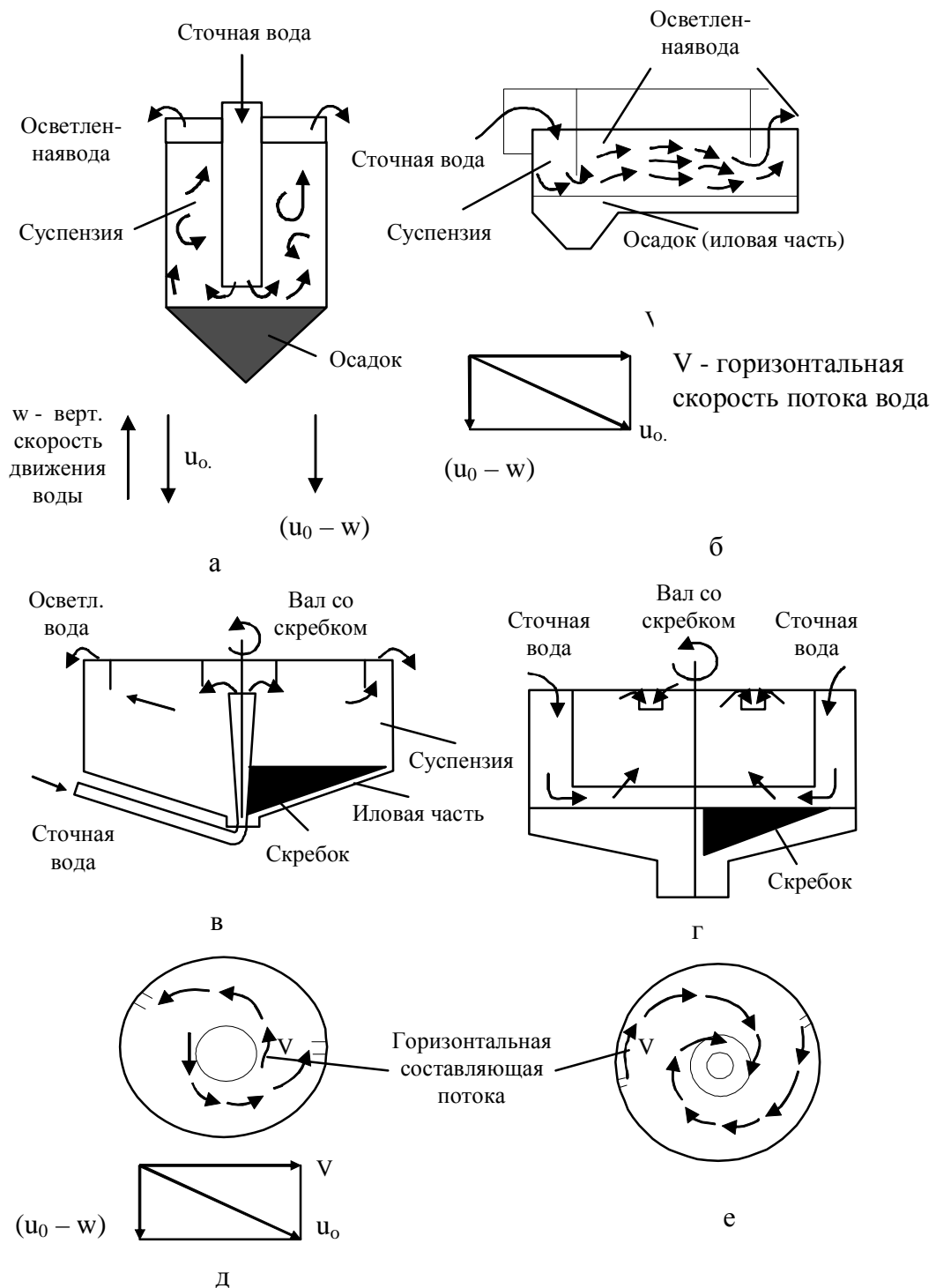


Рис. 24. Принципы работы отстойных аппаратов: а – отстаивание в вертикальных отстойниках с восходящим потоком воды; б – отстаивание в горизонтальных отстойниках с горизонтальным движением потока воды; в – радиальный отстойник с центральным вводом воды; г – радиальный отстойник с периферийным вводом воды; д – круговое горизонтальное движение воды; е – круговое горизонтальное движение потока воды

Из рассмотрения гидродинамических режимов, приведенных на рисунке, следует, что наиболее благоприятные условия для отстаивания создаются в аппаратах с горизонтальным движением потока воды. Вполне очевидно, что вертикальная составляющая в этом случае значительно меньше, чем та же составляющая в конструкциях с восходящим потоком воды. Вследствие этого эффективность осветления воды в вертикальном отстойнике обычно на 15...20 % ниже, чем в горизонтальном или радиальном.

До недавнего времени вертикальные отстойники относились к числу наиболее распространенных сооружений. Сейчас они применяются, в основном, при очистке бытовых сточных вод, содержащих частицы больших размеров и с высоким удельным весом. Расчетная продолжительность отстаивания в них 1...2 часа; скорость потока воды (нагрузка на аппарат) не более 0,7 мм/с. Расчетную скорость потока принимают, исходя из наименьшей скорости осаждения частиц, на задержание которых рассчитывается отстойник; величина ее не должна превышать 0,5...0,75 скорости осаждения частиц.

Основной характеристикой степени гидравлического совершенства отстойника принято считать коэффициент его объемного использования ($K_{об}$), равный отношению среднего фактического времени пребывания воды в отстойнике к расчетному. $K_{об}$ для вертикальных отстойников $\cong 0,41$; для горизонтальных и радиальных он становится равным 0,7...0,8.

Еще большее увеличение $K_{об}$ (0,85...0,90) может быть достигнуто улучшением гидравлических условий отстаивания: устройством продольных и поперечных (дырчатых) перегородок, отжимных щитов, водосливов, своевременным удалением осадка, рассредоточенным отбором отстоянной воды и другими инженерно-техническими мероприятиями (рис. 25).

Необходимо указать, что в практике очистки производственных сточных вод довольно часто отстаивание используют для одновременного осветления сточных вод как от грубодисперсных примесей, так и от коллоидно-растворенных веществ, предварительно скоагулированных. Скоагулированные частицы трудно отделяются отстаиванием вследствие малого удельного веса, аморфности, малой

механической прочности хлопьев. Для определения таких частиц потребовались новые конструкции отстойников. Важным шагом в усовершенствовании процесса отделения скоагулированной взвеси явилось внедрение тонкослойного отстаивания в наклонных каналах и трубах. Такое отстаивание наиболее эффективно при выделении скоагулированных частиц из слабоконцентрированных промышленных сточных вод.

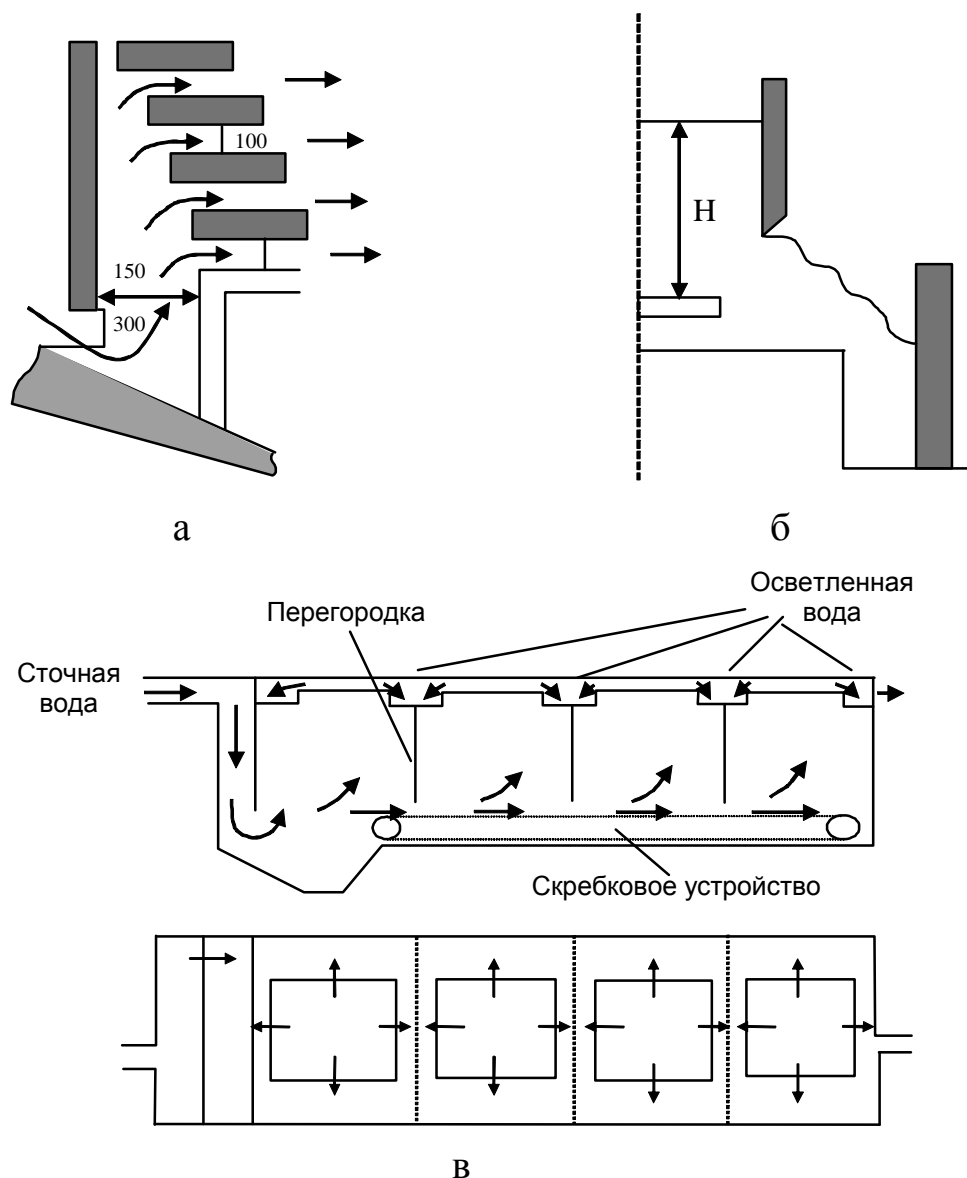


Рис. 25. Устройства для улучшения отстаивания:

- а – распределительное устройство на входе в отстойник (продольные перегородки). Позволяет снизить турбулентные пульсации на входе, вызывающие увеличение вертикальной составляющей w ;
- б – водослив с затопленными отверстиями (уменьшает турбулентные пульсации на выходе отстойника);

в – горизонтальный отстойник с вертикальными перегородками (дырчатые). Позволяет осуществить рассосредоточенный отбор осветленной воды. Отстойник снабжен скребковым устройством для осадка

Дело в том, что с уменьшением концентрации взвесей теряют свою определенность границы между зонами отстаивания II и III, а зона стесненного осаждения III (см. рис. 22) уменьшается по высоте. Вместе с тем при уменьшении диаметра частиц и их удельного веса скорость стесненного осаждения становится практически равной скорости свободного осаждения. Таким образом, выделение тонких частиц с малым удельным весом определяется скоростью их свободного осаждения. Интенсифицировать этот процесс, как это и удастся в тонкослойных отстойниках, можно уменьшением высоты слоя свободного осаждения.

Техническое воплощение этого принципа может быть проиллюстрировано на примере полочных отстойников горизонтального типа (рис. 26).

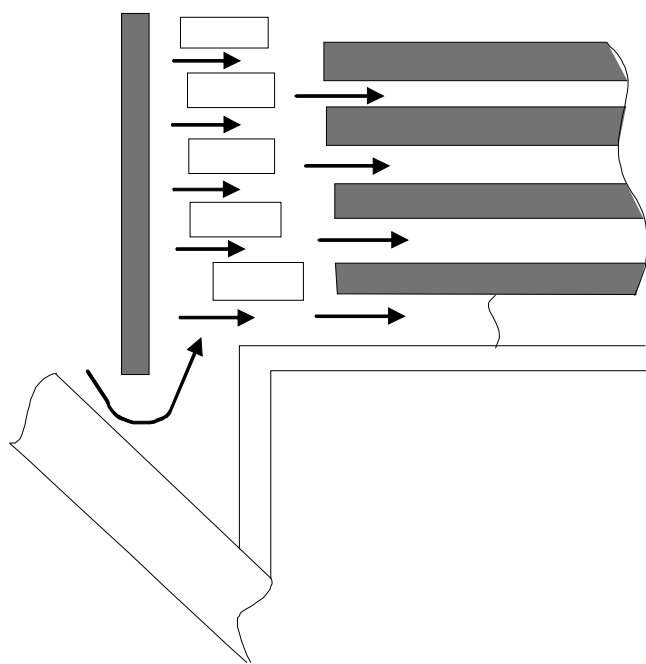


Рис. 26. Конструкция полочного отстойника

Недостатком такого отстойника является трудность удаления осадка, который приходится вымывать с полок после истечения определенного срока работы. Этот недостаток устраняется за счет создания конструкций наклонных трубчатых или пластинчатых отстойников. Вместо полок используют трубки диаметром 2,5...5 см и длиной 60...100 см. Вода поступает в трубки, расположенные под углом 45...60°, снизу вверх, а осадок сползает по дну трубок вниз и скаплива-

ется в шламовом пространстве. Непрерывное удаление осадка исключает необходимость промывки трубок. За рубежом вместо трубок используют блоки стандартных размеров длиной около 3 м, шириной 0,75 м и высотой около 0,5 м. Размер трубчатого элемента в блоке (в его поперечном сечении) составляет 5x5 см.

Испытания установки производительностью около 500 м^3 показали, что при гидравлической нагрузке $2,4 \dots 7,2 \text{ м}^2/\text{г}$ на 1 м^2 входного сечения трубки содержание взвешенных веществ в воде снижалось с $1152 \dots 2604$ до $4 \dots 40 \text{ мг/л}$. Осветление воды достигалось за $4 \dots 10$ мин пребывания ее в отстойнике. В среднем время отстаивания в конструкциях подобного типа не превышает 15 мин.

В последние годы разработаны и внедряются новые конструкции вертикальных отстойников со встроенными тонкослойными блоками, интенсифицирующими процесс очистки на выходе сточных вод из аппарата.

Осветление в слое взвешенного осадка – это метод осветления воды путем пропускания ее через слой ранее выпавшего осадка со скоростью, обеспечивающей поддержание осадка во взвешенном (псевдооживленном) состоянии. Он получил широкое распространение. В настоящее время этот метод рассматривается как коагуляционный, а механизм процесса очистки – как процесс массопередачи (адсорбции) мелких частиц из воды на поверхность осадка, то есть более крупных частиц. Вследствие протекания сопутствующих осветлению процессов коагуляции, сорбции, кристаллизации значительно интенсифицируется процесс выделения частиц из воды и повышается эффективность ее осветления.

Осветлители с взвешенным слоем (контактные осветлители) в последнее время широко используются для осветления сточных вод производств полистирола, вискозы, бумаги и др. Применение их позволяет, по сравнению с обычным отстойником, значительно повысить степень очистки воды при одновременном уменьшении строительного объема сооружений в $2 \dots 4$ раза.

Использование осветлителей целесообразно для очистки сточных вод, содержащих грубодисперсные, мелкодисперсные и коллоидные частицы (то есть для систем с различной агрегативной устойчивостью), или, как уже отмечалось, сточных вод после обработки коагулянтами. Контактные осветлители обычно применяют при расходе воды более $5000 \text{ м}^3/\text{сут}$. На рис. 27 приведена схема осветлителя с выносным осадкоуплотнителем.

Частицы контактной фазы в осветлителе находятся в состоянии стесненного осаждения. Изменение скорости восходящего потока воды приводит к изменению концентрации частиц во взвешенном слое. Благодаря этому взвешенный слой может существовать в широком диапазоне скоростей восходящего потока. В случае прибли-

жения скорости потока воды к скорости свободного осаждения частиц слой расплывается и частицы выносятся водой. Эта скорость является верхним пределом существования взвешенного слоя. Минимальная скорость потока воды, при которой не образуется взвешенного слоя, и частицы оседают на дно осветлителя, является нижним пределом существования взвешенного слоя.

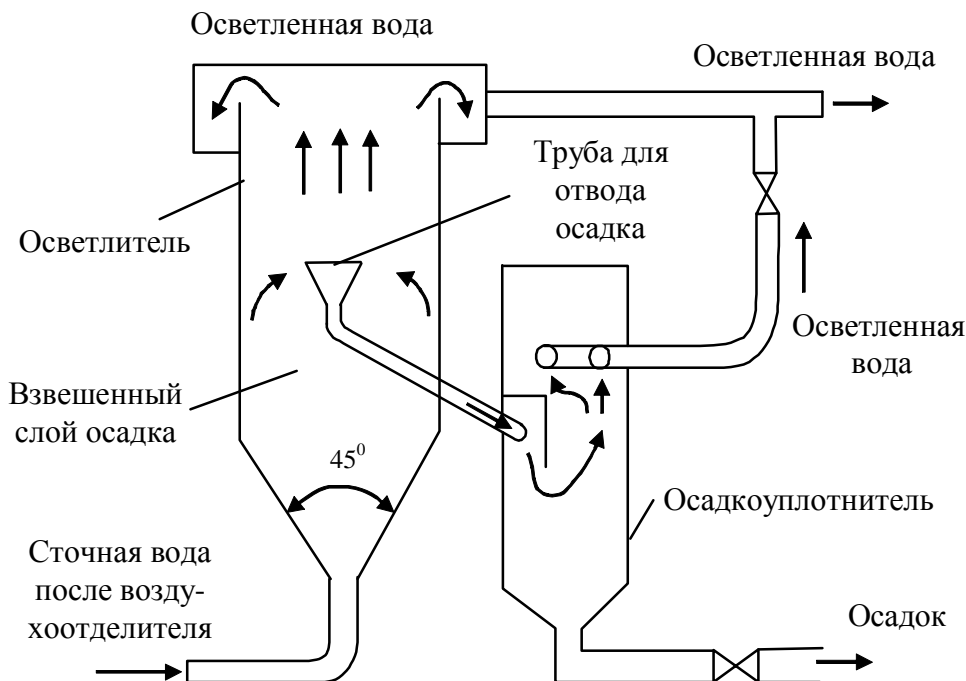


Рис. 27. Схема контактного осветлителя

Скорость восходящего потока воды в осветлителях обычно составляет 0,5...1,2 мм/с и в некоторых случаях достигает 1,8 мм/с. Концентрация твердых веществ во взвешенном слое от 2,0 до 10 г/л.

Для интенсификации процессов коагуляции частиц и агрегации взвесей в зоне контакта создают дополнительное перемешивание механическим и гидравлическим способами.

Помимо основных конструкций отстойников имеются многочисленные варианты песколовков, жируловителей, смоло- и маслоотделителей, работающих по тем же принципам.

5.3. Фильтрация

Метод фильтрации приобретает все большее значение в связи с повышением требований к качеству очищенной воды, необходи-

мостью повторного использования сточных вод в технологических процессах, а также системах оборотного водоснабжения. Фильтрация является обычно завершающей стадией очистки сточных вод, прошедших сооружения механической, физико-химической и биологической очистки.

В зависимости от количества и характера примесей, а также расхода сточных вод и требований к осветленной воде применяют фильтры с зернистой загрузкой или с фильтровальной перегородкой (тонкостенные фильтры, где используются пленки, ткани, пористые материалы, сетки, порошки и т.д.).

При фильтрации через зернистую загрузку различают пленочное и объемное фильтрование. При пленочном фильтровании примеси задерживаются на поверхности материала, что характерно для тонкостенных и медленных зернистых фильтров. В объемном фильтровании примеси задерживаются внутри пор. По такому принципу работают все остальные типы фильтров.

Все **зернистые фильтры** подразделяются по нескольким признакам:

– *по напору над фильтрующим материалом* – открытые (гравитационные), работающие под атмосферным давлением, и напорные с избыточным давлением над фильтрующим слоем;

– *по скорости фильтрации* – медленные (0,1...0,2 м/ч), скорые (4...15 м/ч) и сверхскорые (> 25 м/ч). Медленные фильтры всегда открытого типа, скорые могут быть открытыми и закрытыми, сверхскорые – только напорные;

– *по крупности зерен верхнего слоя* – мелкозернистые (до 0,4 мм), среднезернистые (0,4...0,8 мм), грубозернистые (>0,8 мм);

– *по количеству слоев загрузки* – одно-, двух-, трех- и многослойные;

– *по направлению движения воды* – с нисходящим и восходящим потоком воды и двухпоточные с дренажом воды в середину аппарата.

Общее сопротивление системы складывается из сопротивления фильтрующей перегородки и сопротивления осадка. При фильтровании малоцентрированных суспензий, что имеет место при доочистке сточных вод, могут протекать следующие процессы: 1) отложение взвешенных веществ в порах зернистого фильтрующего слоя; 2) отложение взвешенных веществ в виде тонкого слоя на поверхности зернистого фильтрующего слоя. В том и другом случаях по мере задержки все большего количества твердых частиц сопро-

тивление фильтровальной перегородки быстро возрастает и скорость фильтрации уменьшается.

Современные представления о механизме фильтрации слабоконцентрированных суспензий через слой зернистого материала сводятся к следующему. Извлечение взвешенных частиц из воды и их закрепление на зернах фильтрующей загрузки происходит под действием сил прилипания (молекулярные силы адгезии), которые проявляются на расстоянии 1 мкм от поверхности зерен. Интенсивность прилипания во много раз выше взаимного сцепления однородных частиц и зависит от площади поверхности зерен в единице объема, а также от заряда частиц суспензии и фильтрующего материала. По мере накопления осадка в порах зернистой загрузки интенсивность прилипания взвеси к зернам каждого слоя загрузки уменьшается. Согласно теории фильтрации, разработанной Минцем, основной причиной, обуславливающей уменьшение интенсивности задержания взвеси, является разрушение и перенос хлопьев осадка в последующие слои загрузки. Таким образом, явления прилипания и отрыва частиц определяют ход процесса осветления воды.

Продолжительность работы фильтра «до проскока» взвешенных веществ в фильтрат (выше заданной концентрации) определяется как

$$t = \frac{1}{K} \left(\frac{x}{v^{1,7} d^{0,7}} - \frac{X_0 d}{v} \right), \quad (29)$$

где x – толщина фильтрующего слоя; v – скорость фильтрации; d – крупность зерен загрузки; K и X_0 – константы, зависящие от концентрации взвеси в исходной и осветленной воде.

Из приведенной формулы и описанного механизма фильтрации вытекают следующие требования к конструкциям аппаратов:

- фильтрация должна идти в направлении убывающей крупности зерен загрузки для предотвращения образования трудноразрушаемых пленок на поверхности загрузки;
- необходима организация интенсивной промывки загрузки;
- фильтры должны обладать малой чувствительностью к колебаниям качества и расхода воды.

Требования к фильтрующим материалам:

- определенный гранулометрический состав;
- механическая прочность на истирание и измельчение;
- химическая стойкость к воде и ее примесям;

- доступность и малая стоимость;
- большая открытая пористость и удельная поверхность, определяющие грязеемкость фильтра.

Помимо широко применяемых материалов естественного происхождения (кварцевый песок, антрацит и керамзит, все больше распространяемые горелые породы, доменные и вулканические шлаки, гранит, пирролюзит, магнетит, аглопорит, шунгизит, ильменит); в фильтрах находят применение искусственные материалы (графит, капрон, полистирол, поливиниловая и полиамидная смолы, кокс и древесный уголь). Иногда материалы естественного происхождения подвергают специальной обработке (силиконом, смолами, окислами железа, полиэлектролитами). В табл. 4 приведены основные характеристики некоторых фильтрующих материалов естественного происхождения.

Таблица 4

Характеристики фильтрующих материалов

Показатели	Речной песок	Дробленый шлак	Гранит, щебень	Горелая порода	Шунгизит
Пористость	36,5–44,5	39,4–54,0	46,4–54,3	44–48	56–58
Измельчаемость, % по массе	3,93	7,7	8,35	3	5,67
Истираемость, % по массе	0,7	2,22	6,88	0,5	0,017

В фильтрах с направлением потока сверху вниз дренаж защищен от попадания неочищенных вод. При соответствующем подборе крупности и высоты загрузки скорость фильтрации для фильтров с нисходящим потоком составляет 10...15 м/ч. Загрузка таких фильтров принимается однослойной или многослойной.

Однослойные фильтры с нисходящим потоком воды применяют в схемах с предварительной коагуляцией, позволяющей увеличить продолжительность фильтроцикла. Такие фильтры обычно устанавливают после отстойников или осветлителей (рис. 28). В ряде случаев применяется двухступенчатая очистка на грубозернистых, а затем на мелкозернистых фильтрах. Основные параметры однослойных фильтров приведены в табл. 5.

В многослойных фильтрах наилучшим образом реализуется принцип фильтрации в направлении убывающей крупности загрузки. Грязеемкость многослойных фильтров в 2...3 раза больше грязеемкости однослойных фильтров. Применение их позволяет увели-

чить скорость фильтрации или удлинить продолжительность фильтроцикла.

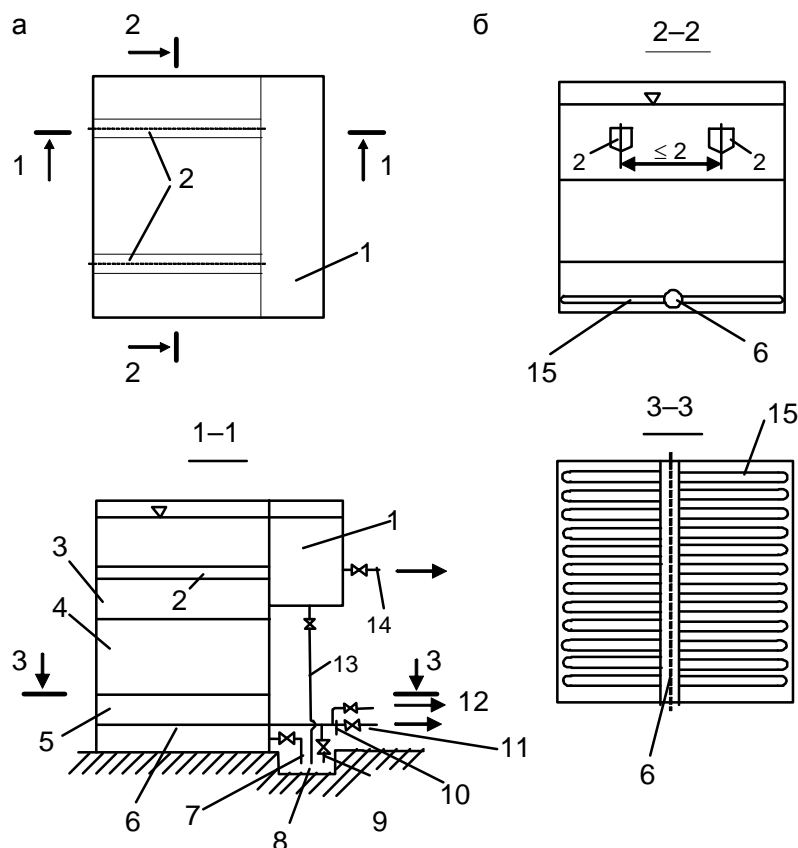


Рис. 28. Схема скорого однослойного фильтра в рабочем положении:

а–план и разрезы фильтра; б–план дренажной системы;

1 – распределительный канал исходной воды (сборный канал промывной воды); 2 – желоба; 3 – бассейн фильтра; 4 – фильтрующий слой; 5 – поддерживающий слой; 6 – дренажный коллектор (распределительный коллектор промывной воды); 7 – труба для опорожнения фильтра; 8 – отводной канал; 9 – отвод первого фильтрата; 10 – диафрагма с дифманометром для регулирования скорости фильтрования; 11 – коллектор отвода фильтрата; 12 – подача промывной воды; 13 – отвод промывной воды; 14 – подача исходной воды; 15 – ответвления дренажной (распределительной) системы

Таблица 5

Основные параметры однослойных фильтров

Тип фильтра, применяемого для доочистки	Крупность загрузки, мм	Высота загрузки, мм	Скорость фильтрации, м/ч
После механической очистки:			
грубозернистый	2–3	2000	10
крупнозернистый	1–2	1500–2000	7–10
среднезернистый	0,8–1,6	1000–1200	5–7

мелкозернистый	0,4–1,2	1000	5
После биологической очистки	1–2	1000–1500	5–7

Для очистки сточных вод применяют двухслойные или каркасно-засыпные фильтры. Конструкция двухслойного фильтра аналогична конструкции обычного фильтра (рис. 29).

