

Федеральное агентство по образованию  
Тверской государственной технической университет

**А.В. Новиков, Ю.Н. Женихов**

# **УЛУЧШЕНИЕ КАЧЕСТВА ПРИРОДНЫХ И ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД**

*Учебное пособие*

*Часть 1*

Издание первое

Рекомендовано УМО по образованию в области природообустройства и водопользования в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки дипломированного специалиста 280400 Природообустройство.

Тверь 2006

УДК 504 (008.4) (075.8)  
ББК 20.18. я7

Новиков, А.В. Улучшение качества природных и очистка сточных вод [Текст]: учебное пособие / А.В. Новиков, Ю.Н. Женихов. Ч. 1. 1-е изд. Тверь: ТГТУ, 2006. 112 с.

Содержит сведения о составе и свойствах сточных вод, об организации охраны водоемов от загрязнения сточными водами. Рассмотрены вопросы определения необходимой степени очистки сточных вод. Уделено внимание методам очистки и схемам очистных станций. Содержатся практические работы по очистке промышленных сточных вод.

Предназначено для студентов, изучающих дисциплину «Улучшение качества природных вод и очистка сточных вод» специальности 320600 «Комплексное использование и охрана водных ресурсов», а также дисциплину «Процессы и аппараты защиты окружающей среды» специальности 330200 «Защита окружающей среды» и «Техника защиты окружающей среды» специальности 320700 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов. Учебное пособие могут использовать экологи, геоэкологи, природопользователи.

Рецензенты: доктор химических наук профессор Ю.М. Поташников; доктор технических наук профессор Д.Ф. Шульгин.

ISBN 5-7995-0365-1

©Тверской государственный  
технический университет, 2006

## ВВЕДЕНИЕ

В Тверской области сосредоточены огромные запасы поверхностных вод. Это «фабрика чистой воды» центра России. Тверская область является уникальной областью, где берут начало три крупных водотока. Бассейн великой русской реки Волги имеет сток в Московскую область –  $2,3 \text{ км}^3$  в год и в Ярославскую область –  $9,6 \text{ км}^3$ . Бассейн Западной Двины (далее Даугавы) дает сток в Смоленскую область –  $5,0 \text{ км}^3$  в год, озеро Ильмень (р. Мста) – в Новгородскую область –  $1,0 \text{ км}^3$ .

Реальную угрозу загрязнения поверхностных вод создают опасные в экологическом отношении производства: атомная энергетика, химическая промышленность, теплоэнергетика, сельскохозяйственные площади. В Тверской области количество пользователей водой, отчитывающихся по форме 2тп-водхоз, составляет 1169. В 2005 году из природных водных объектов забрано  $2784,92 \text{ млн. м}^3$  воды, в том числе из поверхностных –  $2652,74 \text{ млн. м}^3$ , из подземных –  $132,19 \text{ млн. м}^3$ . Сброс сточных, транзитных и др. вод составил  $2695,16 \text{ млн. м}^3$ . Сброс в поверхностные водные объекты составил  $1202,90 \text{ млн. м}^3$ , из них загрязненных  $79,43 \text{ млн. м}^3$ , нормативно очищенных  $44,63 \text{ млн. м}^3$ ; транзитной воды  $1479,10 \text{ млн. м}^3$ ; в накопители, впадины, поля фильтрации, на рельеф  $13,16 \text{ млн. м}^3$ .

Выпуски сточных вод в поверхностные водные объекты имеют 180 водопользователей. Из  $1209,90 \text{ млн. м}^3$  сточной воды сброшено загрязненной  $79,43 \text{ млн. м}^3$ , из них  $0,10 \text{ млн. м}^3$  без очистки,  $79,33 \text{ млн. м}^3$  недостаточно очищенной. Сброс нормативно чистой воды составил  $1078,84 \text{ млн. м}^3$ . На очистных сооружениях очищено  $44,63 \text{ млн. м}^3$ , в том числе очищенной биологическими методами  $22,52 \text{ млн. м}^3$ , физико-химическими –  $1,43 \text{ млн. м}^3$ , механическими –  $20,68 \text{ млн. м}^3$ .

Мощность очистных сооружений составила на 2005 год  $453,95 \text{ млн. м}^3$ . Ливневых вод сброшено  $11,57 \text{ млн. м}^3$ .

Приоритетным видом использования водных объектов Тверской области является хозяйственно-питьевое водопользование. Основная роль здесь принадлежит реке Волга. Из нее забирается вода для хозяйственно-питьевого водоснабжения городов Ржев, Кимры, ряда поселков городского типа, а также Московского мегаполиса. Дефицит питьевой воды для Москвы на 70 % покрывается водой, поступающей из Тверской области.

В этой связи для Тверской области актуальны вопросы улучшения качества природных вод и очистки сточных вод.

В настоящем учебном пособии рассматриваются охрана поверхностных вод от загрязнения сточными водами, определение необходимой степени очистки, методы очистки промышленных сточных вод.

# 1. ОХРАНА ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЯ СТОЧНЫМИ ВОДАМИ

## 1.1. Основные термины и определения

Основные термины и определения содержатся в Водном Кодексе Российской Федерации, принятом Государственной Думой 5 апреля 2006 года.

*Водный объект* – природный или искусственный водоем, водоток либо иной объект, постоянное или временное сосредоточение вод в котором имеет характерные формы и признаки водного режима.

*Охрана водных объектов* – система мероприятий, направленных на сохранение и восстановление водных объектов.

*Водоотведение* – любой сброс вод, в том числе сточных вод и (или) дренажных вод, в водные объекты.

*Сточные воды* – воды, сброс которых в водные объекты осуществляется после их использования или сток которых осуществляется с загрязненной территории.

*Дренажные воды* – воды, отвод которых осуществляется дренажными сооружениями для сброса в водные объекты.

*Водопотребление* – потребление воды из систем водоснабжения.

*Водоснабжение* – подача поверхностных или подземных вод водопотребителям в требуемом количестве и в соответствии с целевыми показателями качества воды в водных объектах.

*Водопользователь* – физическое или юридическое лицо, которому предоставлено право пользования водным объектом;

## 1.2. Основы водного законодательства

Водное законодательство состоит из Водного Кодекса, других федеральных законов и принимаемых в соответствии с ними законов субъектов Российской Федерации, указов Президента РФ, нормативных правовых актов Правительства Российской Федерации и уполномоченных Правительством Российской Федерации федеральных органов исполнительной власти.

К основным принципам водного законодательства относятся (Водный Кодекс, ст.3):

– приоритет охраны водных объектов перед их использованием. Использование водных объектов не должно оказывать негативное воздействие на окружающую среду;

– экономическое стимулирование охраны водных объектов. При определении платы за пользование водными объектами учитываются расходы водопользователей на мероприятия по охране водных объектов.

Водные объекты, находящиеся в федеральной собственности, собственности субъектов Российской Федерации, собственности

муниципальных образований, предоставляются в пользование для сброса сточных вод и (или) дренажных вод на основании решений о предоставлении водных объектов в пользование.

Решение о предоставлении водного объекта в пользование в целях сброса сточных вод и (или) дренажных вод должно содержать:

- 1) указание места сброса сточных вод и (или) дренажных вод;
- 2) объем допустимых сбросов сточных вод и (или) дренажных вод;
- 3) требования к качеству воды в водных объектах в местах сброса сточных вод и (или) дренажных вод.

Квоты забора (изъятия) водных ресурсов из водного объекта и сброса сточных вод, соответствующих нормативам качества, в границах речных бассейнов, подбассейнов, водохозяйственных участков при различных условиях водности в отношении каждого субъекта Российской Федерации устанавливаются схемами комплексного использования и охраны водных объектов.

Собственники водных объектов, водопользователи при использовании водных объектов обязаны вести в установленном порядке учет объема забора (изъятия) водных ресурсов из водных объектов и объема сброса сточных вод и (или) дренажных вод, их качества, регулярные наблюдения за водными объектами и их водоохранными зонами, а также бесплатно и в установленные сроки представлять результаты такого учета и таких регулярных наблюдений в уполномоченный Правительством Российской Федерации федеральный орган исполнительной власти.

Статья 44 Водного Кодекса РФ регламентирует использование водных объектов для целей сброса сточных вод и (или) дренажных вод с соблюдением требований, предусмотренных Водным Кодексом и законодательством в области охраны окружающей среды.

В частности, запрещается сброс сточных вод и (или) дренажных вод в водные объекты:

- 1) содержащие природные лечебные ресурсы;
- 2) отнесенные к особо охраняемым водным объектам.

Запрещается сброс сточных вод и (или) дренажных вод в водные объекты, расположенные в границах:

- 1) зон, округов санитарной охраны источников питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения;
- 2) первой, второй зон округов санитарной (горно-санитарной) охраны лечебно-оздоровительных местностей и курортов;
- 3) рыбоохранных зон, рыбохозяйственных заповедных зон.

Сброс сточных вод и (или) дренажных вод может быть ограничен, приостановлен или запрещен по основаниям и в порядке, которые установлены федеральными законами.

В соответствии со статьей 56 запрещается сброс в водные объекты сточных вод, содержание в которых радиоактивных веществ, пестицидов,

агрохимикатов и других опасных для здоровья человека веществ и соединений превышает нормативы допустимого воздействия на водные объекты.

При эксплуатации водохозяйственной системы (ст. 60) запрещается:

1) осуществлять сброс в водные объекты сточных вод, не подвергшихся санитарной очистке, обезвреживанию (исходя из недопустимости превышения нормативов допустимого воздействия на водные объекты и нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водных объектах), а также сточных вод, не соответствующих требованиям технических регламентов;

2) производить забор (изъятие) водных ресурсов из водного объекта в объеме, оказывающем негативное воздействие на водный объект;

3) осуществлять сброс в водные объекты сточных вод, в которых содержатся возбудители инфекционных заболеваний, а также вредные вещества, для которых не установлены нормативы предельно допустимых концентраций.

### **1.3. Нормативы предельно допустимых вредных воздействий на водные объекты**

Нормативы предельно допустимых вредных воздействий на водные объекты рассмотрены в статье 35 Водного Кодекса, принятого Государственной Думой 5 апреля 2006 года.

Поддержание поверхностных и подземных вод в состоянии, соответствующем экологическим требованиям, обеспечивается установлением и соблюдением нормативов предельно допустимых вредных воздействий на водные объекты.

Нормативы допустимого воздействия на водные объекты разрабатываются на основании предельно допустимых концентраций химических веществ, радиоактивных веществ, микроорганизмов и других показателей качества воды в водных объектах.

Нормативы предельно допустимых вредных воздействий на водные объекты устанавливаются исходя из:

– предельно допустимой величины антропогенной нагрузки, длительное воздействие которой не приведет к изменению экосистемы водного объекта;

– предельно допустимой массы вредных веществ, которая может поступить в водный объект и на его водосборную площадь.

Количество веществ и микроорганизмов, содержащихся в сбросах сточных вод и (или) дренажных вод в водные объекты, не должно превышать установленные нормативы допустимого воздействия на водные объекты.

Нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водных объектах и сточных водах устанавливаются исходя из условия целевого использования водного объекта.

Порядок разработки и утверждения нормативов предельно допустимых вредных воздействий на водные объекты устанавливается Правительством Российской Федерации.

Правительство Российской Федерации приняло Постановление от 19 декабря 1996 г. № 1504 «О порядке разработки и утверждения нормативов предельно допустимых вредных воздействий на водные объекты». Согласно данному Постановлению устанавливается, что нормативы предельно допустимых вредных воздействий на водные объекты разрабатываются и утверждаются по бассейну водного объекта или его участку в целях поддержания поверхностных и подземных вод в состоянии, соответствующем экологическим требованиям.

Разработка нормативов предельно допустимых вредных воздействий на водные объекты возлагалась на Министерство природных ресурсов Российской Федерации и органы исполнительной власти заинтересованных субъектов Российской Федерации.

Постановлением устанавливалось, что нормативы предельно допустимых сбросов вредных веществ в водные объекты:

- разрабатываются водопользователями на основании расчетных материалов по нормативам предельно допустимых воздействий на водные объекты, предоставляемых бассейновыми и другими территориальными органами Министерства природных ресурсов Российской Федерации, а также исходя из недопустимости превышения предельно допустимых концентраций вредных веществ в водных объектах, определенных с учетом целевого использования этих объектов;

- утверждаются бассейновыми и другими территориальными органами Министерства природных ресурсов Российской Федерации по согласованию с территориальными органами Государственного комитета Российской Федерации по охране окружающей среды, Государственного комитета Российской Федерации по рыболовству, Федеральной службы России по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, а также с территориальными органами санитарно-эпидемиологической службы Министерства здравоохранения Российской Федерации;

- используются при выдаче лицензий на водопользование, осуществлении государственного контроля за использованием и охраной водных объектов, установлении размеров платежей, связанных с использованием водными объектами, а также наложении штрафов и предъявлении исков о возмещении вреда при нарушении водного законодательства.

Министерству природных ресурсов Российской Федерации поручалось разработать и утвердить по согласованию с Государственным комитетом Российской Федерации по охране окружающей среды, Государственным комитетом Российской Федерации по рыболовству, Министерством здравоохранения Российской Федерации, Федеральной

службой России по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, Государственным комитетом Российской Федерации по науке и технологиям и Российской академией наук методические указания по разработке нормативов предельно допустимых вредных воздействий на водные объекты и нормативов предельно допустимых сбросов вредных веществ в водные объекты.

Приказом МПР России от 4 февраля 1997 г. № 18 до утверждения методических указаний нормативов предельно допустимых вредных воздействий на водные объекты и нормативов предельно допустимых сбросов вредных веществ в водные объекты сохранялся действующий порядок подготовки норм предельно допустимых сбросов (ПДС).

Методические указания по разработке нормативов предельно допустимых вредных воздействий на поверхностные водные объекты (ПДВВ) были утверждены в 1999 г. и направлены в территориальные органы МПР России и Госкомэкологии России. В 2003 г. планировалась подготовка новой редакции указаний с учетом обобщения опыта разработки нормативов ПДВВ за период с 1999 по 2003 гг.

Методические указания по разработке нормативов предельно допустимых вредных воздействий на подземные водные объекты и предельно допустимых сбросов вредных веществ в подземные водные объекты были подготовлены в 1998 г. МПР России и согласованы с Госкомэкологии России, Минздравом России, Миннауки России, Минсельхозпродом России, Российской академией наук и Росгидрометом. Их уточненная редакция, утвержденная 23.09.99 г. была введена в действие приказом МПР России от 13 марта 2000 г. № 71.

В соответствии с Постановлением Правительства Российской Федерации от 3 августа 1992 г. № 545 «Об утверждении Порядка разработки и утверждения экологических нормативов выбросов и сбросов загрязняющих веществ в окружающую природную среду, лимитов использования природных ресурсов, размещения отходов», в 1998 г. были подготовлены «Методические указания по разработке нормативов предельно допустимых сбросов вредных веществ в поверхностные водные объекты». Приказом МПР России от 13 марта 2000 г. № 71 они были введены в действие.

К числу нормативов качества окружающей среды можно отнести нормативы предельно допустимых концентраций химических веществ. Нормативы предельно допустимых концентраций химических веществ, в том числе радиоактивных, иных веществ и микроорганизмов – нормативы, которые установлены в соответствии с показателями предельно допустимого содержания химических веществ, в том числе радиоактивных, иных веществ и микроорганизмов в окружающей среде и несоблюдение которых может привести к загрязнению окружающей среды, деградации естественных экологических систем.

#### 1.4. Нормирование качества воды

Нормирование качества воды, согласно Правилам охраны поверхностных вод (М., 1991), состоит в установлении для воды водного объекта совокупности допустимых значений показателей ее состава и свойств, в пределах которых надежно обеспечивается здоровье населения, благоприятные условия водопользования и экологическое благополучие водного объекта.

Правилами установлены нормы качества воды водоемов и водотоков для следующих условий водопользования:

- хозяйственно-питьевого;
- коммунально-бытового;
- рыбохозяйственного.

К хозяйственно-питьевому водопользованию относится использование водных объектов или их участков в качестве источника хозяйственно-питьевого водоснабжения, а также для водоснабжения предприятий пищевой промышленности.

К коммунально-бытовому водопользованию относится использование водных объектов для купания, занятия спортом и отдыха населения. Требования к качеству воды, установленные для коммунально-бытового водопользования, распространяются на все участки водных объектов, находящихся в черте населенных мест, независимо от вида их использования.

К рыбохозяйственному водопользованию относится использование водных объектов для обитания, размножения и миграции рыб и других водных организмов. Рыбохозяйственные водные объекты или их участки могут относиться к одной из трех категорий:

– к высшей категории относятся места расположения нерестилищ, массового нагула и зимовальных ям особо ценных видов рыб и других промысловых водных организмов, а также охранные зоны хозяйств любого типа для искусственного разведения и выращивания рыб, других водных животных и растений;

– к первой категории относятся водные объекты, используемые для сохранения и воспроизводства ценных видов рыб, обладающих высокой чувствительностью к содержанию кислорода;

– ко второй категории относятся водные объекты, используемые для других рыбохозяйственных целей.

Нормы качества воды водных объектов включают:

1) общие требования к составу и свойствам воды водотоков и водоемов для различных видов водопользования. Общие требования к охране поверхностных вод от загрязнения установлены ГОСТ 17.1.3.13-86 «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране поверхностных и подземных вод от загрязнения»;

2) перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) нормированных веществ в воде водных объектов, используемых для хозяйственно-питьевых и коммунально-бытовых нужд населения;

3) перечень ПДК нормированных веществ в воде водных объектов, используемых в рыбохозяйственных целях.

*ПДК* – концентрация индивидуального вещества в воде, выше которой вода не пригодна для установленного вида водопользования. При концентрации вещества меньше ПДК вода остается такой же безвредной для всего живого, как и вода, в которой полностью отсутствует данное вещество.

В перечнях ПДК указываются: полное наименование вещества и его синонимы (если есть), лимитирующий признак вредности (ЛПВ), класс опасности, нормативное числовое значение с указанием единицы измерения.

*Лимитирующий признак вредности* – признак, характеризующийся наименьшей безвредной концентрацией вещества в воде.

С 15 июня 2003 г. на всей территории Российской Федерации действуют гигиенические нормативы «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. ГН 2.1.5.1315-03», утвержденные главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 27 апреля 2003 г. (зарегистрировано в Минюсте РФ 19 мая 2003 г.). ПДК включает в себя 1204 вещества.

Нормы качества воды водоемов и водотоков для условий рыбохозяйственного водопользования приведены в «Перечне рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимых концентраций и ориентировочно безопасных уровней воздействия вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение», который является приложением № 3 к Правилам охраны поверхностных вод. Он ежегодно пополняется новыми нормативами (в виде дополнительных списков ПДК и ОБУВ вредных веществ), разрабатываемыми рыбохозяйственными научно-исследовательскими институтами и другими специализированными организациями независимо от их ведомственной принадлежности и форм собственности. С 1999 г. действует новая редакция Перечня, утвержденная приказом Госкомрыболовства России от 28 апреля 1999 г. № 96 «О рыбохозяйственных нормативах».

### **1.5. Методики расчета предельно допустимых сбросов (ПДС) загрязняющих веществ в водные объекты**

Сброс возвратных (сточных) вод является одним из видов специального водопользования и осуществляется на основании разрешений.

Под ПДС в водный объект (по ГОСТ 17.1.1.01-77) понимается масса вещества в сточных водах, максимально допустимая к отведению с установленным режимом в данном пункте водного объекта за единицу времени с целью обеспечения норм качества в контрольном пункте.

Контрольный створ – это поперечное сечение потока, в котором контролируется качество воды. Положение контрольного створа определяется видом водопользования. На рыбохозяйственных водотоках положение контрольного створа определяется в каждом конкретном случае территориальным (бассейновым) органом федерального органа управления использованием и охраной рыбных ресурсов (Центрыбвод), но не далее 500 метров от места сброса сточных вод.

Если водоток используется для хозяйственно-питьевого и культурно-бытовых целей, то нормы качества воды водных объектов или ее природный состав и свойства следует выдерживать на участке один километр и выше ближайшего по течению пункта водопользования, а в водоемах – на акватории в радиусе одного километра от пункта водопользования.

В 1999 году Минприроды РФ утвердило «Методические указания по разработке нормативов предельно допустимых сбросов вредных веществ в поверхностные водные объекты» (уточненная редакция). ПДС (г/ч) с учетом требований к составу и свойствам воды в водных объектах определяется для всех категорий водопользования как произведение максимального часового расхода сточных вод на предельно допустимую концентрацию вещества в сточных водах.

$$ПДС = qC_{пред},$$

где  $C_{пред}$  – предельно допустимое содержание (концентрация) загрязняющего вещества в поверхностном стоке с учетом смешения его с водами водотока, мг/л;  $q$  – расчетный расход (максимальный) поверхностных сточных вод, м<sup>3</sup>/ч.

$C_{пред}$  определяется с учетом степени смешения сточных вод с водой водного объекта на расстоянии от места выпуска сточных вод до ближайшего контрольного створа водопользования и фонового состава и свойств водных объектов в местах выпуска сточных вод.

Основное уравнение смешения сточных вод с природными имеет вид

$$qC_{ст} + \gamma QC_{ф} = (q + \gamma Q)C_{кс},$$

где  $Q$  – среднемесячный (минимальный) расход воды в водотоке 95 % обеспеченности, м<sup>3</sup>/с;  $q$  – максимальный расход сточных вод, м<sup>3</sup>/с;  $C_{ст}$  – концентрация данного вредного вещества в сточных водах; мг/л,  $\gamma$  – коэффициент смешения;  $C_{ф}$  – концентрация данного загрязняющего вещества в водотоке, мг/л, принимается по данным органов Росгидромета

и Роспотребнадзора;  $C_{кс}$  – концентрация данного вещества в расчетном (контрольном) створе, мг/л.