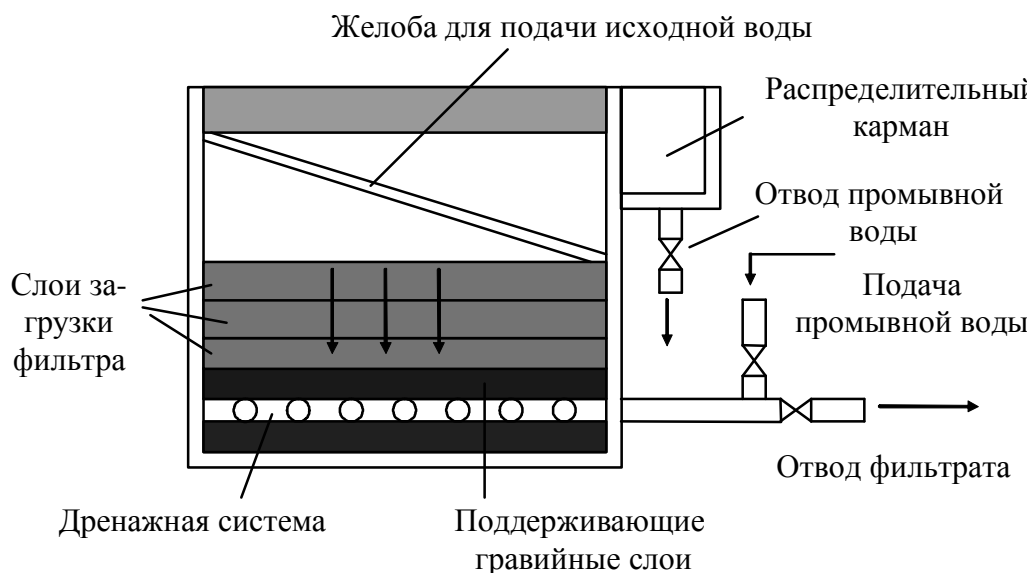


Рис. 29. Схема двухслойного фильтра

Загрузка двухслойного фильтра выполняется из песка (нижний слой) и антрацита или керамзита (верхний слой). Крупность песка 0,5...1,2 мм при высоте слоя 500 мм; крупность антрацита 0,8...1,8 мм при высоте слоя 300...500 мм; скорость фильтрации 8...10 м/ч.

Применение двухслойных фильтров для очистки сточных вод, содержащих волокнистые примеси и склеивающие вещества, нецелесообразно, поскольку при промывке фильтров неизбежен вынос легких фракций.

Разновидностью многослойных фильтров является каркасно-засыпной фильтр (КЗФ) (рис. 30).

В этом фильтре можно использовать дешевые фильтрующие материалы, что выгодно отличает его от других многослойных фильтров. Загрузка фильтра выполняется в виде каркаса из гравия или щебня и засыпки из мелкозернистого материала, который заполняет часть порового пространства каркаса. В качестве материала засыпки используют песок, антрацит, мраморную крошку, керамзит, гранулированный доменный шлак (табл. 6).

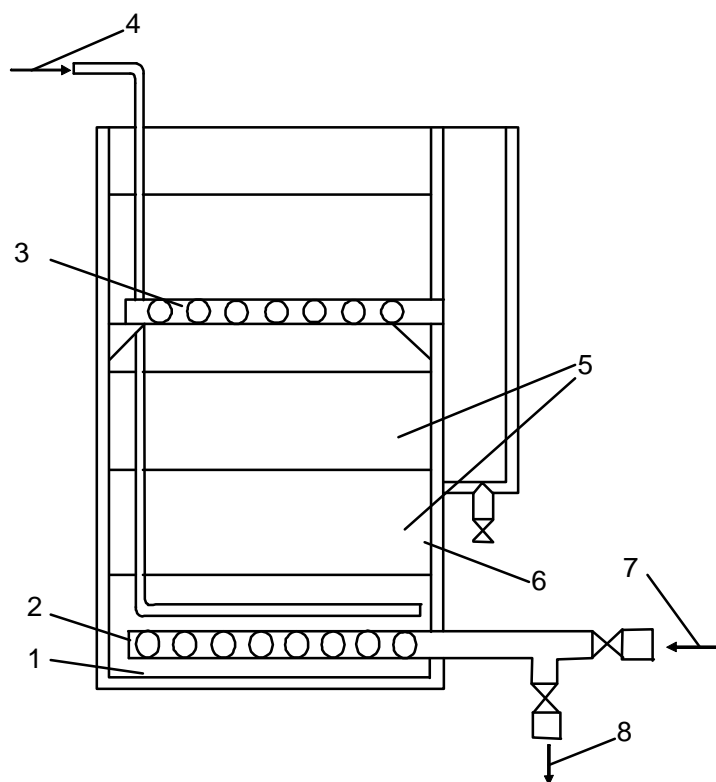


Рис. 30. Схема каркасно-засыпного фильтра:

1 – поддерживающие гравийные слои; 2 – распределительная система высокого сопротивления; 3 – трубочная система для подачи исходной и отведения промывочной воды; 4 – подача воздуха; 5 – гравийный каркас; 6 – песчаная засыпка;

7 – подача промывочной воды; 8 – отвод фильтров

Таблица 6

Основные параметры каркасно-засыпных фильтров

Вид загрузки фильтра, применяемого для доочистки	Крупность загрузки, мм	Высота загрузки, мм	Скорость фильтрации, м/ч
После механической очистки:	гравий	40	1300
	песок	0,6	700
После биологической очистки:	гравий	40–60	1800
	песок	0,8–1,0	900

Регенерация загрузки фильтров зависит от свойств очищаемой воды, материала загрузки и конструкции фильтра. Промывку можно осуществлять фильтратом или неочищенной сточной водой. Приме-

нение сжатого воздуха и совместной водо-воздушной промывки в ряде случаев обеспечивает хорошее качество отмывки. Однако иногда высокая интенсивность подачи промывной воды не обеспечивает качественной отмывки и приводит к выносу зерен загрузки из фильтра. В таких случаях необходимо применять такие меры, как поверхностную промывку, предварительное барботирование загрузки сжатым воздухом и др.

Наиболее удобны в отношении регенерации КЗФ.

Принцип регенерации загрузки КЗФ заключается в том, что мелкозернистая засыпка находится во взвешенном состоянии и перемещается в порах каркаса, зерна которого остаются неподвижными. При этом происходит отмывка самой засыпки и очистка поверхности зерен каркаса. Неподвижность каркаса во время промывки позволяет проводить промывку водой или водо-воздушной смесью без опасности смешения поддерживающих слоев. При водо-воздушной промывке интенсивность подачи воды $6...8 \text{ л}/(\text{с}\cdot\text{м}^2)$, воздуха $8...10 \text{ л}/(\text{с}\cdot\text{м}^2)$. Продолжительность промывки $10...12$ мин, после чего в течение $3...4$ мин фильтр промывают только водой с интенсивностью подачи $15 \text{ л}/(\text{с}\cdot\text{м}^2)$.

Фильтры с восходящим потоком воды или контактные осветлители (КО) по эффективности своей работы аналогичны фильтрам с многослойной загрузкой, а по принципу – осветлителям с взвешенным слоем. Фильтрация проводится снизу вверх в сторону убывающей крупности загрузки. В контактных осветлителях в воду непосредственно перед поступлением ее в зернистый слой вводят коагулянт. Количество коагулянта должно обеспечивать снижение заряда коллоидных частиц до величины, соответствующей их коагуляции. Эта доза меньше той, которая необходима для получения крупных, хорошо оседающих хлопьев. Так же как и в осветлителях со взвешенным слоем, при прохождении воды через фильтрующую загрузку происходит контактная коагуляция тонкодиспергированных частиц. Разница лишь в том, что в осветлителях-отстойниках коагуляция протекает в зоне стесненного осаждения в контакте с агломератами взвесей, а в фильтрах-осветлителях – в зернистой загрузке в контакте с частицами загрузки. Создано несколько конструкций контактных осветлителей, например КО-1, КО-2, КО-3 (рис. 31).

Основным недостатком фильтров этого типа является вынос взвешенных частиц при больших скоростях потока воды в процессе

фильтрации. Имеются трудности также при регенерации фильтров, связанные с уносом материала загрузки. В большей степени эти недостатки устранены в конструкции КО-3 (табл. 7) за счет увеличения высоты загрузки, а также водо-воздушной промывки с низким отводом промывной воды (рис. 31).

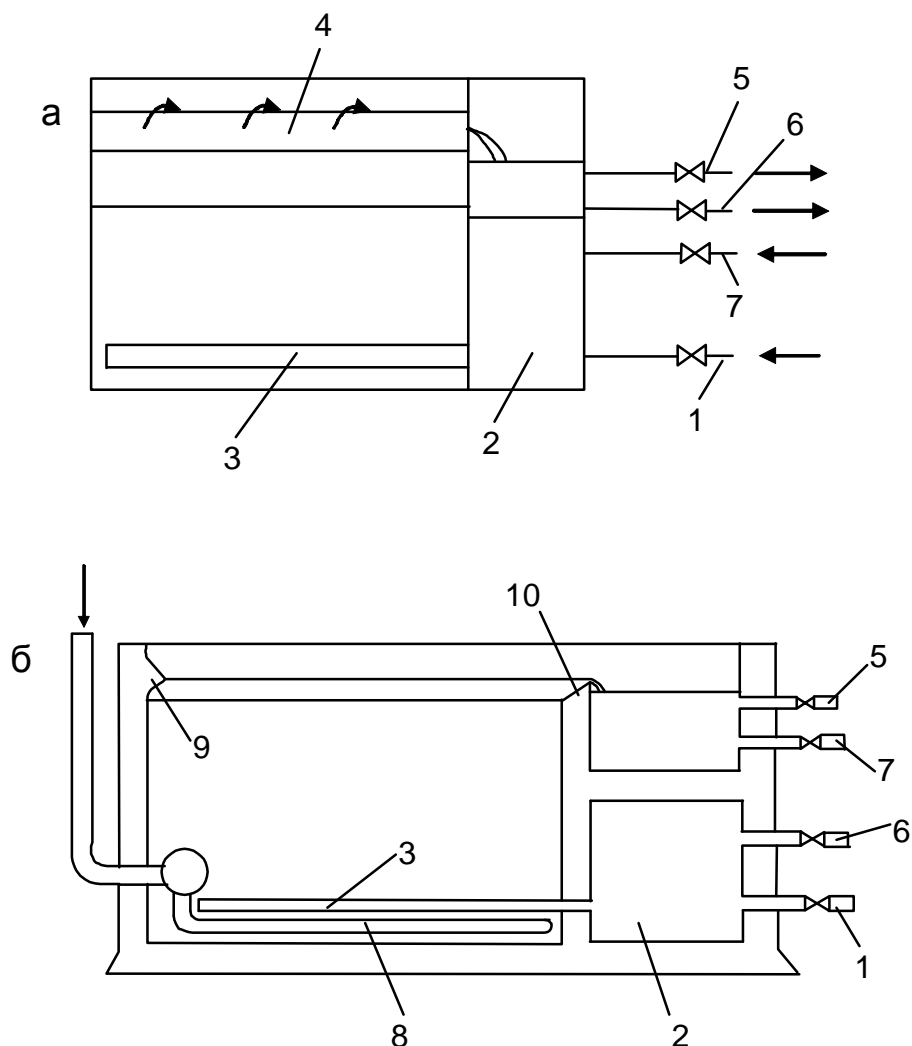


Рис. 31. Схемы контактных осветлителей:

а – КО-1; б – КО-3; 1 – подача исходной воды; 2 – магистральный канал; 3 – распределительный трубопровод подачи исходной и промывной воды; 4 – желоба; 5 – отвод профильтрованной воды; 6 – отвод промывной воды; 7 – подача промывной воды; 8 – распределительный трубопровод воздуха; 9 – струенаправляющий выступ; 10 – пескоулавливающий желоб

Аппараты с фильтровальными перегородками, или микрофильтры, применяют для осветления сточных вод, загрязненных частицами химических продуктов (например, волокон), активного

ила и др. С этой целью чаще всего используют микрофильтры, фильтры Вако, Кинуле и др.

Микрофильтры представляют собой вращающиеся барабаны диаметром 1,5...3,0 м с сетками, имеющими размер 20...60 мкм. Барабан погружен в камеру-резервуар примерно на 2/3 диаметра. Вращается он на подшипниках, закрепленных на неподвижном пустотелом валу, по которому очищаемая вода поступает внутрь барабана.

Задержанные на внутренней поверхности рабочей сетки примеси смываются с нее непрерывно промывной водой под напором 5...20 м, распределяемой с помощью насадок, расположенных над вращающимся барабаном. Расход ее составляет $\cong 3...5$ % производительности фильтра. Линейная скорость вращения сетки изменяется от 0,1 до 0,5 м/с. Скорость фильтрации колеблется от 20 до 90 м/ч в зависимости от характера задерживаемых примесей и их концентрации в сточной воде, а также от требуемой степени ее очистки. В большинстве случаев она принимается равной 20...25 м/ч.

Микрофильтры могут задерживать до 80 % поступающих на них примесей. Эффективность фильтрования определяется рядом факторов, основными из которых являются физико-химические характеристики примесей, концентрация их в сточной воде, допустимое количество остаточных загрязнений в фильтрате. Микрофильтры не рекомендуется применять для осветления сточных вод после коагуляции гидроксидом алюминия вследствие недостаточной прочности хлопьев, разрушающихся на сетке микрофильтра. Они используются для очистки сточных вод бумажных фабрик, химических и целлюлозно-бумажных комбинатов, заводов искусственного волокна и др. Микрофильтры с ячейкой рабочей сетки размером 40 мкм с успехом могут применяться в качестве второй ступени обработки (доочистки) прошедших биологическую очистку сточных вод химических заводов.

Для осветления оборотных и сточных вод целлюлозно-бумажных предприятий широкое распространение получили фильтры Вако, Кинуле, типа ЛГ, а также барабанные и дисковые вакуум-фильтры. Расчет фильтров и их описание здесь не приводятся, поскольку они даются в соответствующем курсе.

Режимы работы этих фильтров могут быть выбраны, исходя из размера частиц взвесей. В случае крупных размеров частиц фильтрование проводят с полным снятием осадка в самом процессе. В случае, если необходимо задерживать тонкие взвеси, фильтрование ведут со слоем осадка или наносят на движущуюся сетку вспомога-

тельный фильтрующий слой. При этом сопротивление фильтра возрастает, что приводит к уменьшению скорости фильтрации.

Таблица 7

Основные параметры фильтров с восходящим потоком воды

Тип фильтра, применяемого для доочистки	Крупность загрузки, мм	Высота загрузки, мм	Скорость фильтрации, м/ч
<i>При безреагентной очистке</i>			
После механической очистки: КО-2	0,5–2	1200	5
После биологической очистки: КО-2	1–2	1100	5–7,5
КО-3	1–2	2000	10
<i>При фильтрации с коагуляцией</i>			
После механической и биологической очистки: КО-2	1–2	1100	5–6
КО-3	1–2	2000	12

5.4. Флотация

Одним из наиболее перспективных методов удаления из сточных вод нерастворенных примесей является флотация. Флотационный метод выделения грубодисперсных частиц (от 3 мм до 10^{-4} мм) из суспензий основан на способности последних при определенных условиях закрепляться на границе раздела фаз «жидкость-газ».

Суть метода основана на том, что частицы примесей слипаются с пузырьками тонкодиспергированного в воде воздуха и выносятся на пузырьках к поверхности раствора, где концентрируются и собираются тем или иным способом. Имеющиеся экспериментальные данные показывают, что при прилипанию твердой частицы к пузырьку воздуха образуется трехфазный периметр, характеризуемый краевым углом смачивания θ . Численное значение краевого угла θ , отсчитываемого в сторону жидкой фазы, определяется уравнением

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ}}{\sigma_{ЖГ}}, \quad (30)$$

где $\sigma_{ТГ}$, $\sigma_{ТЖ}$, $\sigma_{ЖГ}$ – поверхности натяжения на границах раздела фаз: твердое тело-газ, твердое тело-жидкость, жидкость-газ, соответственно.

Теоретически величина краевого угла может изменяться в пределах от 0, что соответствует случаю полной гидрофильности (смачиваемости) поверхности частицы, до 180° , что соответствует полной гидрофобности (несмачиваемости) поверхности частицы. Частицы, для которых величина краевого угла θ меньше 90° , принято называть гидрофильными, а частицы, для которых величина краевого угла θ больше 90° – гидрофобными. Таким образом, величина краевого угла θ является мерой гидрофильности (гидрофобности) поверхности флотируемой частицы (рис. 32).

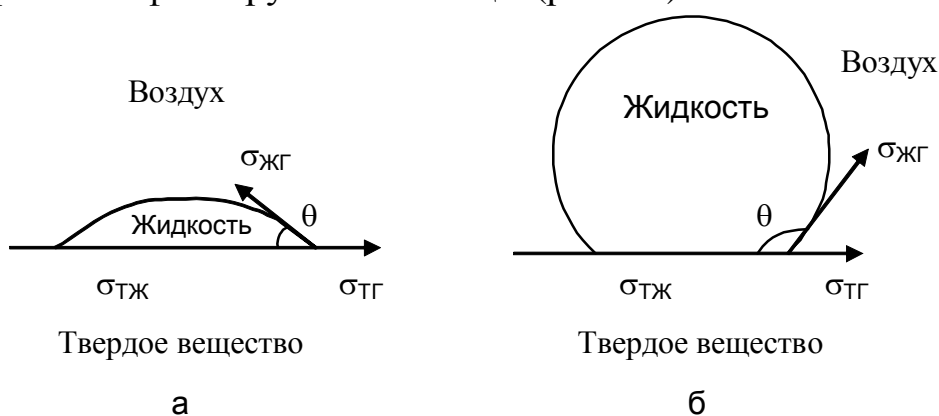


Рис. 32. Краевой угол смачивания между жидкостью и твердым телом: а – $\theta < 90^{\circ}$; б – $\theta > 90^{\circ}$

Смачиваемость, характеризуемая $\text{Cos}\theta$, является основным физико-химическим параметром, определяющим флотационные свойства частицы.

Условие самопроизвольного прилипания твердой частицы к пузырьку воздуха записывается так:

$$\sigma_{ЖГ}(1 - \text{Cos}\theta) > 0. \quad (31)$$

Уравнение показывает, что убыль свободной энергии системы тем больше, чем больше краевой угол смачивания. Другими словами, чем гидрофобнее поверхность твердой частицы, тем вероятнее ее прилипание к воздушному пузырьку.

Вся практика флотации и многие исследования свидетельствуют о том, что флотируемость частиц зависит от их размеров. В подавляющем большинстве случаев оптимальный размер частиц для флотации составляет $10^{-2} \dots 10^{-3}$ см. Существование оптимального разме-

ра частиц для флотации может быть объяснено следующим образом. Вероятность флотации частиц φ определяется произведением вероятностей столкновения частицы с пузырьком $\varphi_{\text{СТ}}$ и ее устойчивого закрепления $\varphi_{\text{ЗАК}}$, то есть $\varphi = \varphi_{\text{СТ}} \cdot \varphi_{\text{ЗАК}}$. Вероятность столкновения частицы с пузырьком при прочих равных условиях тем больше, чем крупнее частица и чем больше ее масса (инерция). Вероятность же закрепления частиц на поверхности пузырьков при увеличении крупности частиц снижается, поскольку при этом возрастают отрывающие силы, к которым относятся силы трения пузырька о жидкость, силы тяжести и силы инерции, возникающие в результате того, что минерализованные пузырьки движутся по изогнутым траекториям, то замедляя, то ускоряя свое движение.

Таким образом, вероятность флотации мелких частиц зависит от вероятности столкновения их с пузырьками, а крупных – от вероятности устойчивого закрепления их на пузырьках воздуха.

При флотации частиц средних размеров ($10^{-2} \dots 10^{-3}$ см) вероятности $\varphi_{\text{СТ}}$ и $\varphi_{\text{ЗАК}}$ относительно велики и произведение вероятностей получается довольно большим. При флотации же частиц крайних размеров (слишком крупных или слишком мелких) один из сомножителей крайне мал, а следовательно невелика эффективность их флотации.

Верхний предел крупности флотируемых частиц в зависимости от их гидрофобности и удельного веса составляет 0,2...2,0 мм. Нижний предел крупности не может быть так резко очерчен. Однако можно считать твердо установленным, что флотируемость твердых частиц резко ухудшается при приближении их размеров к коллоидным.

Другое объяснение плохой флотируемости мелких частиц (безинерционных), данное Ребиндером, состоит в том, что при приближении размеров частиц к коллоидным возрастает некомпенсированность молекулярных сил на поверхности частиц. Частицы становятся вполне смачиваемыми вследствие покрытия их поверхности гидратной пленкой, образующейся в результате сложных коллоидно-химических процессов. Последнее в свою очередь приводит к тому, что в области высокой степени дисперсности теряют свой обычный смысл и представления о краевом угле смачивания, на которых основана простейшая флотационная схема. Согласно Дерягину, Духину и другим исследователям, флотация тонкодиспергированных частиц происходит без образования трехфазного параметра смачивания

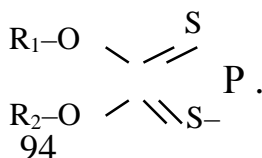
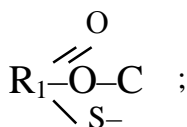
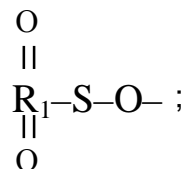
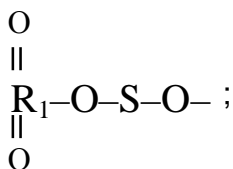
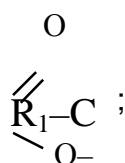
на основе гетерокоагуляционного механизма взаимодействия частицы с пузырьком воздуха.

Говоря о влиянии размера частиц на их флотированность, необходимо отметить, что в подавляющем большинстве случаев в крупные частицы лучше взаимодействуют с крупными пузырьками, а мелкие – с мелкими.

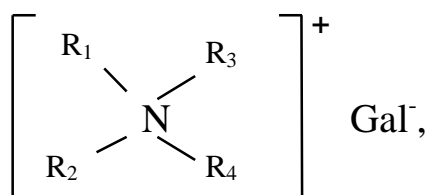
Опыт показывает, что хорошей естественной флотированностью обладают только такие вещества, у которых поверхность имеет неионный характер, например, жирный каменный уголь, озокерит, парафин, сера, эмульгированные масла, смолы, латексы и др. Основная масса веществ не обладает естественной флотированностью и может быть сфлотирована лишь после искусственной гидрофобизации их поверхности. Гидрофобизация поверхности твердых веществ достигается обработкой их различными химическими реагентами. Эти реагенты, называемые коллекторами, или собирателями, закрепляясь на поверхности частиц (чаще всего адсорбционно), сообщают им искусственную флотированность.

В качестве собирателей используют вещества с дифильным строением – ПАВ. При создании искусственной флотированности с помощью этих веществ используют их свойство определенным образом ориентироваться на поверхности частиц дисперсной фазы. Закрепление ионов гетерополярных собирателей на поверхности частиц сопровождается ориентацией аполярной части поверхностно-активных ионов в водную фазу, а полярной – в сторону поверхности частиц. Именно благодаря такой ориентации собирателя поверхность частиц приобретает значительную гидрофобность. В соответствии со знаком заряда гидрофобизирующего длинноцепочного иона ионогенные собиратели делятся на катионные и анионные.

Анионные собиратели имеют в своем составе следующие функциональные группы:



Катионные собиратели имеют функциональные группы:



где R_1, R_2, R_3, R_4 – углеводородные радикалы.

С помощью небольших количеств указанных реагентов удается извлекать из водных растворов частицы любой природы: минеральные, органические тонкодиспергированные жидкости (масла, смолы, латексы), микробиологические взвеси. Кроме того, с помощью флотореагентов-собирателей может быть успешно осуществлен процесс флотационного выделения тонкодиспергированных и коллоидных частиц. Если в случае флотации грубодисперсных частиц собиратели выполняют роль гидрофобизаторов поверхности частиц, то в случае флотации частиц коллоидных размеров они выполняют роль флокулянтов и гидрофобизаторов. При введении таких собирателей в сточную воду они способствуют агрегации коллоидных частиц на поверхности движущихся пузырьков воздуха, в результате чего коллоидные частицы закрепляются на поверхности пузырьков, выносятся на поверхность раствора и концентрируются.

Основными факторами, влияющими на эффективность флотационного выделения веществ, являются: их природа, величина рН среды, температура, скорость продувания воздуха и механизм генерирования (образования) подвижной границы раздела «газ-жидкость», концентрация и природа собирателя, концентрация электролитов и органических примесей.

Кинетика флотации различных по природе и дисперсности частиц в большинстве случаев описывается уравнением, аналогичным уравнению реакции первого порядка:

$$\frac{dx}{dt} = K(a - x), \quad (32)$$

где x – количество вещества, перешедшее на поверхность раствора за время t ; a – максимальное количество вещества, которое может быть извлечено (согласно определению $a = 100\%$); K – константа скорости процесса извлечения дисперсной фазы.

После разделения переменных и интегрирования уравнение принимает вид:

$$\lg(100 - x) = 2 - \frac{K}{2,3} t. \quad (33)$$

В зависимости от принятого способа генерирования пузырьков различают несколько видов флотации: компрессионная (напорная) (рис. 33), безнапорная (пневматическая) (рис. 34), импеллерная, электрофлотация и др.

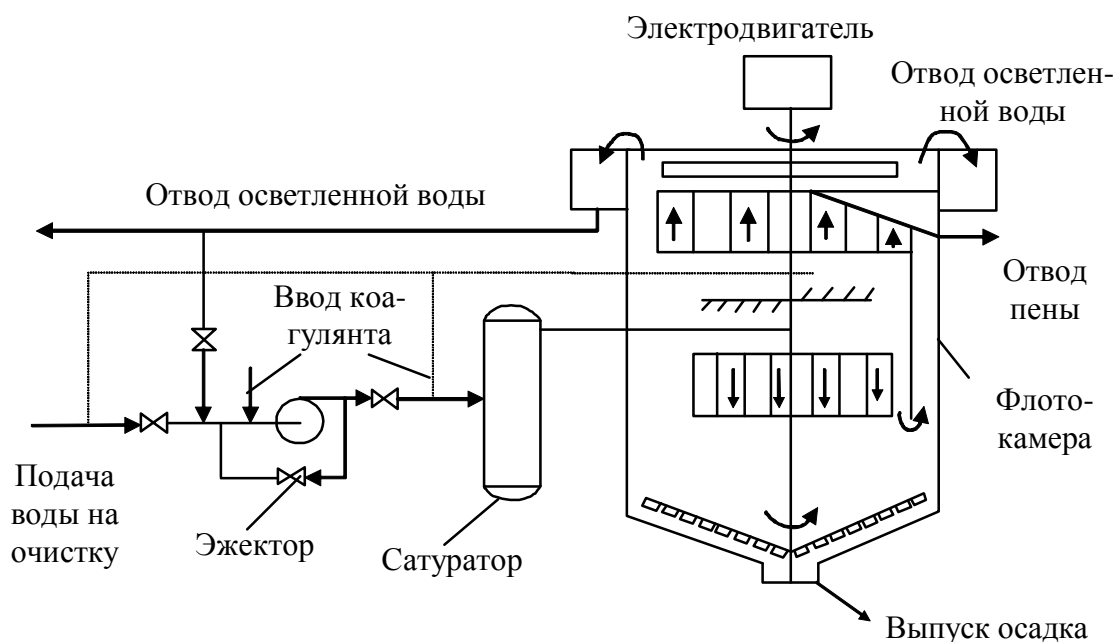


Рис. 33. Схема компрессионной флотационной установки

Наиболее широкое применение в практике очистки сточных вод получили установки компрессионной флотации, отличающиеся простотой конструкции и надежностью в работе. Эти установки включают следующие основные элементы: сборные (приемные) резервуары для сточных вод, насосно-эжекторную, или компрессионную, установку для подачи воздуха, напорный резервуар (сатуратор) для насыщения воды воздухом, флотационную камеру с оборудованием для сбора и удаления всплывающей (часто пенообразной) массы загрязнений.

Для повышения эффективности флотационной очистки предусматривают предварительное введение в сточные воды коагулянтов или флотореагентов-собирателей.

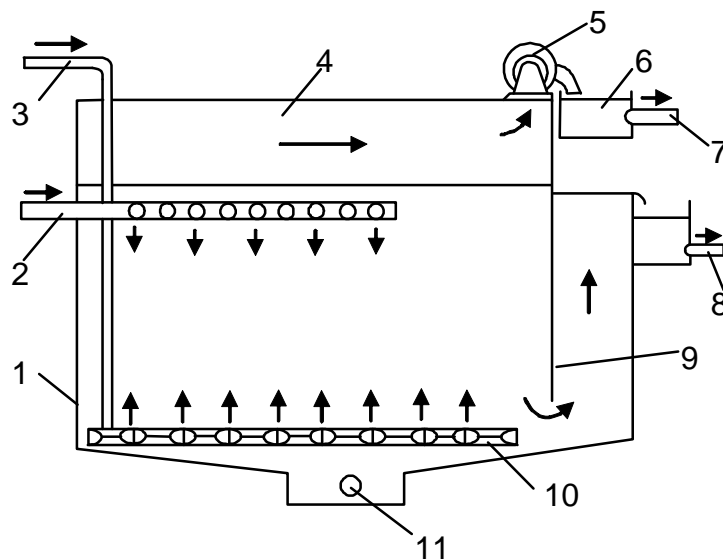


Рис. 34. Схема барботажной установки пенной флотации:

1 – флотационный резервуар; 2 – подача исходной воды; 3 – подача сжатого воздуха; 4 – перекрытие; 5 – центробежный вентилятор; 6 – пеносборник; 7 – отвод пенного продукта; 8 – отвод очищенной воды; 9 – перегородка; 10 – аэраторы; 11 – опорожнение флотационного резервуара

Объем сатуратора рассчитывают на пребывание в нем воды в течение 2...3 мин при давлении 3...5 атм; флотационной камеры – в течение 10...20 мин. Количество растворяющегося в сатураторе воздуха составляет не менее 3 % объема очищаемой жидкости.

Суть компрессионной флотации состоит в следующем. Флотация осуществляется с помощью пузырьков воздуха, выделяющихся из пересыщенного раствора воздуха в сточной воде. Генерация пузырьков воздуха заключается в предварительном насыщении сточных вод воздухом под избыточным давлением (в сатураторе) и последующем резком снижении давления до атмосферного (во флотокамере).

Процесс очистки сточных вод флотацией пузырьками, выделяющимися из пересыщенного раствора газа в воде, состоит, таким образом, из нескольких стадий.

1. *Растворение газа в воде.* Число пузырьков, выделяющихся из пересыщенного раствора, а, следовательно, и эффективность флотационной очистки зависят от количества растворенного в воде газа. Растворимость газов в жидкости определяется известным уравнением Генри.

2. *Выделение пузырьков из пересыщенных растворов газа в воде (возникновение новой фазы).* Образованию пузырьков в пересыщен-

ных растворах присущи общие закономерности возникновения новой фазы. Возникновение новой фазы в предельно насыщенной (метастабильной) фазе происходит в форме зародышей. Гиббс впервые ввел понятие «критического зародыша», то есть частицы новой фазы определенного размера, которая находится в равновесии с метастабильной фазой. Однако это равновесие является неустойчивым: уменьшение размера критического зародыша приводит к его растворению, а увеличение – к дальнейшему росту в соответствии с уравнением Томсона:

$$r_{\text{кр}} = 2\sigma(P_1 - P_2), \quad (34)$$

где $r_{\text{кр}}$ – радиус критического зародыша пузырька; σ – поверхностное натяжение воды на границе с газом; P_1 – давление газа в зародыше пузырька; P_2 – давление в среде жидкости.

3. Образование флотоактивных комплексов «частицы-пузырьки».

Комплексы «частицы-пузырьки» образуются двумя путями:

а) частица прилипает к пузырьку при их столкновении во время подъема пузырька в жидкости;

б) пузырек выделяется из пересыщенного раствора непосредственно на поверхности частицы.

Термодинамический анализ процесса показал, что вероятность возникновения пузырьков на частицах примесей выше, чем в среде гомогенной жидкости. Эта вероятность возрастает с увеличением гидрофобности поверхности частиц и степени пересыщения воды газом. Однако это не исключает возможности флотации по первому варианту.

4. *Подъем комплексов на поверхность сточной воды.* Скорость всплывания пузырьков может быть ориентировочно определена с помощью уравнения

$$U_{\text{всп}} = \frac{1}{3} \cdot \frac{r^2 g}{\nu}. \quad (35)$$

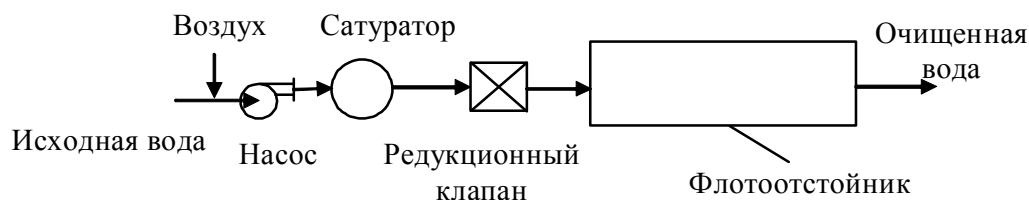
Определяющей стадией процесса, от которой в первую очередь зависит скорость флотации и величина константы скорости K , является третья стадия.

Напорная флотация применяется в настоящее время для очистки сточных вод нефтеперерабатывающих, бумажных и целлюлозных заводов, производств вискозных волокон, для отделения активного ила от биологически очищенных сточных вод и многих других производств.

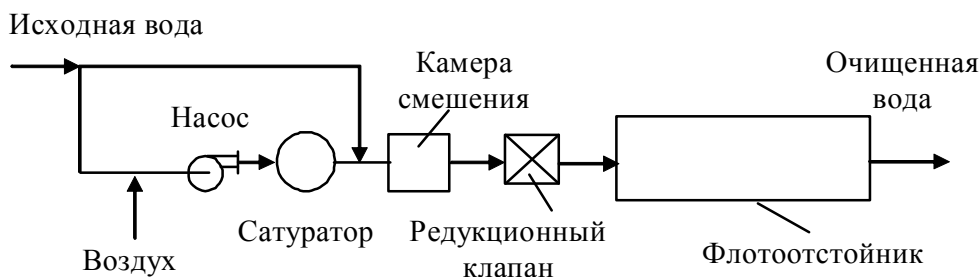
Современные схемы установок напорной флотации можно классифицировать на три основные группы (рис. 35):

- а) с насыщением всего потока сточной воды воздухом;
- б) с насыщением части потока сточной воды воздухом;
- в) с насыщением части очищенной воды воздухом и смешением ее со сточной водой, поступающей на очистку (с рециркуляцией).

а



б



в

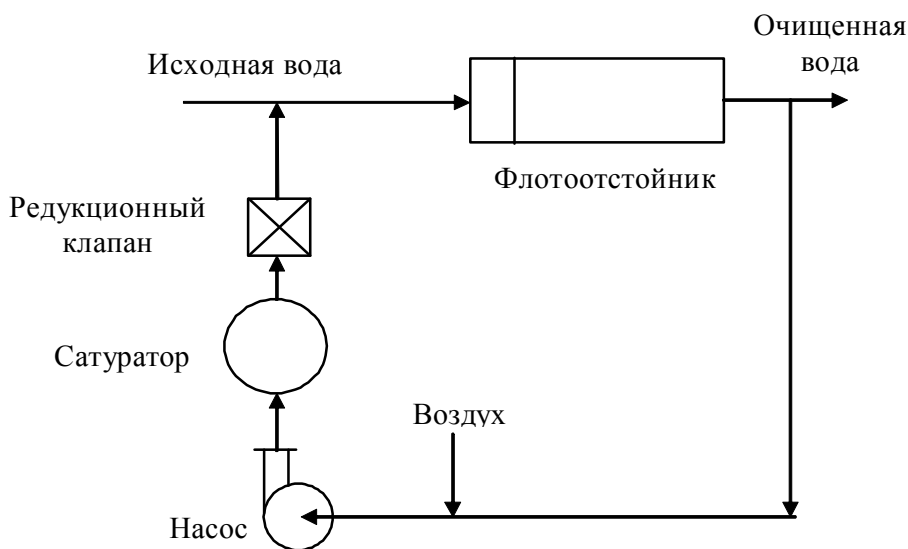


Рис. 35. Схемы компрессионных флотационных установок: а – с насыщением всего потока сточной воды воздухом; б – с насыщением части потока сточной воды воздухом; в – с насыщением части очищенной воды воздухом и смешением ее со сточной водой, поступающей на очистку (с рециркуляцией).

Первая схема (а) является наиболее простой. Сточная вода насыщается воздухом за счет эжекции насосом, поступает в сатуратор, в котором воздух растворяется под давлением. Далее сточная вода проходит через редукционный клапан, позволяющий резко сбросить давление и поступает во флотоотстойник. Недостатки этой схемы – повышенное диспергирование и эмульгирование присутствующих в сточных водах загрязнений при перекачивании центробежными насосами, а также необходимость перекачивания под давлением всего объема сточной воды. Тем не менее, эта схема используется на многих отечественных и зарубежных предприятиях. В сочетании с процессами коагуляции и флокуляции напорная флотация по этой схеме обеспечивает высокоэффективную очистку сточных вод – обычно 80...95 % и более (при остаточном содержании нефтепродуктов и взвешенных веществ в очищенной воде от 5 до 20 мг/л). Наряду с очисткой флотацией сточных вод от взвешенных частиц в ряде случаев происходит также очистка от растворенных веществ вследствие протекания процессов адсорбции, коагуляции, окисления и отдувки. Так, при флотационном выделении сланцевых смол содержание фенолов в сточной воде снижается в среднем на 40 %; содержание сероводорода в сточных водах нефтеперерабатывающих заводов уменьшается в зависимости от величины рН на 20...80 %. Производительность напорных флотационных установок достигает 1000...2000 м³/ч. Небольшое время пребывания сточных вод в аппаратах обуславливает их небольшой строительный объем и невысокую стоимость.

Вторая схема (б) распространена значительно меньше, хотя она более экономична, чем предыдущая, а по эффективности ей ни в чем не уступает.

Наиболее широкое распространение получила схема (в). Во многих случаях применение этой схемы более целесообразно, так как ее использование не связано с опасностью разрушения хлопьевидных осадков в редукционном клапане или повышенного эмульгирования взвесей в центробежных насосах. Для эффективной очистки сточных вод на рециркуляцию подается от 20 до 50 % очищенной воды. Недостаток схемы состоит в необходимости увеличения объема флотоотстойника.

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИСТИННО РАСТВОРЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ

Методы очистки природных и сточных вод, связанные с использованием адсорбции и ионного обмена, являются одними из наиболее эффективных современных методов. Очистка воды этими методами представляет собой типичный случай адсорбции из растворов, протекающей по одному из двух различных механизмов: молекулярному и ионообменному.

Эти методы позволяют очищать воду до ПДК. Использовать очищенную воду не только повторно в производственных целях, но и для питьевых целей, утилизировать ценные и токсичные (вредные) компоненты. Методами адсорбции и ионного обмена можно извлекать из растворов вещества практически при любых концентрациях, в том числе и при очень малых, когда другие способы малоэффективны.

Адсорбция может быть использована для извлечения, как электролитов, так и неэлектролитов, молекулярно растворенных коллоидов, полимерных веществ и газов.

Метод ионного обмена широко используется в водоподготовке. С помощью ионитов можно изменить ионный состав раствора, осуществлять полную его деминерализацию.

Адсорбционный и ионообменный методы очистки воды выгодно отличаются от рассмотренных ранее способов тем, что не требуют непрерывного дозирования реагентов, а удаляемые из воды примеси не образуют осадка. Процесс очистки сводится к пропусканию воды через слой сорбента. Относительно высокие скорости фильтрования позволяют уменьшать габариты аппаратов. Важным преимуществом является также возможность полной автоматизации установок. К достоинствам адсорбентов и ионитов относится возможность регенерации, что позволяет использовать их в многократных повторных фильтроциклах. Однако сравнительно высокая стоимость промышленно выпускаемых сорбентов в ряде случаев ограничивает область их использования.

Особенностью ионообменного метода, также иногда ограничивающей его применение для очистки сточных вод, является образование отработанных регенерационных растворов, сбрасывать которые в водоемы нельзя. Поэтому в случае внедрения данного способа одновременно надо решать и вопросы утилизации указанных растворов.

6.1. Адсорбция на твердых сорбентах

Адсорбция в общем случае – это самопроизвольно протекающий диффузионный процесс, который сопровождается понижением энергии Гиббса, и в результате которого происходит концентрирование растворенного компонента или растворителя на поверхности адсорбента.

В зависимости от характера взаимодействия различают следующие типы адсорбции:

1. Физическая адсорбция обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия. Она неизбирательна, обратима и характеризуется высокими скоростями. Физическая адсорбция характерна при контакте с парогазовой фазой, а при адсорбции из растворов осложняется физико-химическим взаимодействием сорбента, сорбтива и сорбата.

2. Активированная адсорбция обусловлена взаимодействием с образованием поверхностного соединения особого рода – молекулы, которые вступили во взаимодействие, остаются в кристаллической решетке адсорбента. Вследствие этого для данного процесса характерны избирательность, необратимость и невысокие скорости.

3. Хемосорбция – это обычная химическая реакция, идущая на поверхности адсорбента, при которой выделяется энергия, равная теплоте данной реакции.

Знание механизмов протекающих процессов связано с необходимостью целенаправленного и сознательного выбора адсорбента и условий процесса.

Эффективность адсорбции веществ из водных растворов зависит от химической природы поверхности, ее величины и доступности, а также химического строения извлекаемого компонента и его состояния в растворе в присутствии сильных электролитов.

Для адсорбции органических веществ должны применяться прежде всего углеродистые пористые материалы (различные актив-

ные угли) или синтетические материалы. Полярные гидрофильные материалы (глины, силикогели, гидраты окислов) для этого не пригодны, так как энергия взаимодействия с молекулами воды почти равна или выше энергии адсорбции молекул органических веществ.

Но, если в водном растворе молекулы или ионы образуют большие ассоциаты (как, например, ионы или молекулы ПАВ с длинной углеводородной цепью или ионы красильных веществ), то энергия адсорбции таких ассоциатов или мицелл значительно больше энергии связи молекул воды с поверхностью даже очень гидрофильных материалов.

Именно поэтому вещества, обладающие свойствами коллоидных растворов-электролитов, хорошо поглощаются из мицеллярных растворов не только гидрофобными сорбентами, но и крупнопористыми гидрофильными материалами, например гидроксидами железа или алюминия.

Выбор этих гидроксидов даже лучше, так как для таких ассоциатов, как гуминовые, ПАВ и другие, доступно только около 20 % поверхности угля. У гидроксидов же доступна вся поверхность.

Сорбция из жидких растворов значительно сложнее, чем из парогазовой смеси, так как включает взаимодействия сорбента с сорбируемым веществом и с растворителем (водой); при этом также следует учитывать взаимодействие растворителя с сорбатом. Поэтому, несмотря на то, что сорбция из водных растворов исследуется и используется почти 200 лет, она изучена значительно менее сорбции из парогазовой фазы. Механизм сорбции из растворов в том или ином виде объясняют представлениями, выведенными для газовой фазы, лишь дополняя или ограничивая условиями, специфическими для жидкой фазы. Отличия в подходе к подобному переносу отражаются на виде и точности моделей и расчетов систем сорбционной очистки воды.

Основные сведения о сорбционных свойствах материала и характере сорбции на нем определенных веществ могут быть получены из изотерм сорбции, характеризующих зависимость сорбционной способности A от концентрации C (или давления P) сорбируемого компонента при постоянной температуре: $A = f(C)$ для жидкой фазы или $A = f(P)$ – для газов. Брунауэр, Эммет и Тейлор выделили пять основных типов изотерм сорбции (рис. 36). Выпуклые участки изотерм I, II и IV типов указывают на наличие в сорбентах микропор, но, кроме того, сорбенты II и IV типов имеют еще и макропоры. Изотермы III и V типов встречаются реже и описывают сильное

межмолекулярное взаимодействие в веществе сорбата. Крутизна изотермы I типа характеризует размер микропор сорбентов: а – ультрамикропористых, б – микропористых. Изотерма IVб принадлежит переходно-пористому сорбенту; IVв – однородно макропористому, а IVа – со смешанной структурой.

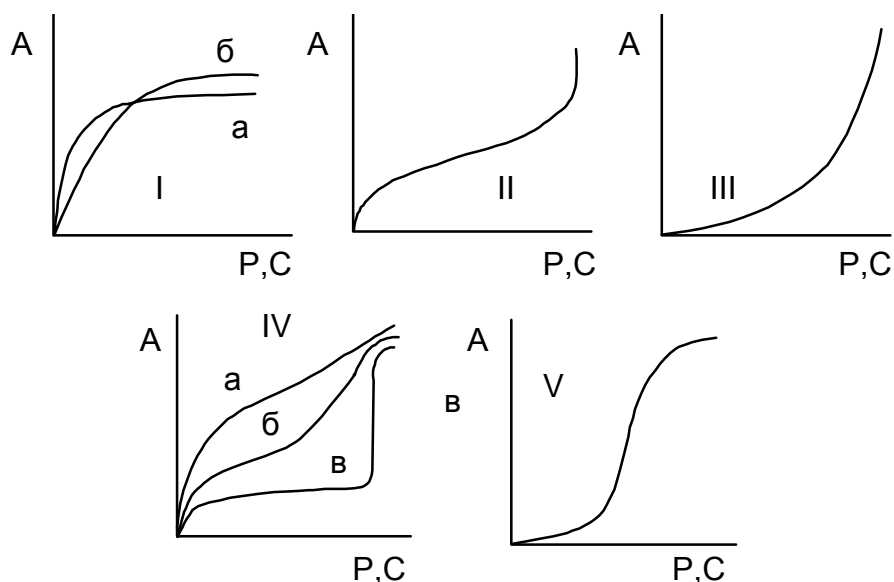


Рис. 36. Типы изотерм сорбции по БЭТ

Адсорбция активированными углями. Среди широкого спектра природных и искусственных адсорбентов наибольшее практическое применение находили до сих пор активные угли. Активные угли являются универсальными адсорбентами по отношению к примесям воды не только благодаря развитой поверхности, но и вследствие ее гидрофобности. Молекулярная адсорбция из водных растворов обычно представляет собой адсорбцию смесей всех компонентов раствора, включая и растворитель. Следовательно, одним из условий эффективной очистки сточных вод от растворенных примесей (органических веществ или газов) является слабое взаимодействие адсорбентов с молекулами воды при высокой энергии взаимодействия с молекулами извлекаемых примесей. Этому требованию в наибольшей степени и удовлетворяют активные угли.

Как уже отмечалось, минеральные адсорбенты (силикагели, алюмогели, цеолиты, глинистые материалы) являются гидрофильными, обладающими высокой энергией взаимодействия с молекулами воды. Поэтому они менее активны по отношению к растворен-

ным в воде веществам и применяются для обезвреживания органических растворителей или для осушки газов.

Как известно, адсорбционная активность углей связана с их сильно развитой поверхностью и пористостью. Удельная поверхность углей составляет сотни квадратных метров на 1 г адсорбента, что достигается комплексной обработкой исходного сырья, включающей карбонизацию с последующей активацией и специальной обработкой.

В зависимости от преобладающего размера пор активные угли условно разделяют на крупнопористые, мелкопористые и со смешанными порами (табл. 8).

Таблица 8

Характеристика пористости активных углей

Параметры	Виды пор		
	Макропоры	Переходные	Микропоры
Эффект. радиус, мм	$> 2 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-4}$	$< 1,6 \cdot 10^{-7}$
Уд. поверхность, м ² /г	0,5 – 2	20 – 70	400 – 900

Развитие удельной поверхности и эффективность адсорбции определяются микропорами, так как молекулы растворенных адсорбируемых веществ имеют размер менее 10 А. Полное заполнение микропор соответствует поглотительной способности углей – их важнейшей технологической характеристике. Переходные же и макропоры выполняют роль транспортных каналов.

Для различных целей используют различные марки углей, например: осветляющие древесные угли марок АБ, МД, АР-3, газовые угли АГ-2, СКТ, БАУ, КАД. Используют также угли, полученные из промышленных отходов, осадков и шламов.

Активные угли, используемые для очистки природных и сточных вод, должны удовлетворять следующим требованиям:

- должны быть относительно крупнопористы, чтобы их поверхность была доступна для сложных молекул;
- обладать небольшой удерживающей способностью в случае регенерации адсорбированных компонентов;
- смачиваться и плохо истираться;
- иметь определенный гранульный состав, а также обладать минимальной каталитической активностью к различным реакциям;
- выдерживать относительно большое количество регенераций.

Технологическое оформление процессов адсорбции. Про-

цессы адсорбции могут осуществляться в статическом или динамическом вариантах.

В статических условиях обрабатываемая вода интенсивно перемешивается с сорбентом в течение определенного времени, а затем отделяется от него отстаиванием или фильтрацией. Последующим введением в отделяемую воду новых порций сорбента можно достичь практически любой заданной степени очистки или концентрации извлекаемого компонента.

Основой расчета подобных адсорбционных аппаратов статического режима с перемешивающими устройствами является балансовое уравнение

$$ma + Qc = Qc_0, \quad (36)$$

где m – масса однократно введенного сорбента; a – удельная адсорбция; Q – объем обрабатываемой воды; c_0 и c – исходная и равновесная концентрация примеси, соответственно.

Обычно используется многоступенчатый вариант адсорбции, так как степень очистки повышается, и снижается расход адсорбента. Еще более экономично противоточное использование адсорбента, когда «чистый» адсорбент вводится только один раз на последней ступени.

Динамический вариант адсорбции в сравнении со статическим имеет большие технологические, эксплуатационные и экономические преимущества: более полно используется обменная емкость адсорбента, уменьшается количество его регенераций, упрощается аппаратное оформление процесса и его автоматизация.

Адсорбционная очистка в данном варианте может осуществляться в аппаратах периодического или непрерывного действия, с движущимся или стационарным слоем сорбента, а также с псевдооживленным (кипящим) слоем активного угля.

При стационарном слое сорбента воду пропускают до проскока извлекаемого соединения в фильтрат. После этого фильтрацию прекращают, выпускают воду из сорбента (рис. 37), а его регенерируют различным способом. Графически выраженная зависимость концентрации адсорбируемого вещества в фильтрате от продолжительности адсорбции или объема фильтрата называется выходной кривой динамической адсорбции.

Типичные схемы работы адсорберов приведены на рис. 38.

Для инженерных расчетов при динамической адсорбции из водных растворов часто используют формулу, предложенную Н.А. Шиловым для адсорбции газов и паров:

$$T = KN - \tau, \quad (37)$$

где T – время защитного действия фильтра; H – высота слоя сорбента; K – коэффициент защитного действия; τ – потеря времени защитного действия.

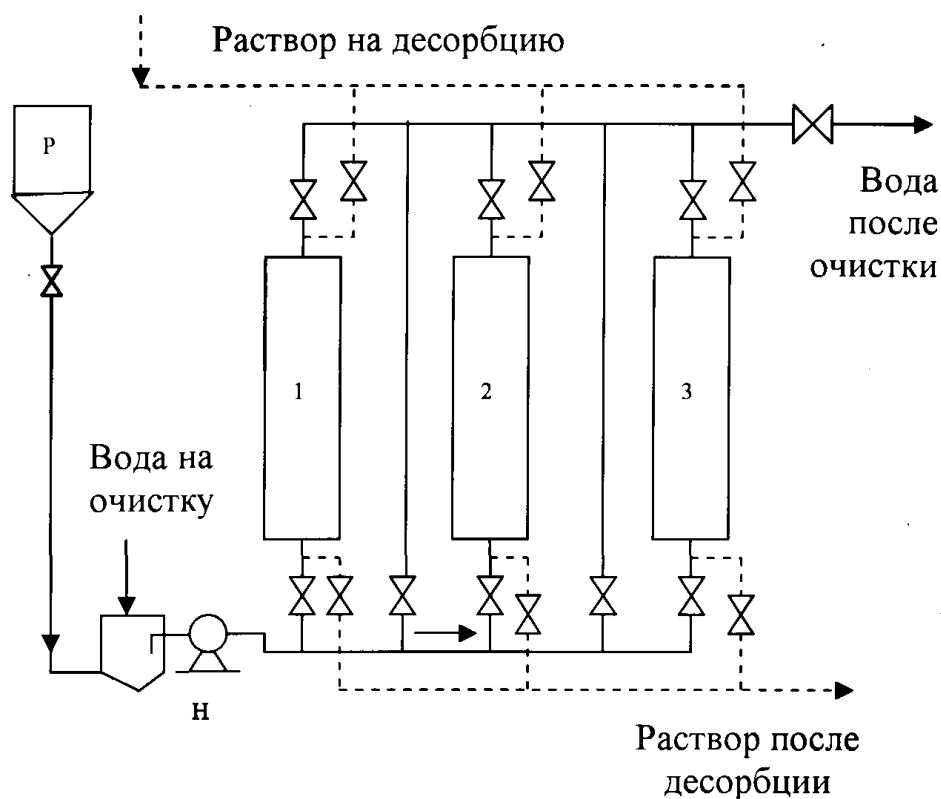


Рис. 37. Схема работы установки со стационарным слоем сорбента:
 Р – реагент для регулирования рН стока перед подачей в колонны с активированным углем 1–3; Н – насос для подачи стоков на очистку;
 ———— – подача стоков на очистку;
 - - - - - – подача раствора на десорбцию

Адсорберы с движущейся загрузкой применяют на станциях небольшой производительности при малом содержании взвешенных веществ в исходной воде. На крупных станциях применяют открытые угольные фильтры с высотой загрузки 1...2 м и крупностью зерен 0,8...5 мм. Скорость потока воды 4...10 м/ч. Потери напора составляют 40...60 % высоты загрузки. Ориентировочно принимается, что 1 кг угля снимает около 0,5 кг загрязнений, оцениваемых по ХПК.

При наличии в сточных водах взвешенных веществ целесообразно использовать аппараты периодического или непрерывного действия с псевдоожиженным слоем активного угля (рис. 39).

Аппараты с псевдоожиженным слоем применяют при использовании мелкозернистого (0,25...0,3 мм) и пылевого (40 мкм) сорбента для сорбции из труднофильтруемых сточных вод. В псевдоожиженном слое частицы сорбента в меньшей степени заиливаются взвешенными веществами, содержащимися в воде. Скорость потока воды при псевдооживлении угольной крупки обычно составляет 7...15 м³/(м²·ч), расширение слоя $H_{\text{СЛ}}/H_0$ не превышает 1,5.

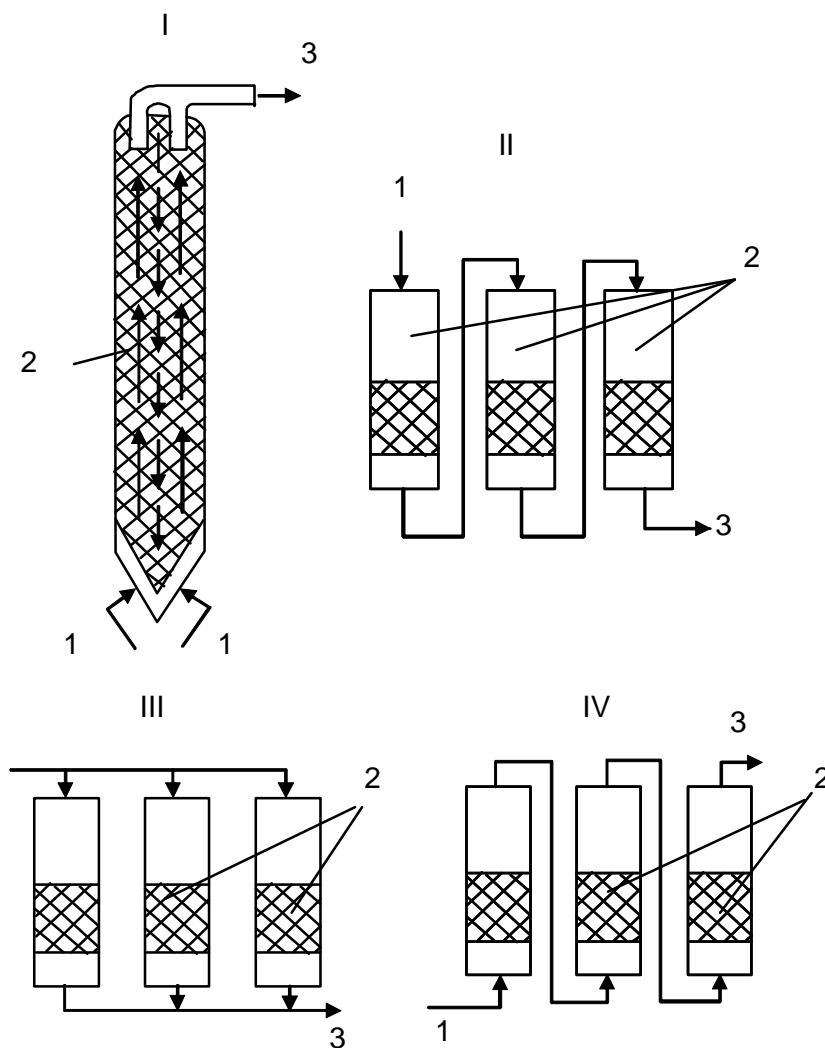


Рис. 38. Типичные схемы работы адсорберов: I – адсорбер с движущейся загрузкой; II – последовательно работающие адсорберы с неподвижной загрузкой и нисходящим потоком воды; III – параллельно работающие адсорберы с неподвижной загрузкой и восходящим потоком воды; IV – последовательно работающие адсорберы с неподвижной загрузкой и восходящим потоком воды («расширенный слой» угля); 1 – подача воды; 2 – угольная загрузка; 3 – выпуск очищенной воды

Одним из важных вопросов в процессе эксплуатации адсорбционных аппаратов является регенерация адсорбента. Вообще сорбционная очистка может быть регенеративной (извлеченные вещества утилизируются) или деструктивной (извлеченные вещества уничтожаются или меняют свое состояние и свойства). В зависимости от этого различаются и способы регенерации адсорбентов.