Решив это уравнение относительно  $C_{кс}$ , получим

$$C_{кс} = \frac{qC_{см} + \gamma Q C_{ф}}{q + \gamma Q}.$$

Эта формула позволяет прогнозировать санитарное состояние воды при всех заданных параметрах, входящих в нее. Прогноз осуществляется путем сравнения  $C_{кс}$  с установленной для данного вещества ПДК. Если  $C_{кс} < \text{ПДК}$ , то прогноз благоприятен и, следовательно, меры, принимаемые на предприятии для очистки или разбавления сточных вод, достаточны. В противном случае необходимо принять меры по уменьшению количества сточных вод или концентрации в них вредного вещества либо за счет дополнительных систем очистки, либо совершенствованием технологических процессов.

Определение максимальной предельной концентрации  $C_{пред}$ , которую предприятие может допустить в стоках и которая не вызовет превышения ПДК в контрольном створе, осуществляется по формуле

$$C_{пред} = \frac{\gamma Q (\text{ПДК} - C_{ф}) + q \text{ПДК}}{q}.$$

Для того чтобы определить степень очистки или разбавления сточных вод перед их отведением в водный объект, необходимо установить величину  $\gamma$  с помощью уравнения Фролова-Родзиллера:

$$\gamma_{см} = \frac{1 - \beta}{\left(1 + \frac{Q}{q}\right)\beta}.$$

Величина  $\beta$  определяется по формуле

$$\beta = \exp(-\alpha^3 \sqrt{L}),$$

где  $L$  – расстояние по фарватеру от места выпуска поверхностных сточных вод до расчетного (контрольного) створа, м;  $\alpha$  – коэффициент, учитывающий гидравлические условия смешения и определяемый по формуле

$$\alpha = \xi \varphi^3 \sqrt{E/q},$$

где  $\xi$  – коэффициент, зависящий от места выпуска поверхностных сточных вод в водоток, принимаемый равным 1,0 для берегового выпуска и 1,5 при стрежневом выпуске сточных вод;  $\varphi$  – коэффициент извилистости русла реки, равный отношению расстояния от места выпуска сточных вод до расчетного створа по фарватеру к расстоянию между этими пунктами по прямой;  $E$  – коэффициент турбулентной диффузии.

Коэффициент турбулентной диффузии для равнинных рек определяется по формуле Потапова:

$$E = v_{cp}h_{cp}/200,$$

где  $v_{cp}$  – средняя скорость потока в русле, м/с;  $h_{cp}$  – средняя глубина в русле реки при заданном уровне, м.

Окончательную кратность необходимого разбавления сточных вод можно определить как

$$n = \frac{\gamma Q + q}{q}.$$

При поступлении сточных вод в непроточные водные объекты (озера, водохранилища и т.п.) используется метод М.А. Руффеля, согласно которому полное разбавление сточных вод  $n_{полн}$  является результатом совместного влияния начального ( $n_{нач}$ ) разбавления, происходящего у выпуска в водостоке за счет скорости выходящей струи, и основного ( $n_{осн}$ ), осуществляющегося по мере дальнейшего продвижения струи:

$$n_{полн} = n_{нач} \cdot n_{осн}.$$

Величина  $n_{нач}$  определяется по дополнительным формулам, различным для поверхностного и глубинного выпусков, а  $n_{осн}$  – по специальным графикам-номограммам.

Величины ПДС могут устанавливаться без учета бассейнового принципа для каждого водопользователя в отдельности в следующих случаях:

а) если в одном объекте в результате антропогенного воздействия исчерпана ассимилирующая способность по каким-либо показателям, то ПДС по этим показателям устанавливаются исходя из отнесения нормативных требований к составу и свойствам воды водных объектов к самим сточным водам;

б) для сбросов сточных вод в черте населенных пунктов.

При сбросе нескольких веществ ПДС устанавливается так, чтобы с учетом примесей, поступающих в водоем или водоток, сумма отношений концентраций каждого вещества в водном объекте к соответствующим ПДК не превышала единицы. Таким образом, при расчете ПДС должно соблюдаться условие

$$C_1/ПДК_1 + C_2/ПДК_2 + \dots + C_n/ПДК_n \leq 1,$$

где  $C_1, C_2, C_n$  – концентрации загрязняющих веществ одной группы вредности в контрольном створе.

В одну группу вредности включаются вещества с одинаковым ЛПВ для рыбохозяйственного водопользования и вещества с одинаковым ЛПВ и классом опасности не ниже 2 для хозяйственно-питьевого, культурно-бытового водопользования.

## **2. КЛАССИФИКАЦИЯ СТОЧНЫХ ВОД. СХЕМЫ ВОДООБЕСПЕЧЕНИЯ И ВОДООТВЕДЕНИЯ. УСЛОВИЯ ВЫПУСКА И НЕОБХОДИМАЯ СТЕПЕНЬ ОЧИСТКИ**

### **2.1. Классификация сточных вод промышленных предприятий**

Отработанная вода промышленного предприятия, удаляемая с территории предприятия или направляемая на очистку, называется сточной. Сточные воды промышленных предприятий условно разделяют на *три вида*:

- *производственные* – использованные в технологическом процессе производства или получающиеся при добыче полезных ископаемых;
- *бытовые* – от санитарных узлов производственных и непромышленных корпусов и зданий и душевых установок, имеющих на предприятии;
- *атмосферные* – дождевые и талые воды, отводимые с территории предприятия.

Производственные сточные воды делятся на *загрязненные* и *незагрязненные (условно чистые)*.

Загрязненные производственные сточные воды *по характеру содержащихся в них примесей* подразделяются на группы:

- загрязненные преимущественно минеральными примесями;
- загрязненные преимущественно органическими примесями;
- загрязненные минеральными и органическими примесями.

В зависимости *от концентрации загрязняющих веществ* производственные сточные воды делятся на четыре группы:

- менее 500 мг/л;
- от 500 до 5000 мг/л;
- от 5000 до 30000 мг/л;
- свыше 30000 мг/л,

а *по степени агрессивности* – на три группы в зависимости от значения рН:

- неагрессивные ( $6,5 \leq \text{pH} \leq 8$ );
- слабоагрессивные ( $6 \leq \text{pH} < 6,5$  и  $8 < \text{pH} \leq 9$ );
- сильноагрессивные ( $\text{pH} < 6$  и  $\text{pH} > 9$ ).

Схема приведенной выше классификации показана на рис. 2.1.

Воду в системах производственного водообеспечения в зависимости *от назначения* разделяют на четыре категории:

I категория – вода для охлаждения жидких и конденсации газообразных продуктов в теплообменных аппаратах, в которых она не контактирует с продуктом, лишь нагревается и практически не загрязняется;

II категория – вода служит в качестве среды, поглощающей различные нерастворимые и растворимые примеси; вода не нагревается, но загрязняется взвешенными и растворенными веществами;

III категория – вода используется так же, как вода II категории, но при этом нагревается (очистка газов в скрубберах, гашение кокса и т.д.);

IV категория – вода служит в качестве экстрагента или растворителя химических веществ, например при поглощении оксидов азота в производстве азотной кислоты.

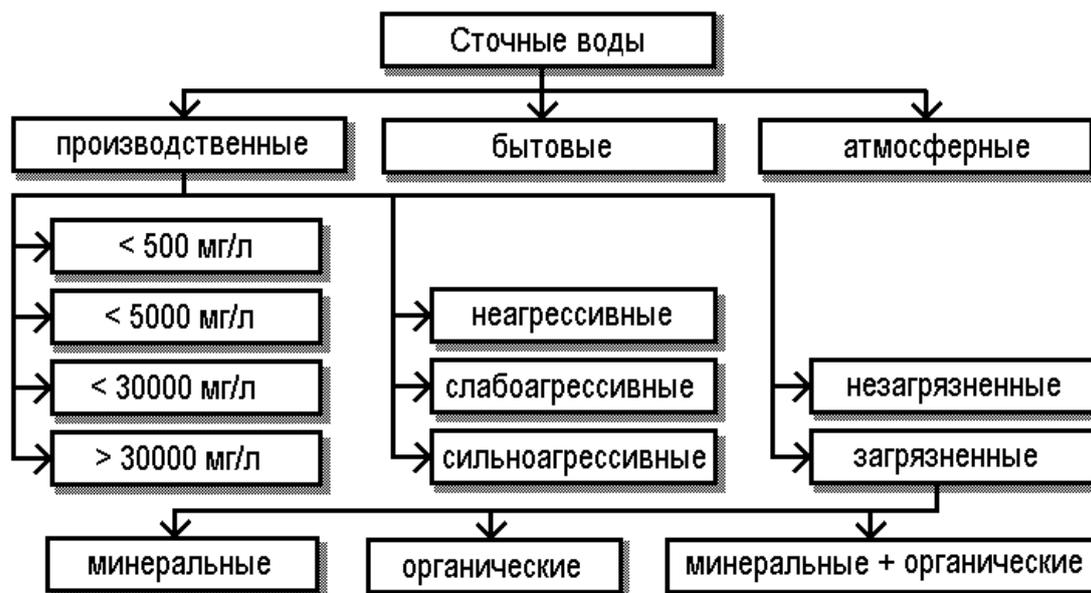


Рис. 2.1. Схема классификации производственных сточных вод

Количество производственных сточных вод зависит от норм водопотребления и водоотведения.

*Нормой водопотребления* считается целесообразное количество воды, необходимое для производственного процесса, установленное (или рекомендуемое) на основании передового опыта или научно обоснованного расчета.

*Нормой водоотведения* является установленное среднее количество сточных вод, отводимых от производства в водоем, при целесообразной норме водопотребления.

В *укрупненную норму водопотребления* входят все расходы воды на предприятии как на производственные, так и на хозяйственно-бытовые нужды, на душевые установки и т.п. Укрупненная норма водоотведения включает в себя все виды выпускаемых в водоем сточных вод: очищенных производственных и бытовых; производственных, не требующих очистки; фильтрационных из прудов-осветлителей, хвостохранилищ, шламонакопителей.

Укрупненные нормы водопотребления и водоотведения выражаются в кубических метрах воды на единицу готовой продукции или используемого сырья. Укрупненные нормы водоотведения в различных отраслях промышленности колеблются в широких пределах:

производство цемента – 0,1 м<sup>3</sup>/т;  
производство синтетических ПАВ – 1 м<sup>3</sup>/т;  
производство бумаги – 37 м<sup>3</sup>/т;  
производство вискозного волокна – 233 м<sup>3</sup>/т.

В отсутствие норм водоотведения количество сточных вод определяют расчетом исходя из регламента производства.

Количество производственных сточных вод  $Q$  в единицу времени (ч, год) рассчитывают по формуле

$$Q = NM,$$

где  $N$  – норма водоотведения на единицу продукции или перерабатываемого сырья, м<sup>3</sup>;  $M$  – число единиц продукции или масса перерабатываемого сырья в единицу времени.

Количество бытовых сточных вод предприятия определяется расходом сточных вод от душевых установок, от столовых, прачечных и т.д. Например, расход душевых сточных вод  $Q_0$  в смену рассчитывают по формуле

$$Q_0 = 0,375M_0,$$

где 0,375 – норма водоотведения на одну душевую сетку;  $M_0$  – число душевых сеток на предприятии.

Значение  $M_0$  зависит от санитарных условий технологического процесса и общего числа работающих. Ориентировочно доля списочного состава работающих, пользующихся душем, в текстильной промышленности составляет 10 %, в машиностроительной – 25, в химической, металлургической, металлообрабатывающей промышленности – 40, в пищевой, кожевенной промышленности, промышленности строительных материалов – 75.

Расчетное число людей на одну душевую сетку зависит от категории производства и составляет: для мартеновских, кузнечных, литейных цехов – 3 человека, для пищевых, фармацевтических, металлообрабатывающих цехов – 5 человек, для прядильных и текстильных цехов – 7 человек и т.д.

Расчетные расходы дождевых и талых вод определяют в зависимости от местных метеорологических условий, рельефа местности и степени благоустройства территории. Дождевые воды с территории промышленного предприятия отводятся самостоятельной сетью для ливневых стоков или вместе с производственными сточными водами.

## 2.2. Схемы водообеспечения и водоотведения

Водообеспечение промышленных предприятий может быть прямоточным, последовательным и обратным.

При прямоточном водообеспечении (рис. 2.2) вся забираемая из открытого водоема вода  $Q_{уст}$  после проведения технологического процесса возвращается в водоем, за исключением того количества, которое безвозвратно потребляется в производстве  $Q_{пот}$ . Количество сбрасываемых в водоем сточных вод  $Q_{сбр}$  составляет

$$Q_{сбр} = Q_{уст} - Q_{пот}$$

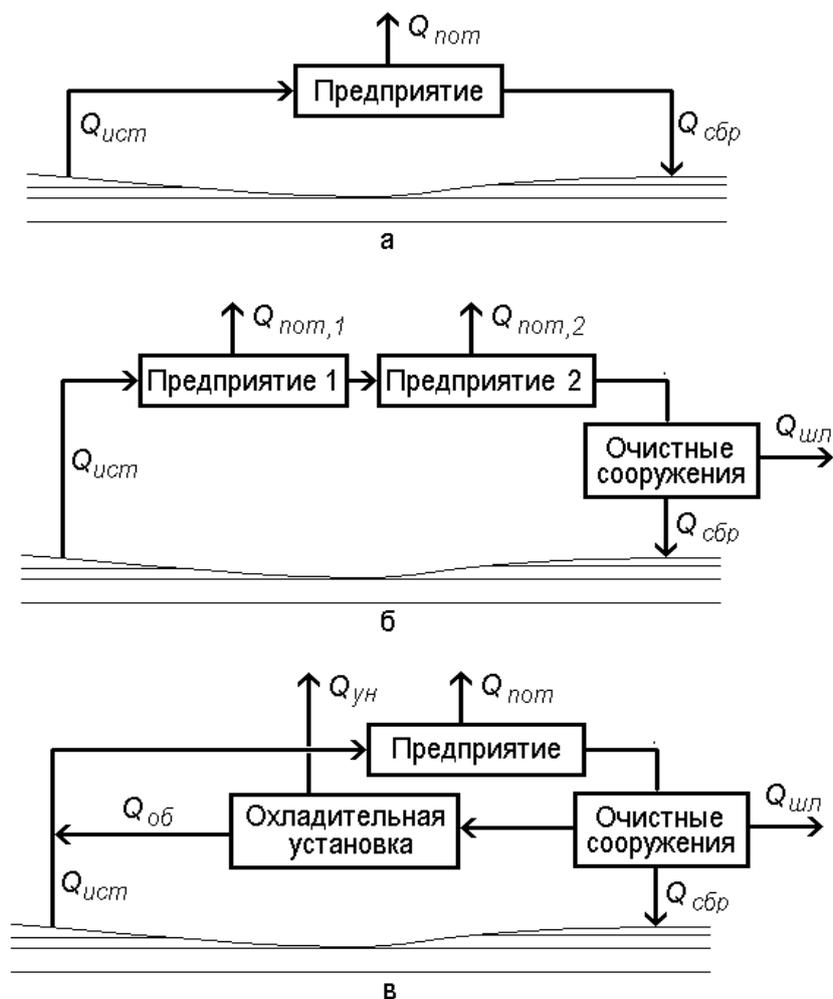


Рис. 2.2. Схемы водообеспечения и водоотведения:  
 а – прямого; б – последовательного с очисткой сточных вод;  
 в – прямого с очисткой и охлаждением сточных вод

В схеме водообеспечения с последовательным использованием воды количество сбрасываемых сточных вод уменьшается в соответствии с безвозвратными потерями на всех предприятиях или стадиях производства:

$$Q_{сбр} = Q_{уст} - (Q_{пот,1} + Q_{пот,2})$$

При прохождении сточных вод через очистные сооружения потери возрастают, поскольку часть воды  $Q_{шл}$  отводится вместе со шламом:

$$Q_{сбр} = Q_{уст} - (Q_{пот} + Q_{шл})$$

Если в системе оборотного водоснабжения промышленного предприятия вода является только теплоносителем и в процессе использования лишь нагревается, но не загрязняется (I категория), то перед повторным использованием она предварительно охлаждается в охладительной установке: пруду, брызгальном бассейне, градирне и т.д. В случае использования воды в качестве растворителя или реакционной среды (II категория) сточные воды перед повторным использованием очищают на очистных сооружениях. При одновременном нагреве и загрязнении воды (III категория) проводится и очистка и охлаждение.

При использовании систем оборотного водоснабжения для компенсации безвозвратных потерь воды в производстве  $Q_{пот}$ , на охладительных  $Q_{ун}$  и очистных установках  $Q_{улл}$ , а также потерь воды, сбрасываемой в канализацию  $Q_{сбр}$ , осуществляют подпитку из открытых водоемов или других источников водообеспечения. Количество подпиточной воды рассчитывается по формуле

$$Q_{ист} = Q_{пот} + Q_{ун} + Q_{улл} + Q_{сбр}.$$

Общее количество добавляемой воды составляет обычно 10 – 15 % от ее количества, циркулирующего в системе.

*Эффективность использования воды* на промышленном предприятии оценивают тремя показателями:

1) *техническое совершенство* системы водоснабжения оценивается *относительным количеством использованной оборотной воды*:

$$P_{об} = \frac{Q_{об}}{Q_{об} + Q_{ист} + Q_c} \cdot 100\% ,$$

где  $Q_c$  – количество воды, поступающей в систему водоснабжения вместе с сырьем;

2) *рациональность использования воды*, забираемой из источника, оценивается *коэффициентом использования*:

$$K_{исп} = \frac{Q_{ист} + Q_c - Q_{сбр}}{Q_{ист} + Q_c} \cdot 100\% ;$$

3) *потери воды* рассчитываются по формуле

$$P_{пот} = \frac{Q_{ист} + Q_c - Q_{сбр}}{Q_{пот} + Q_c + Q_{посл} + Q_{об}} \cdot 100\% ,$$

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

Сточные воды перемещаются по системе канализации промышленного предприятия. При выборе схемы канализации и системы очистки сточных вод необходимо выполнение следующих условий:

1) обеспечение предприятия водой нужного качества;

2) максимальное снижение загрязненности отводимых с предприятия сточных вод;

3) оптимизация отдельной очистки сточных вод различных технологических потоков и схемы объединения стоков с целью сокращения затрат на их очистку.

Производственные сточные воды отводятся, как правило, несколькими самостоятельными потоками в зависимости от вида загрязняющих веществ и их концентраций, а также от количества сточных вод и мест их образования. Незагрязненные сточные воды объединяют в отдельный поток. Бытовые сточные воды, образующиеся на предприятии, могут отводиться и очищаться отдельно, если для производственных сточных вод не требуется биологическая очистка, или вместе с производственными сточными водами, если последние проходят стадию биологической очистки.

Атмосферные осадки и талые воды с территории предприятия отводятся отдельной системой канализации или объединяются с незагрязненными производственными сточными водами и могут в определенных случаях сбрасываться в водоем без очистки. На химических предприятиях часто приходится предусматривать систему очистки ливневых стоков.

### **2.3. Условия выпуска производственных сточных вод**

Выпуск производственных сточных вод производится непосредственно в водоемы или в городскую канализацию. В последнем случае очистка смеси бытовых и производственных сточных вод осуществляется совместно на единых очистных сооружениях. Системы очистки крупных предприятий используются обычно и для очистки сточных вод близлежащих населенных пунктов.

Выпуск производственных сточных вод в городскую канализацию регламентируется следующими условиями:

1) производственные сточные воды не должны нарушать работу коммунальных сетей и сооружений;

2) содержание взвешенных веществ в них не должно превышать 500 мг/л;

3) они не должны содержать вещества, способные засорять трубы канализационных сетей или отлагаться на стенках труб;

4) не должны оказывать разрушающее действие (например, в результате коррозии) на материал труб и элементы сооружений канализации;

5) не должны содержать горючие примеси и растворенные газообразные вещества, способные образовывать взрывоопасные смеси в канализационных сетях и сооружениях;

б) не должны содержать вредных веществ в концентрациях, препятствующих биологической очистке сточных вод или сбросу их в водоем;

7) температура производственных сточных вод не должна превышать 40 °С.

Производственные сточные воды, не удовлетворяющие перечисленным требованиям, следует предварительно очищать, охлаждать или разбавлять до требуемых параметров.

Условия выпуска производственных сточных вод в водоемы регламентируются «Правилами охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами» и «Правилами санитарной охраны прибрежных районов морей» Минздрава СССР.

Правилами установлены нормативы качества воды для водоемов по двум видам водопользования:

1) к первому виду относятся участки водоемов, используемые в качестве источника для хозяйственно-питьевого водоснабжения, а также для водоснабжения предприятий пищевой промышленности;

2) ко второму – участки водоемов, используемые для купания, спорта, отдыха, а также находящиеся в черте населенных пунктов.

Для каждого из двух видов водопользования установлены свои требования к качеству сбрасываемых сточных вод. Кроме того, установлены более жесткие нормативы качества выпускаемых сточных вод для водоемов, используемых в рыбохозяйственных целях (табл.).

Предельно допустимые концентрации загрязняющих веществ в водоемах различных категорий

Вещество	ПДК, мг/л		Лимитирующий показатель
	Водоемы рыбохозяйственного назначения	Водоемы хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения	
Аммиак	0,05	2	Ос
Бензол	0,5	0,5	Ст
Кадмий	0,005	0,001	Ос
Медь	0,001	1	Ос
Мышьяк	0,01	0,03	Ст
Нефтепродукты	0,05	0,1	Ол
Свинец	0,1	0,03	Ст
Сероуглерод	1	1	Ол
Фенолы	0,001	0,001	Ос
Хлорофос	0	0,05	Ос
Цинк	0,05	1	Ос

Примечание. Ст – санитарно-токсикологический; ос – общесанитарный; ол – органолептический.

*Растворенный кислород.* В воде водоема после смешения с ней сточных вод количество растворенного кислорода не должно быть менее 4 мг/л в любой период года в пробе, отобранной до 12 ч дня.

*Биохимическая потребность в кислороде.* Полная потребность в кислороде для биохимического окисления примесей при 20 °С не должна превышать 1 мг/л для водоемов первого и второго вида, а также морей.