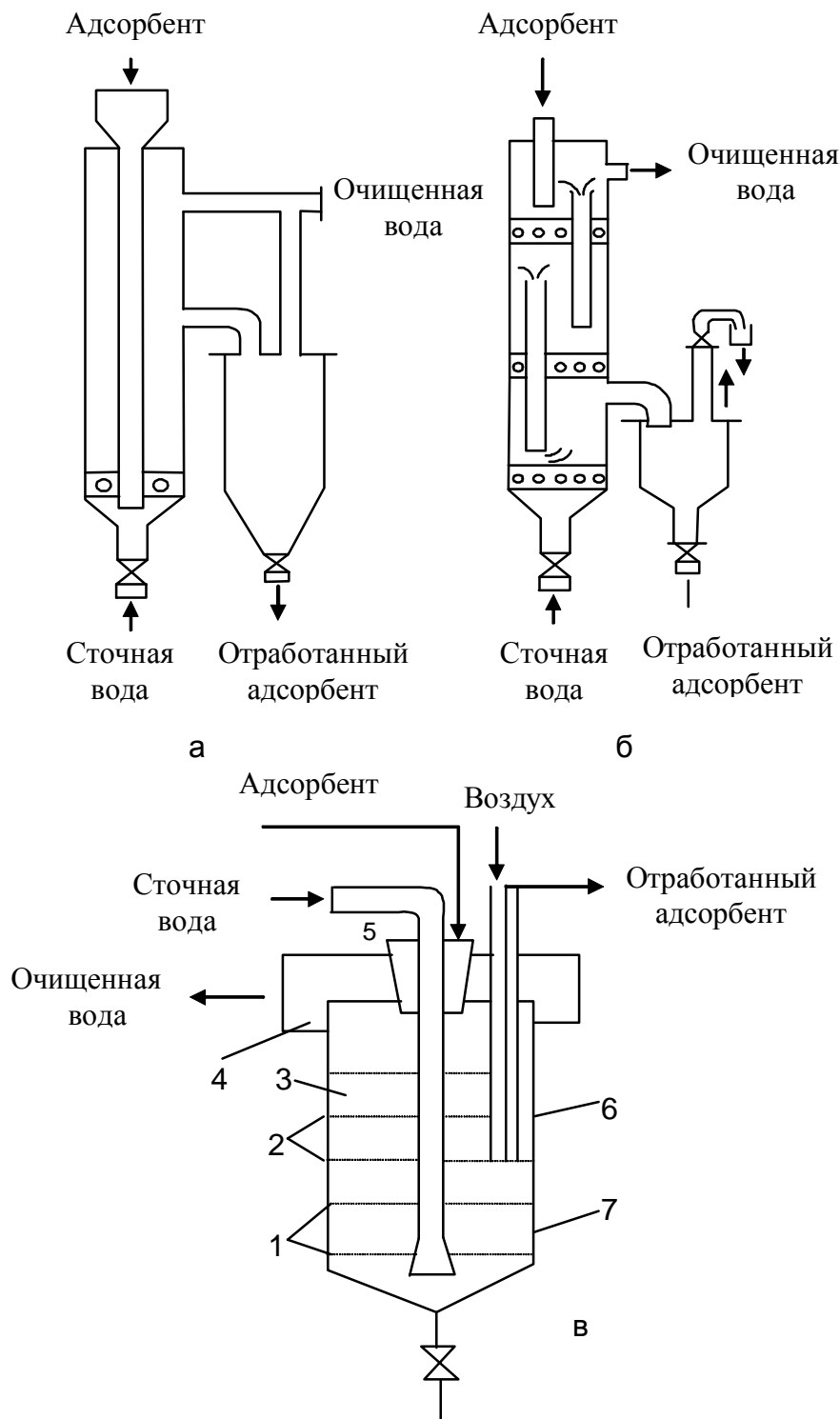


Рис. 39. Адсорберы непрерывного действия с кипящим слоем активного угля: а – одноярусный; б – многоярусный с переточными трубками; в – с секционированием слоя адсорбента; 1 – опорные решетки; 2 – распределительные решетки; 3 – адсорбент; 4 – желоб для очищенной воды; 5 – питающая воронка сухого дозирования угля; 6 – эрлифт; 7 – слой гравия

Для удаления с поверхности адсорбентов органических веществ обычно используют вытеснительную десорбцию, смещение равновесного состояния системы с помощью изменения концентрации адсорбата и температуры, перевод молекул, например слабых электролитов в ионную форму.

При деструктивной регенерации используют окисление химическими реагентами или термическую деструкцию.

Легколетучие органические вещества удаляют высокотемпературной десорбцией в парогазовой фазе воздухом (120...140 °С), паром (200...300 °С) или дымовыми газами (300...500 °С). В случае жидкофазной десорбции используют различные органические растворители, которые затем отгоняют острым водяным паром или инертными растворителями. При химической регенерации органические соединения удаляют промывкой адсорбата растворами кислот или щелочей.

В любом случае выбор варианта регенерации должен быть обоснован и с экономической точки зрения, с учетом по возможности большего срока службы адсорбента.

6.2. Ионный обмен

Теоретические основы метода. Иониты – это высокомолекулярные органические вещества трехмерной структуры, практически нерастворимые в воде и органических растворителях и обратимо обменивающие ионы, входящие в их состав, на эквивалентное количество других ионов из раствора одинакового заряда.

Многообразие свойств этих полимеров, их благоприятные эксплуатационные характеристики обеспечивают успешное применение различных сорбентов для широкого диапазона научных и практических задач – от аналитических разделений и препаративных синтезов органических веществ до извлечения металлов из руд и очистки природных и сточных вод. Ионный обмен эффективно может дополнять, а иногда и заменять такие процессы, как дистилляция, адсорбция, фильтрация и др.

К достоинствам ионитов следует отнести также:

- селективность ионитов;
- возможность целенаправленного синтеза;
- механическая, химическая, термическая и радиационная устойчивость;
- высокая обменная способность и хорошие регенерационные качества.

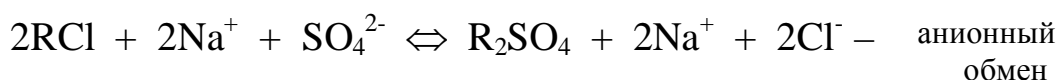
На сегодняшний день можно выделить следующие основные области применения ионитов:

- процессы опреснения, обессоливания воды и подготовки ее для технических целей;
- очистка промышленных сточных вод с целью извлечения и концентрирования ценных или вредных (токсичных) компонентов, а также обезвреживание этих вод;
- гидрометаллургия цветных, редких, рассеянных и радиоактивных элементов (очистка, разделение, концентрирование);
- химический анализ, препаративная химия;
- радиохимия, органический синтез, химия комплексных соединений, медицина, пищевая промышленность ;
- и другие области применения.

Ионный обмен является одним из широко используемых и перспективных физико-химических рекуперационных методов.

Способность к ионному обмену определяется строением ионита, основу которого составляет высокомолекулярный каркас или так называемая матрица, связанная валентными силами или силами решетки.

Матрица несет на себе положительный (аниониты) или отрицательный (катиониты) заряд, который компенсируется противоположным зарядом противоионов, находящихся в фазе ионита. Заряд матрицы придают фиксированные (неподвижные) ионы, вводимые при синтезе. Противоионы же подвижны в каркасе ионита и в силу этого могут заменяться другими ионами из раствора. Реакции ионного обмена характеризуются стехиометричностью и обратимостью:



Существуют и другие типы ионитов, например, амфолиты, способные одновременно и к анионному и к катионному обмену.

Если ионит, например содержащий только противоионы А (рис. 40), поместить в раствор, содержащий ионы того же знака, но другого вида (В), то ионы А могут замещаться ионами В из раствора. Через некоторое время установится подвижное ионообменное равновесие.

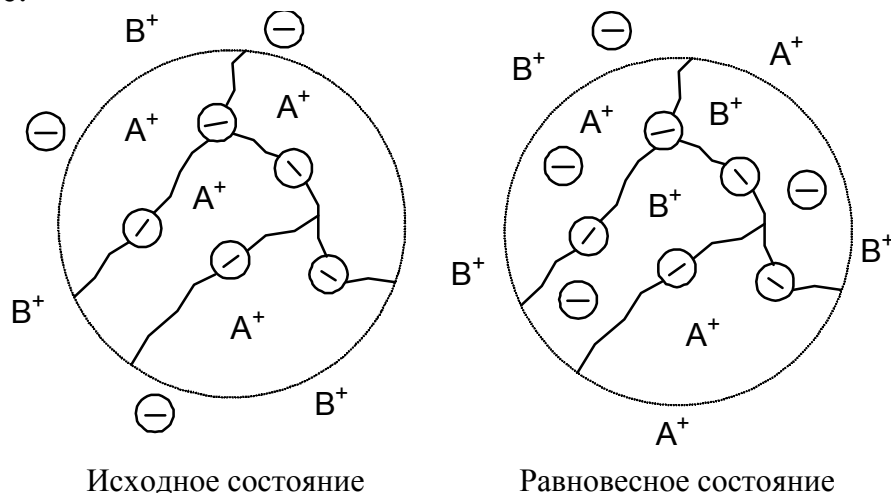
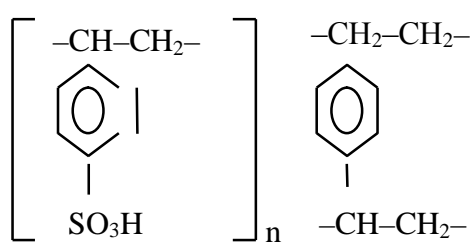


Рис. 40. Схема обмена ионов между ионитом и раствором

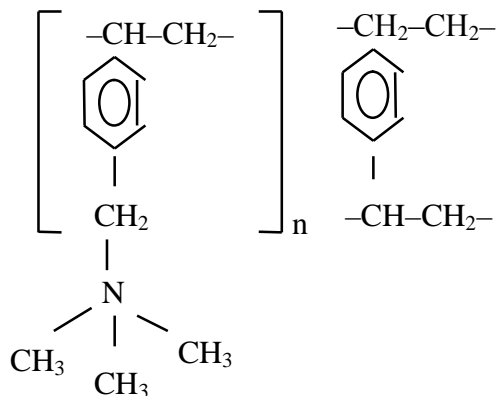
Ионы, находящиеся в фазе ионита, одного знака заряда с матрицей, принято называть коионами. Попадание в фазу ионита коионов раствора происходит в силу неизбежного набухания сорбента и должно всегда учитываться в процессе его эксплуатации.

В качестве ионогенных групп, вводимых при синтезе, служат чаще всего для катионитов: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{PO}(\text{OH})_2$, а для анионитов: $=\text{NH}_2^+$, $-\text{NH}_3^+$, $\equiv\text{N}^+$, $\equiv\text{S}^+$ и др.

Структуры элементарного звена типичных ионитов приведены ниже:



Сильнокислотный катионит КУ-2



Сильноосновный анионит АВ-17

Количество способных к обмену противоионов определяет полную обменную емкость ионита (ПОЕ). Последняя не зависит от типа противоиона, является постоянной характеристикой, которая обусловлена только условиями синтеза или плотностью заряда фиксированных групп в расчете на единицу массы или объема ионита (мг-экв/г, мг-экв/см³).

Наряду с ПОЕ к важнейшим характеристикам ионитов относится статическая обменная емкость (СОЕ), динамическая обменная емкость или емкость ионита до проскока ионов в фильтрат (ДОЕ). СОЕ и ДОЕ уже зависят от условий их определения в конкретном случае.

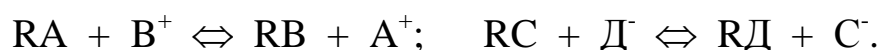
Помимо сорбционных показателей иониты характеризуются следующими свойствами:

- тип ионогенных групп и структура элементарной ячейки;
- инфракрасные спектры;
- пористость, плотность и набухаемость;
- кислотно-основные свойства;
- гранулометрический состав;
- устойчивость в агрессивных условиях;
- кинетические свойства.

Любую систему, возникающую при обработке растворов ионитами, рассматривают как гетерогенную и, как правило, двухфазную.

Одним из экспериментальных методов осуществления ионообменного процесса является статический метод. Основным принципом статической методики исследования является контакт ионита с раствором электролита до равновесного состояния системы. Отличие от динамического метода заключается в том, что в статике нет направленного движения раствора через слой ионита. Равновесное состояние подчиняется тем же принципиальным законам, что и равновесие в обычных гетерогенных системах, включающих растворы электролитов.

Схематично состояние равновесия с участием катионов А⁺, В⁺ и анионов С⁻, Д⁻ может быть выражено следующими уравнениями:



Если составы фаз в приведенных системах неравновесны, то между ними протекает ионообменная реакция в соответствии с законом действия масс, то есть влево или вправо. Когда в какой либо системе равновесие сильно сдвинуто в любую сторону, то говорят о селектив-

ности ионита, то есть избирательном поглощении им одного из ионов.

Существуют постоянные ряды сродства различных ионов к иониту конкретного типа при одинаковых условиях обмена. Такие ряды называют лиотропными, так как возрастание селективности обычно связано с уменьшением набухаемости соответствующей ионной формы ионита.

Например, для катионита КУ-2 существует следующий ряд селективности: $H^+ < Na^+ < NH_4^+ < Mg^{2+} < Zn^{2+} < Co^{2+} < Cu^{2+} < Cd^{2+} < M^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Pb^{2+} < Ba^{2+}$. Ряды селективности несут и большую практическую информацию, о чем будет сказано ниже.

При прочих равных условиях селективность увеличивается с ростом заряда иона. Аналогичное влияние оказывает увеличение степени сшитости матрицы ионита, разбавление раствора, особенно при обмене разновалентных ионов. В этом случае возможно даже обращение изотерм – переход из вогнутой в выпуклую.

К наиболее резкому смещению ионообменных равновесий приводят химические реакции в гетерогенной ионообменной системе, которые обуславливают связывание хотя бы одного из ионов, участвующих в обмене (образование малорастворимых соединений, комплексов, газообразных веществ и т.п.).

Наибольшую практическую информацию в целом дает изучение кинетики ионного обмена. Обмен ионов в гетерогенной системе «ионит-раствор» включает несколько разделяемых во времени и пространстве последовательных стадий:

- а) перенос вытесняющего иона из внешнего раствора к поверхности зерна ионита;
- б) преодоление этим ионом межфазной границы раствор-ионит;
- в) диффузия иона в фазе ионита от поверхности к функциональной группе;
- г) собственно акт обмена ионов – акт химического взаимодействия;
- д) обратный процесс по тем же стадиям для вытесненного иона.

Одновременно рассмотреть все стадии ионного обмена довольно сложно, поэтому обычно используют кинетический принцип лимитирующей стадии. Согласно этому принципу скорость многостадийного процесса определяется наиболее медленной из последовательно протекающих стадий.

В большинстве случаев обмена малых ионов минеральных солей ионообменный процесс определяется стадией массопереноса в объеме различных фаз. В соответствии с этим согласно Бойду возможны три типа диффузионных механизмов, определяющих скорость обмена: внешедиффузионный и внутридиффузионный, когда процесс лимитируется переносом ионов в растворе или в фазе ионита, соответственно, а также смешаннодиффузионный, когда на скорость обмена оказывают влияние обе стадии.

Применение ионитов. Общее число отечественных и зарубежных марок ионитов очень велико, они различаются по технологии изготовления, типу ионогенных групп, строению полимерной основы и ряду других показателей.

Значительную часть синтетических ионитов выпускают в виде гранул правильной сферической формы, для чего процесс полимеризации проводится в капельках эмульсии мономера. Сферические частицы ионита меньше подвергаются истиранию, создают меньшее гидравлическое сопротивление в слое фильтрующей загрузки и обеспечивают разделение катионита и анионита в восходящем потоке воды, что важно при эксплуатации ионитовых фильтров смешанного действия (ФСД) (см. ниже).

Кроме синтетических применяют также природные иониты (глауконитовый песок, различные глины и др.) и сульфированные угли (сульфоугли). Особое положение занимают электроноинообменники и редокс-иониты – полимеры, пригодные для осуществления не только ионообменных, но и окислительно-восстановительных процессов, связанных с отдачей или присоединением электронов.

В нашей стране и за рубежом имеется множество ионитовых установок, которые выполняют разнообразные функции: улавливание ионов металлов, разделение редкоземельных элементов, очистку лекарственных препаратов и пищевых продуктов, катализ химических реакций, очистку газовых выбросов и др.

Большая часть вырабатываемых ионитов (примерно 80 %) используется в водоподготовке для умягчения и обессоливания воды.

Несмотря на широкий спектр возможных направлений использования ионитов, в основном в практике преобладают два. Первое – это ионообменное умягчение и обессоливание воды для технических нужд производства, в том числе для питания паровых котлов ТЭЦ. Второе направление – это обработка сточных вод с применением

ионитов. При этом имеется в виду не очистка сточных вод в прямом смысле слова, а в большинстве случаев – ионообменное извлечение, разделение и концентрирование как ценных, так и вредных компонентов.

Существуют свои особенности технологического применения катионитов и анионитов.

Промышленные сточные воды различных отраслей всегда в той или иной мере загрязнены солями тяжелых и цветных металлов, из которых чаще присутствуют соли меди, цинка, кобальта, свинца, ванадия, кадмия, молибдена, марганца, железа и других. Извлечение их из сточных вод преследует две основные цели: снизить потери ценных металлов, а также исключить токсичное влияние стоков на людей, животных, водных организмов и планктон.

Традиционное осаждение гидратов оксидов этих металлов не всегда дает требуемую степень очистки и обладает рядом недостатков:

- большой расход осадительных реагентов;
- большие объемы обводненных осадков, которые плохо фильтруются и отстаиваются;
- растворимость многих гидратов оксидов часто превышает ПДК их в воде водоема.

Таким образом, использованием ионитов достигается не только глубокая очистка стоков, но и возврат ценных металлов в производство.

Окончательный выбор катионита и технологическое оформление процесса определяется такими качествами сорбента, как его емкость, термическая и механическая устойчивость, динамические качества, способность к регенерации, стоимость. Немаловажное значение имеет селективность ионита, то есть повышенное сродство по отношению к конкретным ионам.

Например для катионита КУ-2 известен такой ряд: $H^+ < Na^+ < NH_4^+ < Mg^{2+} < Zn^{2+} < Co^{2+} < Cu^{2+} < Cd^{2+} < Ni^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Pb^{2+} < Ba^{2+}$.

Данный ряд селективности показывает достаточно высокое сродство к катионам щелочноземельных металлов и ионов железа, которые практически всегда присутствуют в сточных водах. Это, в свою очередь, может затруднить регенерацию катионитов. Если регенерация идет сернокислыми растворами, то возможно загипсовывание смолы осадком сульфата кальция. Если же регенерация осу-

ществляется растворами HCl или NaCl, то утилизация таких концентрированных растворов часто невозможна в присутствии солей CaCl₂, а осаждение металлов приводит к одновременному осаждению CaCO₃ и Ca(OH)₂, отделение от которых тоже затруднительно.

В настоящее время известно достаточно много примеров использования катионитов для извлечения металлов из сточных вод. Зачастую целесообразность таких способов обуславливается не только решением экологических проблем, но и достаточно быстрой окупаемостью затрат на внедрение вследствие ценности продуктов.

Применение анионитов часто связано с процессами обессоливания воды и необходимостью полного или частичного удаления анионов Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, CO₃²⁻, а также способами доочистки сточных вод от ПАВ и других органических компонентов в различной форме состояния в водных растворах.

Очистке от органических электролитов поддаются в основном маломинерализованные воды. Очень важно, например, при извлечении органических катионов отсутствие или незначительное содержание ионов кальция, магния, железа, так как они обладают высоким сродством и даже могут вытеснять сорбированные органические ионы.

При очистке растворов от ПАВ могут наблюдаться ложные равновесия из-за больших размеров ионов, может идти одновременно дегидратация ионита, изменяться многие его физико-химические свойства.

Достаточно широкое применение аниониты находят и при извлечении металлов из водных растворов, пульп, сточных вод и т. п. Это связано с тем, что в зависимости от среды металлы могут находиться в составе комплексных анионов или других полиионов, например Mo₇O₂₄⁶⁻ или ReO₄⁻.

Задачи опреснения воды, ее умягчения и обессоливания могут решаться четырьмя способами: реагентный, термохимический, дистилляция и ионный обмен. Преимущества ионитного метода достаточно очевидны. Это простота аппаратного оформления, низкие энергозатраты, достаточно высокое качество воды. Трехступенчатый ионитный метод дает остаточное общее солесодержание ≈ 0,05–0,1 мг/л (рис. 41).

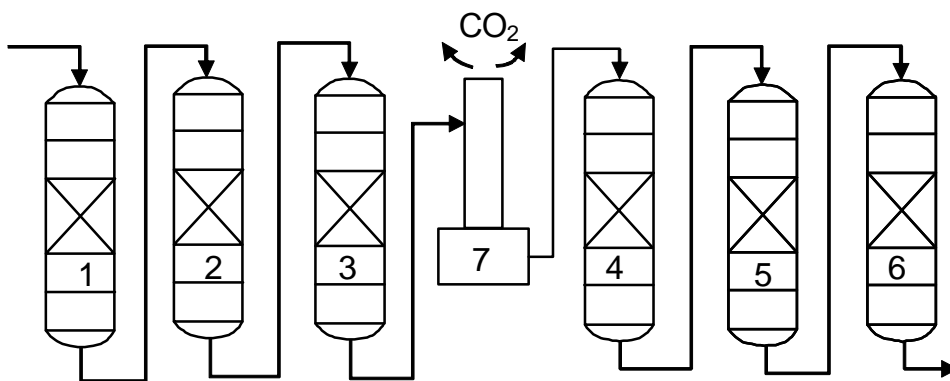
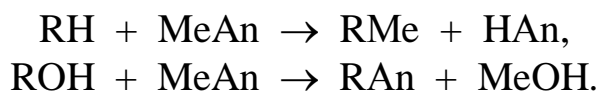


Рис. 41. Принципиальная схема трехступенчатого обессоливания воды:
 1 и 2 – слабокислотный и слабоосновный катионит и анионит I ступени; 3 и 4 – сильнокислотный и слабоосновный катионит и анионит II ступени; 5 и 6 – сильнокислотный и сильноосновный катионит и анионит III ступени;
 7 – декарбонизатор

Обычно проводят Н-ОН ионирование последовательно на катионите КУ-2 и анионите АВ-17:



Если процесс многоступенчатый, то на первой ступени обычно используют слабокислотный катионит и слабоосновный анионит для того, чтобы «разгрузить» иониты на второй стадии.

Третья ступень является контрольной и служит для доочистки от ионов, которые остались в смоле при некачественной промывке и регенерации. Обычно на этой стадии вместо двух аппаратов ставят ФСД, в котором послойно находятся и катионит, и анионит.

В воде, поступающей на ионитное обессоливание, желательно максимально снизить содержание взвешенных веществ, железа, органических веществ.

Наиболее часто используемые системы ионного обмена, приведенные на рис. 42.

Одно из достоинств ионообменного метода состоит в том, что самые разнообразные ионообменные операции могут быть выполнены при помощи типовой, относительно несложной аппаратуры. Основными аппаратами для работы с ионитами являются напорные ионитовые фильтры. Иногда используются и безнапорные ионитовые фильтры, представляющие собой открытые железобетонные емкости. Напорные фильтры рассчитаны на подачу и отвод воды под повышенным давлением.

За основу технологического расчета ионитовых установок независимо от конкретного вида ионообменного процесса можно принять уравнение материального баланса:

$$W \cdot \text{РОЕ} = qt(c_o - c_\phi), \quad (38)$$

где W – необходимый суммарный объем загрузки ионитов, м^3 ; РОЕ – рабочая обменная емкость данного ионита, $\text{г-экв}/\text{м}^3$; q – расход воды, подлежащей очистке, $\text{м}^3/\text{ч}$; t – продолжительность рабочего периода фильтроцикла, ч; c_o – содержание ионов в подлежащей очистке воде, $\text{г-экв}/\text{м}^3$; c_ϕ – допустимое остаточное содержание ионов в фильтрате, $\text{г-экв}/\text{м}^3$.

Необходимый объем загрузки ионитов рассчитывают по формуле

$$W = \frac{qt(c_o - c_\phi)}{\text{РОЕ}} \quad (39)$$

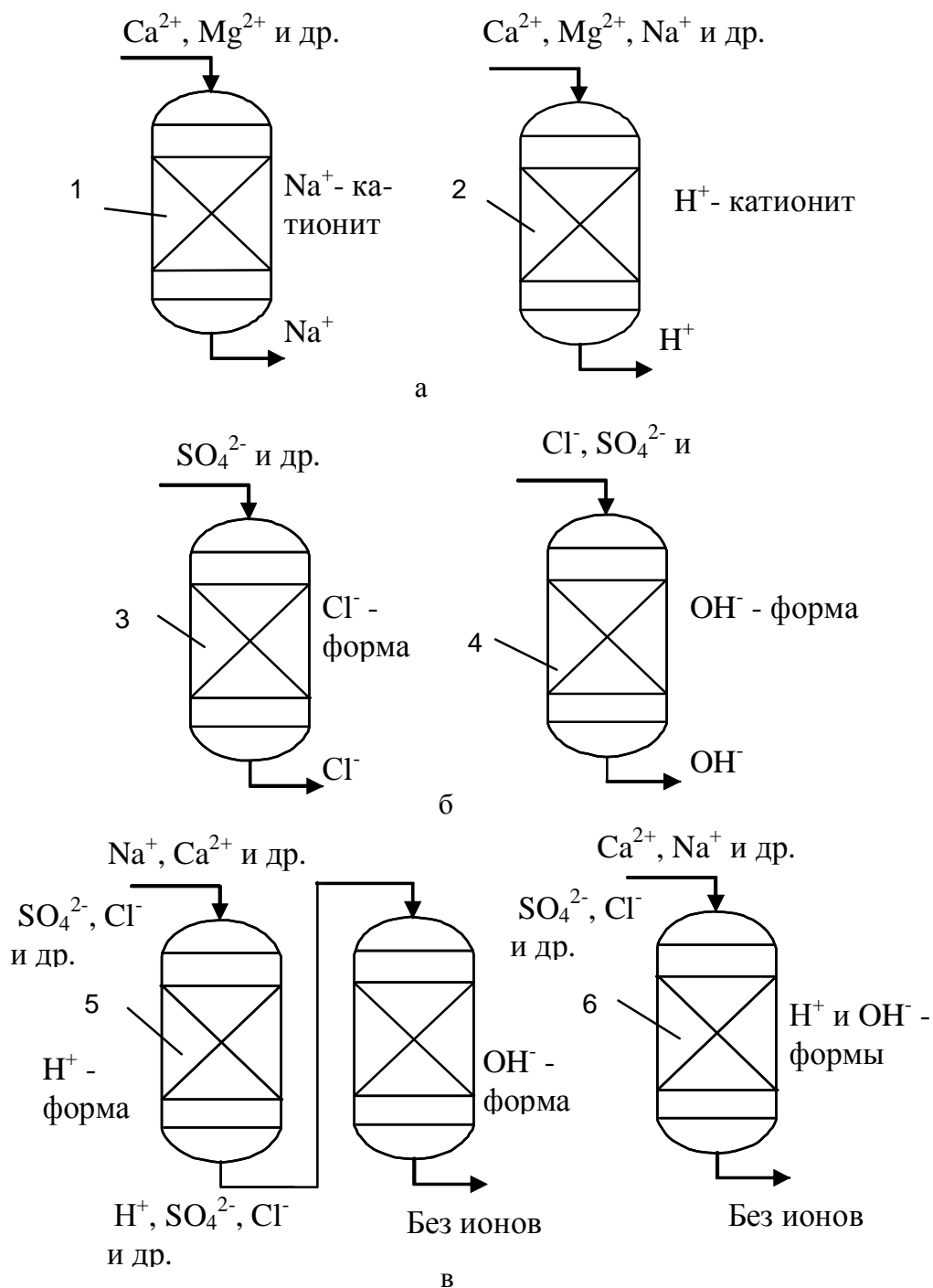


Рис. 42. Наиболее распространенные виды систем ионного обмена: а – катионный обмен; б – анионный обмен; в – комбинированный обмен; 1 – натриевый цикл (умягчение воды, рекуперация ценных катионов); 2 – водородный цикл (обессоливание); 3 – собственно анионный обмен; 4 – адсорбция анионов (обессоливание); 5 – многоступенчатая ионизация; 6 – деионизация на смешанном ионите

Независимо от вида ионообменного процесса, расчет включает следующие основные этапы: выбор скорости фильтрации, оптимальной для данного процесса; вычисление ориентировочной величины необходимой суммарной площади поперечного сечения ионитовых фильтров; выбор габарита фильтров и определение их числа; уточнение скорости фильтрации по фактической площади поперечного сечения фильтров; определение продолжительности рабочего периода фильтроцикла и, при необходимости, корректировка расчета; определение числа фильтров, отключаемых на регенерацию.

Расход реагентов для регенерации определяется по данным соответствующих справочников или лабораторных испытаний.

Глава 7

БИОЛОГИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД

Биологическая очистка основана на способности микроорганизмов использовать в качестве источника питания загрязнения сточных вод. Особая роль бактерий обусловлена тем, что в состав их клеток входят те же биогенные элементы и микроэлементы, что и в состав клеток высших растений и животных, а также загрязнителей водоемов. То есть, с одной стороны, бактериальная масса – это пища водных животных, а с другой стороны, – они сами питаются, разлагая загрязнители.

В отличие от процессов очистки сточных вод методами адсорбции и ионного обмена биохимический способ является деструктивным, так как приводит к полному или частичному разрушению загрязнителей, изменению их состояния в водных растворах.

Большой спектр биохимической активности бактерий позволяет им использовать в качестве источников энергии такие вещества и окислительно-восстановительные процессы, которые не могут быть использованы другими организмами.

Бактерии могут окислять клетчатку, гуминовые вещества, углеводороды. Некоторые из них получают энергию, окисляя восстановленные минеральные соединения. На биоматериале могут также сорбироваться ионы тяжелых металлов и некоторые токсичные соединения, например бенз(а)пирен. Энергия, которая выделяется при окислении, используется для биосинтеза вещества клеток бактерий с большой эффективностью. То есть, бактериальная деструкция сопровождается продуцированием биомассы.

Конечно, бактерии окисляют органические вещества не полностью до CO_2 , H_2O и различных солей. Только часть их переходит в белковые комплексы, но они уже служат пищей для животного мира водоема, продолжая его минерализацию. Такие биологические процессы в естественных условиях являются самыми крупными в жизни водоемов, на них расходуется до 50...70 % всей энергии в водных экосистемах.

7.1. Теория процессов биологической очистки стоков

Все биологические методы подразделяются на две группы, в которых бактериальная масса работает в аэробных или анаэробных условиях. В первом случае используют аэробные микроорганизмы, жизнь которых требует присутствия в воде свободного кислорода. В анаэробных условиях разрушение примесей происходит анаэробными организмами без доступа кислорода. Этот метод применяется реже, как предварительная стадия перед аэробным окислением или для сбрасывания осадков и денитрификации сточных вод.

Обе группы методов осуществляются или в термофильном (при температуре 30...40 °С), или в мезофильном режиме (при температуре 20...30 °С).

Также методы биологической очистки подразделяют на очистку в естественных (например, биологические пруды) или искусственных условиях (например, аэротенки, биофильтры и т. д.).

Принцип действия современных аппаратов основан на методах непрерывного культивирования микроорганизмов (рис. 43).

Процесс извлечения и потребления микроорганизмами органических примесей сточных вод состоит из трех стадий:

– массопередача органического вещества и кислорода из жидкости к поверхности клетки;

- диффузия вещества и кислорода через полупроницаемую мембрану клеток;
- метаболизм диффундированных веществ, сопровождающийся приростом биомассы, выделением энергии, CO_2 и т. п.



Рис. 43. Принципиальная схема установки биоочистки с аэротенком:
1 – аэротенк; 2 – вторичный отстойник; 3 – регенератор

Исследование и практика показывают, что основная роль в процессах очистки принадлежит стадии метаболизма.

На рис. 44 представлены типичные кривые снижения концентрации загрязнений в очищенной воде и изменение массы микрофлоры в зависимости от продолжительности процесса.

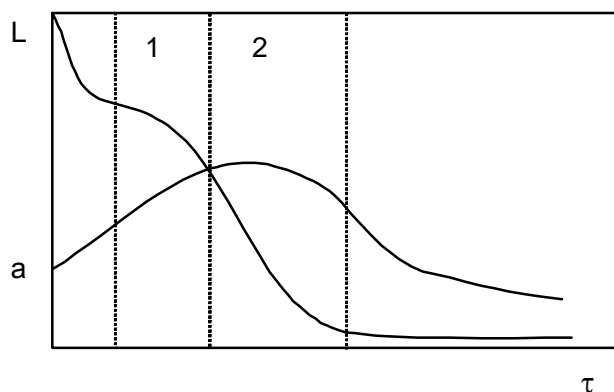


Рис. 44. Зависимость концентрации загрязнений в очищаемой воде (L) и массы микрофлоры (a) от продолжительности процесса:

- 1 – стадия физиологической активности ила;
- 2 – максимально стационарная стадия процесса

Интенсивность и эффективность биологической очистки определяется скоростью размножения бактерий. С точки зрения механизма процесса наиболее характерны две его временные стадии (рис.)

Средняя стадия 2 – так называемая «максимально стационарная», характеризуется тем, что прирост бактерий компенсируется их гибелью. То есть, здесь физиологическая активность клеток очень малая и заканчивается период их активного развития.

Для организации эффективной очистки необходимо поддерживать микроорганизмы все время в стадии физиологической активно-

сти (стадия 1), где наблюдается резкое падение концентрации загрязнений и, соответственно, резкое увеличение количества активной массы. Этой стадии способствует постоянный проток стоков и неизменные концентрации субстрата.

В процессе биоочистки формируется биоценоз микроорганизмов (активный ил или биопленка), состав которого зависит от характера примесей сточных вод, исходного посевного материала и условий проведения процесса. Активный ил представляет из себя хлопья темноватого цвета, состоящие из большого числа многослойно расположенных или сфлуктурированных клеток. Он является амфотерным коллоидом, имеющим на поверхности частиц в интервале рН 4...9 слабый отрицательный заряд.

Биопленка, которая формируется на поверхности загрузки, например, в биофильтрах, представляет из себя слизь толщиной 1...3 мм. Сухое вещество активного ила – это примерно 70...90 % органических и 10...30 % неорганических веществ.

Во многих случаях образование фермента, который разрушает загрязнение, происходит только при непосредственном контакте его с клеткой. Это наблюдается при пуске новых очистных сооружений, или когда загрязнителем является новое вещество сточных вод.

Разрушение такого вещества может начаться даже через несколько месяцев. Поэтому для уменьшения времени адаптации при пуске очистных сооружений обычно делают предварительный засев их уже адаптированной микрофлорой из других аппаратов.

7.2. Аэробная биологическая очистка

Основными аппаратами-сооружениями аэробной очистки являются аэротенки, окситенки, биологические пруды и биофильтры. До недавнего времени использовались также земледельческие поля орошения и фильтрации.

Аэротенки применяют для полной и неполной биологической очистки сточных вод. Они представляют из себя достаточно объемные резервуары, с постепенно протекающей водой, в толще которой развиваются микроорганизмы, потребляющие субстрат.

Основной характеристикой аппаратов является их окислительная мощность (табл. 9) – это количество загрязнений в единицах БПК_п(г), которое может быть окислено биоценозом, населяющим 1 м³ полезного объема, за одни сутки.

Процесс очистки стоков в аэротенках состоит из следующих основных этапов: адсорбция и коагуляция активным илом взвешенных и коллоидных частиц, окисление растворенных и адсорбированных веществ, нитрификация и регенерация активного ила и удаление его избыточного количества.

Таблица 9

Сравнительная окислительная мощность (г)

Сооружение	Мезофильный режим	Термофильный режим
Поля орошения	0,5 – 1,0	1 – 2
Поля фильтрации	5,0 – 3,5	10 – 70
Биопруды	10 – 15	15 – 30
Биофильтры	1000	1500
Аэротенки	1000	2000

В процессе регенерации возвратного ила проводится его активная продувка воздухом или кислородом. При этом удаляются трудноокисляемые или неокисленные вещества, удаляются продукты метаболизма и увеличивается физиологическая активность ила.

По гидродинамическому режиму аэротенки подразделяют на три основных типа (рис. 45):

аэротенки-вытеснители (рис. 45, а) – сточная вода и возвратный активный ил подаются сосредоточенно с одной из торцевых сторон аэротенка, а выпускаются также сосредоточенно с другой торцевой стороны;

аэротенки-смесители (рис. 45, б) – подача и выпуск сточной воды и ила осуществляется равномерно вдоль длинных сторон коридора аэротенка;

аэротенки с рассредоточенной подачей сточной воды (рис. 45, в) – сточная вода подводится в нескольких точках по длине аэротенка, а отводится сосредоточенно из его торцевой части; возвратный ил подается сосредоточенно в начало аэротенка.

Аэротенки используют в чрезвычайно широком диапазоне расходов сточных вод: от нескольких сот до миллионов кубических метров в сутки.

Аэротенки-вытеснители целесообразно применять при БПК_П поступающей сточной воды до 300 мг/л, а аэротенки-смесители – при БПК_П до 1000 мг/л.

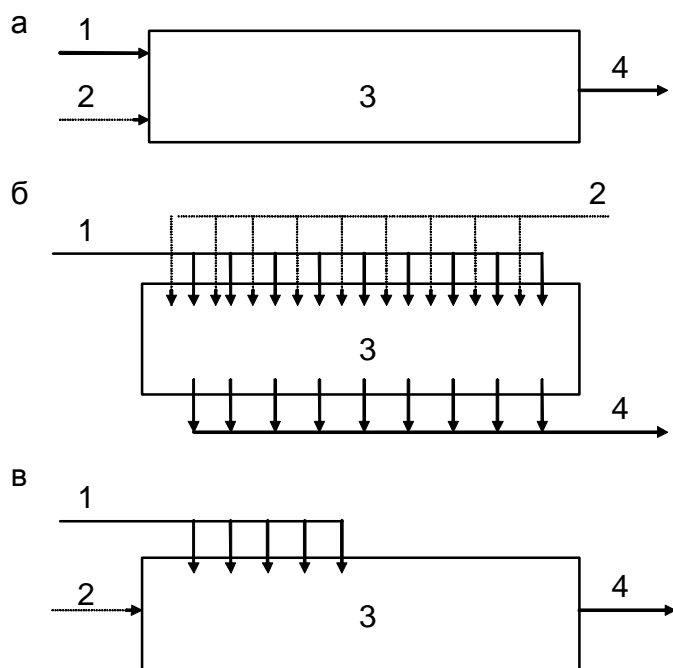


Рис. 45. Аэротенки с различной структурой потоков сточной воды и возвратного активного ила: 1 – подача сточной воды; 2 – подача возвратного активного ила; 3 – аэротенк; 4 – выпуск иловой смеси

В аэротенке-вытеснителе считается идеальной организация кинетического процесса – активная масса проходит весь цикл развития – от зарождения до отмирания. Но это приводит к неравномерному поглощению кислорода по длине аппарата.

Аэротенк-смеситель, наоборот, работает при постоянных высоких нагрузках по субстрату, а активный ил находится все время в стадии физиологической активности.

Разработан также аэротенк, совмещаемый с отстойником, в котором на выходе из аппарата вода барботирует через слой взвешенного активного ила (рис. 46).

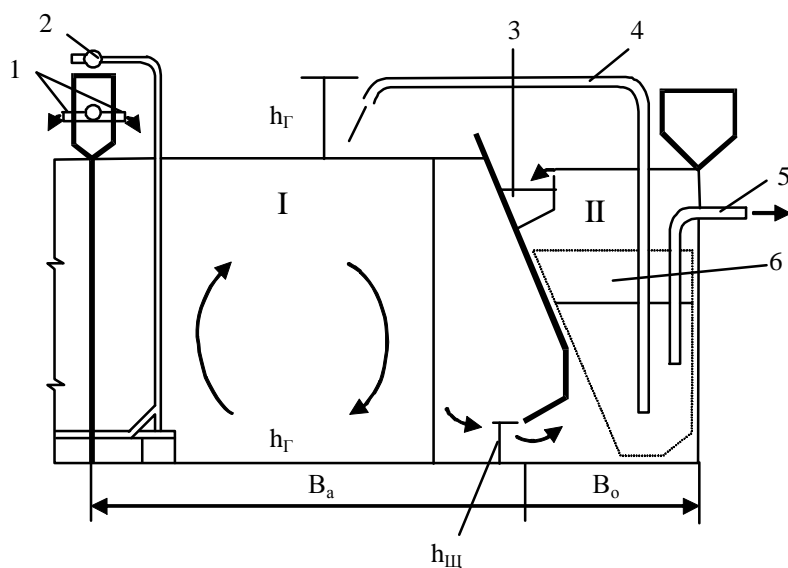


Рис. 46. Аэротенк-отстойник:
 I – аэрационная часть;
 II – отстойная часть;
 1 – подача сточных вод;
 2 – воздуховод;
 3 – выпуск очищенной сточной воды;
 4 – эрлифт;
 5 – трубопровод для отвода избыточного ила;
 6 – иловый бункер

Эффект биологической очистки сточных вод обеспечивается постоянным перемешиванием смеси сточных вод с активным илом и непрерывной аэрацией на всем протяжении аэротенка. Кислород может подаваться воздушнонагнетателями, механическими или струйными аэраторами.

Аэротенки могут быть одноступенчатыми и двухступенчатыми, в том и другом случае их применяют как с регенерацией, так и без нее (рис. 47). Одноступенчатые аппараты без регенерации применяют при БПК_п сточной воды не более 150 мг/л, с регенерацией – более 150 мг/л и при наличии вредных производственных примесей.

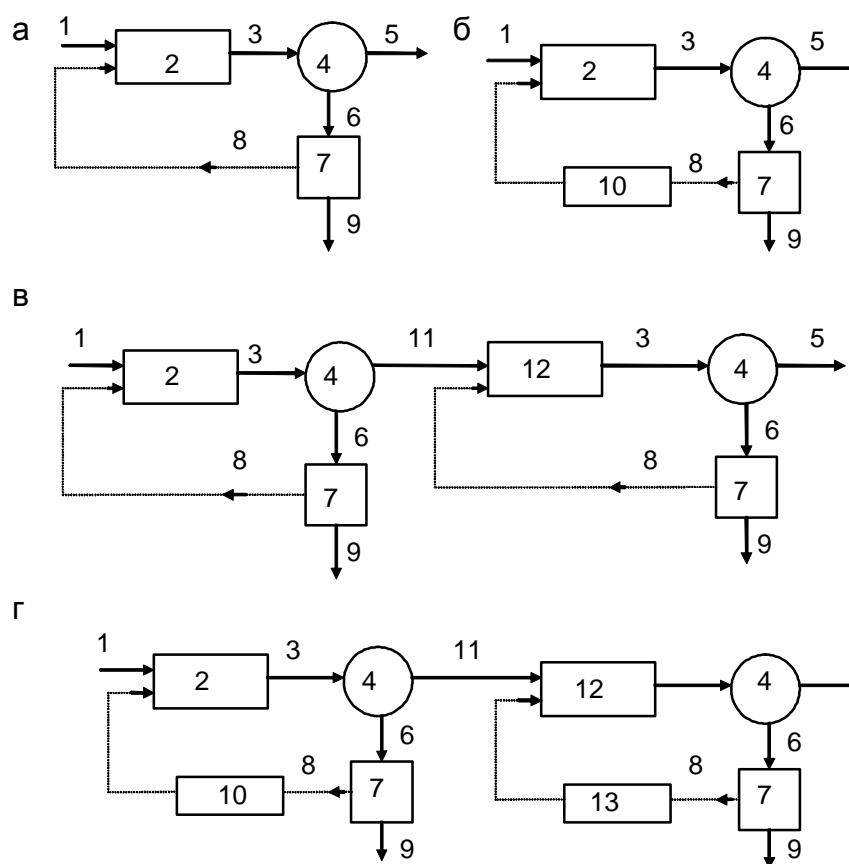


Рис. 47. Основные технологические схемы очистки сточных вод в аэротенках:

а – с одноступенчатым аэротенком без регенерации; б – то же, с регенерацией; в – с двухступенчатым аэротенком без регенерации; г – то же, с регенерацией; 1 – подача неочищенных сточных вод; 2 – аэротенк; 3 – выпуск иловой смеси; 4 – отстойник; 5 – выпуск очищенных сточных вод; 6 – выпуск отстоенного активного ила; 7 – иловая насосная станция; 8 – подача возвратного активного ила; 9 – выпуск избыточного активного ила; 10 – регенератор; 11 – выпуск сточных вод после I ступени очистки; 12 – аэротенк II ступени; 13 – регенератор II ступени

Роль регенератора не сводится к процессам доокисления сорбированных веществ. Он также служит для стабилизации процесса очистки, защиты активного ила от отравления токсичными веществами при залповых сбросах и регулирования нагрузки на активный ил.

В зависимости от нагрузки на активный ил аэротенки делят на низконагружаемые, среднезагружаемые и высоконагружаемые.

Для оценки способности ила к осаждению используется такой показатель, как иловый индекс i , который равен объему в кубических сантиметрах, занимаемому одним граммом активного ила (по сухой массе) после отстаивания иловой смеси в стандартном цилиндре вместимостью 1 л в течение 30 мин. Величина илового индекса существенно зависит от концентрации ила в пробе, взятой для анализа. Поэтому иловую смесь из аэротенков перед определением илового индекса необходимо разбавлять очищенной сточной водой до концентрации активного ила 1 г/л.

Иловый индекс определяет концентрацию возвратного ила, которая в свою очередь, влияет на концентрацию ила в аэротенке. Для ориентировочных расчетов используют соотношение

$$X_p = 1000/i, \quad (40)$$

где X_p – концентрация возвратного (рециркулирующего) активного ила, кг/м³.

Наряду с иловым индексом эффективность разделения фаз при отстаивании характеризуют концентрация взвешенных веществ в осветленной (надиловой) воде или вынос активного ила из вторичных отстойников.

Сточные воды поступают в аэротенки после сооружений механической очистки. Концентрация взвешенных веществ в них не должна превышать 150 мг/л, а допускаемая БПК_П зависит от типа аэротенка. При очистке смеси бытовых и производственных сточных вод к ним должны предъявляться следующие требования:

- рН = 6,5...8,5;
- $t = 6...30$ °С;
- общая концентрация растворенных солей не более 10 г/л;
- концентрация токсичных и биогенных компонентов в соответствии со специальными требованиями;
- отсутствие нерастворенных (видимые скопления) масел, нефти, мазута;
- отсутствие биологически жестких ПАВ;

– БПК_П – не более 500 мг/л для биофильтров и аэротенков-вытеснителей и не более 1000 мг/л – для аэротенков с рассредоточенным впуском сточных вод.

В практике очистки воды нашли применение многокамерные, многокоридорные (рис. 48) аэротенки и окситенки.

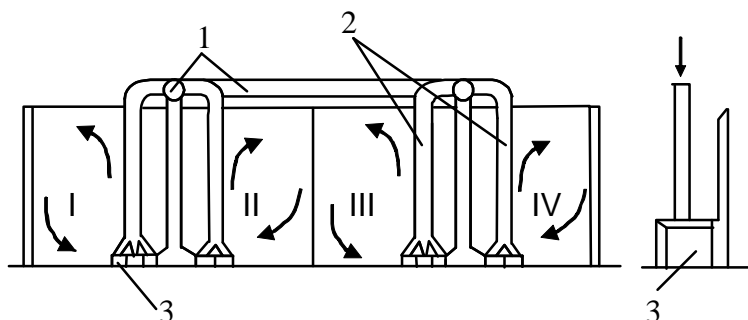


Рис. 48. Схема типового четырехкоридорного аэротенка: I; II; III; IV – каналы аэротенка; 1 – воздуховоды; 2 – стояки; 3 – фильтросные каналы

Обычно аэротенк представляет собой прямоугольный в плане железобетонный резервуар (рис. 48), оборудованный воздуховодами 1, из которых по стоякам 2 воздух подается в фильтросные каналы 3, закрытые (заделкой на цементном растворе) фильтросами – пористыми шамотными или пластиковыми пластинами, обычно размерами 300х300х40 мм. Через такие пластины происходит мелкопузырчатая (размер пузырьков 1...4 мм) аэрация смеси в аэротенке.

Окситенк – это герметически закрытый резервуар, в который подается технический кислород. Окислительная мощность окситенков в несколько раз выше, чем у обычных аэротенков, а доза ила достигает 6...10 г/л.

В **биофильтрах** биоразлагаемые органические вещества жидких отходов сорбируются и окисляются также в аэробных условиях популяций гетеротрофных бактерий, образующих биологическую пленку на поверхности насадки или грузочного материала. Для орошения насадки вода с загрязнениями периодически или непрерывно подается в верхнюю часть сооружения через неподвижные разбрызгиватели (сплинклеры) или реактивные вращающиеся водораспределители.

Биофильтры могут работать на полную и неполную биологическую очистку и классифицируются по различным признакам, основным из которых является конструктивная особенность грузочного материала: объемная загрузка (гравий, шлак, керамзит, щебень) и пло-

скостная загрузка (пластмассы, асбестоцемент, керамика, металл и др.).

Биофильтры с объемной загрузкой подразделяют на: капельные, имеющие крупность фракций загрузочного материала 20...30 мм и высоту слоя загрузки 1...2 м; высоконагружаемые, с крупностью загрузочного материала 40...60 мм и высотой слоя загрузки 2...4 м; большой высоты (башенные), с крупностью загрузочного материала 60...80 мм и высотой слоя загрузки 8...16 м. Объемный загрузочный материал имеет плотность 500...1500 кг/м³ и пористость 40...50 %.

К биофильтрам с плоскостной загрузкой относятся:

– биофильтры с жесткой засыпной загрузкой, где в качестве загрузки используют керамические, пластмассовые и металлические засыпные элементы; в зависимости от материала загрузки плотность ее составляет 100...600 кг/м³, пористость 70...90 %, высота слоя загрузки 1...6 м;

– биофильтры с жесткой блочной загрузкой – блочные загрузки выполняют из различных видов пластмассы (гофрированные и плоские листы или пространственные элементы), а также из асбестоцементных листов; плотность пластмассовой загрузки 40...100 кг/м³, пористость 90...97 %, высота слоя загрузки 2...16 м; плотность асбестоцементной загрузки 200...250 кг/м³, пористость 80...90 %, высота слоя загрузки 2...6 м;

– биофильтры с мягкой или рулонной загрузкой, выполненной из металлических сеток, пластмассовых пленок, синтетических тканей (нейлон, капрон), которые крепятся на каркасах или укладываются в виде рулонов; плотность такой загрузки 5...60 кг/м³, пористость 94...99 %, высота слоя загрузки 3...8 м.

Капельные биофильтры применяют при расходах сточных вод до 1000 м³/сут, а высоконагружаемые и большой высоты – до 50 тыс. м³/сут.

По технологической схеме работы биофильтры могут быть одноступенчатыми и двухступенчатыми, режим работы назначается как с рециркуляцией, так и без нее.

К биофильтрам с плоскостной загрузкой следует отнести и погружные дисковые биофильтры, которые используют для очистки бытовых и производственных сточных вод при расходах до 1000 м³/с. Диски выполняют из пластмасс, асбестоцемента или из металла; они имеют диаметр 0,6...3 м. Расстояние между дисками 10...20 мм.

На рис. 49 показана схема устройства секции биофильтра, в котором насадкой служат блоки из листовой пластмассы с развитой удельной поверхностью ($90 \dots 110 \text{ м}^2/\text{м}^3$) и высокой долей свободного объема ($93 \dots 96 \%$). Блоки могут быть выполнены из поливинилхлорида, полистирола, полиэтилена, полипропилена, полиамида и других материалов, компоненты которых не отравляют активную биопленку.

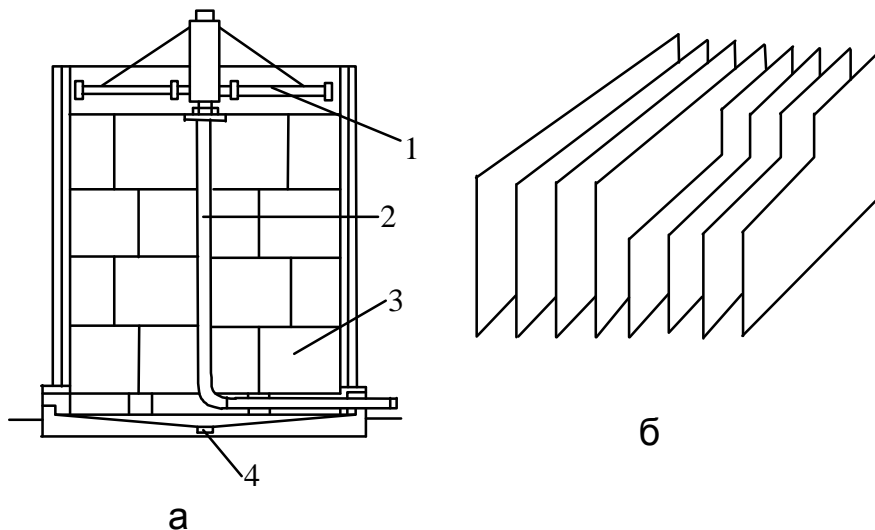


Рис. 49. Схема секции биофильтра (а) с пластмассовой насадкой (б):
 1 – ороситель; 2 – трубопровод для подачи воды на очистку;
 3 – блоки насадки; 4 – отвод очищенного стока; 5 – ввод воздуха

Небольшие биофильтры для локальной очистки можно устраивать и без стенок – в виде засыпки под углом естественного откоса. Днище биофильтров обычно двойное: нижнее – сплошное и верхнее – решетчатое (колосниковая решетка из керамических дрен для поддержания насадки и прохода воздуха). В пределах междонного пространства устраивают окна для естественной конвекции воздуха; иногда воздух подают вентилятором. Через колосниковую решетку вместе с водой отводится и смываемая с насадки часть биопленки

Активная часть биопленки распространяется на глубину $70 \dots 100 \text{ мкм}$. В слоях пленки, прилегающих к насадке, создаются анаэробные условия и образуются органические кислоты и газы CH_4 и H_2S . При этом величина рН снижается и происходит частичное отмирание клеток. Под воздействием гидравлической нагрузки такие пленки отрываются от субстрата и выносятся с водой.

К сточным водам, поступающим на биофильтрацию, предъявляются требования:

- содержание взвешенных веществ не более 100 мг/л;
- наличие соответствующих количеств биогенных веществ;
- $\text{pH} = 7 \dots 8$;
- $t = 18 \dots 25^\circ\text{C}$;
- содержание нефтепродуктов не более 25...30 мг/л.

Биохимическое окисление органических загрязнений относительно небольшого (до $\approx 1000 \text{ м}^3/\text{с}$) количества производственных сточных вод успешно проводят в погружных дисковых вращающихся биофильтрах (рис. 50). Обычно пластмассовые диски диаметром 2...3,5 м и толщиной 10...20 мм полупогружены в очищаемую жидкость и вращаются со скоростью 1...2 мин^{-1} . Расстояние между дисками составляет 15...20 мм, зазор между ними и цилиндрическим днищем аппарата 25...50 мм. Микробиологическая пленка развивается на поверхности дисков, непрерывно опадает и воспроизводится, сохраняя примерно постоянной свою среднюю толщину. Органические загрязнения сорбируются биопленкой при погружении дисков в воду и эффективно окисляются в условиях аэробного процесса в биопленке при ее прямом контакте с воздухом.

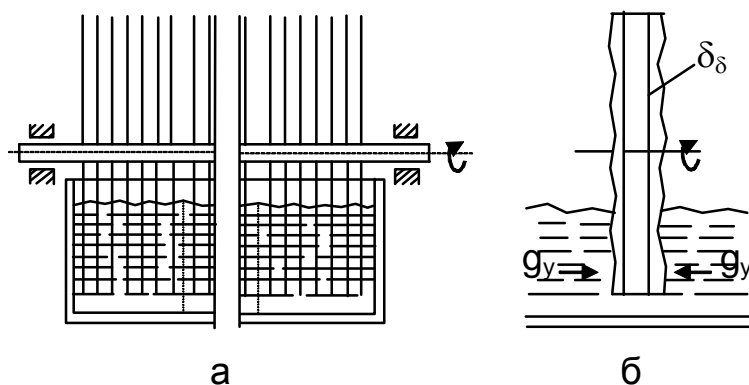


Рис. 50. Дисковый вращающийся биофильтр (а)
и схема движения потока массы g_y загрязнений в биопленку (б)

Несмотря на достаточно высокую окислительную мощность, предпочтение все-таки чаще отдают аэротенкам, так как после пуска биофильтров практически регулировать их работу можно только за счет изменения скорости подачи воды.

Биопруды также применяют для биологической очистки и глубокой очистки городских, производственных и поверхностных сточных вод. Переработка органических и ряда других примесей обеспе-

чивается анаэробным разложением осадка в придонной зоне и окислением растворенных и коллоидных органических веществ при аэробном метаболизме бактерий в средней части объема воды (рис. 51). Продукты этих процессов утилизируются водорослями, растущими у поверхности и вырабатывающими кислород для обеспечения аэробной деструкции органических веществ.

Биологическую очистку сточных вод в прудах с естественной аэрацией осуществляют в тех случаях, когда БПК_П не более 200 мг/л, при большой БПК_П необходимо проводить этот процесс в прудах с искусственной аэрацией. Если БПК_П превышает 500 мг/л, то поступающие стоки следует предварительно очищать.

При глубокой очистке сточные воды направляются в пруды после их биологической или физико-химической очистки: в прудах с естественной аэрацией БПК_П поступающих сточных вод не должна превышать 25 мг/л, а в прудах с искусственной аэрацией – 50 мг/л. После глубокой очистки БПК_П сточных вод может быть доведена до 2...3 мг/л летом и 1...2 мг/л зимой.

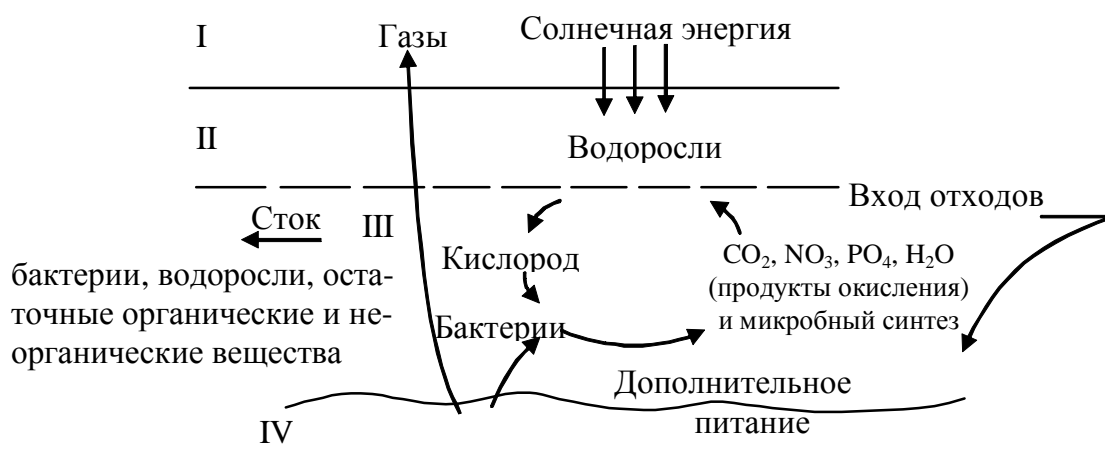


Рис. 51. Схема биохимических взаимодействий в окислительном пруду:
 I – воздух; II – зона роста водорослей; III – зона аэробной переработки растворимых и коллоидных органических примесей;
 IV – ил (зона анаэробного разложения)

Биологические пруды, устраиваемые на нефилтрующих или слабофилтрующих грунтах, должны состоять не менее чем из двух параллельно работающих секций, включающих от двух до пяти последовательно расположенных ступеней. Эффект очистки в каждой ступени следует принимать около 50...60 %.