*Взвешенные вещества.* Содержание взвешенных веществ в воде водоема после спуска сточных вод не должно увеличиваться более чем на 0,25 и 0,75 мг/л для водоемов первого и второго типов, соответственно. Для водоемов, содержащих в межень более 30 мг/л природных минеральных веществ, допускается увеличение концентрации взвешенных веществ в воде до 5 %. Сточные воды, содержащие взвешенные вещества со скоростью осаждения более 0,4 мм/с для проточных водоемов и более 0,2 мм/с для водохранилищ, спускать в них запрещается.

*Запахи, привкусы.* Вода не должна приобретать запахов и привкусов интенсивностью более 3 баллов для морей и 2 баллов, обнаруживаемых для водоемов первого вида непосредственно или при последующем хлорировании и для водоемов второго вида непосредственно. Вода не должна сообщать посторонних запахов и привкусов рыбе.

*Интенсивность запаха* оценивается в баллах от 0 до 5:

2 – запах, легко обнаруживаемый потребителем, если на это обратить его внимание;

3 – отчетливый запах, являющийся причиной того, что вода становится неприятной для питья.

*Окраска* не должна обнаруживаться в столбе сбрасываемой воды высотой 20 см для водоемов первого вида и 10 см для водоемов второго вида и морей.

*Реакция воды* (значение *pH*) водоема после смешения ее со сточными водами должна быть в пределах 6,5 – 8,5 ед.

*Плавающие примеси.* Сточные воды не должны содержать минеральных масел и других плавающих веществ в таких количествах, которые способны образовать на поверхности водоема пленки, пятна и скопления.

*Минеральный состав* для водоемов первого вида не должен превышать по плотному остатку 1000 мг/л, в том числе хлоридов 350 мг/л и сульфатов 500 мг/л, а для водоемов второго вида минеральный состав нормируется по приведенному выше показателю «Привкусы».

*Температура воды* водоема в результате сброса сточных вод не должна повышаться летом более чем на 3 °С по сравнению со среднемесячной температурой воды самого жаркого месяца года за последние 10 лет.

*Вредные (загрязняющие) вещества* не должны содержаться в концентрациях, которые могут оказать прямое или косвенное вредное воздействие на здоровье населения.

## 2.4. Определение необходимой степени очистки производственных сточных вод

Необходимую степень очистки сточных вод устанавливают:

- 1) по нормативному показателю содержания вредных примесей;
- 2) по содержанию взвешенных веществ;
- 3) по величине биохимического потребления кислорода (БПК) в смеси сточных вод и воды водоема;
- 4) по потреблению сточными водами растворенного кислорода;
- 5) по изменению кислотности воды водоема ( $pH$ );
- 6) по изменению температуры воды водоема;
- 7) по окраске, запаху и солевому составу.

Различают условия выпуска сточных вод в проточный и непроточный водоемы.

Условие выпуска сточных вод в проточный водоем по нормативному показателю содержания вредных примесей определяется неравенством

$$C_{сбр}Q_{сбр} + C_{вод}\alpha Q_{вод} \leq ПДК(Q_{сбр} + \alpha Q_{вод}), \quad (2.1)$$

где  $C_{сбр}$  – концентрация вредного вещества в сбрасываемых в водоем сточных водах;  $C_{вод}$  – концентрация этого же вещества в воде водоема до сброса сточных вод (фоновая концентрация);  $Q_{сбр}$  – расход сточных вод, сбрасываемых в водоем;  $Q_{вод}$  – расход воды в водоеме;  $\alpha$  – коэффициент смешения сточных вод и воды водоема в расчетном створе.

Поделив обе части неравенства (2.1) на  $Q_{сбр}$ , получим

$$C_{сбр} + C_{вод} \frac{\alpha Q_{вод}}{Q_{сбр}} \leq ПДК \frac{Q_{сбр} + \alpha Q_{вод}}{Q_{сбр}}. \quad (2.2)$$

Выражение

$$\frac{Q_{сбр} + \alpha Q_{вод}}{Q_{сбр}} \equiv N_p$$

называют *кратностью разбавления* для проточных водоемов.

Отсюда коэффициент смешения

$$\alpha = \frac{N_p Q_{сбр} - Q_{сбр}}{Q_{вод}} = (N_p - 1) \frac{Q_{сбр}}{Q_{вод}}.$$

Подставим его в (2.2) и получим

$$C_{сбр} + C_{вод}(N_p - 1) \leq ПДК \cdot N_p. \quad (2.3)$$

Если данное загрязняющее вещество в воде водоема отсутствует ( $C_{вод} = 0$ ), то из (2.3) следует

$$C_{сбр} \leq ПДК \cdot N_p,$$

т.е. концентрация загрязняющего вещества в сбрасываемых сточных водах не должна превышать произведения ПДК и кратности разбавления.

Если концентрация загрязняющего вещества в водоеме во время сброса непрерывно увеличивается, то кратность разбавления можно считать близкой к нулю ( $N_p = 0$ ). Тогда

$$C_{сбр} \leq C_{вод},$$

т.е. концентрация загрязняющего вещества в сточных водах не должна быть выше концентрации этого вещества в водоеме. Практически это означает, что сточные воды необходимо очищать до уровня ПДК.

Условие выпуска сточных вод в непроточный водоем определяется соотношением

$$C_{сбр} \leq C_{вод} + n(\text{ПДК} - C_{вод}),$$

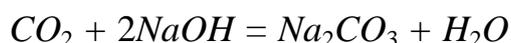
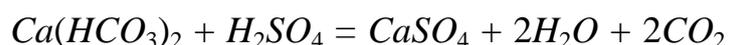
где  $n$  – кратность наименьшего разбавления.

Необходимую степень очистки сточных вод определяют по формуле

$$\eta = \frac{C - C_{сбр}}{C} \cdot 100\% ,$$

где  $C$  – концентрация загрязняющего вещества в сточных водах до очистки.

При выпуске щелочных и кислых сточных вод необходимо учитывать нейтрализующую способность водоема, что в ряде случаев позволяет обойтись без специальных очистных сооружений по нейтрализации сточных вод. Вода водоемов часто содержит бикарбонаты кальция  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  и магния  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ , а также растворенный диоксид углерода  $\text{CO}_2$ . Эти вещества вступают в реакцию с кислотами или щелочами, содержащимися в сточных водах, и нейтрализуют их



Согласно санитарным правилам, при отводе стоков в водоемы всех видов водопользования изменение  $pH$  не должно выходить за пределы 6,5 – 8,5 ед.

### 3. ОСАЖДЕНИЕ В ГРАВИТАЦИОННОМ ПОЛЕ

Методы очистки промышленных сточных вод принято подразделять на механические, химические, биологические и физико-химические. При этом очистка может быть осуществлена как с выделением примесей в твердую, не смешивающуюся с водой жидкую или газообразную фазу, так и с их разрушением.

Механическую очистку применяют для выделения из сточных вод нерастворимых в ней минеральных и органических примесей.

Механическая очистка является, как правило, предварительным этапом и служит для подготовки сточных вод к биологическому, физико-химическому или другому методу более глубокой очистки. Механическая очистка обеспечивает выделение взвешенных веществ на 90 – 95 % и снижение органических загрязнений (по БПК) на 20 – 25 %.

### 3.1. Осаждение

*Осаждение* представляет собой процесс разделения дисперсной твердой фазы и сплошной жидкой фазы под действием гравитационных, инерционных или электростатических сил.

Осаждение, происходящее под действием силы тяжести, называется *отстаиванием*. Отстаивание в основном применяется для предварительного грубого разделения неоднородных систем.

#### 3.1.1. Скорость свободного осаждения

Рассмотрим движение одиночной твердой сферической частицы радиусом  $r$  и плотностью  $\rho_m$  в неподвижной жидкости, плотность которой равна  $\rho_{жс}$ . На частицу, находящуюся в жидкости, действуют три силы:

1) сила тяжести

$$f_m = mg = V\rho_m g = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_m g ;$$

2) сила выталкивания (Архимеда)

$$f_a = -\frac{4}{3}\pi r^3 \rho_{жс} g ;$$

3) сила сопротивления жидкости (Стокса)

$$f_c = -6\pi r \eta u ,$$

где  $\eta$  – вязкость жидкости;  $u$  – скорость движения частицы.

При равномерном движении равнодействующая всех сил равна нулю:

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \rho_m g - \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_{жс} g - 6\pi r \eta u = 0 .$$

Скорость движения частицы

$$u = \frac{2}{9}r^2 g \frac{\rho_m - \rho_{жс}}{\eta}$$

пропорциональна разности плотностей частицы и среды, квадрату линейного размера частицы.

#### 3.1.2. Скорость стесненного осаждения

Приведенный выше вывод относится к скорости свободного осаждения одиночной сферической частицы в неограниченном объеме неподвижной жидкости.

В промышленных процессах водоочистки осаждение проводят в ограниченном объеме при большой концентрации дисперсной фазы. При этом все обстоит гораздо сложнее:

- форма реальных частиц далека от сферической;
- концентрация частиц достаточно высока и частицы не могут рассматриваться как одиночные, не взаимодействующие друг с другом;
- движение большого количества частиц вызывает вытеснение среды, среда движется навстречу частицам.

В результате реальная частица движется со скоростью, называемой *скоростью стесненного осаждения*, величина которой в общем случае пропорциональна скорости свободного осаждения и зависит от объемной доли жидкой фазы в дисперсной системе  $x_{жс}$ :

$$u_{ст} = f(u, x_{жс}^2).$$

При стесненном осаждении мелкие частицы тормозят движение более крупных, а крупные частицы в свою очередь увлекают за собой более мелкие. В результате наблюдается тенденция к сближению скоростей осаждения частиц различных размеров: возникает *коллективное*, или солидарное, *осаждение* частиц с близкими скоростями в каждом сечении аппарата, но с различными скоростями по его высоте.

Поскольку доля жидкой фазы сверху вниз по сечению аппарата непрерывно уменьшается вследствие сгущения суспензии, скорость стесненного осаждения по высоте аппарата также уменьшается. Кроме того, концентрация твердой фазы и, следовательно, скорость стесненного осаждения в каждом сечении аппарата изменяется во времени, что еще более усложняет расчет процесса.

Отклонение формы частиц от сферической может быть учтено введением коэффициента формы и эффективного диаметра частицы. Это позволяет с определенной поправкой использовать экспериментальные данные, полученные для частиц сферической формы, для описания движения частиц несферической формы, но одного размера. Для полидисперсных систем надежных данных для расчета коэффициента формы не существует.

Влияние движения среды на скорость отстаивания, связанное с отклонением направления движения частиц от вертикального, не поддается теоретическому расчету. Поэтому при проектировании отстойников используют упрощенные эмпирические зависимости, включающие определяемые опытным путем коэффициенты.

### **3.2. Отстойники**

Отстаивание является наиболее дешевым и наименее эффективным процессом очистки промышленных сточных вод от механических примесей. Отстаивание проводят в аппаратах, называемых отстойниками,

или сгустителями. Различают аппараты периодического, полунепрерывного и непрерывного действия.

### 3.2.1. Отстойники периодического действия

Периодически действующие отстойники (рис. 3.1) представляют собой низкие бассейны без перемешивающих устройств. Отстойник заполняют суспензией, которая остается в состоянии покоя в течение времени, необходимого для оседания твердых частиц на дно аппарата. После этого осветленную жидкость декантируют, т.е. сливают через сифонную трубу или кран, расположенный выше уровня осадка. Осадок (шлам) обычно представляет собой густую текучую массу, которую можно слить из бассейна самотеком или откачать насосом после декантации осветленной жидкости.

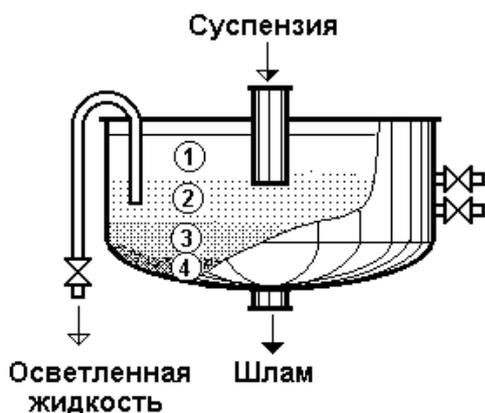


Рис. 3.1. Отстойник периодического действия

Размеры и форма аппаратов зависят от расхода сточных вод, концентрации, размеров, формы и плотности частиц суспензии.

Скорость отстаивания существенно зависит от температуры воды, с изменением которой изменяется вязкость жидкости.

Для отстаивания небольших количеств сточных вод используют металлические емкости цилиндрической формы с коническим или сферическим дном, имеющие люк для откачки или выгрузки осадка и несколько кранов для слива жидкости, расположенных на различной высоте аппарата. Для отстаивания значительного количества жидкости строят бетонные бассейны.

### 3.2.2. Отстойники полунепрерывного действия

В отстойниках полунепрерывного действия жидкость поступает и удаляется непрерывно, а шлам выгружается периодически. В принципе любой отстойник периодического действия может работать в полунепрерывном режиме, если его оборудовать устройством удаления шлама без слива жидкости.

Однако существуют и специальные конструкции (рис. 3.2). Суспензия через нижний штуцер подается в аппарат, внутренний объем которого разделен на секции наклонными перегородками, направляющими поток жидкости попеременно то вверх, то вниз. Наличие перегородок увеличивает поверхность осаждения в аппарате. Осадок собирается в

конических днищах и периодически удаляется, а осветленная жидкость непрерывно отводится через верхний штуцер.

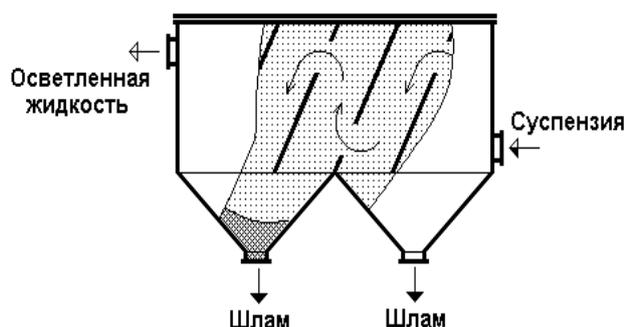


Рис. 3.2. Отстойник с наклонными перегородками

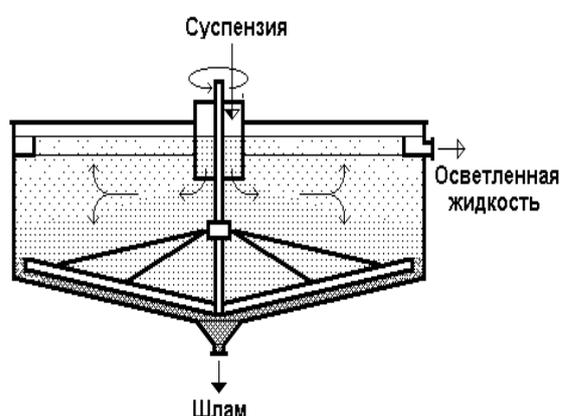


Рис. 3.3. Отстойник непрерывного действия с гребковой мешалкой

### 3.2.3. Отстойники непрерывного действия

В промышленности наибольшее распространение получили отстойники непрерывного действия, например отстойник с гребковой мешалкой (рис. 3.3).

Отстойник представляет собой невысокий цилиндрический резервуар с плоским или слегка коническим днищем и внутренним кольцевым желобом вдоль верхнего края аппарата. В резервуаре установлена мешалка, на лопастях которой находятся скребки для перемещения осадка к разгрузочному устройству в центральной части аппарата. Мешалка делает от 0,01 до 0,5 оборотов в минуту, т.е. вращается настолько медленно, что не нарушает процесса осаждения.

Суспензия непрерывно подается по центральной трубе в резервуар. Осветленная жидкость переливается в кольцевой желоб и удаляется из резервуара. Шлам в

виде сгущенной суспензии с концентрацией твердой фазы от 35 до 55 % удаляется из резервуара с помощью диафрагмового насоса.

Гребковые нормализованные отстойники имеют диаметр от 1,8 до 30 м, а в некоторых производствах с большим водоотведением диаметр отстойников достигает 100 м. Работа таких отстойников полностью автоматизирована.

Отстойники этого типа характеризуются большой производительностью – до 3000 т осадка в сутки, громоздкостью, большими капитальными затратами и низкими эксплуатационными расходами.

При необходимости установки ряда отстойников с целью экономии площади их размещают один над другим, т.е. применяют *многоярусные отстойники*, состоящие из нескольких аппаратов, конструктивно

объединенных в одном корпусе. Различают многоярусные отстойники *закрытого* и *сбалансированного* типов (рис. 3.4).

Простейший многоярусный отстойник представляет собой несколько независимо работающих аппаратов с единым приводом для всех мешалок. Подача суспензии, слив осветленной жидкости и выгрузка шлама производятся в каждом ярусе независимо.

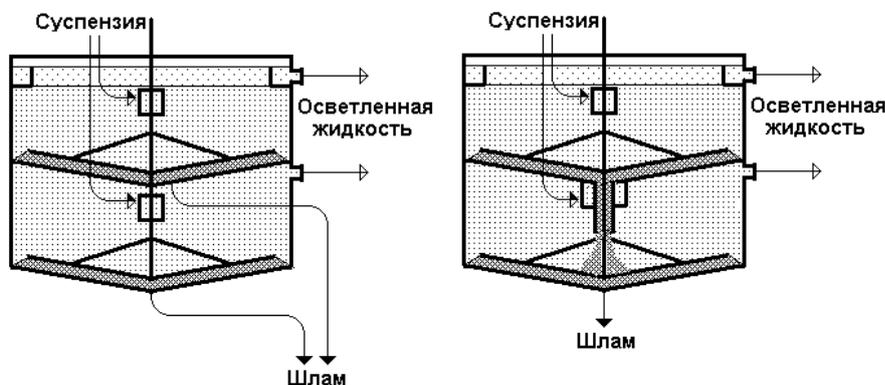


Рис. 3.4. Многоярусные отстойники закрытого (слева) и сбалансированного типов

Многоярусные отстойники сбалансированного или уравновешенного типа, в отличие от отстойников закрытого типа, сообщаются между собой: шлам из верхнего яруса через специальный стакан самотеком поступает в слой сгущенной суспензии яруса, расположенного ниже. Суспензия через распределительное устройство подается одновременно на все ярусы. Осветленная жидкость с каждого яруса выводится через отдельный патрубок и поступает в общий коллектор. Шлам скапливается на нижнем ярусе, откуда и удаляется.

В отстойниках закрытого типа днище каждого яруса воспринимает весь вес находящейся на этом ярусе суспензии, а у отстойников сбалансированного типа всю нагрузку воспринимает только днище нижнего яруса, что делает конструкцию в целом более легкой. Кроме того, в отстойниках закрытого типа вал мешалки между ярусами проходит через сальниковое уплотнение, работающее в тяжелом режиме и быстро изнашивающееся. В отстойниках сбалансированного типа такие уплотнения не требуются.

Помимо многоярусных отстойников большая поверхность осаждения достигается в *отстойниках непрерывного действия с коническими полками* (рис. 3.5).

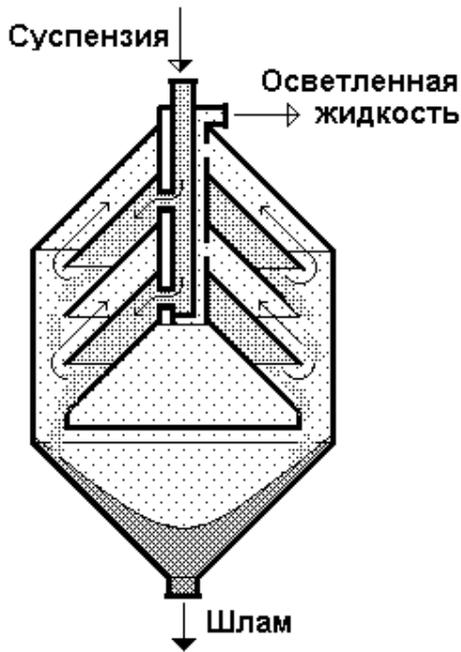


Рис. 3.5. Отстойник с коническими полками

Разделяемая суспензия подается через центральный верхний штуцер и распределяется между коническими полками (через одну), на поверхности которых происходит осаждение твердых частиц. Осевшие частицы сползают по наклонным полкам и перемещаются вниз к штуцеру для удаления шлама. Осветленная жидкость отводится по каналам между полками и выводится из аппарата через боковой штуцер.

Достоинствами этого аппарата являются небольшие габаритные размеры при высокой площади отстаивания, отсутствие движущихся частей и простота обслуживания.

### 3.3. Расчет отстойников

Отстойники проектируются в расчете на осаждение самых мелких частиц исходной суспензии. Время пребывания суспензии в аппарате должно быть не меньше времени, необходимого для стесненного осаждения частицы наименьшего размера на дно аппарата с заданной высоты.

Пусть за время  $t$  суспензия разделяется на слой осветленной жидкости высотой  $h$  и слой сгущенной суспензии (шлам). При поверхности осаждения  $F$  объем осветленной жидкости, получаемой в единицу времени,

$$V_{осв} = (hF)/t.$$

За это же время частицы, осаждающиеся со скоростью  $u_{см}$ , пройдут путь  $h$ :

$$h = u_{см}t.$$

Подставляя  $h$  в предыдущее уравнение, получим

$$V_{осв} = u_{см}F.$$

Полученное уравнение показывает, что *производительность отстойника не зависит в явном виде от его высоты, а зависит только от скорости и поверхности осаждения*. Поэтому отстойники имеют значительную поверхность осаждения при небольшой высоте. Обычно

высота отстойников составляет 1,8 – 4 м, а для отстойников очень больших размеров – не более 7 м.

Необходимую поверхность осаждения находят из выражения

$$F = V_{осб}/u_{см}.$$

Это выражение не учитывает неравномерность движения жидкости по всей площади отстойника – от точки ее ввода в аппарат до сливного устройства, а также наличие застойных зон и вихреобразования в потоке жидкости. Количественно учесть влияние этих факторов на скорость осаждения на стадии теоретического расчета не представляется возможным. Поэтому в инженерных расчетах поверхность отстойника, определенную теоретически, обычно увеличивают на 30 – 35 %.

## 4. ОСАЖДЕНИЕ В ЦЕНТРОБЕЖНОМ ПОЛЕ

### 4.1. Гидроциклоны

Осаждение суспензий под действием центробежных сил осуществляют в гидроциклонах и центрифугах.

Корпус гидроциклона (рис. 4.1) состоит из короткой верхней

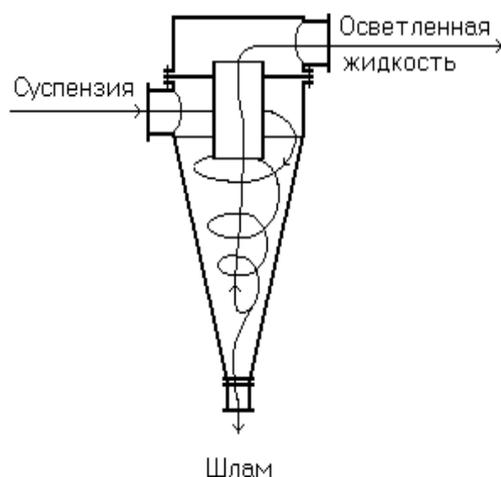


Рис. 4.1. Гидроциклон

цилиндрической части и удлиненного конического днища. Сверху гидроциклон закрывается цилиндрической крышкой с патрубком для отвода осветленной жидкости. Между крышкой и корпусом устанавливается герметичная перегородка с осевым патрубком.

Суспензия подается тангенциально в цилиндрическую часть корпуса и приобретает интенсивное вращательное движение. Под действием центробежных сил частицы суспензии, имеющие большую плотность, чем жидкость, перемещаются к стенкам аппарата,

концентрируются во внешних слоях вращающегося потока и движутся по спирали вдоль стенок гидроциклона вниз к разгрузочному штуцеру, через который и выводятся из аппарата вместе с частью жидкости в виде сгущенной суспензии. Осветленная жидкость движется во внутреннем спиральном потоке вверх и выводится через штуцер в крышке аппарата.

Эта идеализированная картина движения потоков далека от реальной. В действительном аппарате возникают радиальные потоки (от центра к периферии) и замкнутые кольцевые потоки, значительно осложняющие

расчет и проектирование гидроциклонов. Кроме того, из-за высоких окружных скоростей потока по оси гидроциклона формируется воздушная воронка, оттесняющая поток осветленной жидкости к стенкам. При этом усиливается турбулизация потока и ухудшается эффективность разделения.

Эффективность разделения суспензии в гидроциклоне характеризуется величиной  $K_p$ , называемой *фактором разделения* и равной отношению центробежной силы к силе тяжести:

$$K_p = \frac{F_u}{F_m} = \frac{mv^2/r}{mg} = \frac{v^2}{rg},$$

где  $m$  – масса вращающейся частицы;  $v$  – окружная скорость движения частицы;  $r$  – радиус вращения частицы.

Из уравнения видно, что значение фактора разделения тем выше, чем больше скорость движения жидкости и чем больше кривизна ее траектории. Поэтому, в отличие от циклонов для очистки газов, гидроциклоны имеют небольшие размеры: для отделения твердых частиц размером от 5 до 150 мкм применяют циклоны с диаметром цилиндрической части от 100 до 350 мм; для очистки от частиц размером менее 5 мкм применяют циклоны с диаметром 10 – 15 мм. Такие циклоны обычно объединяют в один агрегат, в котором они работают параллельно, – *мультициклоны*.

Экспериментально найдено, что наилучшее разделение достигается, когда гидроциклоны имеют удлиненную форму с углом конусности 15 - 20°. При такой форме удлиняется путь частиц, увеличивается время их пребывания в аппарате и повышается эффективность разделения.

Достоинствами гидроциклонов являются:

- высокая производительность при малых габаритах;
- отсутствие движущихся частей;
- простота и легкость обслуживания;
- невысокие капитальные затраты и низкие эксплуатационные расходы;
- широкая область применения.

К недостаткам гидроциклонов следует отнести сравнительно быстрый абразивный износ отдельных элементов конструкции, прежде всего корпуса. Для уменьшения износа гидроциклоны часто изготавливают со сменной внутренней футеровкой из пластмассы, керамики, износостойких сплавов и т.д.

## 4.2. Центрифугирование

Под центрифугированием понимают процесс разделения жидких дисперсных систем, в частности суспензий, в поле центробежных сил. Общие закономерности центрифугирования схожи с закономерностями отстаивания. Однако существуют и принципиальные отличия:

- в отстойниках гравитационное поле однородно, а интенсивность центробежного поля в отстойных центрифугах возрастает пропорционально расстоянию от оси вращения. Это означает, что на частицу по мере ее движения к стенке ротора действует непрерывно возрастающая сила, поэтому частица движется с ускорением;

- в отстойниках частица движется через равные по площади плоские поперечные сечения слоя жидкости, а в отстойных центрифугах – через увеличивающиеся по площади цилиндрические сечения. Поэтому в центрифуге эффекты сгущения суспензии и коллективного осаждения менее выражены, и суспензия сравнительно быстро разделяется на две фазы – жидкую (фугат) и твердую (осадок).

Величина центробежной силы выражается равенством

$$F_u = mv^2/r, \quad (4.1)$$

где  $m$  – масса вращающегося тела;  $v$  – окружная скорость вращения (м/с);  $r$  – радиус вращения.

Окружная скорость вращения определяется равенством

$$v = 2\pi nr, \quad (4.2)$$

где  $n$  – число оборотов ( $c^{-1}$ ).

Подставив выражение для окружной скорости (4.2) в уравнение (4.1), получим

$$F_u = \frac{m(2\pi nr)^2}{r} \approx 20mrn^2.$$

Отсюда видно, что число оборотов центрифуги в значительно большей степени влияет на значение центробежной силы, чем увеличение диаметра ротора центрифуги.

Фактор разделения

$$K_p = \frac{F_u}{F_m} = \frac{20mrn^2}{mg} \approx 2rn^2.$$

Например, фактор разделения для центрифуги, ротор которой вращается со скоростью 1200 об/мин ( $n = 20 c^{-1}$ ) и имеет диаметр 1 м, составит 800, т.е. процесс осаждения суспензии в такой центрифуге должен протекать в 800 раз быстрее, чем в гравитационном поле.

Центрифуга в простейшем виде представляет собой вертикальный цилиндрический ротор, который приводится во вращение электродвигателем. Ротор помещен в неподвижный соосный корпус. Ротор может быть со сплошными или перфорированными стенками. Центрифуги с перфорированным ротором называются *фильтрующими*. Разделение суспензии в таких центрифугах осуществляется по принципу фильтрации. Центрифуги со сплошным ротором называют *отстойными*. В центрифугах этого типа осаждение суспензии происходит по принципу

отстаивания с той разницей, что действие силы тяжести заменяется на действие центробежной силы.

#### 4.2.1. Процессы в отстойных центрифугах

В общем случае разделение суспензий в отстойных центрифугах складывается из двух стадий:

1) осаждение твердых частиц на стенках ротора, протекающее по законам гидродинамики;

2) уплотнение образовавшегося осадка, протекающее по законам динамики грунтов.

При малой концентрации твердых частиц в исходной суспензии (до 4 об.%) наблюдается свободное осаждение без образования четкой поверхности раздела между чистой жидкостью и суспензией. При больших концентрациях происходит стесненное осаждение твердых частиц. При этом образуется четкая граница раздела вследствие выравнивания скоростей осаждения крупных и мелких частиц.

Разделяющая способность отстойных центрифуг характеризуется *индексом производительности*  $\Sigma$ , равным произведению площади цилиндрической поверхности осаждения  $S$  на фактор разделения  $K_p$ :

$$\Sigma = SK_p.$$

Индекс производительности имеет размерность площади и может рассматриваться как площадь отстойника, эквивалентного по производительности для данной суспензии.

Применительно к цилиндрическому ротору диаметром  $D$ , в котором находится слой жидкости толщиной  $h \ll D$ , фактор разделения можно отнести к среднему диаметру слоя жидкости  $(D - h)$ :

$$F_p = (D - h)n^2.$$

Площадь цилиндрической поверхности осаждения для среднего диаметра слоя жидкости

$$S = \pi(D - h)L,$$

где  $L$  – длина ротора.

Индекс производительности в этом случае может быть найден как

$$\Sigma = \pi L(D - h)^2 n^2.$$

Полученные уравнения справедливы для ламинарного режима осаждения суспензии. Однако вследствие высокой скорости вращения промышленных центрифуг и больших значений центробежной силы осаждение частиц может протекать в переходном или турбулентном режиме. Индекс производительности центрифуги в этом случае уменьшается:

$$\begin{aligned} \Sigma &= SK_p^{0,715} && \text{в переходном режиме} \\ \text{и } \Sigma &= SK_p^{0,5} && \text{в турбулентном режиме.} \end{aligned}$$

Фактическая производительность осадительных центрифуг заметно отличается в меньшую сторону от теоретически предсказываемой. Это объясняется:

1) отставанием скорости вращения жидкости от скорости вращения ротора и, следовательно, уменьшением центробежной силы, действующей на частицы суспензии;

2) движением суспензии вдоль ротора в центрифугах непрерывного действия и, следовательно, отклонением движения частиц суспензии от радиального направления;

3) образованием локальных турбулентных зон даже при ламинарном осаждении суспензии в целом, что приводит к взмучиванию осадка.

#### 4.2.2. Конструкции центрифуг

По величине фактора разделения центрифуги делятся на *нормальные* центрифуги ( $F_p < 3500$ ) и *сверхцентрифуги* ( $F_p \geq 3500$ ).

Нормальные центрифуги могут быть *отстойными* и *фильтрующими*.

В зависимости от организации процесса центрифуги могут быть:

- *периодического действия* – с периодической загрузкой суспензии и периодическим сливом фугата и выгрузкой осадка;
- *полунепрерывного действия* – с непрерывной загрузкой суспензии и непрерывным выводом фугата в пределах одного цикла, но с периодической выгрузкой осадка;
- *непрерывного действия*.

Трехколонные центрифуги (рис. 4.2) относятся к нормальным отстойным центрифугам периодического действия. Свое название они получили из-за того, что корпус центрифуги 1 подвешен на трех опорах 2. Внутри неподвижного корпуса вращается установленный на вертикальном валу ротор 3. Загрузка суспензии производится при неподвижном роторе через верхнюю крышку 4. После чего крышка закрывается, и ротор центрифуги приводится во вращение. После окончания центрифугирования вращение ротора прекращается, жидкость (фугат)

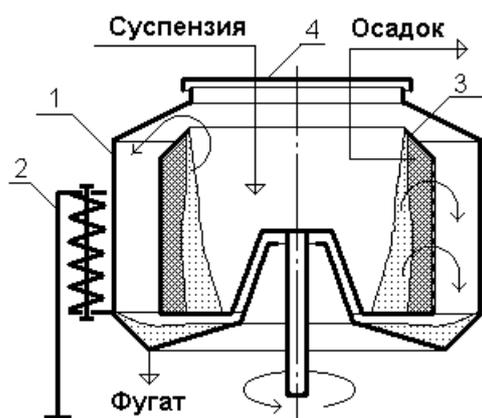


Рис. 4.2. Трехколонная центрифуга

сливается через нижний штуцер, а осадок выгружается через верхнюю крышку или нижний люк, как правило, вручную. Трехколонные центрифуги могут быть выполнены с фильтрующим ротором. Центрифуги этого типа отличаются большой трудоемкостью обслуживания и низкой

производительностью. Удельный расход электроэнергии значительно выше, чем в центрифугах других типов из-за частой раскрутки и торможения массивного ротора.

Для очистки производственных вод их использование ограничено, например удалением образовавшегося мелкодисперсного осадка при химическом осаждении солей металлов в периодических технологических процессах с малым водоотведением.

Подвесные центрифуги относятся к нормальным центрифугам отстойного типа полунепрерывного действия (рис. 4.3). Суспензия непрерывно подается во вращающийся ротор, закрепленный на нижнем конце вала электродвигателя. Твердая фаза отбрасывается к стенкам ротора. Жидкая фаза собирается в виде кольцевого слоя ближе к оси ротора и по мере накопления переливается через верхний край ротора в пространство между ним и неподвижным кожухом, откуда удаляется через выходной штуцер.

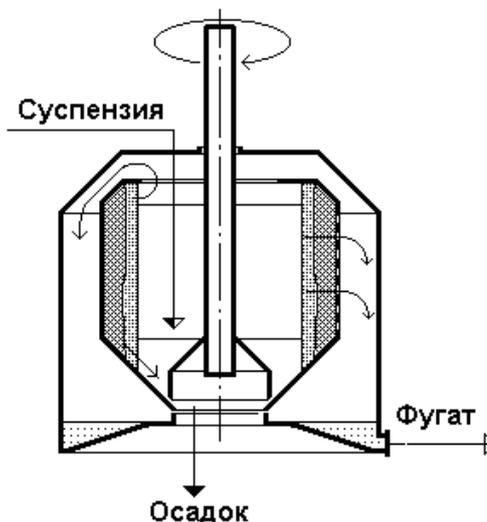


Рис. 4.3. Подвесная центрифуга

При накоплении слоя осадка определенной толщины центрифуга останавливается, приподнимается коническая крышка, закрывающая отверстие в днище, и осадок выгружается вручную или в автоматических центрифугах с помощью скребков при медленно вращающемся роторе.

В саморазгружающихся подвесных центрифугах ротор имеет коническую форму с углом наклона стенок меньше угла естественного откоса образующегося осадка. При остановке центрифуги осадок сползает вниз со стенок ротора.

Горизонтальные центрифуги являются, как правило, нормальными фильтрующими центрифугами непрерывного действия (рис. 4.4).

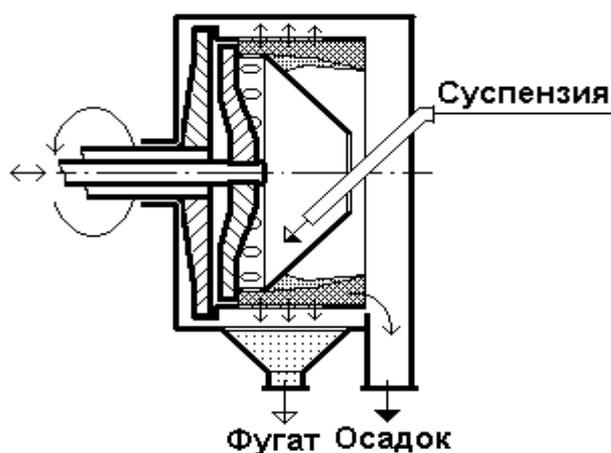


Рис. 4.4. Горизонтальная центрифуга с пульсирующим поршнем

Ротор таких центрифуг установлен горизонтально и имеет цилиндрическую или слегка коническую форму. Суспензия подается внутрь ротора по трубе.

Жидкая фаза удаляется из ротора через перфорированные стенки, покрытые фильтрующим материалом. Осадок удаляется из центрифуги либо с помощью пульсирующего поршня, либо с помощью шнекового устройства.

Центрифуги с инерционной выгрузкой осадка представляют собой нормальные фильтрующие центрифуги непрерывного действия с коническим ротором (рис. 4.5).

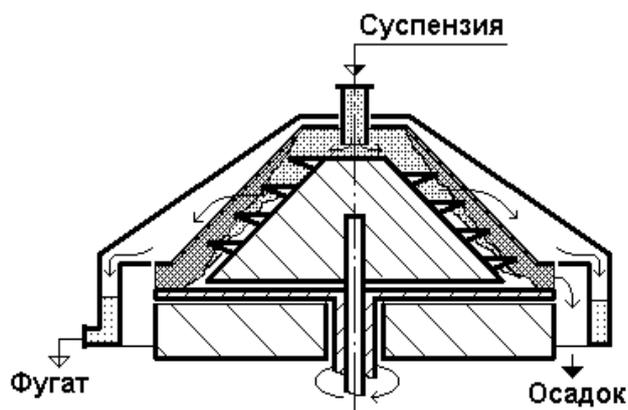


Рис. 4.5. Центрифуга с инерционной выгрузкой осадка

Суспензия подается в центрифугу сверху и под действием центробежной силы отбрасывается к стенкам перфорированного ротора. При этом жидкая фаза проходит сквозь отверстия ротора и удаляется из центрифуги через сливной штучер. Образовавшийся осадок, угол трения которого меньше, чем угол наклона стенок ротора, перемещается вдоль стенок ротора вниз и удаляется из аппарата.

Если вместо конического внутреннего ротора установить конический шнек, частота вращения которого несколько ниже частоты вращения ротора, то осадок можно удалять принудительно, регулируя при этом продолжительность пребывания осадка в центрифуге и степень его обезвоживания.

Центрифуги с непрерывной выгрузкой осадка характеризуются высокой производительностью.

Например, небольшая центрифуга с размерами ротора 1x1 м и площадью фильтрования около 3 м<sup>2</sup>, фактор разделения которой приближается к 1000, эквивалентна по производительности отстойнику, площадь которого равна 3000 м<sup>2</sup>.

Недостатками центрифуг является высокий расход электроэнергии и сравнительно небольшой (по отношению к отстойникам) срок службы.

## 5. ФИЛЬТРОВАНИЕ

*Фильтрованием* называют процесс разделения суспензий с использованием пористых перегородок, которые задерживают твердую фазу и пропускают жидкую. Жидкость движется через фильтровальную перегородку под действием разности давлений с одной и другой стороны перегородки, в частности, это может быть гидростатическое давление слоя суспензии над фильтровальной перегородкой.

## 5.1. Закономерности фильтрования

Частицы суспензии могут проникать в поры перегородки и оседать в них, не образуя осадка на поверхности. Такой процесс называют *фильтрованием с закупориванием пор*. Если частицы суспензии не проникают в фильтровальную перегородку, а полностью задерживаются на ее поверхности, то такой процесс называют *фильтрованием с образованием осадка*. На практике тот или иной вид фильтрования в чистом виде никогда не реализуется.

Твердые частицы, увлекаемые потоком жидкости к поверхности перегородки, могут попадать в различные условия. Если диаметр частицы больше диаметра пор, то, очевидно, частица не проникнет во внутрь фильтрующей перегородки, а задержится на поверхности. Если диаметр частицы меньше диаметра пор, то возможны варианты:

- 1) частица может пройти через перегородку вместе с жидкостью;
- 2) может задержаться внутри перегородки за счет адсорбции или механического торможения при резком изменении направления движения, вызвав тем самым частичную или полную закупорку поры;
- 3) может не войти в устье поры, если над устьем уже образовался свод из более крупных частиц. Образование сводов играет важную роль в процессах фильтрования.

Наименее желательно фильтрование с закупориванием пор, так как сопротивление фильтровальной перегородки при этом быстро возрастает, а скорость процесса падает. Регенерация фильтровальной перегородки в этом случае сильно осложняется, а иногда вообще становится невозможной. Поэтому фильтрование стараются вести в режиме накопления осадка. Для этого очень разбавленные суспензии предварительно сгущают в отстойниках или добавляют к ним *вспомогательные фильтровальные вещества*, или наносят слой таких веществ непосредственно на фильтровальную перегородку перед подачей на нее суспензии. В качестве вспомогательных веществ используют природные волокнистые материалы – асбест, целлюлозу или специально подготовленные тонкодисперсные материалы – диатомит, активированный уголь, древесную муку.

Вспомогательные материалы способствуют образованию сводов над устьями пор, препятствуя таким образом их закупориванию. Вспомогательные материалы часто обладают сорбционными свойствами и поглощают растворенные в жидкости вещества.

Осадки, получаемые на фильтровальной перегородке, подразделяют на *сжимаемые* и *несжимаемые*. Под несжимаемыми понимают такие осадки, пористость которых (отношение объема пор к объему осадка) не уменьшается при увеличении давления. Пористость сжимаемых осадков с ростом давления уменьшается, а их сопротивление возрастает.

К практически несжимаемым осадкам можно отнести большую часть минеральных кристаллических веществ: песок, нерастворимые карбонаты,

сульфаты и т.д. с размером частиц 100 мкм и более. К сильно сжимаемым осадкам относятся гидроксиды металлов, полученные осаждением, а также осадки, образующиеся в результате коагуляции коллоидных растворов.

## 5.2. Уравнения фильтрации

Разность давлений по обе стороны фильтровальной перегородки создают различными способами, в результате чего реализуются различные способы фильтрации.

Если давление над перегородкой создается сжатым воздухом или под перегородкой создается вакуум, или фильтрацию проводят за счет гидростатического давления слоя суспензии постоянной высоты, то процесс называют *фильтрацией при постоянном давлении*. При этом по мере накопления осадка его сопротивление возрастает, и скорость фильтрации уменьшается.

Если суспензию подают на фильтр поршневым насосом, производительность которого постоянна, то происходит *фильтрация при постоянной скорости*. При этом одновременно с возрастанием толщины и, следовательно, сопротивления слоя осадка возрастает перепад давлений на фильтровальной перегородке.

Если суспензию подают на фильтр центробежным насосом, производительность которого зависит от сопротивления, то *фильтрация протекает при переменной скорости и переменном давлении*.

### 5.2.1. Основное уравнение фильтрации

Скорость любого процесса, в том числе и процесса фильтрации, в общем случае пропорциональна движущей силе процесса и обратно пропорциональна сопротивлению. Движущей силой фильтрации является разность давлений с двух сторон фильтровальной перегородки  $\Delta p$ . Сопротивление процессу фильтрации складывается из сопротивления слоя осадка  $R_{oc}$  и сопротивления фильтровальной перегородки  $R_{\phi n}$ . Кроме того, скорость фильтрации обратно пропорциональна вязкости жидкости  $\mu$ . Поскольку при фильтрации движущая сила и сопротивление изменяются во времени, скорость фильтрации принято выражать в дифференциальной форме:

$$w \equiv \frac{dV}{Sdt} = \frac{\Delta p}{\mu(R_{oc} + R_{\phi n})}, \quad (5.1)$$

где  $w$  – скорость фильтрации, м/с;  $V$  – объем фильтрата, м<sup>3</sup>;  $S$  – поверхность фильтрации, м<sup>2</sup>;  $t$  – продолжительность фильтрации, с;  $\Delta p$  – разность давлений, Н/м<sup>2</sup>;  $\mu$  – вязкость жидкой фазы, Н·с/м<sup>2</sup>;  $R_{oc}$  и  $R_{\phi n}$  – сопротивления слоя осадка и фильтровальной перегородки, соответственно, м<sup>-1</sup>.