Конструктивные размеры каждой секции пруда с естественной аэрацией должны назначаться с учетом обеспечения гидравлического режима, близкого к идеальному вытеснению, гарантирующему движение жидкости по всему живому сечению пруда. Это достигается или соотношением длины секции и ее ширины не менее 20:1, или конструкциями впускных и выпускных устройств. Рабочая глубина прудов принимается равной 0,5...1 м.

В прудах с искусственной аэрацией форма пруда в плане зависит от типа аэратора, обеспечивающего скорость движения воды в любой точке пруда не менее 0,05 м/с.

Рабочая глубина пруда зависит от БПК_П поступающей сточной воды и не должна превышать 0,5, 1, 2 и 3 м при БПК_П > 100, > 40, > 20 и ≤ 20 мг/л, соответственно.

Применение биопрудов целесообразно при расходах стоков до 5000 и 15000 м³/с в прудах с естественной и искусственной аэрацией, соответственно; для глубокой очистки сточных вод при их расходах до 10000 м³/с в прудах с естественной аэрацией, а более 10000 м³/с – с искусственной аэрацией.

7.3. Анаэробная биологическая очистка

Анаэробная очистка – это анаэробный (в отсутствии кислорода) двухстадийный процесс биохимического превращения органических загрязнений сточных вод в метан и диоксид углерода. Вначале под действием бактерий органические вещества сбрасываются до простых органических кислот, а на второй стадии эти кислоты уже служат источником питания метанообразующих бактерий.

Метановые бактерии очень чувствительны к колебаниям внешних факторов. Это обстоятельство обуславливает меньшую, чем аэробного, гибкость и устойчивость анаэробного процесса, и требует строгого контроля и регулировки входных параметров стоков. Оптимальными параметрами считаются следующие: температура 30...35 °С, рН = 6,8...7,2, ОВ-потенциал среды = минус (0,2...0,3).

Анаэробной очистке могут подвергаться достаточно концентрированные сточные воды с БПК₅ не менее 500...1000 г/м³. Анаэробные аппараты сложнее по конструкции, чем аэротенки, и более затратные при строительстве, но зато дают больший эффект очистки по химической потребности кислорода (ХПК), а также предусматри-

вают утилизацию тепла, образующегося биогаза для поднятия температуры собственного процесса.

Обычно анаэробное оборудование применяют для сбраживания осадков первичных отстойников и избыточного активного ила аэробных биохимических систем очистки бытовых стоков и их смесей с промстоками. Используются такие системы и для переработки промышленных и сельскохозяйственных отходов с высоким содержанием твердых веществ.

Предложены и используются одно- и двухступенчатые системы очистки и разные типы реакторов. В двухступенчатой системе первое сооружение – это биоустановка непрерывного действия с полным перемешиванием, второе сооружение может быть использовано для отделения и концентрирования твердых веществ (эту функцию могут также выполнять отстойники, центрифуги и др.).

В таких системах возможен возврат (рециркуляция) части осадка из второй ступени в первую для увеличения в ней дозы биологически активных микроорганизмов и интенсификации процесса. Однако применение обычных отстойников на второй ступени возможно только при условии предварительной дегазификации потока первой ступени, поскольку газовыделение препятствует отстаиванию. Поэтому двухступенчатые системы в основном используют для частичного разделения двух стадий анаэробной обработки: получения летучих органических кислот и метанового брожения.

В качестве анаэробных аппаратов используют метантенки – сооружения, работающие по принципу реактора с полным перемешиванием.

Различают метантенки открытого и закрытого типов (последние – с жестким или плавающим перекрытием). В сооружении с неподвижным жестким перекрытием (рис. 52) уровень бродящей массы поддерживается выше основания горловины, так как в этом случае зеркало массы мало, велика интенсивность отвода газов, и не образуется корка. Для ускорения процесса массу перемешивают и подогревают до 30...40 °С (при мезофильном сбраживании) острым паром низких параметров (0,2...0,46 МПа). Пар подают через инжектор, рабочей жидкостью в котором является сама сбраживаемая масса. Основная циркуляция в метантенке осуществляется пропеллерной мешалкой.

Типовые метантенки имеют полезный объем одного резервуара 1000...3000 м³. Условно этот объем разделяется на четыре с разными функциями части: объем для образования плавающей корки, объ-

ем для иловой воды, объем для собственно сбраживания, объем для уплотнения и дополнительной стабилизации осадка при хранении (до 60 сут.).

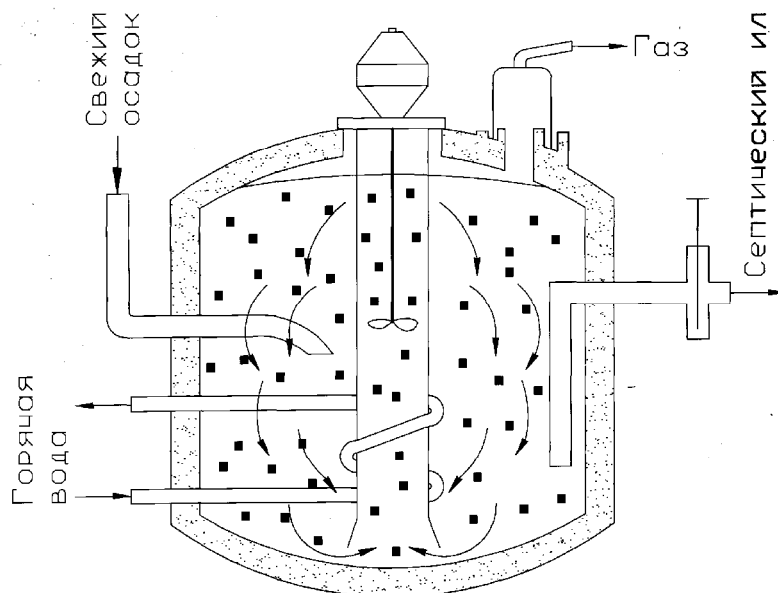


Рис. 52. Схема метантенки с механическим перемешиванием и незатопленным перекрытием

Возможно увеличение максимальной дозы загрузки вызовет превышение выноса из сооружения активных бактериальных клеток над их ростом и через определенное время в системе не останется достаточного количества действующих организмов.

7.4. Схемы биохимической очистки

Типовые схемы сооружений биохимической очистки обычно включают следующие процессы:

- усреднение и осветление исходных сточных вод (усреднители, песколовки, отстойники и т.д.);
- биохимическая очистка осветленных стоков (аэротенки, регенераторы, вторичные отстойники и т.д.);
- приготовление и дозирование реагентов;
- доочистка очищенных стоков (пруды, фильтровальные станции и т.д.);
- обработка осадков (иловые площадки, фильтры, сушилки и т.д.);
- обеззараживание очищенных стоков.

Схемы могут быть одно-, двух- и более ступенчатые (рис. 53) с различной организацией движения воды и иловой массы. Выбор зависит от расхода стоков, концентрации и состава примесей, требований к качеству очищенной воды.

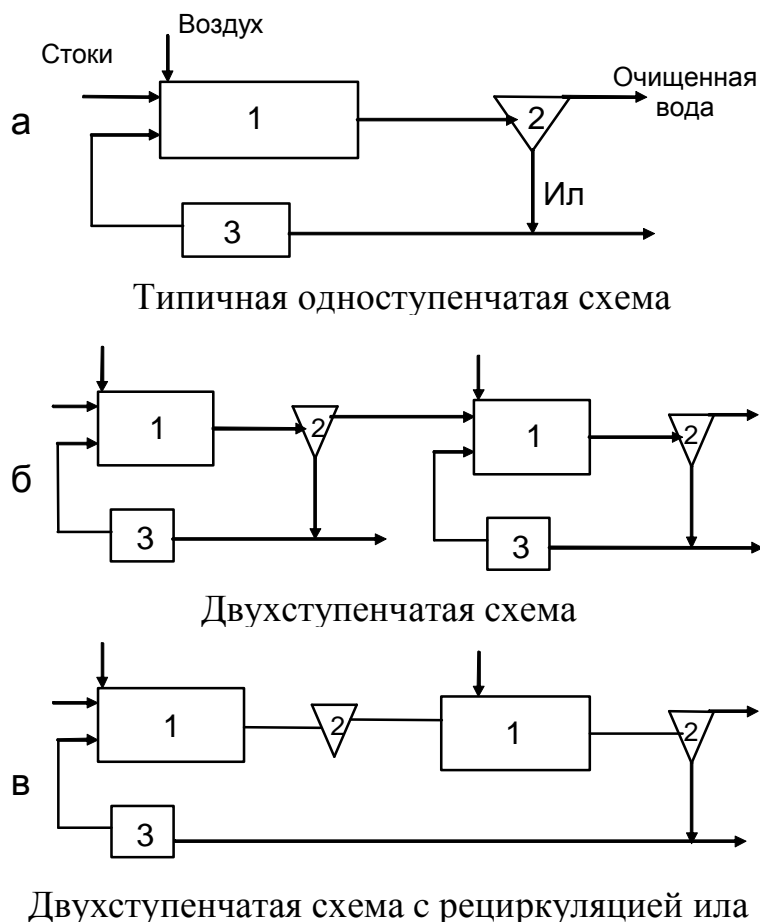


Рис. 53. Различные способы организации биохимической очистки:
 1 – аэротенк; 2 – вторичный отстойник; 3 – регенератор

Двух- и более ступенчатая очистка организуется, если, например, высока исходная концентрация органических примесей (БПК_П) или эти примеси резко отличаются по своему составу и скорости окисления. В этом случае на каждой из стадий может культивироваться свой биоценоз для отдельной группы загрязнений.

При такой организации повышается конечная эффективность очистки, уменьшается объем сооружений и расходы на аэрацию, уменьшается количество выводимого избыточного ила, аэротенки выдерживают резкое колебание количества и качества исходных стоков.

Узел биохимической очистки находится в тесной связи с сооружениями механической, химической, физико-химической очистки и локальными очистными сооружениями. Перед поступлением на очистку сточные воды последовательно проходят аварийный амбар, песколовки, нефтеловушки, пруды дополнительного отстоя, песчаные фильтры, флотаторы и т. д. Цель всего этого – по возможности полнее очистить поступающие стоки до предельно допустимых для биологической очистки концентраций.

После такой подготовки и предварительного смешения с промышленными стоками вода направляется для последовательной двухступенчатой очистки на аэротенках (рис. 54). Обычно первая ступень дает степень очистки по БПК_П 60...70 %, а вторая – до 96 %. После этого очищенные стоки направляются в биопруды (или биофильтры) и перед сбросом в водоем – в контактные резервуары для обеззараживания.



Рис. 54. Типовая схема компоновки узла биохимической очистки:
 1 – усреднитель; 2 – смеситель; 3 – каскад аэротенков; 4 – отстойник; 5 – смешение с хлорной водой; 6 – контактные резервуары;
 7 – илоуплотнитель; 8 – метантенк;
 9 – склад хлора

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ И ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Методы электрообработки жидкости достаточно разнообразны. Для очистки сточных вод от различных растворимых и диспергированных примесей применяют процессы анодного окисления и катодного восстановления, электрокоагуляции, электрофлотации и электродиализа. Все они основаны на том, что твердые частицы или капельки дисперсной фазы ведут себя как заряженные микрообъекты, поэтому по законам электростатики в постоянном электрическом поле они будут совершать движение, которым можно управлять. Таким образом можно концентрировать частицы у электрода, вызывать их укрупнение, ускорять седиментацию частиц, отделять их от жидкости и т.д. Электроочистные сооружения достаточно компактны и эффективны, хорошо поддаются автоматизации и могут компоноваться с другими методами и оборудованием.

Основными общими областями применения электрохимических методов являются: улучшение качества воды, ее обеззараживание, очистка сбросных вод и обезвоживание осадков.

8.1. Электролиз сточных вод

В настоящее время существуют три основных укрупненных направления использования электрохимических методов:

- удаление растворенных примесей в результате их анодного окисления и катодного восстановления с образованием нетоксичных или нерастворимых в воде продуктов, выпадающих в осадок;
- удаление растворенных примесей с одновременной утилизацией ценных продуктов методами электродиализа с активными мембранами (основном для неорганических веществ);
- удаление растворенных неорганических и органических примесей путем электролиза сточных вод с использованием растворимых анодов и получением нерастворимых продуктов.

Электролиз может осуществляться: при обычной или повышенной температуре, с мембранами или без мембран, с нерастворимыми или активными анодами.

В аппарате, который называется электролизер, при пропускании электрического тока *на катод* идет выделение газообразного водорода, разряд растворенных в воде металлов с образованием катодных осадков соответствующих металлов, восстановление некоторых ионов воды и органических веществ с образованием новых продуктов.

На аноде (из неактивного металла) в зависимости от солевого состава сточных вод и условий электролиза выделяется газообразный кислород и галогены, окисляются некоторые ионы воды и органические примеси с образованием новых продуктов. При использовании активных анодов (из железа или алюминия) идет их электролитическое растворение и переход в виде ионов в раствор. Затем эти ионы при соответствующем значении рН превращаются в гидраты окислов или основные соли металлов, которые могут выполнять коагулирующие функции.

Аналогичные процессы могут происходить при электролитической подготовке воды для питьевых целей, так как биосистемы обладают свойствами водных дисперсий. При этом нарушается агрегативная и седиментационная устойчивость биодисперсий и оказывает бактерицидное действие выделяющийся кислород.

Также при электролизе сточных вод может происходить перенос ионов через полупроницаемые мембраны, обессоливание воды, образование и концентрирование минеральных и органических кислот едких щелочей. При электролизе вод, содержащих диспергированные и эмульгированные примеси, наблюдается электрофорез, разрядка и коагуляция коллоидных частиц, а также флотация твердых и эмульгированных веществ пузырьками газов, выделяющихся на электродах.

Таким образом, при электролизе протекает целый комплекс сопутствующих процессов, обуславливающих высокую эффективность электрообработки. То есть, это не только процесс очистки воды, но и один из способов извлечения и утилизации ценных компонентов. К недостаткам данного метода можно отнести повышенный расход электроэнергии и металлов для изготовления анодов.

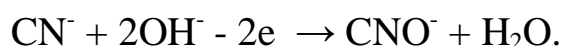
Предпосылками применения электрообработки сточных вод является отсутствие на предприятии сооружений биохимической очистки или наличие в стоках веществ, которые не подвергаются

биологическому окислению. Также применение ее целесообразно при высокой электропроводности стоков, обусловленной наличием минеральных солей, кислот и щелочей.

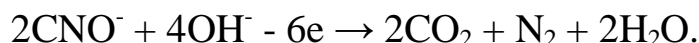
В нашей стране электрохимические способы применяют для очистки сточных вод от цианидов на предприятиях машиностроительного и металлообрабатывающего профилей, для удаления красителей и ПАВ из сточных вод предприятий легкой промышленности и предприятий по производству товаров бытовой химии, а также для электрохимического извлечения меди и других цветных, а также драгоценных металлов из высоко- и малоцентрированных сточных вод.

Например, сточные воды, содержащие цианиды, образуются на предприятиях машиностроения, приборостроения, черной и цветной металлургии. В состав вод кроме простых цианидов входят и комплексные цианиды меди, железа и других металлов.

Анодное окисление протекает по реакциям:

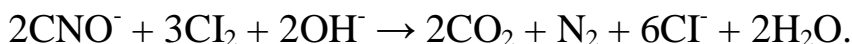
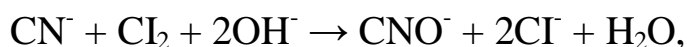


При накоплении цианатов идет их дальнейшее окисление:



На катоде идет разрядка ионов водорода и ионов металлов из комплексных соединений.

Для повышения электропроводности воды и снижения расхода энергии добавляют обычно NaCl. В этом случае идет и прямое окисление цианидов и окисление их атомами хлора, которые образуются на аноде:



Степень очистки от цианидов достигает 100 %. При этом утилизируется до 80 % металлов. Схема очистки стоков от цианидов приведена на рис. 55.

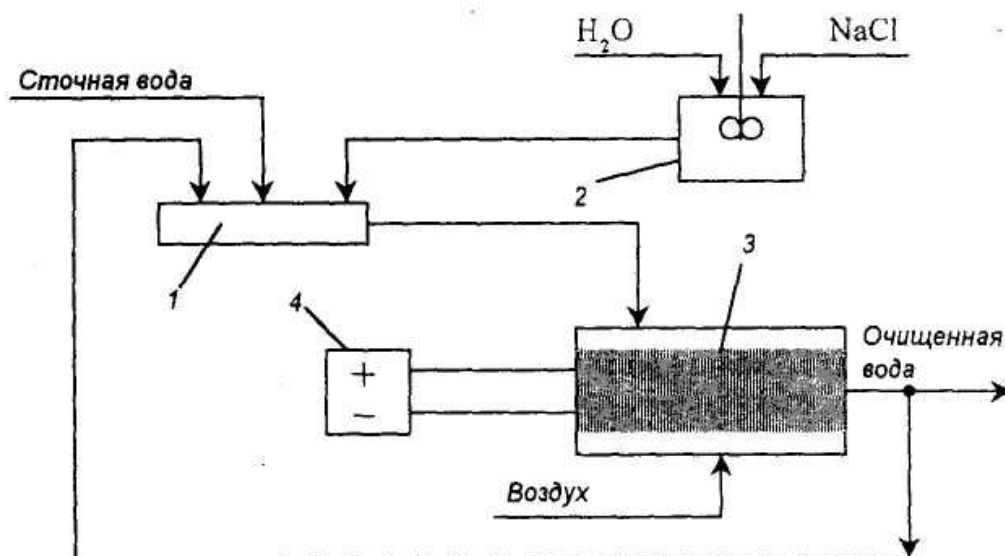


Рис. 55. Схема установки электрохимической очистки сточных вод от соединений цианидов: 1 – усреднитель; 2 – бак для приготовления раствора хлорида натрия; 3 – электролизер; 4 – источник постоянного тока

Катодное восстановление применяют для удаления из сточных вод ионов металлов с получением осадков, для перевода загрязняющего компонента в менее токсичные соединения или легко выводимую из воды форму. Его можно использовать для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов Pb^{2+} , Sn^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , As^{3+} , Cr^{6+} .

8.2. Электрокоагуляция

Из электрохимических методов очистки сточных вод (особенно стоков гальванического производства) наибольшее распространение получил электрокоагуляционный метод, применяемый для очистки сточных вод от взвешенных частиц и коллоидно-дисперсных систем, ионов цветных металлов и, особенно, хрома.

При электролизе сточных вод с использованием анодов из листовой стали или алюминия вода обогащается соответствующими ионами, которые затем образуют гидроксиды этих металлов. Под их действием происходит процесс коагуляции содержащихся в воде высокодисперсных веществ, аналогичный процессу обработки воды соответствующими солями алюминия и железа. Однако, в отличие от применения солевых коагулянтов, при электрокоагуляции вода не обогащается сульфат- и хлорид-ионами, содержание которых в очи-

щенной воде лимитируется как при сбросе ее в водоемы, так и при повторном использовании в системах производства и водоснабжения.

При электрокоагуляции протекают следующие процессы:

- электрофорез;
- катодное восстановление растворенных органических и неорганических примесей с образованием катодных осадков;
- химические реакции между ионами алюминия и железа и другими растворенными ионами (например, S^{2-} , PO_4^{3-}) с образованием малорастворимых соединений;
- флотация твердых и эмульгированных частиц пузырьками водорода, образующимися на катоде;
- сорбция ионов и молекулярно растворенных и эмульгированных веществ на поверхности хлопьев гидроксидов алюминия или железа, которые обладают высокой адсорбционной активностью в момент их образования.

К достоинствам метода электрокоагуляции можно отнести компактность установок и простоту управления, отсутствие потребности в реагентах, слабую чувствительность к изменениям условий проведения процесса, получение шлама с хорошими структурно-механическими свойствами.

Сдерживающим фактором применения электрокоагуляции является повышенный расход электроэнергии и листового железа и алюминия. Поэтому необходимость использования данного метода в каждом конкретном случае должна быть экономически обоснована.

На эффективность электрокоагуляции оказывают влияние: материал электродов, расстояние между ними, скорость движения воды между электродами, ее температура и состав, напряжение и плотность тока. Электрокоагуляцию рекомендуется проводить в нейтральной или слабощелочной среде при плотности тока не более 10 А/м^2 , расстоянии между электродами не более 20 мм и скорости движения воды не менее 0,5 м/с.

На практике обычно используют безнапорные пластинчатые электрокоагуляторы (рис. 56), направление движения жидкости в которых может быть горизонтальным или вертикальным. Они могут быть однопоточными, многопоточными или смешанными. При многопоточной схеме движения вода проходит одновременно через промежутки между электродами (параллельное соединение каналов).

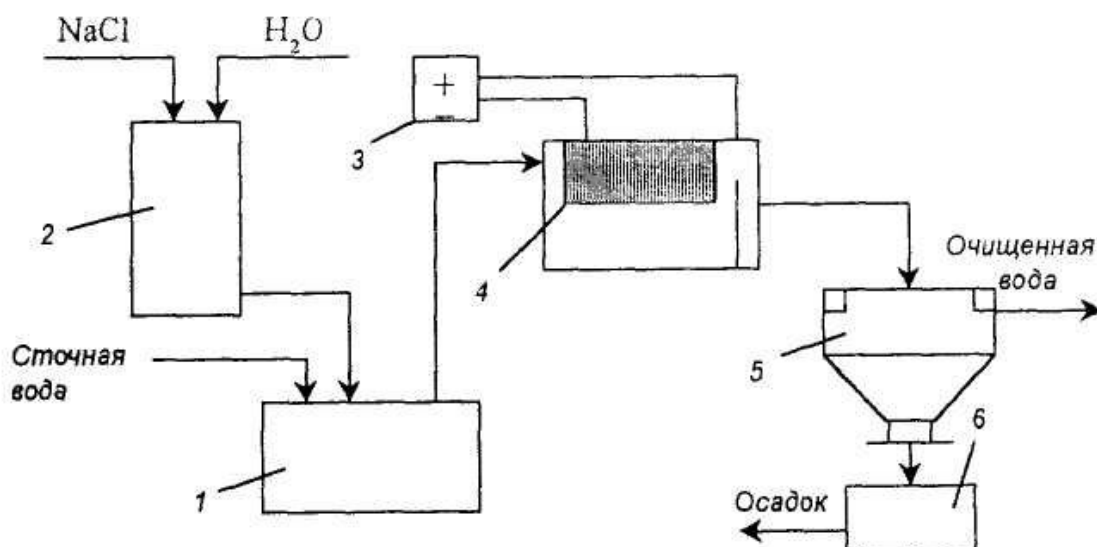


Рис. 56. Схема электрокоагуляционной установки: 1 – усреднитель; 2 – бак для приготовления раствора; 3 – источник постоянного тока; 4 – электрокоагулятор; 5 – отстойник; 6 – аппарат для обезвоживания осадка

8.3. Электрофлотация

Суть электрофлотации заключается в переносе частиц загрязнений из жидкости на поверхность раздела фаз пузырьками газообразного кислорода и водорода, образующимися на электродах при пропускании через раствор электрического тока. Пузырьки постепенно растут на поверхности электродов и при достижении определенного размера отрываются. При всплытии они сталкиваются с частицами загрязнений и за счет действия молекулярных и электростатических сил, способствующих их слиянию, транспортируются на поверхность раствора. Присутствующие в растворе примеси, обладающие поверхностно-активными свойствами, будут способствовать образованию флотоактивных комплексов и поверхностного пенного слоя.

Электрофлотация позволяет удалять из сточных вод примеси, находящиеся в растворенном состоянии, в эмульгированном и суспендированном виде, взвешенные вещества и коллоидные частицы.

Эффективность электрофлотации во многом зависит от числа и крупности пузырьков газа. Основную роль здесь играют пузырьки, образующиеся на катоде. Размер пузырьков водорода значительно меньше, чем при других способах флотации. Он зависит от краевого угла смачивания и кривизны поверхности электродов. Диаметр пу-

зырьков может меняться от 20 до 100 мкм. Более мелкие пузырьки обладают большей растворимостью. К тому же они выделяются прямо на поверхности загрязнений и тем самым способствуют эффекту флотации.

Для получения необходимого количества пузырьков требуемого размера необходим правильный подбор материала, диаметра проволоки катода и плотности тока. Изменяя плотность тока можно варьировать скорость флотации. Обычно, чем больше насыщение раствора пузырьками, тем выше скорость флотации, но до определенного предела. Увеличение плотности тока будет увеличивать поток пузырьков, и они начнут отрываться от частиц примесей.

Часто при проведении электрофлотации используют предварительное введение в сточные воды коагулянтов. За счет этого эффективность флотации существенно повышается. Коагулянты можно вводить непосредственно в виде соответствующих солей или за счет организации активного анода. То есть, организуется предварительная (первая) секция электрокоагуляции, где происходит растворение анода и образование гидроокисных структур, которые выполняют коагулирующие функции (рис. 57). Во второй секции протекает основной процесс электрофлотации за счет пузырьков газов, образующихся на графитовых электродах. Третья секция организуется, если необходимо дополнительное обеззараживание очищенных сточных вод. В ней за счет определенного расположения электрода увеличивается поверхность его контакта с водой и увеличивается количество образующихся пузырьков кислорода, которые выполняют функцию окислителя.

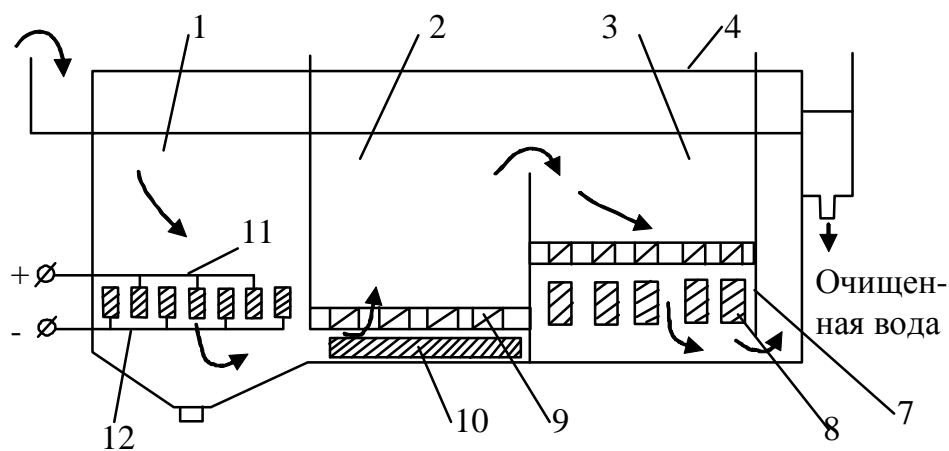


Рис. 57. Принципиальная схема электрофлотационного аппарата:
1–3 – секции аппарата; 4 – конечный продукт; 7–12 – электроды

Электрофлотационный способ имеет ряд преимуществ по сравнению с другими способами флотации: простота изготовления аппаратов и их обслуживания, возможность регулирования степени очистки стоков в зависимости от фазово-дисперсного состояния примесей, высокая дисперсность пузырьков газа, обеспечивающая эффективность их взаимодействия с примесями, одновременное обеззараживание сточных вод.

8.4. Электродиализ

Электродиализ – это процесс непрерывной сепарации ионов солей, осуществляемый в многокамерном мембранном аппарате (электродиализаторе) под действием постоянного тока, направленного перпендикулярно плоскости мембран.

Основные области применения электродиализа:

- опреснение и обессоливание воды, водоподготовка для питьевых целей и дезактивация воды;
- получение органических кислот и оснований;
- синтез неорганических соединений;
- очистка и разделение веществ в водных растворах.

Процесс очистки сточных вод в данном случае основан на разделении ионизированных веществ под действием электродвижущей силы, создаваемой в растворе по обе стороны мембран. Мембраны используются неактивные (пористые) и активные (ионообменные). Пористые мембраны механически пропускают компоненты раствора за счет наличия в них определенного размера физических пор. Ионообменные мембраны подразделяются на анионообменные и катионообменные и, соответственно, могут пропускать только анионы или катионы.