Для интегрирования этого уравнения необходимо знать зависимость сопротивления слоя осадка  $R_{oc}$  от объема полученного фильтрата  $V$ . При постоянном давлении и постоянной концентрации суспензии объем осадка  $V_{oc}$  пропорционален объему фильтрата:

$$V_{oc} = x_0 V.$$

Коэффициент пропорциональности  $x_0$  есть не что иное, как объемная доля твердой фазы в суспензии.

С другой стороны, объем осадка равен произведению толщины слоя осадка  $h_{oc}$  на поверхность фильтрования:

$$V_{oc} = h_{oc} S.$$

Отсюда толщина слоя осадка

$$h_{oc} = x_0 \frac{V}{S},$$

а его сопротивление

$$R_{oc} = r_o h_{oc} = r_o x_0 \frac{V}{S},$$

где  $r_o$  – удельное объемное сопротивление слоя осадка,  $m^{-2}$ .

Подставим полученное выражение для сопротивления слоя осадка  $R_{oc}$  в (5.1) и получим *основное уравнение фильтрования*

$$\frac{dV}{Sdt} = \frac{\Delta p}{\mu \left( r_o x_0 \frac{V}{S} + R_{\phi n} \right)}. \quad (5.2)$$

### 5.2.2. Уравнение фильтрования при постоянном давлении

При постоянной разности давлений  $\Delta p = const$  и неизменной температуре для данной фильтровальной перегородки все величины в выведенном выше уравнении (5.2), за исключением  $V$  и  $t$ , постоянны.

Разделим переменные

$$\mu \left( r_o x_0 \frac{V}{S} + R_{\phi n} \right) dV = \Delta p S dt$$

и проинтегрируем это уравнение в пределах от 0 до  $V$  и от 0 до  $t$

$$\frac{\mu r_o x_0}{S} \int_0^V V dV + \mu R_{\phi n} \int_0^V dV = \Delta p S \int_0^t dt,$$

$$\frac{\mu r_o x_0 V^2}{2S} + \mu R_{\phi n} V = \Delta p S t.$$

Приведем полученное квадратное уравнение к нормальному виду, разделив обе части на  $\mu r_0 x_0 / 2S$ :

$$V^2 + 2 \frac{R_{\phi n} S}{r_0 x_0} V = 2 \frac{\Delta p S^2 t}{\mu r_0 x_0}. \quad (5.3)$$

Полученное уравнение описывает зависимость объема фильтрата от времени фильтрования. Это уравнение применимо как к несжимаемым, так и к сжимаемым осадкам, поскольку при постоянном давлении значения  $x_0$  и  $r_0$  также постоянны.

### 5.2.3. Уравнение фильтрования при постоянной скорости

Для фильтрования при постоянной скорости производную  $dV/dt$  в основном уравнении фильтрования (5.2) можно заменить на отношение конечных величин  $V/t$ :

$$\frac{V}{St} = \frac{\Delta p}{\mu \left( r_0 x_0 \frac{V}{S} + R_{\phi n} \right)}.$$

Решая полученное уравнение относительно  $\Delta p$ , получим

$$\Delta p = \frac{\mu V}{St} \left( r_0 x_0 \frac{V}{S} + R_{\phi n} \right) = \mu r_0 x_0 \frac{V^2}{S^2 t^2} + \mu R_{\phi n} \frac{V}{St}.$$

Принимая во внимание, что  $V/St \equiv w$ , получим

$$\Delta p = \mu r_0 x_0 w^2 t + \mu R_{\phi n} w. \quad (5.4)$$

Из уравнения (5.3) видно, что сопротивление фильтра при фильтровании с постоянной скоростью линейно возрастает во времени. Это уравнение справедливо для несжимаемых осадков.

### 5.2.4. Определение постоянных в уравнениях фильтрования

Значения коэффициентов в уравнениях фильтрования (5.3) и (5.4) находят опытным путем. Для этого уравнения приводят к линейному виду.

Разделим обе части уравнения фильтрования при постоянном давлении (5.3) на удвоенный объем суспензии  $2V$  и поменяем местами левую и правую части:

$$\frac{\Delta p S^2}{\mu r_0 x_0} \cdot \frac{t}{V} = \frac{V}{2} + \frac{R_{\phi n} S}{r_0 x_0}.$$

Преобразуем полученное уравнение к виду

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu r_0 x_0}{2 \Delta p S^2} \cdot V + \frac{\mu R_{\phi n}}{S \Delta p}.$$

Полученное уравнение в координатах  $V - t/V$  представляет собой уравнение прямой, отсекающей на оси  $t/V$  отрезок, равный  $\mu R_{\phi n} / \Delta p S$ , тангенс угла наклона которой равен  $\mu r_0 x_0 / 2 \Delta p S^2$  (рис. 5.1).

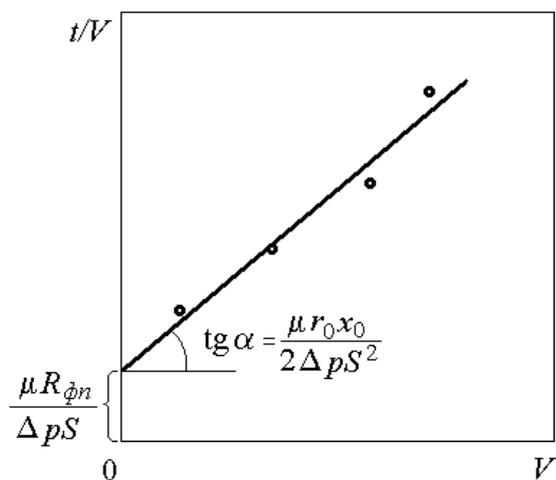


Рис. 5.1. Определение констант уравнения фильтрации

на оси  $\Delta p$  отрезок, равный  $\mu R_{\phi n} w$ , тангенс угла наклона которой равен  $\mu r_0 x_0 w^2$ .

### 5.3. Фильтровальные перегородки

Фильтровальная перегородка представляет собой существенную часть фильтра, и от правильности ее выбора зависят производительность фильтра и степень очистки производственных сточных вод от взвешенных частиц.

Перегородка должна иметь поры возможно большего размера, чтобы снизить ее гидравлическое сопротивление. Однако размер пор не должен превышать некоторой величины, обеспечивающей хорошую фильтрующую способность. Предварительный выбор фильтровальной перегородки основывается на сопоставлении дисперсного состава отделяемой суспензии и распределения пор по радиусам для различных перегородок. Окончательный выбор производится после экспериментальной проверки.

Все фильтровальные перегородки могут быть классифицированы по нескольким признакам.

По принципу действия перегородки разделяют на *поверхностные* и *глубинные*. На поверхностных перегородках фильтрация протекает с накоплением осадка, на глубинных перегородках — с закупоркой пор.

Перегородки могут быть классифицированы по материалу, из которого они изготовлены: *хлопчатобумажные*, *синтетические*, *стеклянные*, *керамические* и т.д. Такая классификация удобна для оценки механической прочности и химической стойкости перегородок.

По структуре фильтровальные перегородки подразделяются на *гибкие* и *негибкие*, а негибкие перегородки в свою очередь подразделяются на *жесткие*, состоящие из связанных твердых частиц, и *нежесткие*, состоящие из несвязанных твердых частиц.

#### 5.4. Конструкции фильтров

Одной из основных характеристик, используемых для классификации фильтров, является режим их работы: *периодический* или *непрерывный*. Для очистки производственных сточных вод используют, как правило, высокопроизводительные фильтры непрерывного действия.

По способу создания перепада давлений на фильтровальной перегородке различают фильтры, работающие *под давлением*, и фильтры, работающие *под вакуумом*. Фильтры, работающие под давлением, должны быть более прочными и, следовательно, более громоздкими и металлоемкими.

Число конструкций фильтров очень велико. Ниже будут рассмотрены несколько наиболее распространенных типов фильтров непрерывного действия.

Барабанный вакуум-фильтр (рис. 5.2) представляет собой аппарат непрерывного действия, работающий под разрежением. Фильтр имеет горизонтальный перфорированный металлический барабан, покрытый снаружи фильтровальной тканью. Барабан вращается вокруг своей оси и на 1/3 погружен в суспензию. Внутренняя полость барабана разделена на ряд изолированных секций. При вращении барабана секции поочередно подсоединяются либо к источнику вакуума, либо к линии сжатого воздуха.

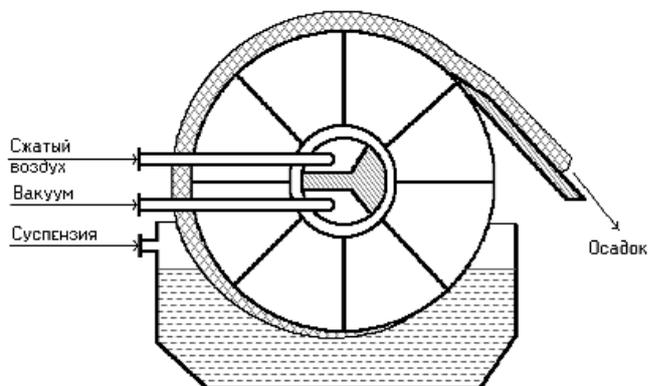


Рис. 5.2. Барабанный вакуум-фильтр

Внутри секций, соприкасающихся с суспензией, создается вакуум. При этом жидкость проходит через фильтровальную ткань во внутреннюю полость барабана и удаляется из него через дренажный трубопровод, а на фильтрующей поверхности образуется осадок. При дальнейшем вращении барабана секция подсоединяется к линии сжатого воздуха. Осадок разрыхляется, отделяется от фильтрующей ткани и снимается с барабана с помощью ножа.

Барабанный вакуум-фильтр с небольшой степенью погружения барабана в суспензию наиболее пригоден для разделения суспензий с высокой концентрацией твердых частиц, медленно оседающих под

действием силы тяжести. При этом свойства разделяемой суспензии должны быть неизменны, поскольку для этого фильтра, в отличие от фильтров периодического действия, нельзя изменять продолжительность отдельных стадий процесса.

К достоинствам этого фильтра, кроме непрерывности его действия, можно отнести надежность работы и простоту обслуживания. К недостаткам – небольшую поверхность фильтрования по сравнению с площадью, которую занимает сам фильтр, и высокую стоимость.

Дисковый вакуум-фильтр (рис. 5.3) состоит из нескольких вертикальных дисков, насаженных на полый горизонтальный вал на некотором расстоянии друг от друга. Каждый диск имеет с обеих сторон рифленую поверхность, покрытую фильтровальной тканью. Диски почти наполовину погружены в резервуар с суспензией. Внутри вала смонтирован распределительный механизм, подключающий фильтрующие элементы либо к вакуумной линии, либо к линии сжатого воздуха. Когда некоторый сектор диска находится в суспензии, канавки на поверхности этого сектора соединены с вакуумной линией. При этом фильтрат проходит через фильтровальную ткань и удаляется через полость вала. При перемещении этого сектора в верхнюю часть он подсоединяется к линии сжатого воздуха. Осадок при этом разрыхляется и удаляется с фильтровальной ткани при помощи ножей.

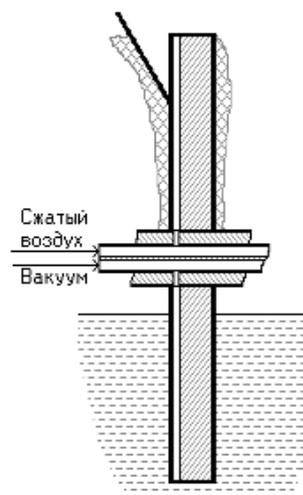


Рис. 5.3. Дисковый вакуум-фильтр

По своим эксплуатационным характеристикам фильтры этого типа близки барабанным вакуум-фильтрам, однако имеют значительно большую поверхность фильтрования и, следовательно, большую производительность при тех же размерах.

Карусельный фильтр (рис. 5.4) состоит из ряда горизонтальных нутч-фильтров, размещенных по кругу вплотную один к другому и соединенных гибкими шлангами с центральным распределительным устройством, аналогичным применяемому в барабанных и дисковых фильтрах. Каждый нутч-фильтр имеет в качестве ложного дна опорную перфорированную перегородку, покрытую фильтровальной тканью.

При перемещении по кругу фильтры последовательно соединяются с линией вакуума или сжатого воздуха. При удалении осадка фильтр опрокидывается, а затем вновь занимает рабочее положение. К достоинствам карусельного фильтра следует отнести длительный срок службы фильтровальной ткани из-за отсутствия механических воздействий при снятии осадка.

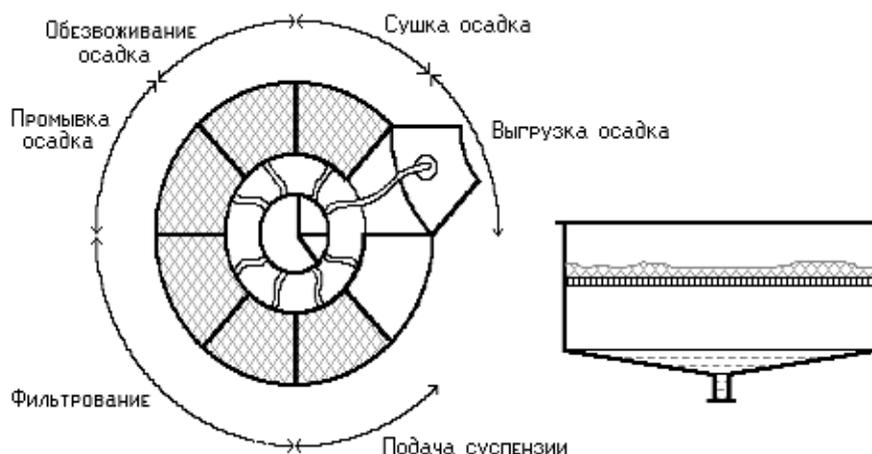


Рис. 5.4. Карусельный фильтр и нутч-фильтр

Ленточный фильтр (рис. 5.5) также относится к вакуум-фильтрам непрерывного действия. Опорная резиновая лента с отверстиями и бортами перемещается по замкнутому контуру при помощи приводного и натяжного барабанов. Фильтровальная ткань в виде бесконечной ленты прижимается к опорной ленте с помощью натяжных роликов и движется вместе с ней. Суспензия поступает на фильтровальную ленту из лотка. Фильтрат под вакуумом отсасывается в камеры под резиновой лентой и через коллектор отводится в сборник. На приводном барабане фильтровальная ткань отходит от резиновой ленты. При этом осадок отделяется от ткани и падает в бункер. На пути между натяжными роликами ткань промывается или очищается механически. Преимуществом ленточных фильтров являются простота конструкции по сравнению с другими фильтрами непрерывного действия. К недостаткам следует отнести небольшую поверхность фильтрования по отношению к занимаемой фильтром площади и наличие неиспользуемых зон на фильтровальной перегородке.

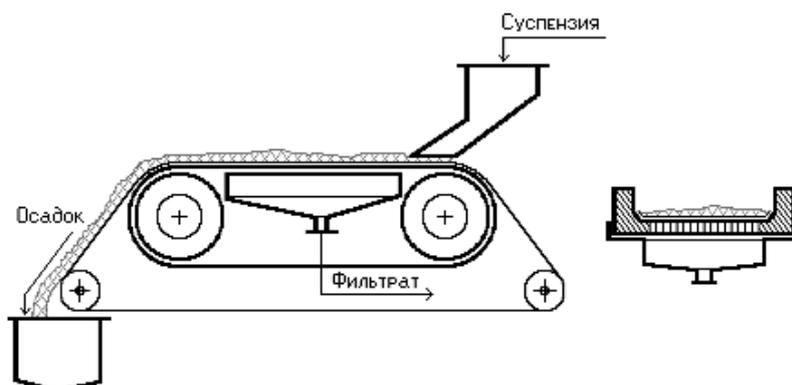


Рис. 5.5. Ленточный фильтр

## 5.5. Интенсификация работы фильтров

Можно выделить три основных направления интенсификации работы фильтров: техническое, технологическое и физико-химическое.

Из основного уравнения фильтрования (5.2) можно заключить, что скорость фильтрования будет возрастать с увеличением перепада давления на фильтровальной перегородке, уменьшением вязкости среды и уменьшением сопротивлений осадка и фильтровальной перегородки.

*Перепад давления на фильтровальной перегородке* теоретически можно сделать любым. Практически же возможности этого пути интенсификации процесса фильтрования весьма ограничены. В фильтрах, работающих под вакуумом, сравнительно легко может быть создано разрежение 80 кПа. Дальнейшее увеличение разрежения влечет за собой непропорционально быстрое увеличение сложности и стоимости оборудования. Фильтры, работающие под давлением, конструктивно более сложны, более металлоемки и предназначены только для периодических процессов.

Возможности регулирования *вязкости среды* ограничены только температурой. Нагревать суспензию перед фильтрованием – это бессмысленная трата энергии. Если же суспензия образуется в технологическом процессе при повышенной температуре, то необходимо защитить ее от охлаждения до фильтрования.

*Сопротивление фильтровальной перегородки* зависит от ее пористости и толщины. Изменение пористости в некоторых пределах практически не отражается на степени очистки сточных вод от взвешенных веществ, поскольку основную роль в процессе фильтрации играет пористая структура осадка. Важно лишь обеспечить фильтрование в режиме накопления осадка. Поэтому наиболее эффективными являются фильтрующие перегородки с мелкопористым тонким наружным слоем и крупнопористым механически прочным внутренним. Такие перегородки обладают минимальным гидравлическим сопротивлением при хорошей фильтрующей способности. Во всяком случае, сопротивление фильтровальной перегородки незначительно по сравнению с сопротивлением даже небольшого слоя осадка и поэтому не играет определяющей роли в процессе фильтрования.

*Сопротивление осадка* определяется двумя его характеристиками: удельным сопротивлением (т.е. структурой) и толщиной. Регулирование толщины слоя осадка можно осуществить применением некоторых специфических типов фильтров, таких как центробежный или вибрационный фильтры.

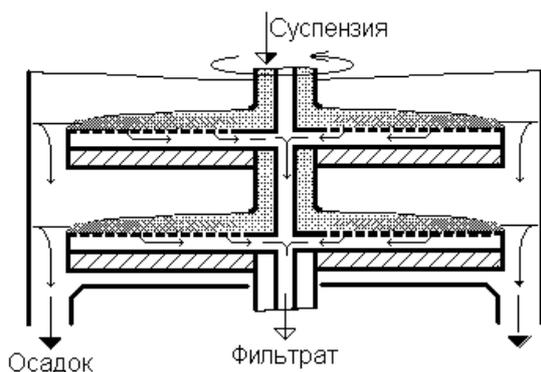


Рис. 5.6. Центробежный фильтр

Центробежный фильтр (рис. 5.6) состоит из вертикального цилиндрического корпуса, в котором размещены дисковые фильтрующие элементы, аналогичные элементам дискового фильтра, но с одной рабочей поверхностью. Диски насажены на вращающийся полый вал. Суспензия подается через отверстия вала на внутренний край диска. Фильтрат проходит через

фильтрующую ткань во внутреннюю полость диска и удаляется из нее с помощью вакуума. Накапливающийся осадок под действием центробежной силы сползает к внешнему краю диска и сбрасывается с него, а затем удаляется из корпуса аппарата. Такой фильтр позволяет работать с тонкими слоями осадка и обеспечивает высокую скорость фильтрования.

Вибрационный фильтр отличается тем, что суспензия подается под фильтровальную перегородку, расположенную горизонтально. Фильтрат под действием вакуума проходит сквозь поры перегородки снизу вверх, а осадок периодически или непрерывно стряхивается с перегородки и опускается на дно аппарата.

*Удельное сопротивление осадка* определяется его структурой и, следовательно, структурой суспензии – в первую очередь размерами и формой ее частиц. Структурой суспензии можно управлять как на стадии ее образования, изменяя температуру, концентрации реагентов, интенсивность перемешивания и др. параметры, так и после получения суспензии, добавлением к ней агрегирующих и вспомогательных веществ.

Очень часто при реагентном осаждении примесей образуются не компактные осадки, а устойчивые дисперсные системы с размерами частиц дисперсной фазы от 1 до 100 нм, называемые *золями* или *коллоидными растворами*. Устойчивость этих систем объясняется образованием на поверхности частиц двойного электрического слоя, состоящего из пространственно разделенных положительных и отрицательных ионов. Наличие такого слоя препятствует сближению частиц и их коагуляции в более крупные частицы.

Двойной электрический слой состоит из адсорбционной и диффузной частей. Адсорбционная часть прочно связана с частицей золя. Диффузная часть подвижна, и ее размеры и форма могут изменяться в зависимости от состава и концентрации электролита. При увеличении концентрации и заряда ионов электролита происходит сжатие диффузной части двойного электрического слоя и уменьшение сил отталкивания частиц. В результате

частицы получают возможность сближения и соединения в более крупные агломераты. Этот процесс называется *коагуляцией* зелей, а вещества, вызывающие коагуляцию, – *коагулянтами*. Коагулирующая сила электролита пропорциональна заряду иона, вызывающего коагуляцию, в шестой степени. Поэтому в качестве коагулянтов наиболее часто применяют растворимые соли поливалентных металлов ( $FeCl_3$ ,  $Al_2(SO_4)_3$  и др.) или поливалентные органические ионы.

Кроме коагулянтов в суспензию нередко добавляют вещества, способствующие слипанию агрегативно неустойчивых частиц, образовавшихся в результате коагуляции, что в еще большей степени способствует укрупнению частиц. Такие вещества называют *флокулянтами*. Наиболее распространенными флокулянтами являются полиакриламид и активированная кремниевая кислота, получаемая действием серной кислоты на силикат натрия.