Простейший электродиализатор (рис. 58) представляет из себя аппарат, разделенный мембранами на три камеры. В среднюю камеру, называемую солевой, запускают рабочий раствор, а в приэлектродных пространствах находятся водные камеры. При прохождении электрического тока ионы начинают направленное движение к соответствующим электродам. При этом на аноде будет выделяться газообразный кислород и образовываться кислота. На катоде же выделяется газообразный водород и образуется щелочь:

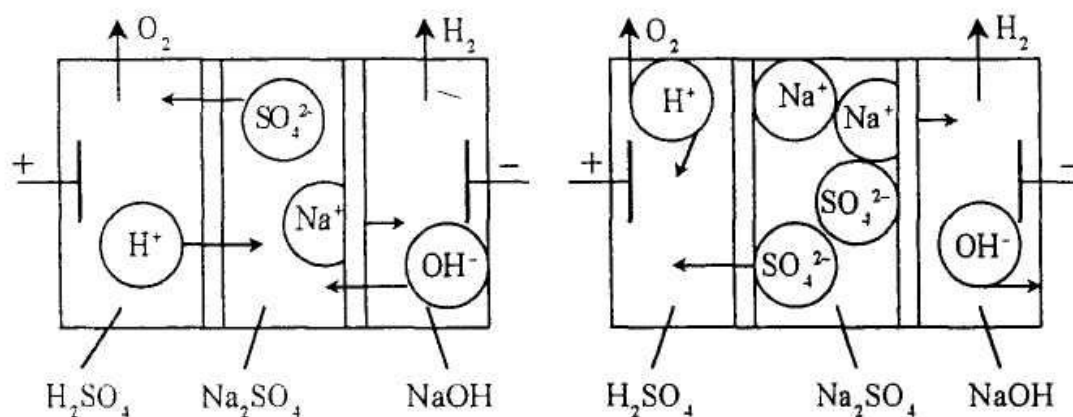
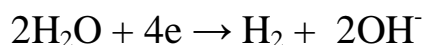
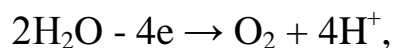


Рис. 58. Схема электролизаторов с пористыми (а) и ионитовыми мембранами (б)

Концентрация соли в солевой камере будет постоянно убывать, но по мере увеличения кислотности и щелочности все большую роль будет играть переход через мембраны ионов OH^- и H^+ , которые в средней камере будут образовывать молекулы воды (рис. 58, а). Это замедляет перенос ионов соли сульфата натрия. То есть часть электричества расходуется на обратный перенос ионов воды, а также на повторный вывод этих ионов из солевой камеры б

Выход по току в аппарате с неактивными мембранами не превышает 20 %. Выход по току – это отношение реально удаленного количества солей к тому количеству, которое было бы удалено при 100 %-м использовании тока.

При использовании ионообменных мембран эффективность процесса резко повышается (рис. 58, б), и снижается расход электроэнергии. В данном варианте ионообменные мембраны пропускают ионы только определенного знака заряда и бесполезного переноса электрических зарядов почти нет. Выход по току здесь достигает 90 %. В промышленной практике обычно используют многокамерные аппараты с чередующимися катионо- и анионопроницаемыми мембранами. В таких аппаратах достигается максимальный выход по току.

Используемые в электролизе мембраны должны обладать малым электрическим сопротивлением. На эффективность процесса также оказывает влияние расстояние между мембранами. Обычно

оно составляет 1...2 мм. Основным недостатком этого процесса является неизбежная концентрационная поляризация, приводящая к осаждению солей на поверхности мембран и снижению показателей очистки. Сточные воды перед подачей в электродиализатор должны быть очищены от взвешенных и коллоидных частиц.

Глава 9

МЕМБРАННЫЕ (БАРОМЕМБРАННЫЕ) ПРОЦЕССЫ

Мембранные процессы разделения основаны на преимущественной проницаемости одного или нескольких компонентов жидкой, газовой смеси или коллоидной системы через разделительную перегородку – мембрану. Компоненты жидкой фазы, прошедшие через перегородку, называют пермеатом или фильтратом, а задержанные – концентратом. Движущей силой мембранных процессов является разность химических или электрохимических потенциалов по обе стороны перегородки.

Мембрана – это материал или устройство, который ведет себя как некий физико-химический барьер между двумя жидкими фазами и допускающий определенные обменные или диффузные процессы.

Мембранные процессы (табл. 10) могут быть обусловлены градиентами давления (баромембранные процессы – микро- и ультрафильтрация, нанофильтрация и обратный осмос), электрического потенциала (электромембранные процессы, например электродиализ), концентрации (диффузионно-мембранные).

Таблица 10

Классификация мембран и мембранных методов

Размер пор, мкм	Виды загрязнений	Молекулярная масса загрязнений	Метод
1–100	Механические взвеси	-	Механические методы (макрофильтрация)
0,1–1	Бактерии, коллоиды, взвеси	> 500000	Микрофильтрация

0,002–0,1	Коллоиды, бактерии, вирусы, большие молекулы	10 000–500000	Ультрафильтрация
0,002–0,001	Многозарядные ионы, молекулы, вирусы	300–10000	Нанофильтрация
< 0,0001	Ионы	<300	Обратный осмос

Основное свойство, которое обуславливает практическое использование мембран – это не сама пропускная или обменная способность, а селективная проницаемость, то есть способность пропускать только определенные компоненты раствора и препятствовать переносу других.

Мембраны по механизму их действия можно подразделить на неактивные и ионселективные (ионообменные) мембраны. Неактивные мембраны характеризуются селективной проницаемостью вследствие наличия в них определенного размера пор (табл. 10), способных пропускать соответствующего размера (меньшего) компоненты раствора. Примером таких мембран может являться типичная ацетатцеллюлозная мембрана.

Ионообменные мембраны по механизму действия сходны с обычными ионообменными материалами – ионитами. Но, в отличие от последних, регенерация таких мембран осуществляется в процессе их работы. Они также подразделяются на анионоактивные и катионоактивные мембраны.

По характеру структуры мембраны подразделяются на гомогенные и гетерогенные. Гомогенные представляют собой однофазную систему с одинаковыми свойствами во всех точках. Эти мембраны применяются реже вследствие их меньшей прочности и проницаемости. Гетерогенные мембраны – это композиции тонко измельченного ионита с пластичным связующим или на основе металлокерамики и различных композитов (например, полиамидные мембраны).

Основные требования, предъявляемые к мембранам при их выборе:

- высокая проницаемость и селективность;
- устойчивость к действию рабочих растворов;
- механическая прочность и низкая стоимость;
- постоянство характеристик в процессе работы.

Таким образом, принцип баромембранных методов состоит в непрерывном процессе разделения растворов путем их фильтрования под давлением, превышающим осмотическое, через полупроницаемую мембрану, которая полностью или частично задерживает молекулы или ионы растворенного вещества.

Осмозом называют процесс самопроизвольного проникновения молекул растворителя через полупроницаемую мембрану. При давлении выше осмотического будет осуществляться перенос растворителя в *обратном* обычному осмосу направлении – от раствора к чистому растворителю (рис. 59). То есть мембраны пропускают молекулы растворителя, задерживая растворенное вещество. Поэтому такой процесс называют *обратным осмосом*, а применяемое давление – *обратноосмотическим*.

При обратном осмосе отделяются частицы, размеры которых не превышают размеры молекул растворителя. При ультрафильтрации же размер отдельных частиц на порядок больше.

То есть от обычных методов фильтрации такие процессы отличаются отделением частиц меньших размеров. Естественно, что давление, необходимое для обратного осмоса (6...10 МПа), значительно больше, чем для процесса ультрафильтрации (0,1...0,5 МПа).

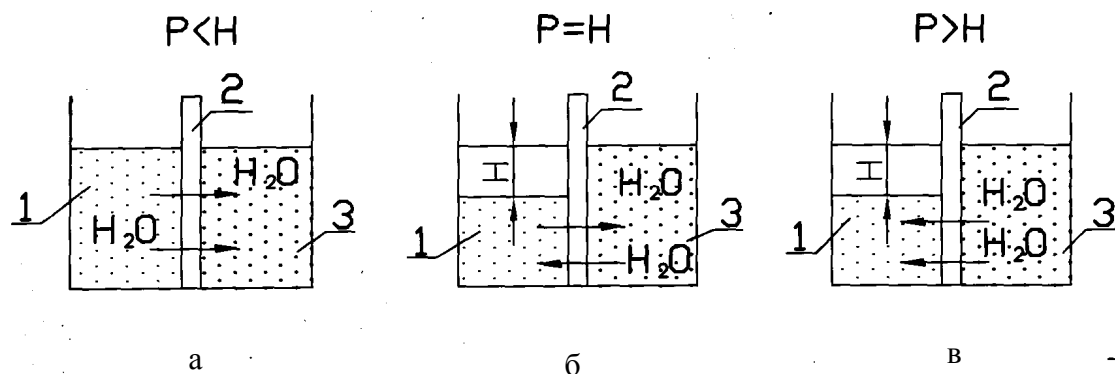


Рис. 59. Схемы осмоса (Н – осмотическое давление; Р – рабочее давление):
а – прямой осмос; б – осмотическое равновесие; в – обратный осмос;
1 – чистая вода; 2 – мембрана; 3 – раствор

Обратный осмос достаточно широко используется для обессоливания воды, в системах водоподготовки предприятий различных отраслей промышленности, для очистки промышленных и городских сточных вод, очистки водопроводной воды. Достоинством этого процесса является достаточно небольшие габаритные размеры ус-

тановки, которая включает в себя в качестве основных элементов насос высокого давления и мембранный модуль.

Кроме того, обратный осмос отличают: высокая степень очистки, стабильное качество очищенной воды, универсальность метода, возможность работы при обычных температурах, длительный срок службы современных мембран, возможность одновременного выделения ценных компонентов. В качестве недостатка можно отметить неизбежное возникновение концентрационной поляризации – увеличение концентрации растворенного вещества у поверхности мембран. Это приводит к уменьшению срока службы мембран и уменьшению производительности. Также с определенными технологическими трудностями связана работа аппаратуры при повышенном давлении.

Расход воды Q и растворенного вещества F через мембрану определяются по следующим формулам:

$$Q = K_1(P - \Delta P_{\text{осм}}); \quad (41)$$

$$F = K_2 \Delta C, \quad (42)$$

где P – рабочее давление над мембраной; $\Delta P_{\text{осм}}$ – разность осмотических давлений у поверхности мембраны и в фильтрате; K_1 и K_2 – константы проницаемости воды и вещества, соответственно; ΔC – градиент концентрации растворенного вещества у поверхности мембраны и в фильтрате.

Селективность мембраны R , %, определяется :

$$R = C_o - C_{\text{ф}}/C_o, \quad (43)$$

где C_o и $C_{\text{ф}}$ – концентрация компонента в исходной воде и в фильтрате.

Процесс мембранного разделения зависит от гидродинамических условий и конструкции аппарата, давления, температуры, концентрации и кислотности раствора. С ростом давления обычно повышается производительность, так как растет движущая сила процесса. Но при этом происходит уплотнение материала мембран и снижается ее проницаемость. Например, для ацетатцеллюлозных мембран давление не должно превышать 10...15 МПа. С увеличением температуры раствора уменьшается его вязкость и плотность, а это усиливает проницаемость. Но при этом одновременно повышается осмотическое давление, которое уменьшает проницаемость. Кроме того, при повышении температуры происходит усадка и стя-

гивание пор мембран, что тоже снижает движущую силу, возрастает скорость гидролиза мембран и уменьшается срок их службы.

Увеличение концентрации раствора приводит к росту осмотического давления растворителя, повышению вязкости раствора и росту концентрационной поляризации поверхности мембран, то есть к снижению их проницаемости и селективности. Обратный осмос рекомендуется использовать при следующей концентрации электролитов: для одновалентных солей – не более 5...10 %; для двухвалентных – 10...15 %; для многовалентных – 15...20 %. Для уменьшения влияния поляризации мембран обычно организуют турбулизацию раствора у поверхности, применяют различные мешалки, вибрационные устройства и т.п.

Конструкция аппаратов для проведения обратного осмоса и ультрафильтрации должна обеспечивать простоту сборки и монтажа, большую поверхность мембран в единице раствора, механическую прочность и герметичность. Мембранные аппараты по способу укладки мембран подразделяются на четыре вида (рис. 60): плоскокамерные аппараты типа «фильтр-пресс» с плоскопараллельными фильтрующими устройствами; с трубчатыми фильтрующими элементами; рулонные, или спиральные; с мембранами в виде полого волокна.

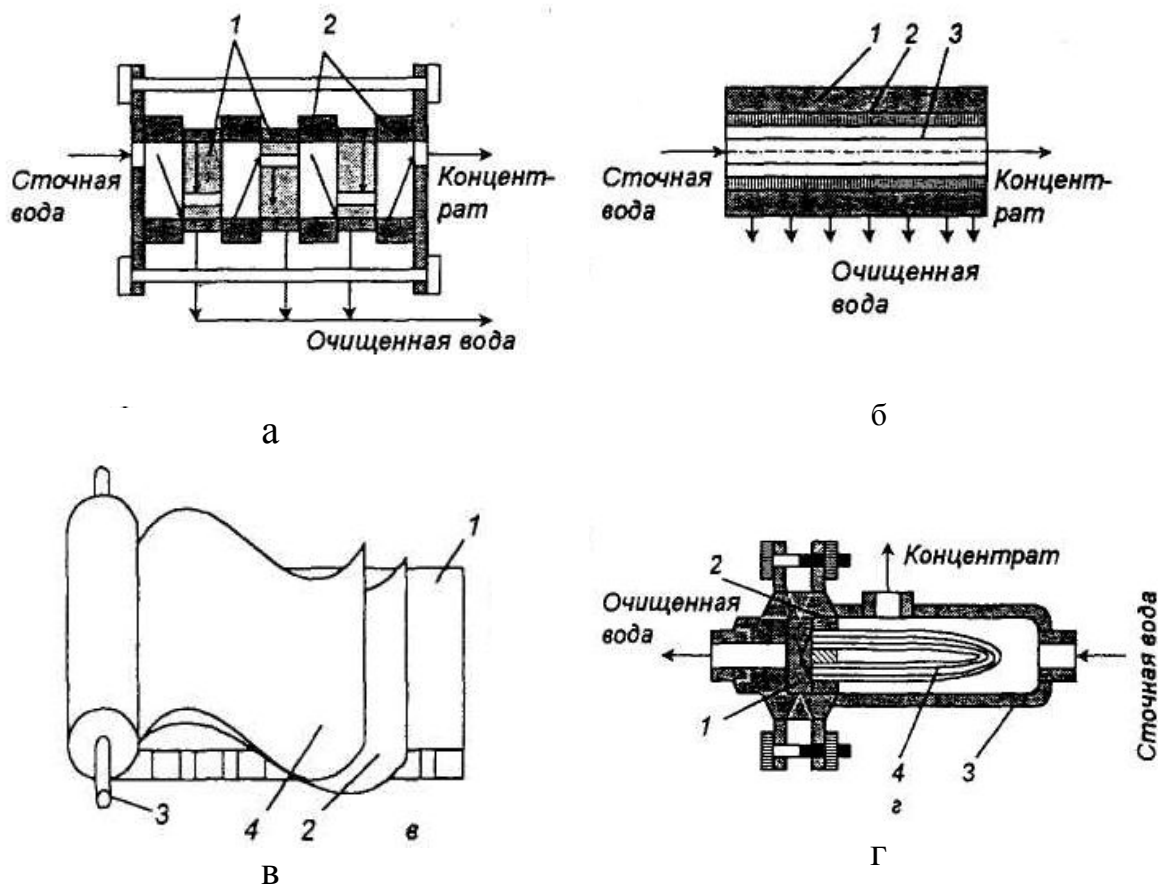


Рис. 60. Аппараты для обратного осмоса: *а* – типа «фильтр-пресс»: 1 – пористые пластины, 2 – мембраны; *б* – трубчатый фильтрующий (элемент): 1 – трубка, 2 – подложка, 3 – мембрана; *в* – с рулонной укладкой полупроницаемых мембран: 1 – дренажный слой, 2 – мембрана, 3 – трубка для отвода очищенной воды, 4 – сетка-сепаратор; *г* – с мембранами в виде полых волокон: 1 – подложка, 2 – шайба с волокном, 3 – корпус, 4 – полые волокна

В плоскокамерных аппаратах разделительный элемент состоит из двух плоских листовых мембран, между которыми расположен пористый дренажный материал. Элементы расположены на небольшом расстоянии друг от друга (0,5...5 мм). В результате этого между ними образуются мембранные каналы, по которым циркулирует разделяемая смесь. Образовавшийся концентрат выводится из аппарата, а пермеат отводится по дренажному материалу в коллектор.

При необходимости более высокого концентрирования исходного раствора в аппарате устанавливают несколько последовательно работающих секций. Поверхность разделительной мембраны, приходящаяся на единицу объема аппарата, то есть плотность упаковки мембраны, для такого типа конструкций низка ($60...300 \text{ м}^2/\text{м}^3$), по-

этому их используют в установках небольшой производительности для разделения жидких и газовых смесей.

Трубчатые аппараты состоят из набора пористых дренажных трубок диаметром до 30 мм, на внутренней или наружной поверхности которых на дренажных подложках расположены мембраны. В соответствии с этим исходный поток может направляться в трубное или межтрубное пространство.

Трубчатые аппараты, в которых плотность упаковки мембран составляет $60 \dots 200 \text{ м}^2/\text{м}^3$, используются для очистки жидких сред от загрязнений или опреснения воды с высокой концентрацией солей. Производительность аппаратов при давлении 3,0...4,0 МПа равна $400 \dots 1000 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. Недостатки этих аппаратов: более сложная замена мембран, наличие застойных зон, повышенный расход сточной воды и электроэнергии.

В рулонных, или спиральных, аппаратах мембранный элемент имеет вид пакета, который навивают в виде спирали на трубу, имеющую продольные прорези.

Пакет состоит из двух мембран, гибкой пористой пластины и гофрированного сепарационного листа. Сточная вода движется в каналах гофрированного листа. Фильтрат, проникающий через мембраны, заполняет объем пустот в пористой пластине и проходит по ним к трубе, откуда удаляется. Ширина навивающего пакета может достигать 500 мм, а длина до 2,5 м. Аппараты этого типа отличаются высокой плотностью упаковки мембран ($300 \dots 800 \text{ м}^2/\text{м}^3$), но сложнее, чем плоскокамерные, в изготовлении. Они используются в установках средней и большой производительности.

В аппаратах с волокнистыми мембранами рабочий элемент обычно представляет собой цилиндр, к стенкам которого прикрепляется пучок полых волокон длиной 2...3 м. Диаметр волокон равен $45 \dots 2000 \text{ мкм}$. Удельная поверхность волокон достигает $20000 \text{ м}^2/\text{м}^3$. Применяют ацетатцеллюлозные волокна, полиамидные и другие. Эти аппараты компактны и высокопроизводительны, благодаря высокой плотности упаковки мембран.

Для обратного осмоса, как правило, используют плоскокамерные, трубчатые и рулонные аппараты; для ультрафильтрации – плоскокамерные и трубчатые; для микрофильтрации – те же аппараты, а также обычные патронные фильтры.

Баромембранные методы в технологии могут использоваться в комбинации или друг с другом, или другими физико-химическими методами: флокуляция и ультрафильтрация; ультрафильтрация, на-

нофильтрация и обратный осмос; фильтрация через зернистый угольный фильтр и ультрафильтрация.

Мембранная технология получает все большее распространение как в промышленном, так и в бытовом использовании. Это связано с общими преимуществами методов: стабильно высокое качество очищенной воды; мембрана, в отличие от других водоочистных систем, не накапливает внутри себя примеси, что исключает вероятность их попадания в очищенную воду; достаточно низкие эксплуатационные затраты; экологическая безопасность – отсутствие химических сбросов и реагентов; компактность установок и минимальное внимание со стороны персонала.

Глава 10

ЭКСТРАКЦИЯ

Экстракционный метод используется для очистки сточных вод от вредных и токсичных веществ органической природы (например, фенолы, масла, органические кислоты) или для селективного извлечения ценных неорганических примесей (например, металлов) из технологических растворов и жидких отходов.

Экстракция основана на распределении извлекаемого компонента в смеси двух взаимно нерастворимых жидкостей в соответствии с его растворимостью в них. После распределения устанавливается равновесие, которое характеризуется законом равновесного распределения, выражаемым через коэффициент распределения K_p :

$$K_p = C_э / C_в, \quad (44)$$

где $C_э$ и $C_в$ – концентрация компонента в экстрагенте и в воде, соответственно.

При удачном выборе экстрагента концентрация в нем извлекаемого компонента может значительно превышать его исходную концентрацию в воде. Сконцентрированный компонент затем отделяют от экстрагента, и он может быть утилизирован или использован как товарный продукт. Экстрагент после соответствующей очистки также может быть повторно использован.

Экстракционный метод целесообразен для применения, когда стоимость извлеченного компонента превышает затраты на экстрагирование, или если все другие методы неприменимы. То есть, рентабельность экстракции в сравнении, например, с конкурирующим методом ионного обмена, будет определяться различными технологическими соображениями, стоимостью и доступностью экстрагента, величиной его потерь и ценностью выделенных веществ.

Но, есть другая основная граница рентабельности метода экстракции – концентрационная. Опыт и расчеты показывают, что большинство продуктов, концентрация которых превышает 4 г/л, рациональнее извлекать экстракцией. При исходной концентрации компонента в воде менее 1 г/л экстракция практически неприменима.

Коэффициент распределения зависит от следующих факторов:

- температура (с ее изменением изменяются растворимость компонента и взаимная растворимость водной и органической фаз);
- концентрация компонента и его состава;
- концентрация примесей в воде и в экстрагенте (влияют на селективность экстрагента);
- возможность дополнительного взаимодействия компонента с экстрагентом;
- кислотность раствора.

Остаточная концентрация компонента в воде может быть вычислена по формуле

$$C_{\text{кон.}} = C_0 / (1 + bK_p)^n, \quad (45)$$

где C_0 – исходная концентрация компонента; n – число экстракций; b – удельный расход экстрагента для одной экстракции.

Основные требования к экстрагенту:

- высокий коэффициент распределения (хорошая экстрагирующая способность);
- высокая селективность;
- малая растворимость в воде;
- значительная разница между плотностью экстрагента и воды (с целью последующего их разделения);
- температура кипения, отличающаяся от температуры кипения компонента;
- невозможность взаимодействия с извлекаемым компонентом и аппаратурой;
- малая теплота испарения и малая теплоемкость (для снижения расхода пара и охлаждающей воды);

- малая огне- и взрывоопасность и токсичность;
- невысокая стоимость.

Часто в процессах экстракции в качестве экстрагентов используют различные технические продукты (антраценовое масло, сырой бензол). Это значительно снижает общую стоимость экстрагирования. Иногда удается подобрать в качестве растворителя смесь двух более дешевых экстрагентов, получая при этом высокий коэффициент распределения (так называемый «синергетический эффект»).

Если в сточной воде содержатся несколько примесей, то лучше извлекать экстракцией сначала один из компонентов, а затем другой. Экстрагенты для разных компонентов могут быть различные.

Технология экстракционной очистки включает три основных процесса, от простоты и экономичности которых зависит целесообразность метода:

- смешение сточной воды с экстрагентом в условиях максимального развития поверхности соприкосновения;
- возможно более быстрое разделение жидкостей после экстракции;
- удаление и регенерация экстрагента из водной и органической фаз.

Необходимость регенерации экстрагента из экстракта связана с тем, что в большинстве случаев его необходимо вернуть в процесс для повторного использования. Извлекать его можно отгонкой в виде азеотропной смеси с водой, двухстадийной ректификацией под давлением и под вакуумом, выпариванием, химическим взаимодействием и т.д. Можно из экстракта извлекать и растворенный компонент, например, переводом его в ионизированную форму, осаждением или реэкстракцией.

Часть экстрагента неизбежно растворяется в очищенной воде, становясь как бы новым ее загрязнителем. Поэтому экстрагент надо удалять и из рафината или очищенной воды. Это также необходимо делать и для сокращения потерь растворителя. Экстрагент обычно регенерируют отгонкой в виде азеотропной смеси с водой в насадочных колоннах. Растворители с большим давлением паров могут быть регенерированы отдувкой воздухом или другими газами. Используется также метод реэкстракции более дешевым и легко отделяющимся растворителем.

Методы экстракции по схемам контакта сточной воды с экстрагентом подразделяются на ступенчато-противоточные и непрерывно-противоточные.

При *ступенчато-проточному* варианту на каждой стадии экстракт последующей ступени смешивается с водной фазой предыдущей ступени. Каждая ступень или стадия включает в себя устройство для перемешивания фаз и отстойник для их гравитационного разделения (рис. 61, а).

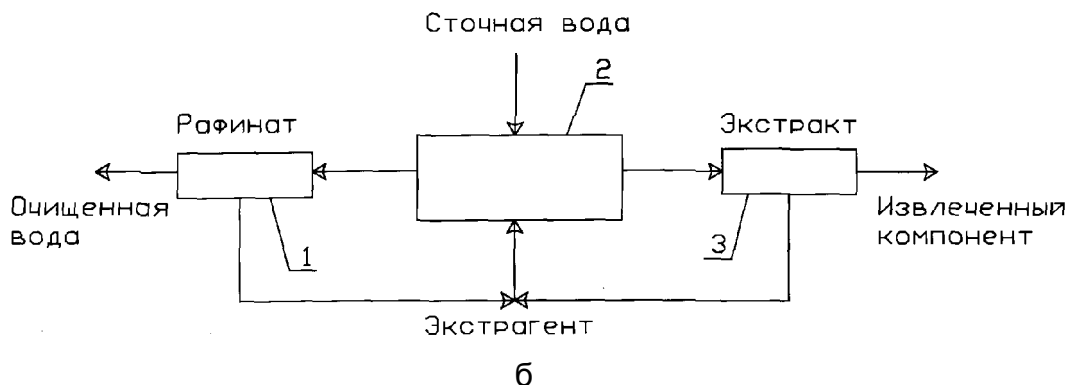
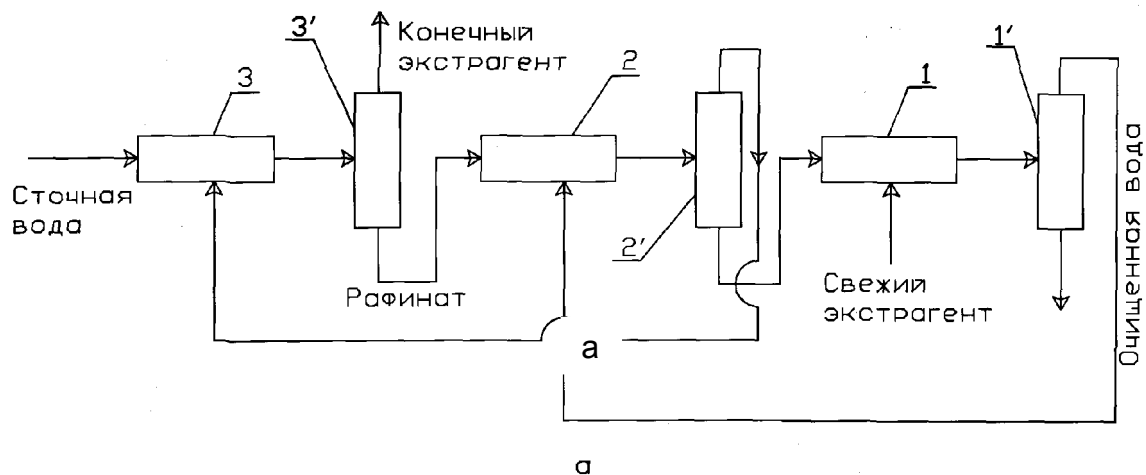


Рис. 61. Схемы экстракционных установок:

а – схема многоступенчатой противоточной экстракции: 1–3 – смесители, 1'–3' – отстойники; *б* – схема непрерывно-противоточной экстракции с регенерацией экстрагента из экстракта и рафината: 1 – система для удаления экстрагента из рафината, 2 – колонна, 3 – система для удаления экстрагента из экстракта

Такая направленность потоков способствует созданию большей движущей силы процесса экстракции и эффективной очистке сточных вод.

При *непрерывно-противоточной* организации процесса вода и экстрагент движутся навстречу друг другу в одном аппарате, а разделение фаз осуществляется на входе и выходе из колонны (рис. 61, б).

Колонны непрерывного действия обычно большие по высоте, так как она эквивалентна количеству ступеней экстракции. В этом способе обычно используются колонны распылительные, насадочные, тарельчатые или колонны пульсирующего действия. Выбор типа колонны обычно связан с необходимым числом ступеней экстракции и допустимыми энергетическими затратами. В распылительных колоннах высота, эквивалентная одной теоретической ступени, соответствует примерно 10 м, в насадочной – 6 м, в колонне с движущимися сетчатыми тарелками – 70...80 см.

Жидкостная экстракция достаточно эффективно используется для извлечения металлов из сточных вод. Этот процесс проводят катионообменной экстракцией, анионообменной или координационной. Извлекаемые металлы переходят из водной в органическую фазу, а затем в результате реэкстракции – из органической фазы в водный раствор. При этом достигается очистка сточных вод и концентрирование металла для его последующей рекуперации. В качестве экстрагентов обычно используются различные органические кислоты, эфиры, спирты, кетоны, амины, соли четвертичного аммониевого основания и другие. Реэкстрагентами чаще являются растворы кислот и оснований.

К преимуществам процессов экстракции можно отнести очень высокую кинетику процесса, возможность применения при больших исходных концентрациях извлекаемого компонента. Ограничивает же использование этого метода достаточно высокая стоимость органических экстрагентов, возможность загрязнения ими уже очищенных сточных вод и неэффективность при малых концентрациях вещества.

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЕ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ СТОЧНЫХ ВОД

Для большой группы промышленных сточных вод применение типичных механических, биологических, физико-химических и других методов очистки зачастую не дает требуемых положительных результатов. Особенно затруднительна очистка стоков с большим спектром и высокой концентрацией органических и минеральных веществ. В таких случаях применяют термоокислительные методы, суть которых заключается в окислении при повышенной температуре органических веществ до нетоксичных газообразных соединений. Сжигание же вод с минерализованными примесями может приводить к образованию твердого остатка или жидкого расплава.

Эти методы подразделяются на парофазное окисление (или огневой метод), жидкофазное окисление (метод Циммермана) и парофазное каталитическое окисление. Сточные воды, поступающие на сжигание, тоже подразделяют: по физическим свойствам жидкости или по ее теплотворной способности. То есть они могут быть загрязнены только органическими веществами, летучими или нелетучими, или загрязнены и неорганическими, и органическими компонентами. Также при сжигании стоков может быть необходимо дополнительное топливо или они в исходном состоянии обладают высокой теплотворной способностью не менее 8,4 МДж/кг.

Окончательный выбор метода обуславливается следующими факторами: количество и состав сточных вод, их исходная теплотворная способность, наличие у предприятия энергоресурсов и катализаторов, возможность и целесообразность использования очищенных стоков, экономичность процесса.

Огневой метод является наиболее универсальным, надежным и эффективным из всех термоокислительных методов. Суть его заключается в следующем. Сточные воды в распыленном состоянии вводятся в высокотемпературную зону горения органического топлива. При этом вода полностью испаряется, токсические органические вещества, подвергаясь термическому окислению кислородом печной атмосферы, образуют нетоксичные продукты полного сгорания. Минеральные же примеси переходят в твердые или расплав-

ленные частицы, которые улавливаются в пределах рабочей камеры и выводятся из нее в виде расплава или уносятся с дымовыми газами.

К недостаткам огневого метода относятся большой расход топлива и необходимость перегрева водяного пара почти до тысячи градусов Цельсия из-за присутствия минеральных примесей. Поэтому данный метод целесообразен в следующих случаях:

- при небольшом количестве сточных вод, содержащих высокотоксичные вещества, обезвреживание которых другими способами невозможно;

- при извлечении ценных растворенных минеральных примесей;

- при наличии у предприятия горючих производственных отходов, которые могут быть использованы в качестве топлива.

Эффективность работы огневой установки во многом зависит от принятой технологической схемы и типа реактора. Выбор же реактора и его оформление также определяется многими факторами, главным из которых является физико-химический состав сточных вод. Дело в том, что концентрация и свойства примесей могут быть таковы, что отходящие газы необходимо будет дополнительно очищать от токсичных паров и пыли. Кроме того, физические свойства минеральных примесей (например, температуры плавления или возгонки) определяют методы улавливания продуктов и их физическое состояние: это может быть сухая пыль, гранулированный шлак или расплав, водный раствор или суспензия. Физическое состояние примесей оказывает влияние и на условия распыла стоков.

С учетом всех этих факторов сточные воды анализируются и относятся к определенному типу, после чего выбирается вид реактора и его технологическое оформление. При огневом обезвреживании сточных вод используют камерные и шахтные печи, печи с псевдоожиженным слоем и циклонные топки, или реакторы.

Камерные и шахтные печи (рис. 62) используются в основном для обезвреживания сульфитных щелоков, сточных вод анилинокрасочной промышленности, производства фенолформальдегидных смол, пластмасс и др. Они оборудуются устройствами для сжигания топлива и форсунками для распыла воды. При наличии минеральных примесей за камерой сгорания устанавливают золоулавливающие камеры.

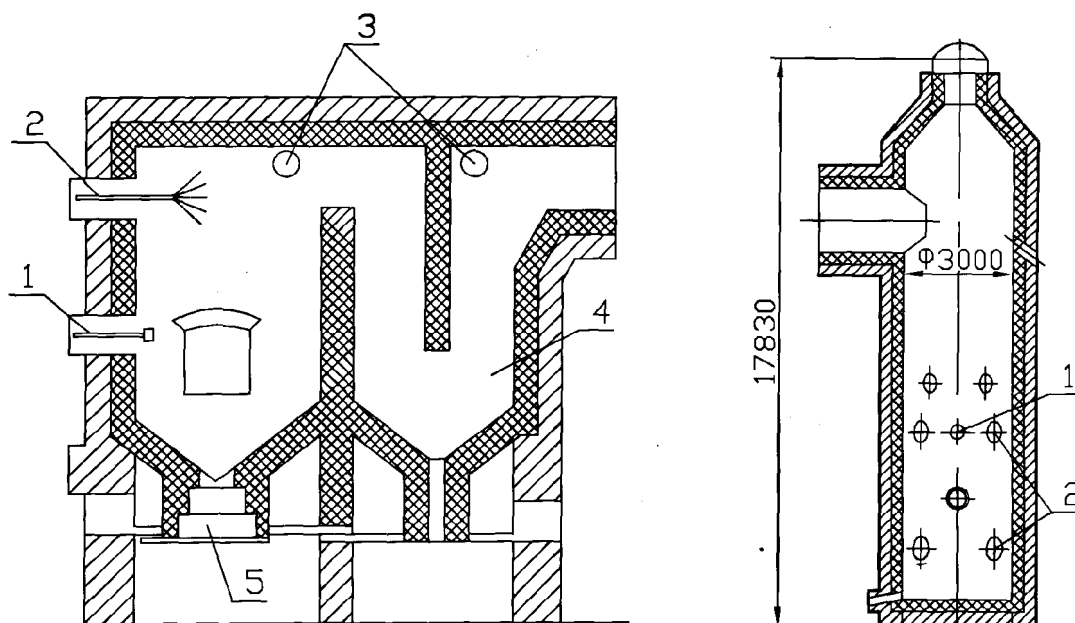


Рис. 62. Схемы печей:

а – камерная печь с золоулавливающими камерами: 1 – газомазутная горелка, 2 – форсунка для подачи сточной воды, 3 – взрывные клапаны, 4 – камера для осаждения летучей золы, 5 – затвор для удаления жидкой золы; б – шахтная печь: 1 – форсунки для подачи сточных вод, 2 – горелочные устройства жидкого и газообразного топлива

Эти печи характеризуются низкими удельными нагрузками по сточной воде – до $100 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$, поэтому они всегда громоздки и требуют больших капитальных и эксплуатационных затрат. Кроме того, не обеспечивается полное окисление токсичных неорганических веществ, и их приходится дожигать. При наличии минеральных веществ наблюдается быстрый износ футеровки. Основные недостатки печей данной конструкции обусловлены плохими условиями тепло- и массообмена, недостаточным перемешиванием газообразных продуктов в рабочей камере.

В печах с псевдоожиженным слоем (рис. 63) процесс сжигания осуществляется с достаточно высокой интенсивностью. Псевдоожиженный слой создается золой, образующейся при сгорании стоков, и поддерживается с помощью воздуха, который подается под газораспределительную решетку. Температура, равная примерно $750 \text{ }^\circ\text{C}$, создается за счет тепла от сгорания органических примесей и топлива. Эти печи достаточно просты и компактны. Но, чтобы не было зашлаковывания, необходимо держать температуру меньше температуры плавления минеральных солей, а этого бывает недостаточно.

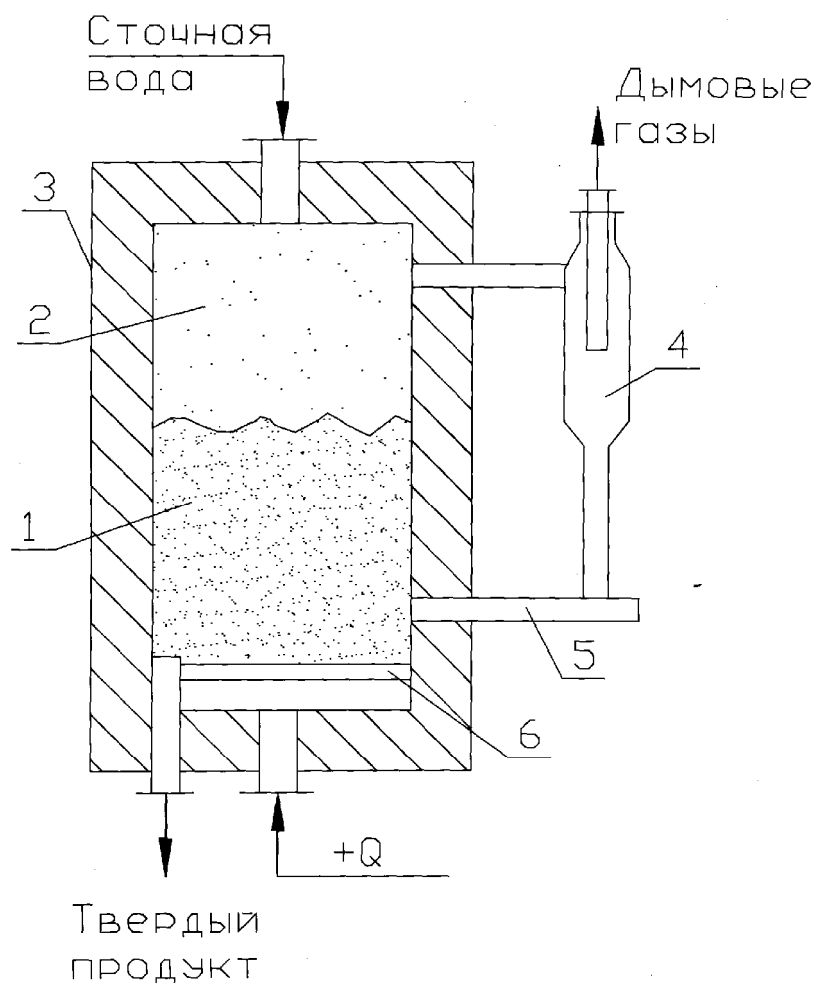


Рис. 63. Печь с псевдоожиженным слоем:

- 1 – зона плотной фазы ожигенного слоя; 2 – зона разбавленной фазы;
 3 – корпус; 4 – выносной осадкоуплотнитель; 5 – труба для возврата материала;
 6 – газораспределительная решетка

Циклонные печи являются наиболее эффективными и универсальными устройствами при огневом обезвреживании сточных вод. Их преимущества обусловлены хорошими аэродинамическими качествами (вихревые струйные потоки). Это обеспечивает большую интенсивность и устойчивость процесса сжигания топлива с малыми топочными потерями. При этом также создаются благоприятные условия тепло- и массообмена между газовой средой и каплями сточной воды вследствие больших относительных скоростей и высокой турбулентности. Все это позволяет создавать малогабаритные устройства с большими нагрузками по стокам. В промышленной практике используют вертикальные (рис. 64) и горизонтальные циклонные печи. Последний тип печей используется для ограниченного круга стоков.

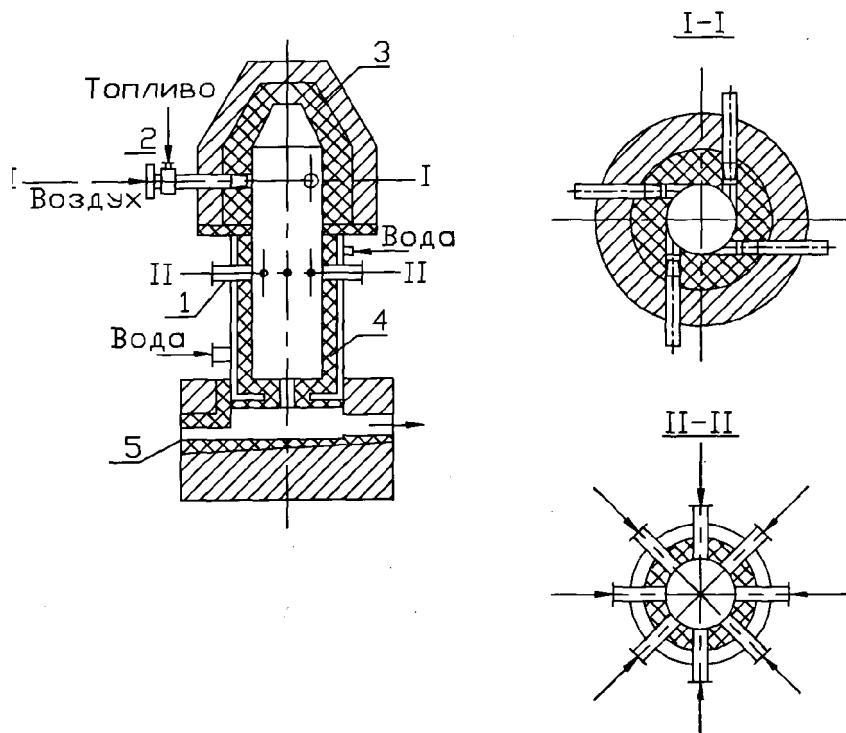


Рис. 64. Схема вертикальных циклонных камер для термического обезвреживания сточных вод: 1 – центробежные механические форсунки; 2 – горелка предварительного смешения; 3 – кирпичная головка; 4 – водоохлаждаемый пережим; 5 – летка для выпуска расплава минеральных солей

Основные особенности вертикальных аппаратов:

- тангенциальный подвод топлива и воздуха;
- зона горения топлива отделена от зоны испарения стоков и окисления примесей (форсунки расположены ниже);
- для интенсификации горения газов используют горелки предварительного смешения, а если топливо жидкое, то организуется совместный ввод топлива и воздуха;
- для распыления воды используют экономичные центробежные форсунки.

Малые габаритные размеры печей и наличие эффективной центробежной сепарации позволяют использовать водоохлаждаемую футеровку, а это дает возможность обезвреживать сильно минерализованные стоки с высокой степенью очистки и выпуском их в виде расплава. Производительность таких печей достигает 1500 кг/(м³·ч). В циклонных печах, кроме окисления протекают и другие различные реакции между топочными газами, кислородом, расплавами солей, щелочей и др. Поэтому такие печи часто называют циклонными химическими реакторами.

Метод жидкофазного окисления основан на окислении кислородом воздуха органических примесей стоков при повышенной температуре (до 350 °С) и давлении (2...28 МПа), которое обеспечивает нахождение воды в жидком состоянии. При высоких давлениях существенно возрастает растворимость кислорода в воде, а это способствует ускорению процесса окисления.

В соответствии со схемой (рис. 65, а) сточные воды смешивают с воздухом и подают в теплообменник, где смесь нагревается теплом уже очищенной воды. Затем она поступает в печь для нагревания до требуемой температуры, и далее – в реактор, в котором происходит окисление. Воду и продукты окисления из реактора подают в сепаратор, где происходит отделение газов от жидкости. С увеличением концентрации органических веществ в сточной воде существенно возрастает экономичность процесса.

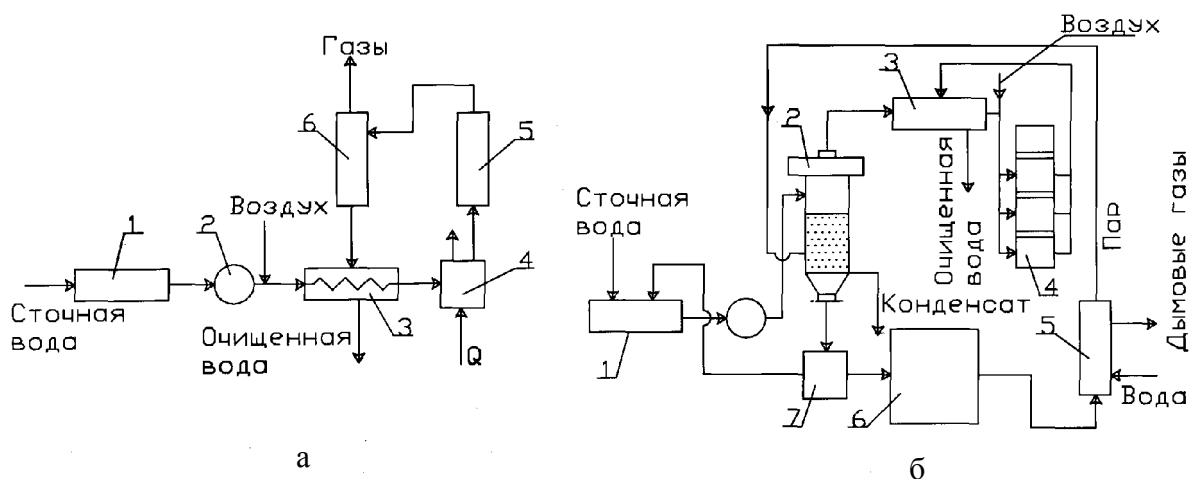


Рис. 65. Схемы установок для очистки сточных вод:

а – жидкофазным окислением (1 – сборник, 2 – насос, 3 – теплообменник, 4 – печь, 5 – реактор, 6 – сепаратор);

б – каталитическим окислением (1 – емкость, – выпарной аппарат, 3 – теплообменник, 4 – контактный аппарат, 5 – котел-утилизатор, 6 – печь, 7 – центрифуга)

Преимуществами данного метода являются значительно меньший расход топлива и высокий КПД его использования, универсальность и экономичность, возможность комбинирования с другими методами. В качестве недостатков можно указать высокую стоимость оборудования, повышенную коррозионную активность и образование накипи, а также неполное окисление ряда химических веществ.

Метод парофазного каталитического окисления заключается в каталитическом окислении органических примесей сточных вод при повышенной температуре в парогазовой фазе (рис. 65, б). В соответствии со схемой сточные воды направляют в выпарной аппарат, после которого водяной пар поступает в теплообменник для нагревания. Затем пары смешивают с горячим воздухом и направляют в контактный аппарат с катализатором, где происходит окисление органических веществ. Обезвреженная газовая смесь конденсируется и направляется обратно в производство. Пульпа из выпарного аппарата после обезвоживания направляется на сжигание.

Для этих установок характерна достаточно высокая производительность по стокам и высокая степень их обезвреживания.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ТЕСТОВЫХ ЗАДАНИЙ ПО ДИСЦИПЛИНЕ

1. *Поверхностные воды считаются загрязненными, если:*
 - (А) обладают неблагоприятными санитарными свойствами;
 - (В) содержат примеси токсичных веществ;
 - (С) под влиянием деятельности человека стали непригодными для водопользования.
2. *Какими документами регламентируются выпуски стоков в водоемы?*
 - (А) правила охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами;
 - (В) санитарные правила для речных и озерных судов;
 - (С) правила охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами, санитарные правила для речных и озерных судов, правила санитарной охраны прибрежных районов морей.
3. *Критерием качества водного объекта является:*
 - (А) ПДС загрязняющего вещества;
 - (В) фоновая концентрация загрязняющего вещества;
 - (С) ПДК загрязняющего вещества.
4. *Допускается ли при сбросе стоков учет процесса самоочищения воды?*
 - (А) не допускается;
 - (В) допускается, если этот процесс изучен в конкретных условиях;
 - (С) всегда допускается.
5. *Нормативные показатели качества воды относятся:*
 - (А) к сточным водам;
 - (В) к воде водоема до сброса стоков;
 - (С) к расчетному створу водоема после сброса стоков.
6. *Содержание взвешенных веществ в водоеме I категории после сброса стоков не должно увеличиваться более, чем на:*
 - (А) 0,25 мг/л;
 - (В) 0,1 мг/л;
 - (С) 0,5 мг/л.
7. *Подпитка водооборотной системы свежей водой проводится:*

- (А) один раз в день;
- (В) после продувки системы;
- (С) один раз в смену.

8. *Лимитирующий показатель вредности вещества показывает:*

- (А) токсичность вещества;
- (В) категорию опасности вещества;
- (С) направление вредного воздействия.

9. *Для поверхностных водоемов второй категории установлено (сколько) лимитирующих показателей вредности загрязняющих веществ:*

- (А) пять;
- (В) три;
- (С) два.

10. *Расчетный створ в подвижном поверхностном водоеме находится на расстоянии 1 километр:*

- (А) от места сброса сточных вод;
- (В) выше по течению от пункта водозабора;
- (С) ниже по течению от пункта водозабора.

11. *Сточные воды, приемлемые для общей системы оборотного водоснабжения:*

- (А) содержат растворенные неорганические вещества;
- (В) содержат растворенные органические вещества;
- (С) не содержат растворенные нелетучие неорганические вещества и трудноокисляемые органические.

12. *Классификация сточных вод по фазово-дисперсному состоянию примесей позволяет:*

- (А) определить степень загрязненности сточных вод;
- (В) определить степень влияния их на водоем;
- (С) определить возможные методы их очистки.

13. *Для лиофильных систем характерно:*

- (А) взаимодействие дисперсной фазы с дисперсионной средой;
- (В) внутрифазное взаимодействие;
- (С) термодинамическая неустойчивость.

14. *Для лиофобных коллоидов обычно значение энергии Гиббса:*

- (А) больше нуля;
- (В) меньше нуля;
- (С) равно нулю.

15. *Какой из приведенных методов является регенеративным?*

- (А) жидкофазное окисление;

- (В) ионный обмен;
- (С) озонирование.

16. В процессе коагуляции зелей происходит:

- (А) увеличение устойчивости системы;
- (В) снижение энергетического барьера частиц дисперсной фазы;
- (С) увеличение толщины диффузного слоя частиц.

17. Для лиофильных коллоидных систем энтальпийный фактор обычно:

- (А) меньше нуля;
- (В) больше нуля;
- (С) равен нулю.

18. Поверхностно-активные вещества в водных растворах:

- (А) повышают поверхностное натяжение на границе раздела фаз;
- (В) снижают;
- (С) не влияют.

19. Электрический фактор агрегативной устойчивости частиц дисперсной фазы обусловлен:

- (А) присутствием в воде растворенных ПАВ;
- (В) наличием на поверхности частиц двойного электрического слоя;
- (С) малыми размерами частиц.

20. Уменьшение концентрации электролитов в воде приводит:

- (А) к увеличению диффузного слоя частиц;
- (В) к уменьшению электрокинетического потенциала частиц;
- (С) к уменьшению диффузного слоя частиц.

21. Коагулирующим действием обладают ионы:

- (А) заряд которых противоположен заряду частиц;
- (В) заряд которых одинаков с зарядом частиц;
- (С) заряд которых одинаков с зарядом потенциалопределяющих ионов.

22. Тиксотропная обратимость коагуляционных структур – это:

- (А) старение структур;
- (В) способность восстанавливаться после механического разрушения;
- (С) снижение их устойчивости.

23. Градиентная коагуляция протекает за счет столкновения и слипания частиц:

- (А) вследствие перемешивания и контакта микро- и макропотоков;
- (В) в результате броуновского движения;

(С) движущихся с различной скоростью под действием силы тяжести.

24. При совместном использовании коагулянтов и флокулянтов:

- (А) сначала дозируют флокулянт;
- (В) сначала дозируют коагулянт;
- (С) реагенты дозируют одновременно.

25. Гидравлическая крупность частиц – это:

- (А) средний диаметр частиц в мм;
- (В) скорость осаждения частиц в мм/с;
- (С) скорость стесненного осаждения в мм/с.

26. Коагулирующее действие на частицы гидрозоля железа будут оказывать:

- (А) сульфат-ионы;
- (В) ионы железа;
- (С) ионы кальция.

27. Лимитирующей стадией осаждения полидисперсной суспензии является:

- (А) стадия стесненного осаждения;
- (В) стадия свободного осаждения;
- (С) стадия формирования сгущенной суспензии.

28. В каких отстойниках практически нет стесненного осаждения:

- (А) в вертикальных;
- (В) в тонкослойных;
- (С) в радиальных.

29. Время защитного действия фильтра увеличивается:

- (А) с увеличением скорости фильтрации;
- (В) с увеличением концентрации взвесей в исходной воде;
- (С) с увеличением крупности зерен загрузки.

30. Фильтрация должна осуществляться в направлении:

- (А) сверху вниз;
- (В) снизу вверх;
- (С) убывающей крупности зерен загрузки.

31. Вероятность эффективной флотации выше для частиц:

- (А) крупных размеров;
- (В) мелких размеров;
- (С) средних размеров.

32. В каком виде флотации используется сатуратор:

- (А) компрессионной;

- (В) пневматической;
- (С) импеллерной.

33. *Активированная адсорбция обусловлена:*

- (А) силами межмолекулярного взаимодействия;
- (В) образованием поверхностного соединения;
- (С) химической реакцией на поверхности адсорбента.

34. *Активные угли, используемые для очистки воды, должны:*

- (А) плохо смачиваться;
- (В) хорошо смачиваться;
- (С) индифферентны к воде.

35. *Полная обменная емкость ионита зависит от:*

- (А) скорости пропускания раствора;
- (В) крупности зерен ионита;
- (С) способа синтеза ионита.

36. *С увеличением скорости пропускания раствора через ионит:*

- (А) динамическая обменная емкость (ДОЕ) уменьшается;
- (В) ДОЕ увеличивается;
- (С) ДОЕ остается неизменной.

37. *В процессе работы ионита происходит:*

- (А) адсорбция ионов из раствора на ионите;
- (В) стехиометрический обмен противоионов;
- (С) образование малорастворимых соединений.

38. *Сильнокислотные и слабокислотные катиониты отличаются:*

- (А) величиной полной обменной емкости;
- (В) константой диссоциации ионогенных групп;
- (С) растворимостью в воде.

39. *Обратный осмос применяется в основном:*

- (А) для низкомолекулярных растворов;
- (В) для высокомолекулярных растворов;
- (С) для растворов с низким осмотическим давлением.

40. *При электрокоагуляции происходит:*

- (А) растворение катода;
- (В) растворение анода;
- (С) выделение растворенных металлов на аноде.

41. *К аппаратам анаэробной биохимической очистки относятся:*

- (А) окситенк;
- (В) аэротенк;
- (С) метантенк.

42. *Окислительная мощность аэротенка:*

- (А) меньше 500 г;
- (В) меньше 1000 г;
- (С) больше 1000 г.

43. *Регенерация активного ила – это:*

- (А) отстаивание ила;
- (В) продувка ила воздухом;
- (С) фильтрация ила.

44. *Огневой способ обезвреживания сточных вод применяется:*

- (А) при больших объемах сточных вод;
- (В) при большой минерализации сточных вод;
- (С) при наличии в сточных водах только органических загрязнителей.

45. *При жидкофазном окислении сточных вод поддерживается:*

- (А) повышенная температура;
- (В) повышенное давление;
- (С) повышенная температура и давление.

46. *Наибольшей эффективностью характеризуются:*

- (А) циклонные реакторы;
- (В) камерные печи;
- (С) печи с псевдоожиженным слоем.

47. *В аэротенках-смесителях активный ил:*

- (А) проходит все стадии своего развития;
- (В) находится в стадии своей физиологической активности;
- (С) находится в стационарной стадии.

48. *Коионы – это:*

- (А) ионы одинакового знака заряда с матрицей ионита;
- (В) ионы одинакового знака заряда с противоионами;
- (С) положительно заряженные ионы.

49. *Хорошей естественной флотуруемостью обладают вещества, поверхность которых имеет:*

- (А) неионный характер;
- (В) отрицательный заряд;
- (С) положительный заряд.

50. *В процессах флотации в подавляющих случаях крупные частицы лучше взаимодействуют:*

- (А) с мелкими пузырьками;
- (В) с крупными пузырьками;
- (С) не имеет значения.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белов, С.В. Охрана окружающей среды [Текст]/ С.В. Белов. М., 1991.
2. Василенко, Л.В. Методы очистки промышленных сточных вод [Текст]/ Л.В. Василенко. Екатеринбург, 2000.
3. Кульский, Л.А. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды [Текст]/ Л.А. Кульский. Киев, 1980.
4. Липунов, И.Н. Охрана окружающей природной среды [Текст]/ И.Н. Липунов, Л.В. Василенко, И.Г. Первова. Екатеринбург, 2001.
5. Максимов, В.Ф. Очистка и рекуперация промышленных выбросов [Текст]/ В.Ф.Максимов. М., 1985.
6. Малкин, В.П. Электрохимические методы очистки промышленных сточных вод [Текст]/ В.В. Малкин. М., 2002.
7. Никифоров, А.Ф. Природопользование и охрана окружающей среды [Текст]/ А.Ф. Никифоров, И.Н. Липунов, Л.В. Василенко. Екатеринбург, 2007.
8. Никифоров, А.Ф. Теоретические основы физико-химических процессов очистки воды [Текст] / А.Ф. Никифоров, И.Г. Первова, И.Н. Липунов, Л.В. Василенко. Екатеринбург, 2008.
9. Родионов, А.И. Очистка и рекуперация промышленных выбросов [Текст]/ А.И. Родионов. М., 1989.
10. Родионов, А.И. Технологические процессы экологической безопасности [Текст]/ А.И. Родионов, В.Н. Клушин, В.Г. Систер. Калуга, 2000.
11. Родионов, А.И. Оборудование, сооружения, основы проектирования химико-технологических процессов защиты биосферы от промышленных выбросов [Текст]: уч. пособие/ А.И. Родионов, Ю.П. Кузнецов, В.В. Зенков, Г.С. Соловьев. М., 1985.
12. Черкинский, С.Н. Санитарные условия спуска сточных вод в водоемы [Текст] учебник / С.Н. Черкинский. М., 1977.
13. Хенце, М. Очистка сточных вод. Биологические и химические процессы [Текст]/ М. Хенце, П. Армоэс, Й. Ля-Кур-Янсен, Э. Арван. М., 2004.

Учебное издание

*Леонид Викторович Василенко
Александр Федорович Никифоров
Татьяна Викторовна Лобухина*

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Курс лекций

Редактор Л.Д. Черных
Оператор Т.В. Лобухина
Компьютерная верстка О.А. Казанцева

Подписано в печать	Формат 60×84 1/16	
Бумага тип. №	Печать офсетная	Уч.-изд. л. 7,21
Усл. печ. л. 10,23	Тираж 200 экз.	Заказ №

Уральский государственный лесотехнический университет
620100, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37

Размножено с оригинал-макета
Типография «Уральский центр академического обслуживания».
620219, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91