## 6. ФЛОТАЦИОННАЯ ОЧИСТКА

### 6.1. Флотация

Для очистки производственных сточных вод от нефтепродуктов, масел, твердых взвешенных частиц, в частности избыточного активного ила, применяют флотацию.

*Флотация* – это способ механического разделения эмульсий и суспензий, основанный на накоплении частиц отделяемого вещества на поверхности раздела фаз газ (воздух) – жидкость.

Это явление может быть самопроизвольным для гидрофобных частиц или вызванным искусственно для гидрофильных частиц за счет обработки суспензии или эмульсии специальными веществами, называемыми *промоторами* или *коллекторами*. Молекулы промоторов имеют полярные группы, способные адсорбироваться на поверхности твердых частиц, и неполярные углеводородные радикалы, придающие поверхности частиц гидрофобные свойства. В качестве промоторов используют жирные кислоты  $R-COOH$  и их натриевые соли (мыла)  $R-COONa$ , жирные амины  $R-NH_2$  и их соли  $R-NH_3^+ Cl^-$ , сульфокислоты  $R-SO_3H$ , дитиофосфаты  $(R-O-)_2P(S)S-Na$ .

Удаление загрязняющих веществ из сточных вод при флотационной очистке происходит в виде пены. Для придания пене устойчивости используют *пенообразователи*. В качестве пенообразующих веществ применяют алифатические спирты  $C_5-C_8$ , полиолы (пропиленгликоль) и их производные.

Иногда к суспензии добавляют *модификаторы*, улучшающие адсорбцию коллекторов на частицах суспензии, *регуляторы pH* (известь, каустическая сода, серная кислота), диспергирующие агенты или *дефлокуляторы*, препятствующие слипанию частиц суспензии в более крупные агрегаты.

## 6.2. Флотационные машины

Эффективность флотации определяется степенью диспергирования газа в жидкости.

В простейшем случае воздух распределяется при помощи пористой диафрагмы со скоростью от 0,03 до 0,08 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·с). В качестве диафрагмы используется многослойный холст или перфорированный резиновый лист толщиной 2 – 4 мм с числом отверстий до 30 на см<sup>2</sup> при диаметре отверстий 1 - 1,5 мм. Эффективность таких аппаратов не высока.

Более высокой эффективностью характеризуются флотационные машины с механическим диспергированием воздуха (рис. 6.1). Для этой цели используются высокоскоростные мешалки специальной конструкции, называемые *импеллерами*.

Пульпа засасывается во вращающийся ротор снизу. Одновременно в верхнюю часть ротора засасывается воздух и смешивается с пульпой в средней части ротора. Аэрированная пульпа выбрасывается из ротора центробежной силой. Вокруг ротора неподвижно закреплена статорная решетка, проходя сквозь которую воздух разбивается на мельчайшие пузырьки. Слой пены поднимается в верхнюю часть аппарата и удаляется из него переливом через край.

Эффективным способом насыщения воды воздухом является струйная аэрация (рис. 6.2). Аэрация осуществляется при проникновении через поверхность жидкости с высокой скоростью незатопленной струи той же жидкости. При этом происходит захват воздуха и его диспергирование на мелкие пузыри при затоплении струи, т.е. при слиянии струи с основной массой жидкости. Величина аэрации определяется в первую очередь скоростью движения струи жидкости и длиной незатопленной части струи.

Каскад флотаторов со струйной аэрацией может работать в непрерывном режиме. Аэрация осуществляется оборотной водой. Пену удаляют из каждой флотационной камеры в общий сливной желоб. Для улучшения отделения пены аэрирующие струи направляют не вертикально, а под углом 7 – 15° в сторону, противоположную сливным желобам.

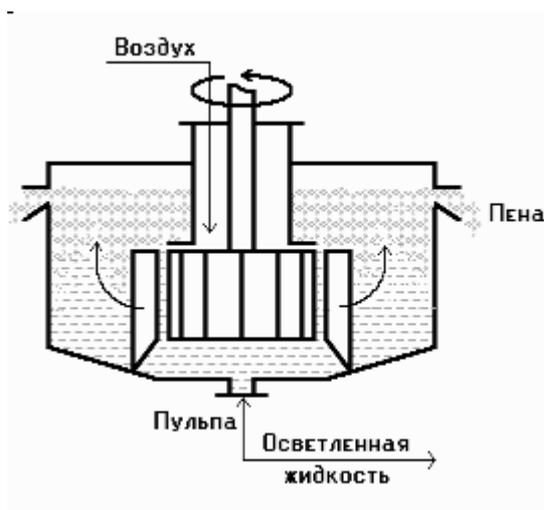


Рис. 6.1. Флотатор с механическим диспергированием воздуха

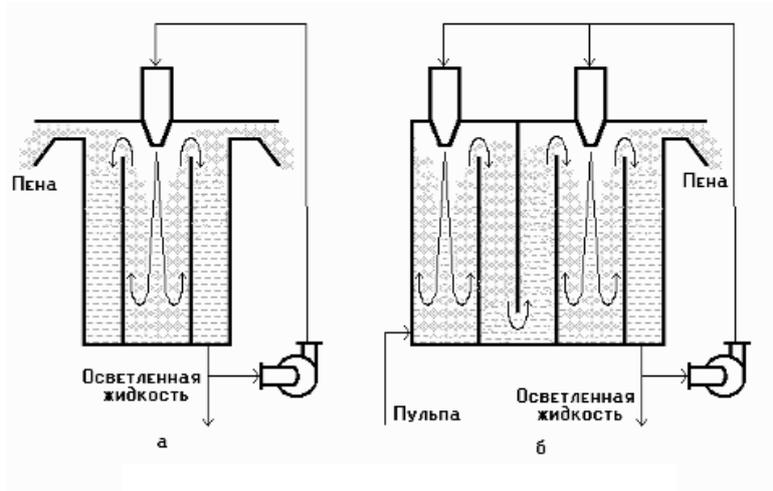


Рис. 6.2. Флотаторы со струйной аэрацией:  
а – периодического; б – непрерывного действия

Вместе с пеной частично сливается очищаемая вода. Поэтому пена, выходящая из флотатора, поступает в отстойник. Отделившаяся вода вновь возвращается во флотационную установку.

Флотаторы со струйной аэрацией более компактны и производительны по сравнению с механическими флотаторами. Они не имеют движущихся частей, поэтому надежнее в эксплуатации и проще в обслуживании.

Очень тонкая дисперсия пузырьков газа в жидкости образуется при выделении газа из пересыщенного раствора.

На принципе выделения газа основаны два типа аппаратов пенной флотации. В одном предварительно аэрированная (насыщенная воздухом при атмосферном давлении) суспензия вспенивается под воздействием вакуума. В другом суспензия насыщается воздухом при давлении выше атмосферного, а затем вспенивается в камере, работающей при атмосферном давлении. Такие флотаторы получили название напорных.

Такие флотаторы получили название напорных.

На этом же принципе основана работа комбинированных флотационных осадительных аппаратов, часто используемых для предварительной обработки сточных вод (рис. 6.3).

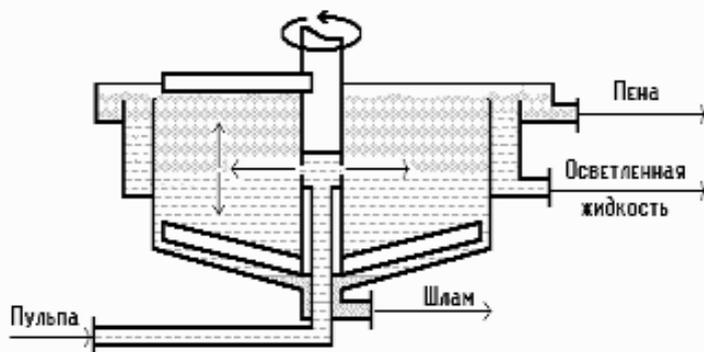


Рис. 6.3. Флотационный отстойник

Конструкция аппарата напоминает конструкцию гребкового отстойника. Аппарат представляет собой цилиндрическую емкость диаметром от 1,8 до 12 м с гребковым механизмом. Исходная суспензия предварительно насыщается воздухом при избыточном давлении около 2 атмосфер и подается в отстойник ниже уровня жидкости. При снижении давления до атмосферного (плюс некоторое гидростатическое давление слоя жидкости) из суспензии выделяется масса мелких пузырьков, выносящих частицы отделяемого вещества вверх, откуда они направляются в пеноотводный желоб. Тяжелые частицы осаждаются на дно, как в обычном осадителе и удаляются из нижней части аппарата в виде шлама. Аппараты такого типа используются, в частности, для отделения жира от сточных вод предприятий мясной промышленности, для отделения нефти от сбрасываемых вод нефтеочистными предприятиями, в целлюлозной и бумажной промышленности.

## 7. ДИСПЕРСИОННЫЙ АНАЛИЗ СУСПЕНЗИЙ

Целью дисперсионного анализа является определение фракционного состава суспензий. Иными словами, дисперсионный анализ позволяет ответить на вопросы:

- какова полидисперсность системы, т.е. каковы размеры самых мелких и самых крупных частиц;
- частиц какого размера больше всего содержится в суспензии;
- каково процентное содержание частиц в заданных интервалах размеров.

Основной задачей дисперсионного анализа является получение так называемой функции распределения

$$F = \frac{dQ}{dr},$$

где  $Q$  – содержание в суспензии частиц радиуса  $r$ .

Зная аналитическое или графическое выражение этой функции, можно ответить на поставленные выше вопросы.

### 7.1. Седиментационный анализ

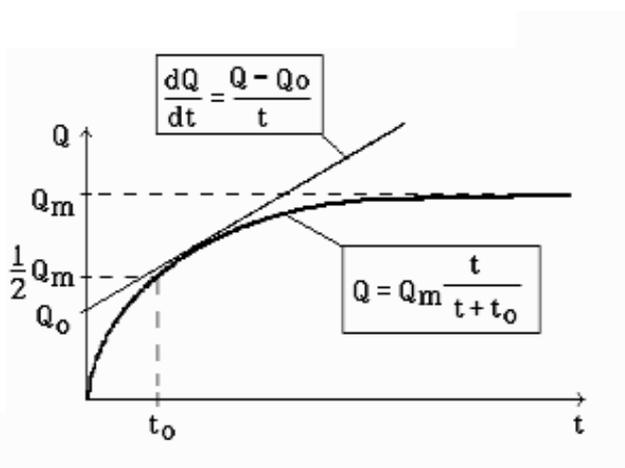
Простейшим методом дисперсионного анализа является наблюдение за скоростью осаждения частиц твердой фазы из суспензии в гравитационном поле. Этот процесс называют *седиментацией*, а метод получения функции распределения с помощью седиментации – *седиментационным анализом*.

В начальный момент дисперсная фаза распределена в объеме жидкости равномерно. Частицы суспензии в зависимости от их размера оседают на дно сосуда с разной скоростью: крупные частицы оседают

быстрее, а мелкие – медленнее. Но мелкие частицы, находящиеся вблизи дна сосуда, осядут быстрее, чем крупные, находящиеся у поверхности жидкости. В результате на дне будут одновременно собираться частицы всех размеров. Однако через некоторое время необходимо, чтобы частицы определенного размера прошли путь от поверхности жидкости до дна сосуда, частиц этого размера в суспензии уже не будет. Эти и более крупные частицы нацело выпадут в осадок. Очевидно, что скорость накопления осадка на дне сосуда максимальна в начальный момент времени и с течением времени постепенно снижается. Графическая зависимость массы осадка от времени осаждения называется *кривой седиментации*.

Типичная кривая седиментации имеет вид, показанный на рис. 7.1, и хорошо описывается эмпирическим уравнением

$$Q = Q_m \frac{t}{t + t_0}. \quad (7.1)$$



Константа этого уравнения  $Q_m$  представляет собой предел, к которому стремится значение  $Q$  при увеличении времени осаждения до бесконечности. Константу  $t_0$  называют *половинным временем седиментации*, поскольку  $Q = 0,5Q_m$  при  $t = t_0$ , то есть в момент  $t_0$  на дно сосуда осядет половина суспензии.

Рис. 7.1. Кривая седиментации

### 7.1.1. Интегральная кривая распределения

Скорость осаждения суспензии в любой момент времени может быть найдена как тангенс угла наклона касательной к кривой седиментации в данный момент времени:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{Q - Q_0}{t}. \quad (7.2)$$

Физический смысл  $Q_0$  в этом уравнении – количество нацело выпавших частиц суспензии к моменту времени  $t$ .

Представим уравнение (7.2) в виде

$$Q_0 = Q - \frac{dQ}{dt}t. \quad (7.3)$$

Продифференцируем уравнение седиментации (7.1) по времени:

$$\frac{dQ}{dt} = Q_m \frac{t + t_0 - t}{(t + t_0)^2} = Q_m \frac{t_0}{(t + t_0)^2}. \quad (7.4)$$

Подставим полученное выражение и выражение для Q из уравнения седиментации (7.1) в уравнение касательной (7.3):

$$Q_0 = Q_m \frac{t}{t + t_0} - Q_m \frac{t_0}{(t + t_0)^2} t$$

и после преобразований получим

$$Q_0 = Q_m \frac{t^2 + tt_0 - t_0 t}{(t + t_0)^2} = Q_m \left( \frac{t}{t + t_0} \right)^2. \quad (7.5)$$

Воспользуемся уравнением осаждения сферической частицы в гравитационном поле

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_m - \rho_{жс}) g = 6 \pi r \eta u$$

и, выразив скорость осаждения через высоту и время осаждения  $u = h/t$ , найдем время осаждения

$$t = \frac{18 \eta h}{4 r^2 \Delta \rho g} = k \frac{1}{r^2}.$$

Заменив в полученном ранее уравнении (7.5)  $t$  и  $t_0$  на пропорциональные им значения  $1/r^2$  и  $1/r_0^2$ , получим аналитическое выражение *интегральной кривой распределения*:

$$Q_0 = Q_m \left( \frac{\frac{1}{r^2}}{\frac{1}{r^2} + \frac{1}{r_0^2}} \right)^2 = Q_m \left( \frac{r^2 r_0^2}{r^2 (r_0^2 + r^2)} \right)^2 = Q_m \left( \frac{r_0^2}{r^2 + r_0^2} \right)^2. \quad (7.6)$$

### 7.1.2. Дифференциальная кривая распределения

Для нахождения дифференциальной кривой распределения продифференцируем полученное выражение (7.6) по радиусу

$$F \equiv \frac{dQ}{dr} = 2 Q_m \frac{r_0^2}{r^2 + r_0^2} \cdot \frac{-2 r r_0^2}{(r^2 + r_0^2)^2} = 4 Q_m r_0^4 \frac{r}{(r^2 + r_0^2)^3}. \quad (7.7)$$

Знак « $\rightarrow$ » в этом уравнении не имеет физического смысла и потому опущен.

Уравнения интегральной (7.6) и дифференциальной (7.7) кривых распределения содержат постоянные величины  $Q_m$  и  $r_0$  и переменную  $r$ . Очевидно, что обе константы не зависят от условий опыта и связаны только с дисперсионными особенностями суспензии.

## 7.2. Анализ кривых распределения

### 7.2.1. Наименьший размер частиц суспензии

Из интегральной кривой распределения (7.6) следует, что при полном осаждении частиц с минимальными размерами  $r_{\min}$  значение  $Q_0$  будет равно единице:

$$1 = Q_m \left( \frac{r_0^2}{r_{\min}^2 + r_0^2} \right)^2.$$

Отсюда легко выразить минимальный размер частиц, содержащихся в суспензии

$$r_{\min} = \sqrt{r_0^2 \sqrt{Q_m} - r_0^2} = r_0 \sqrt{\sqrt{Q_m} - 1}.$$

### 7.2.2. Наиболее вероятный размер частиц суспензии

Наиболее вероятный размер частиц в суспензии находится дифференцированием уравнения дифференциальной кривой распределения (7.7) по радиусу и приравниванием полученной производной нулю:

$$dF/dr = 0 \quad \text{при } r = r_n.$$

$$\frac{dF}{dr} = 4Q_m r_0^4 \frac{(r_0^2 + r_n^2)^3 - 3r(r_0^2 + r_n^2)^2 2r}{(r_0^2 + r_n^2)^6} = 4Q_m r_0^4 \frac{r_0^2 + r_n - 6r^2}{(r_0^2 + r_n^2)^4};$$

$$r_0^2 - 5r_n^2 = 0;$$

$$r_n = \frac{r_0}{\sqrt{5}}.$$

### 7.2.3. Наибольший размер частиц суспензии

Наибольший размер частиц суспензии может быть определен из условия

$$F(r_n) \gg F(r_{\max}) \quad \text{или} \quad F(r_{\max})/F(r_n) \ll 1. \quad (7.8)$$

Для практических целей условие (7.8) с достаточной степенью точности можно заменить на условие

$$F(r_{\max})/F(r_n) = 0,01.$$

Дальнейший анализ этого соотношения приводит к результату:

$$r_{\max} \approx 3r_0.$$

### 7.3. Нахождение констант уравнения седиментации

Приведем уравнение кривой седиментации (7.1) к линейному виду. Для этого поменяем местами числитель и знаменатель и умножим обе части уравнения на  $t$ :

$$\frac{t}{Q} = \frac{1}{Q_m}t + \frac{t_0}{Q_m}.$$

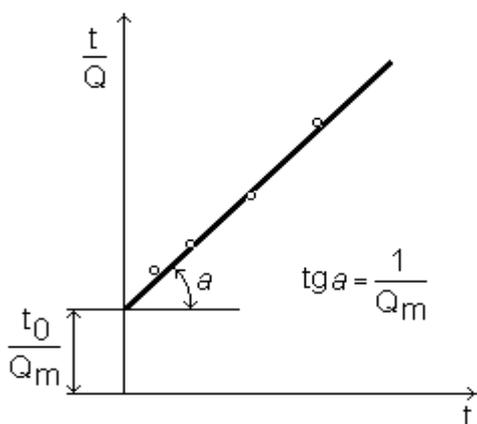


Рис. 7.2. Нахождение коэффициентов уравнения седиментации

Полученное уравнение представляет собой прямую линию в координатах  $t - t/Q$  (рис. 7.2), отсекающую на оси ординат отрезок, равный  $t_0/Q_m$ , тангенс угла наклона которой равен  $1/Q_m$ .

Таким образом, построив по экспериментальным данным зависимости  $Q(t)$  линейризованную кривую седиментации, находят численные значения  $Q_m$  и  $t_0$  и, вычислив значение константы уравнения Стокса  $k$ , рассчитывают значение константы  $r_0$ . После этого строят интегральную и дифференциальную кривые распределения.

## 8. АДСОРБЦИЯ

*Адсорбцией* называют концентрирование растворенного вещества на границе раздела жидкой и твердой фаз (раствора и *адсорбента*). Различают физическую и химическую адсорбцию или хемосорбцию. При *физической адсорбции* адсорбируемое вещество (*адсорбтив* или *адсорбат*) не взаимодействует химически с адсорбентом. *Хемосорбция* сопровождается образованием химического соединения адсорбата с адсорбентом. Физическая адсорбция обратима. Обратный процесс называется десорбцией.

Адсорбционная очистка широко применяется для удаления растворимых органических веществ из сточных вод предприятий целлюлозно-бумажной, химической, нефтехимической, текстильной и других отраслей промышленности. Метод прост, эффективен и сравнительно дешев.

### 8.1. Адсорбционное равновесие

Количество вещества, поглощенного адсорбентом при достижении равновесия, является функцией концентрации этого вещества в растворе и температуры. Количество адсорбированного вещества принято выражать

степенью заполнения поверхности  $\Theta$  адсорбента этим веществом. Степень заполнения поверхности равна единице при монослойном покрытии поверхности адсорбента молекулами адсорбированного вещества.  
Зависимость

$$\Theta = f(c_r)_{t=const}$$

при постоянной температуре называют *изотермой адсорбции*.

### 8.1.1. Теория Лэнгмюра

В основу теории Лэнгмюра положены следующие допущения:

- поверхность твердого тела состоит из отдельных участков (адсорбционных центров);
- все адсорбционные центры равнодоступны и энергетически однородны;
- свойства каждого адсорбционного центра не зависят от состояния соседних с ним центров;
- адсорбат подчиняется законам идеального газа, т.е. его молекулы не взаимодействуют друг с другом ни в растворе, ни в адсорбционном слое;
- на одном адсорбционном центре может адсорбироваться только одна молекула адсорбата, т.е. процесс происходит до образования адсорбционного монослоя.

Скорость адсорбции пропорциональна доле свободной поверхности  $(1 - \Theta)$  и концентрации адсорбата в растворе  $c$ :

$$w_{adc} = k_{adc}(1 - \Theta)c.$$

Скорость десорбции пропорциональна доле поверхности, занятой адсорбатом:

$$w_{dec} = k_{dec}\Theta.$$

При равновесии скорости адсорбции и десорбции равны. Приравняв правые части приведенных выше уравнений и выразив из полученного равенства степень заполнения поверхности, получим изотерму Лэнгмюра

$$\Theta = \frac{k_{adc}c}{k_{adc}c + k_{dec}} = \frac{kc}{1 + kc}, \quad (8.1)$$

где  $k \equiv k_{adc}/k_{dec}$ .

При низких концентрациях  $kc \ll 1$  и уравнение Лэнгмюра (8.1) переходит в уравнение Генри  $\Theta = kc$ .

В случае конкурентной адсорбции, при которой на поверхности адсорбента происходит одновременная адсорбция нескольких веществ, уравнение Лэнгмюра приобретает вид

$$\Theta_i = \frac{k_i c_i}{1 + \sum_i k_i c_i}.$$

При адсорбции из водных растворов следует учитывать еще одно обстоятельство. Молекулы растворенного вещества находятся в гидратированном состоянии, т.е. окружены оболочкой из ориентированных определенным образом молекул воды. При адсорбции происходит разрушение гидратной оболочки и образование новых связей адсорбата с адсорбентом за счет дисперсионного и электростатического взаимодействия. Адсорбция, как и любой другой самопроизвольный процесс, будет протекать, если в результате процесса общая энергия системы уменьшается. Это означает, что количество энергии, выделяющееся при адсорбции, должно быть больше, чем затраты энергии на разрушение сольватной оболочки. В противном случае адсорбция происходить не будет.

Поэтому адсорбционные методы не применяют для очистки производственных сточных вод от неорганических ионов и хорошо растворимых органических соединений, например таких, как низшие одноатомные спирты.

### 8.1.2. Теория Брунауэра-Эмметта-Теллера (БЭТ)

Развитием теории Лэнгмюра явилась теория БЭТ, описавшая полимолекулярную адсорбцию на одном активном центре. В основу теории были положены те же допущения, что и в теории Лэнгмюра:

- молекулы могут адсорбироваться во втором, в третьем и т.д. слоях, причем площадь, доступная для адсорбции в  $n$ -м слое, равна площади, покрытой молекулами адсорбата в  $(n - 1)$ -м слое;
- энергия адсорбции принята постоянной и равной теплоте адсорбции для первого слоя или теплоте конденсации для всех последующих слоев.

Уравнение изотермы БЭТ

$$\Theta = \frac{kc}{(1-c)[1+(k-1)c]}, \quad (8.2)$$

где  $c$  – безразмерная относительная концентрация, равная отношению концентрации адсорбата к концентрации его насыщенного раствора.

При  $c \ll 1$  уравнение БЭТ (8.2) переходит в уравнение Лэнгмюра

$$\Theta = \frac{kc}{1+kc}$$

### 8.1.3. Теории, учитывающие неоднородность поверхности

Попытки учесть энергетическую неоднородность адсорбирующей поверхности предпринимались различными авторами. Наиболее известны эмпирические уравнения Фрейндлиха

$$\Theta = kc^{1/n},$$

где  $k$  и  $n$  – эмпирические константы, и уравнение Фрумкина, в котором в уравнение Лэнгмюра вводится множитель, зависящий от степени заполнения поверхности:

$$c = \frac{\Theta}{k(1-\Theta)} e^{-b\Theta}.$$

#### 8.1.4. Теория Дубинина (объемного заполнения микропор)

В своих работах М.М. Дубинин отказывается от понятий «адсорбционная поверхность» и «адсорбционный центр» и рассматривает адсорбцию как процесс конденсации адсорбата в микропорах адсорбента. В соответствии с этими представлениями предельная адсорбция равна объему микропор адсорбента.

Развивая взгляды Поляни об адсорбционном потенциале как движущей силы адсорбции, опубликованные в 1914 г.,

$$A = RT \ln c, \quad (8.3)$$

где  $c$  – относительная безразмерная концентрация адсорбата, М.М. Дубинин определяет физическую природу адсорбционного потенциала как дифференциальную мольную работу переноса вещества из адсорбционного объема в объем раствора и предлагает характеристическое уравнение адсорбции в виде

$$V/V_0 = \exp(A/E)^z, \quad (8.4)$$

где  $V/V_0$  – доля объема микропор, заполненных адсорбатом;  $E$  – характеристическая энергия адсорбции;  $z$  – структурный параметр, равный 1 – 6.

Подставив в уравнение (8.4) выражение для адсорбционного потенциала (8.3) и  $E = \beta E_s$ , получим

$$\frac{V}{V_0} = \exp\left(\frac{RT}{\beta E_s} \ln c\right)^z,$$

где  $\beta$  – коэффициент афинности;  $E_s$  – характеристическая энергия адсорбции стандартного вещества (бензола), или

$$\frac{V}{V_0} = \exp\left[-B\left(\frac{T}{\beta}\right)^z (\ln c)^z\right],$$

где  $B \equiv (R/E_s)^z = const.$

Степень заполнения поверхности можно выразить как

$$\Theta = V/V_m,$$

где  $V$  – объем адсорбированного вещества,  $V_m$  – объем адсорбата при монослойном заполнении поверхности.

Подставив  $V = \Theta V_m$  и перенеся  $V_m/V_0$  в правую часть уравнения, получим изотерму адсорбции Дубинина

$$\Theta = \frac{V_0}{V_m} \exp \left[ -B \left( \frac{T}{\beta} \right)^z (\ln c)^z \right],$$

которую часто представляют в логарифмическом виде

$$\ln \Theta = \ln \frac{V_0}{V_m} - D (\ln c)^z,$$

где  $D \equiv B(T/\beta)^z$  для данного вещества при постоянной температуре является константой.

## 8.2. Динамика адсорбции

Рассмотрим случай, когда через неподвижный слой адсорбента, не содержащий адсорбированного вещества, движется в режиме идеального вытеснения раствор с начальной концентрацией вещества  $c_0$  (рис. 8.1).

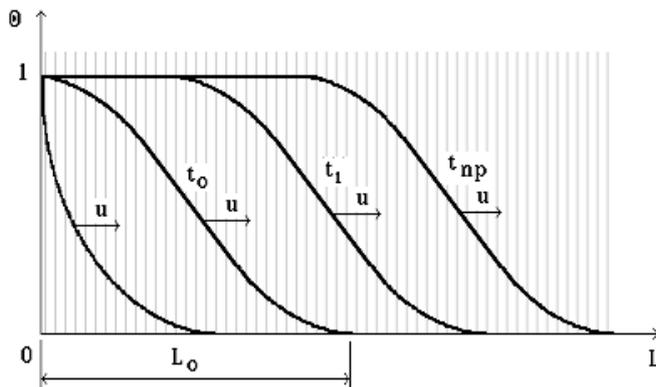


Рис. 8.1. Формирование и перенос фронта адсорбции

Поглощение вещества начинается на начальном (фронтальном) участке адсорбента. Фронтальный участок быстро насыщается, и раствор проходит через него практически без изменения концентрации. Если бы скорость адсорбции была бесконечно большой, то адсорбция в следующих слоях начиналась бы только после насыщения предыдущих. Поскольку скорость адсорбции конечна,

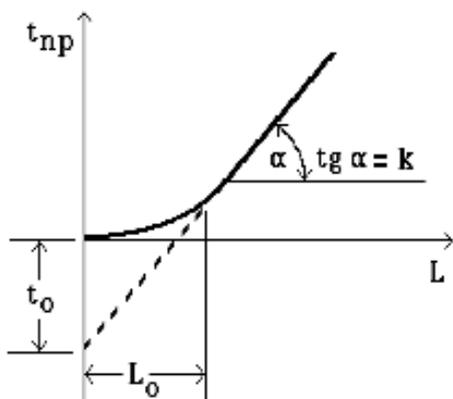
изменение концентрации адсорбата по длине слоя адсорбента происходит плавно. При этом формируется *фронт адсорбции*.

По истечении некоторого времени профиль фронта адсорбции становится практически неизменным, лишь сам фронт перемещается вдоль слоя адсорбента. Время работы слоя до насыщения фронтального участка  $t_0$ , т.е. до установления стационарного фронта адсорбции, называют *периодом формирования фронта адсорбции*.

По окончании этого периода наступает второй период, который называют *периодом параллельного переноса фронта адсорбции*. Фронт адсорбции при этом перемещается вдоль слоя адсорбента с некоторой постоянной скоростью  $u$ .

Момент выхода фронта адсорбции из слоя адсорбента называют *проскоком*. Время от начала процесса до проскока называют *временем защитного действия* или *временем проскока*, а количество поглощенного вещества до момента проскока – *динамической емкостью* адсорбента.

Зависимость времени проскока от длины слоя адсорбента описывается эмпирическим уравнением Шилова:



$$t_{пр} = kL - t_0,$$

где  $k$  – коэффициент защитного действия слоя;  $t_0$  – время формирования стационарного фронта адсорбции.

Коэффициенты уравнения Шилова могут быть найдены на основе опытных данных (рис. 8.2).

### 8.3. Адсорбенты

Адсорбенты, применяемые для очистки производственных сточных вод, должны обладать высокой

адсорбционной способностью, инертностью по отношению к адсорбату и растворителю (воде), механической прочностью, способностью к регенерации и низкой стоимостью.

Адсорбенты характеризуются размером пор и удельной поверхностью. Различают микропоры (до 3 – 7 нм), мезопоры (до 200 нм) и макропоры. В микропорах адсорбция протекает в основном за счет капиллярной конденсации, в мезопорах происходит моно- или полимолекулярная адсорбция, макропоры выполняют преимущественно транспортные функции.

К наиболее широко распространенным адсорбентам относятся активированные угли различных марок: АГ-2, БАУ, АР и другие. *Активированный уголь* получают карбонизацией при 500 – 900 °С ископаемых или древесных углей, торфа, термическим разложением синтетических полимеров. Поверхность углерода электрически нейтральна. Адсорбция происходит в основном за счет дисперсионного взаимодействия. Удельная поверхность достигает 1000 м<sup>2</sup>/г, объем микропор – 0,3 – 0,6 см<sup>3</sup>/г.

Иногда в качестве адсорбентов применяют пористые природные материалы или отходы производства: золу, коксовую мелочь, торф. Такие сорбенты обладают худшими характеристиками, но меньшей стоимостью. Эти сорбенты не регенерируют, что дополнительно удешевляет процесс.

### 8.4. Десорбция

Десорбция является обязательной составляющей частью технологических процессов адсорбционной очистки сточных вод.

Для активированных углей применяют чаще всего отдувку перегретым водяным паром. Часть пара расходуется на нагрев аппарата, конденсируется и выводится из аппарата в виде конденсата. Этот пар называется *греющим*. Десорбированные вещества вместе с другой частью пара, называемой *динамическим* паром, удаляются из аппарата и конденсируются в конденсаторах. Здесь же происходит отделение десорбированных веществ от воды. Основная масса адсорбированного вещества удаляется в начале десорбции. Скорость десорбции со временем постоянно уменьшается, а расход пара на единицу десорбированного вещества возрастает. Поэтому десорбцию из технико-экономических соображений до конца не проводят.

## 8.5. Адсорберы

### 8.5.1. Адсорберы с неподвижным слоем адсорбента

Наиболее часто применяются цилиндрические адсорберы вертикального или горизонтального исполнения (рис. 8.3), заполненные гранулированным сорбентом с размером частиц 1,5 – 5 мм. Очищаемая вода подается в аппарат снизу со скоростью от 1 до 6 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч) в зависимости от концентрации адсорбата. Очищенная вода отводится из верхней части аппарата. Процесс очистки ведут до момента проскока, после чего аппарат переключают на регенерацию.

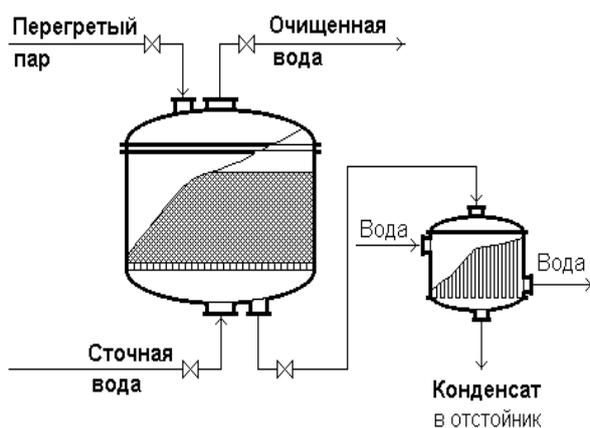


Рис. 8.3. Адсорбер периодического действия с неподвижным слоем сорбента

Продолжительность регенерации, как правило, меньше продолжительности адсорбции. Поэтому установка из двух или более аппаратов периодического действия может работать в непрерывном режиме.

### 8.5.2. Адсорберы с суспендированным адсорбентом

Адсорбционная установка с суспендированным сорбентом состоит из нескольких аппаратов с мешалками, соединенных каскадно (рис. 8.4). Очищаемая вода проходит последовательно через все аппараты. Адсорбент подается в каждый из аппаратов. На выходе каждого аппарата установлены сепараторы для отделения адсорбента от очищаемой воды. Обычно используются гидроциклоны или фильтры непрерывного действия.

Каждый из аппаратов работает в режиме, близком к идеальному смешению. Поэтому степень извлечения адсорбата в каждом аппарате не может быть больше равновесной. Поскольку в последующий аппарат подается частично очищенная вода из предыдущего, коэффициент очистки каскада в целом может быть достаточно высоким.

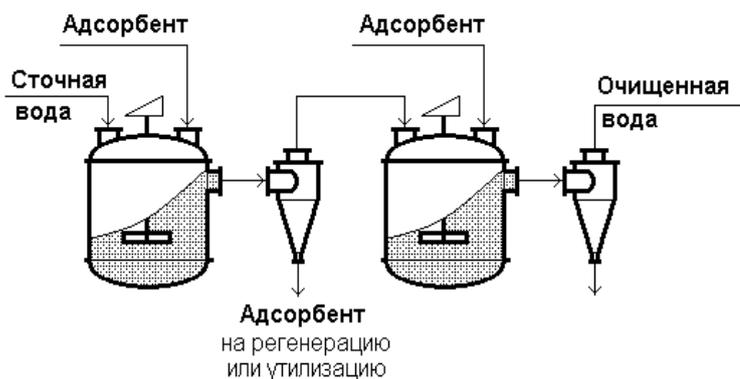


Рис. 8.4. Каскад адсорберов непрерывного действия с суспендированным адсорбентом

## 9. ЭКСТРАКЦИЯ

*Экстракцией* называют процесс извлечения одного или нескольких компонентов из раствора с помощью избирательного растворителя. Экстракция широко используется для очистки производственных сточных вод от солей металлов, фенолов и других соединений.

При экстракции *исходный раствор* и несмешивающийся с ним *экстрагент* приводят в контакт между собой, в результате чего экстрагируемое вещество переходит из раствора в экстрагент. В результате экстракции образуются *экстракт* – раствор извлекаемого вещества в экстрагенте и *рафинат* – остаточный исходный раствор, из которого в той или иной степени удалены экстрагируемые компоненты. Экстракт и рафинат отделяют друг от друга отстаиванием, после чего извлекают экстрагированное вещество из экстракта и проводят регенерацию экстрагента из рафината.

### 9.1. Равновесие в гетерогенной системе жидкость – жидкость

Экстракция протекает в двухфазной трехкомпонентной системе. Компонентами этой системы являются: растворитель, из которого извлекается экстрагируемое вещество (применительно к очистке сточных вод таким растворителем является вода), экстрагент и экстрагируемое вещество. Одной из фаз является раствор экстрагируемого вещества в воде, другой – раствор экстрагируемого вещества в экстрагенте.

Не существует нерастворимых друг в друге жидкостей. Экстрагент частично растворяется в воде, а вода – в экстрагенте. Поэтому правильнее было бы говорить о фазе как о растворе экстрагируемого вещества в насыщенном растворе воды в экстрагенте или экстрагента в воде.

При экстракции неорганических веществ из водных растворов обычно удается подобрать экстрагент, практически нерастворимый в водной фазе. Например, растворимость широко применяемого экстрагента трибутилфосфата в воде составляет 0,02 вес. %. Поэтому в дальнейшем взаимной растворимостью растворителя и экстрагента будем пренебрегать, что позволит упростить изложение материала, не затрагивая общности основных зависимостей.

Движущей силой процесса экстракции является разность химических потенциалов распределяемого вещества в воде и экстрагенте. Переход вещества из одной фазы в другую будет продолжаться до момента выравнивания этих потенциалов, т.е. до наступления равновесия.

### 9.1.1. Изотерма экстракции

Состояние равновесия характеризуется *изотермой распределения* или *изотермой экстракции*:

$$y^* = kx^*,$$

где  $y$  – концентрация распределяемого вещества в экстракте;  $x$  – концентрация распределяемого вещества в рафинате;  $k$  – коэффициент пропорциональности, называемый *коэффициентом распределения*. Символ «\*» означает равновесные условия.

В простейшем случае при отсутствии диссоциации или ассоциации молекул экстрагируемого вещества в обеих фазах коэффициент распределения  $k$  может считаться величиной постоянной при данной температуре. При этом изотерма экстракции имеет вид прямой  $a$  в координатах  $x - y$  (рис. 9.1а).

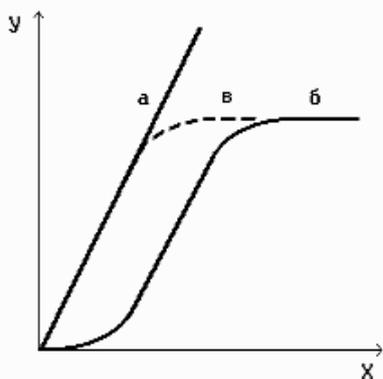


Рис. 9.1. Изотермы экстракции

Во многих случаях равновесная зависимость усложняется вследствие химического взаимодействия экстрагируемого вещества с экстрагентом, а также из-за различных состояний этого вещества в разных фазах (например, молекулы экстрагируемого вещества диссоциируют в водной фазе и не диссоциируют в экстрагенте). Равновесная зависимость при этом становится нелинейной, а коэффициент распределения становится функцией концентрации.

Количественные характеристики равновесий подобного вида могут быть установлены с помощью *закона действия масс*.

Рассмотрим такой подход на примере типичного процесса экстракции солей металлов нейтральными органическими экстрагентами (эфиром, четыреххлористым углеродом и т.п.).

Для упрощения изложения соль металла будем считать бинарным электролитом, т.е. молекула соли состоит из одного катиона и одного аниона. Заряды катиона и аниона в этом случае значения не имеют и условно принимаются равными единице. С этой же целью будем считать, что в органической фазе образуется сольват только с одной молекулой экстрагента.

Соль металла и кислоты ( $MA_n$ ) в водной фазе диссоциирует на ионы, а в органической фазе образует сольват с молекулами экстрагента  $S$



Согласно закону действия масс, константа равновесия этой реакции

$$K_p = \frac{[MA_n \cdot S]}{[M^+][An^-][S]}. \quad (9.1)$$

Квадратные скобки здесь означают молярные концентрации веществ.

Пусть равновесная концентрация распределяемого вещества в водной фазе равна  $x^*$ , а в органической –  $y^*$ . Тогда  $[M^+] = x^*$ ;  $[MA_n \cdot S] = y^*$ . Если в водном растворе нет других солей с одноименным анионом  $An^-$ , то, учитывая, что один моль катионов металла связан с одним молем анионов, имеем  $[An^-] = [M^+] = x^*$ . Величина  $[S]$  в уравнении (9.1) является концентрацией свободного, т.е. не связанного в сольват, экстрагента. Один моль металла связывает один моль экстрагента, а  $y^*$  молей металла свяжут  $y^*$  молей экстрагента. Поэтому концентрация свободного экстрагента  $[S] = S_0 - y^*$ , где  $S_0$  – начальная концентрация экстрагента.

С учетом изложенного представим уравнение (9.1) в виде

$$K_p = \frac{y^*}{x^* \cdot x^* (S_0 - y^*)}.$$

Отсюда найдем уравнение изотермы экстракции

$$y^* = \frac{K_p (x^*)^2}{1 + K_p (x^*)^2} S_0 \quad (9.2)$$

и коэффициента распределения

$$k = \frac{y^*}{x^*} = \frac{K_p x^*}{1 + K_p (x^*)^2} S_0. \quad (9.3)$$

При низких концентрациях ( $K_p (x^*)^2 \ll 1$ ) изотерма (9.3) превращается в параболу  $y^* = K_p (x^*)^2 S_0$ , а при высоких концентрациях ( $K_p (x^*)^2 \gg 1$ ) – в горизонтальную прямую  $y^* = S_0$ . При этом изотерма экстракции имеет вид б (см. рис. 9.1). Коэффициент распределения  $k$  при  $x^* \rightarrow 0$  обращается в нуль. Это означает, что глубокое извлечение экстрагируемого компонента не достижимо.

### 9.1.2. Эффект высаливания

Эта трудность преодолевается путем добавления *высаливателей* – солей с одноименным анионом и малотоксичным катионом для экстрагирования тяжелых металлов или наоборот – солей с одноименным анионом и малотоксичным катионом для экстрагирования кислот.

Пусть концентрация высаливателя равна  $x_0$ , тогда концентрация анионов в водной фазе  $[An^-] = x^* + x_0$ , а уравнения изотермы экстракции (9.2) и коэффициента распределения (9.3) примут вид

$$y^* = \frac{K_p x^* (x^* + x_0)}{1 + K_p x^* (x^* + x_0)} S_0 = \frac{K_p (x^*)^2 + K_p x^* x_0}{1 + K_p (x^*)^2 + K_p x^* x_0} S_0; \quad (9.4)$$

$$k = \frac{K_p x^* + K_p x_0}{1 + K_p (x^*)^2 + K_p x^* x_0} S_0.$$

В области низких концентраций ( $K_p(x^*)^2 \ll 1$ ) изотерма (9.4) перестает быть параболой ( $dy^*/dx^* > 0$ ), а при высоких концентрациях ( $K_p(x^*)^2 \gg 1$ ) – остается горизонтальной прямой  $y^* = S_0$ . Изотерма экстракции в этом случае имеет вид *в* (см. рис. 9.1). Коэффициент распределения  $k$  при  $x^* \rightarrow 0$  стремится к величине  $K_p x_0 S_0 > 0$ , и извлечение становится достаточно полным.

При экстракции солей металлов органическими кислотами коэффициент распределения является функцией pH водной фазы. Поэтому в таких процессах экстракцией управляют, изменяя кислотность исходного раствора.

## 9.2. Методы экстракции

### 9.2.1. Одноступенчатая (однократная) экстракция

Этот простейший метод экстракции заключается в том (рис. 9.2), что

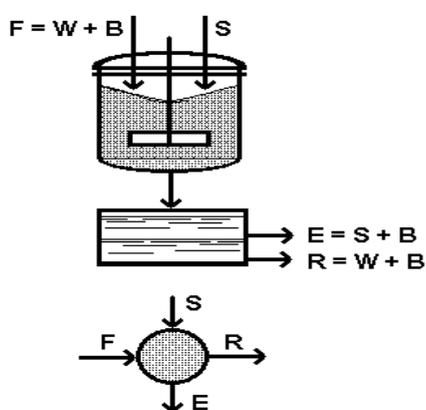


Рис. 9.2. Схема одноступенчатой экстракции

исходный раствор  $F$ , состоящий из двух компонентов: растворителя (воды)  $W$  и растворенного вещества  $B$ , перемешивают с экстрагентом  $S$  в смесителе периодического действия, после чего смесь сливают в сепаратор-отстойник. В отстойнике смесь разделяется на два слоя: экстракт  $E = S + B$  и рафинат  $R = W + B$ . При достаточном времени контакта могут быть получены близкие к равновесным концентрации распределяемого вещества  $B$  в экстракте и рафинате.

Рассмотрим наиболее простой случай, когда жидкие фазы практически нерастворимы друг в друге.

Пусть  $w$  кг исходного раствора с концентрацией  $x_0$  смешиваются с  $s$  кг экстрагента. В результате экстракции получаются равновесные фазы: рафинат с концентрацией  $x^*$  и экстракт с концентрацией  $y^*$ . (Концентрации в данном случае выражены в кг вещества В/кг растворителя.)

Материальный баланс по распределяемому веществу

$$wx_0 = wx^* + sy^*.$$

Учитывая, что  $y^* = kx^*$ , найдем концентрацию получаемого рафината

$$wx_0 = wx^* + skx^*;$$

$$x^* = \frac{wx_0}{w + sk} = \frac{x_0}{1 + z} \quad (9.5)$$

и концентрацию экстракта

$$y^* = kx^* = \frac{kx_0}{1 + z}. \quad (9.6)$$

Достижимая степень извлечения  $\Phi$  распределяемого вещества определяется как отношение количества извлеченного вещества к количеству этого вещества в исходном растворе:

$$\Phi = \frac{sy^*}{wx_0} = \frac{skx_0}{wx_0 \left(1 + \frac{s}{w}k\right)} = \frac{\frac{s}{w}k}{1 + \frac{s}{w}k} = \frac{z}{1 + z}. \quad (9.7)$$

В уравнениях (9.5) – (9.7)  $z \equiv ks/w$  – экстракционный фактор.

Величина экстракционного фактора имеет важное технико-экономическое значение при проведении процессов экстракции. При низких значениях  $z$  степень извлечения распределяемого компонента из исходного раствора также мала, при высоких значениях  $z$  возрастает стоимость регенерации экстрагента. Оптимальные значения экстракционного фактора находятся в пределах от 1,5 до 2.

Для построения графика процесса одноступенчатой экстракции на диаграмме  $y = f(x)$  наносят равновесную линию  $y^* = f(x^*)$  и ставят на оси абсцисс начальную точку рабочей линии с координатами  $x = x_0$  и  $y = 0$  (рис. 9.3).

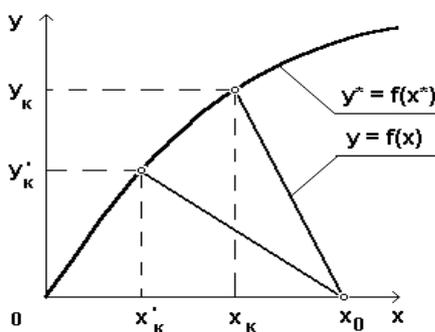


Рис. 9.3. Рабочая линия одноступенчатой экстракции

Из материального баланса экстракции следует, что

$$y = \frac{w}{s} x - \frac{w}{s} x,$$

т.е. тангенс угла наклона рабочей линии процесса равен  $-w/s$ .

Если в результате экстракции достигается равновесие фаз, то прямую продолжают до пересечения с линией равновесия. Координаты точки пересечения выражают составы получаемых экстракта  $y_k = y^*$  и рафината  $x_k = x^*$ . Чем больше расход экстрагента  $s$ , тем меньше тангенс угла наклона рабочей линии, и, следовательно, тем ниже концентрации извлекаемого вещества как в экстракте, так и в рафинате.

### 9.2.2. Многоступенчатая экстракция при перекрестном потоке

Экстракция этим способом проводится в нескольких ступенях, через которые последовательно движется исходный раствор. Во всех ступенях, начиная со второй, исходным раствором является рафинат предыдущей ступени. Экстрагент подается во все ступени параллельно (рис. 9.4).

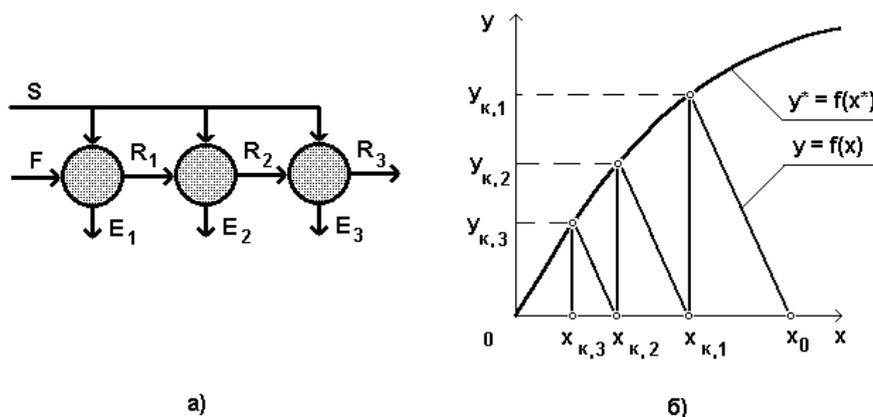


Рис. 9.4. Схема (а) и рабочая линия (б) многоступенчатой экстракции при перекрестном потоке

На каждую следующую ступень подаются все более обедненные экстрагируемым веществом рафинаты, поэтому концентрации экстрактов снижаются от первой ступени к последней. В результате для получения рафината высокой чистоты требуются большие объемные соотношения экстрагента и исходного раствора, что связано с удорожанием всего процесса экстракции.

Поэтому процессы такого типа применяют в промышленности в редких случаях, когда для экстракции можно применить дешевый экстрагент и утилизировать его без регенерации.

### 9.2.3. Многоступенчатая противоточная экстракция

По этой схеме (рис. 9.5) исходный раствор и экстрагент поступают с противоположных концов установки и движутся противотоком друг к другу через ряд последовательных ступеней.

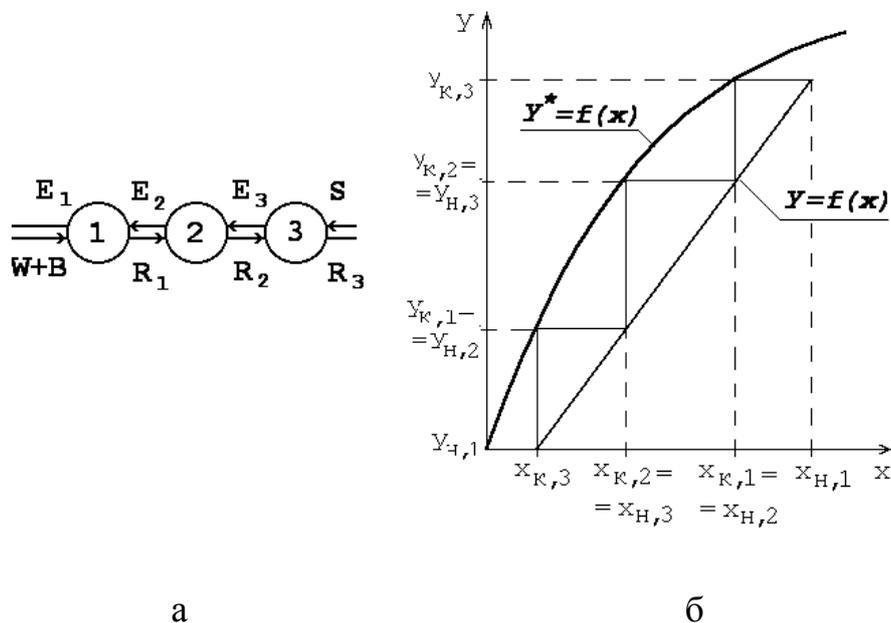


Рис. 9.5. Схема (а) и рабочая линия (б) многоступенчатой противоточной экстракции

Конечный экстракт удаляется из первой ступени, а конечный рафинат из последней. При этом на последней ступени рафинат, наиболее обедненный экстрагируемым компонентом, взаимодействует со свежим экстрагентом, не содержащим этого компонента. На первой ступени экстрагент, концентрация извлекаемого вещества в котором близка к насыщению, взаимодействует с наиболее концентрированным раствором этого компонента. Благодаря этому движущая сила процесса выравнивается по всей установке, достигается достаточно высокая средняя скорость процесса и осуществляется наиболее полное извлечение экстрагируемого компонента из исходного раствора.

Рассмотрим материальный баланс процесса экстракции вещества В из исходного двухкомпонентного раствора  $W + B$  экстрагентом  $S$ . Взаимной растворимостью растворителя исходного раствора  $W$  и экстрагента  $S$  можно пренебречь. В этом случае массовые потоки растворителей по длине установки остаются постоянными и равными соответственно  $w$  и  $s$ .

Для некоторой  $n$ -й ступени установки справедливо соотношение

$$w(x_0 - x_{n-1}) = s(y_1 - y_n),$$

откуда следует, что

$$y_n = \frac{w}{s}(x_0 - x_{n-1}) + y_n.$$

Полученное уравнение рабочей линии изображается прямой линией, тангенс угла наклона которой равен  $w/s$  (см. рис. 9.5).

Процесс многоступенчатой экстракции может быть изображен в виде ступенек между рабочей линией и линией равновесия. Каждая такая ступенька называется *теоретической ступенью экстракции*. Поскольку в реальных установках равновесие на каждой ступени не достигается в силу ограниченности времени контакта, число реальных ступеней экстракции всегда больше числа теоретических ступеней.

В зависимости от вида контакта между фазами экстракционные аппараты бывают *ступенчатыми*, где изменение состава фаз происходит скачкообразно, от ступени к ступени, из которых состоит аппарат, и *дифференциально-контактными*, в которых изменение состава фаз по длине аппарата приближается к непрерывному.

Скорость процесса экстракции зависит от площади контакта несмешивающихся жидких фаз. Различают сплошную и дисперсную фазы. Дисперсная фаза, которой является экстрагент, распределяется в сплошной фазе в виде капель. В зависимости от источника энергии, используемой для диспергирования одной из фаз, экстракторы подразделяются на аппараты, в которых *диспергирование* происходит *за счет* собственной энергии потоков, и аппараты *с внешним подводом энергии*.

Обязательной стадией процесса экстракции является разделение (сепарация) фаз. В зависимости от сил, под действием которых осуществляется сепарация фаз, различают экстракторы с разделением фаз *в поле тяжести* (гравитационные экстракторы) и экстракторы с разделением фаз *в центробежном поле* (центробежные экстракторы).

По принципу организации процесса экстракторы делятся на аппараты *периодического действия* и аппараты *непрерывного действия*.

### **9.3. Ступенчатые экстракторы**

#### **9.3.1. Смесительно-отстойные экстракторы**

Экстракторы этого типа состоят из ряда ступеней, каждая из которых содержит смеситель и отстойник (рис. 9.6). Движение жидких фаз через ступени осуществляется в режиме противотока. Экстрагент подается в смеситель последней ступени. Туда же параллельным потоком подается рафинат из отстойника предыдущей ступени. После смешения фазы разделяются в отстойнике последней ступени, откуда конечный рафинат удаляется в качестве основного продукта, а экстракт направляется в смеситель предыдущей ступени.

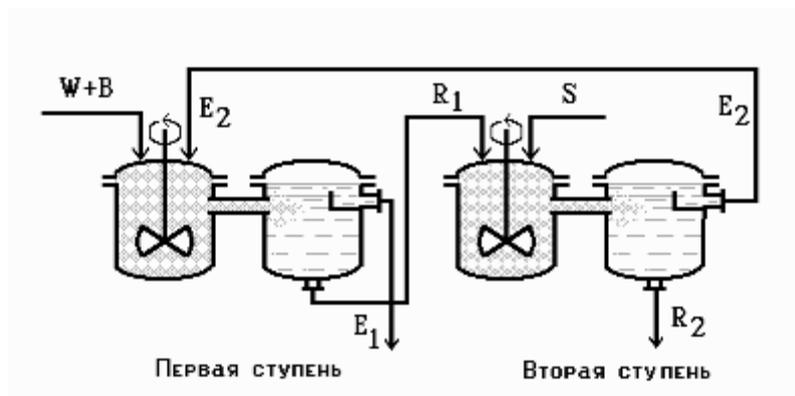


Рис. 9.6. Двухступенчатый смесительно-отстойный экстрактор

Смешение жидкостей может происходить не только с помощью механических мешалок, но и посредством насосов, инжекторов и другими способами. Разделение фаз можно осуществлять не только в гравитационных отстойниках, но и в сепараторах центробежного типа, например в гидроциклонах или центрифугах. Поэтому число вариантов смесительно-отстойных экстракторов велико.

В смесительно-отстойных экстракторах достигается интенсивное взаимодействие между фазами, причем эффективность каждой ступени может приближаться к одной теоретической ступени разделения. Эти аппараты хорошо работают при малых расходах экстрагента – 1/10 и менее от расхода водного раствора, что позволяет получать концентрированные экстракты. Важным достоинством смесительно-отстойных экстракторов является возможность изменения числа ступеней экстракции.

Недостатками экстракторов этого типа является сложность конструкции, обусловленная наличием мешалок в каждой ступени, и большая площадь, занимаемая установкой. Капитальные затраты и эксплуатационные расходы для таких экстракторов выше, чем для экстракторов других типов.

## 9.4. Дифференциально-контактные экстракторы

### 9.4.1. Распылительные колонны

Распылительный колонный экстрактор представляет собой полую колонну, оборудованную устройствами для ввода и вывода фаз (рис. 9.7).

Легкая фаза, которой может быть как экстрагент, так и водный раствор, подается в нижнюю часть колонны через распределитель. Проходя через отверстия распределителя, легкая фаза диспергируется на капли и движется снизу вверх (всплывает) через слой тяжелой фазы, которой заполнена колонна. В верхней части колонны находится верхняя отстойная зона, имеющая больший диаметр по сравнению с колонной.

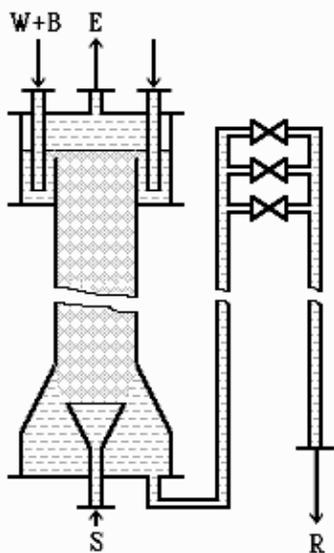


Рис. 9.7. Распылительный колонный экстрактор

В этой зоне происходит отделение легкой фазы от эмульсии и вывод ее из аппарата.

Тяжелая фаза подается на дно верхней отстойной зоны, переливом поступает в колонну и собирается в нижней отстойной зоне. Вывод тяжелой фазы осуществляется через гидравлический затвор, с помощью которого достигается полное заполнение колонны жидкостью. Уровень раздела фаз в колонне регулируется высотой перелива тяжелой фазы с помощью вентилей.

Каждому расходу тяжелой фазы соответствует некоторый оптимальный расход легкой фазы. С увеличением расхода легкой фазы возрастает число ее капель в единице объема аппарата, и уменьшается доля поперечного сечения,

свободного для прохождения сплошной тяжелой фазы. Это, в свою очередь, вызывает возрастание локальных скоростей относительного движения фаз, и все большее число капель начинает двигаться вниз вместе с тяжелой фазой, т.е. навстречу основному потоку легкой фазы. Возникают циркуляционные токи дисперсной фазы (обратное перемешивание), которые существенно уменьшают среднюю движущую силу процесса и интенсивность экстракции. Дальнейшее увеличение расхода тяжелой фазы приведет к уносу капель из зоны экстракции, образованию второй поверхности раздела фаз в нижней отстойной зоне, нарушению противотока, т.е. к захлебыванию колонны.

С уменьшением расхода дисперсной (легкой) фазы резко снижается поверхность раздела фаз как за счет уменьшения числа капель в единице объема, так и за счет увеличения их размеров. При этом происходит пропорциональное снижение степени извлечения экстрагируемого компонента.

Распылительные экстракторы характеризуются простотой конструкции, высокой производительностью, но вместе с тем очень низкой интенсивностью экстракции.

#### 9.4.2. Полочные колонные экстракторы

Полочные экстракторы (рис. 9.8) представляют собой колонны с тарелками-перегородками различной конструкции. Перегородки имеют форму либо чередующихся дисков и колец, либо дисков с вырезами в виде сегментов. Расстояние между соседними полками составляет обычно 50 – 150 мм.

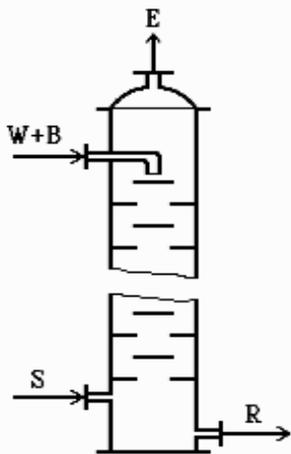


Рис. 9.8. Полочный колонный экстрактор

Легкая жидкость (экстрагент) при движении вверх разбивается на капли, которые под каждой полкой сливаются друг с другом (коалесцируют) и обтекают полку в виде ламинарной пленки, которая омывается сплошной фазой.

Интенсивность массопередачи в полочных колоннах несколько выше, чем в распылительных, главным образом за счет уменьшения обратного перемешивания.

## 9.5. Экстракторы с подводом внешней энергии

### 9.5.1. Роторно-дисковые экстракторы

Экстрактор этого типа представляет собой полочный колонный экстрактор, по оси которого проходит вертикальный вал с закрепленными на нем дисками (рис. 9.9). На корпусе экстрактора симметрично относительно дисков закреплены неподвижные кольцевые перегородки, которые вместе с вращающимися дисками образуют смесительную зону. Сверху и снизу к смесительной зоне примыкают отстойные зоны.

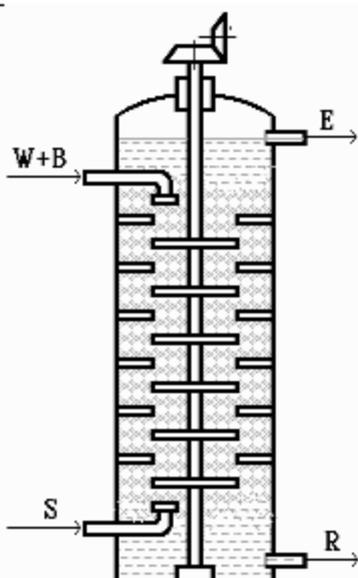


Рис. 9.9. Роторно-дисковый колонный экстрактор

Экстрагент подается под нижний диск и диспергируется за счет его вращения. Под неподвижной перегородкой происходит частичное разделение легкой и тяжелой фаз. Легкая фаза движется вверх и вновь диспергируется следующим диском. Этот процесс повторяется в каждой секции колонны, в результате чего достигается интенсивное перемешивание фаз и увеличивается поверхность их контакта.

Экстрагент подается под нижний диск и диспергируется за счет его вращения. Под неподвижной перегородкой происходит частичное разделение легкой и тяжелой фаз. Легкая фаза движется вверх и вновь диспергируется следующим диском. Этот процесс повторяется в каждой секции колонны, в результате чего достигается интенсивное перемешивание фаз и увеличивается поверхность их контакта.

Неподвижные перегородки служат для уменьшения продольного перемешивания и для предотвращения закручивания потоков вращающимся ротором.

Для повышения эффективности диспергирования экстрагента на валу крепят не плоские диски, а открытые турбинные мешалки. В этом случае на корпусе аппарата устанавливают дополнительные вертикальные ребра

для раскручивания потока жидкости, отбрасываемого мешалкой. В некоторых аппаратах неподвижные перегородки делают с меньшим отверстием в центре, так что они накрывают мешалку. В каждой секции устанавливают вертикальные перфорированные перегородки в виде колец. В аппаратах с такими перегородками в каждой секции практически полностью разделяются легкая и тяжелая фазы, при этом происходит выравнивание концентраций по объему каждой фазы. Аппараты такого типа, несмотря на внешнюю схожесть с роторно-дисковыми экстракторами, следует отнести к смесительно-отстойным экстракторам вертикального типа.

В непрерывно действующих колонных механических экстракторах достигается высокая интенсивность массопередачи. Эти аппараты занимают небольшую площадь и надежны в эксплуатации. К недостаткам аппаратов следует отнести небольшое число ступеней экстракции (не более 8). При большем числе ступеней значительно возрастает высота аппарата и усложняется конструкция ротора. Аппараты этого типа не применимы, если водный раствор и экстрагент образуют устойчивую эмульсию, поскольку время отстаивания в этих аппаратах невелико и не может регулироваться.

#### 9.5.2. Пульсационные экстракторы

В экстракторах этого типа внешняя энергия подводится к аппарату за счет пульсаций жидкой фазы, создание которой возможно двумя способами:

1) с помощью вибрирующих внутри аппарата перфорированных тарелок, укрепленных на общем штоке, к которому подводится возвратно-поступательное движение;

2) посредством специального механизма (пульсатора), находящегося вне аппарата. Создаваемые пульсатором колебания гидравлически передаются жидкости в экстракторе.

Второй способ более экономичен и осуществляется при отсутствии движущихся частей в самом аппарате. Поэтому экстракторы с внешними пульсаторами применяются наиболее часто.

Пульсации способствуют лучшему дроблению диспергируемой фазы на капли и увеличению поверхности контакта фаз, интенсивному перемешиванию фаз, а также увеличению времени пребывания диспергируемой фазы в экстракторе. Увеличение интенсивности пульсаций приводит к увеличению продольного перемешивания и, как следствие, к уменьшению коэффициента массопередачи.

Использование пульсаций как метода интенсификации процесса экстракции возможно в экстракторах различных конструкций. Наиболее часто этот метод применяют для ситчатых и насадочных экстракторов (рис. 9.10). Поршневой пульсатор представляет собой бесклапанный поршневой или плунжерный насос, который присоединяется либо к линии подачи экстрагента, либо непосредственно к самой колонне. Взамен поршневого пульсатора могут быть использованы мембранные, сильфонные, пневматические и другие насосы.

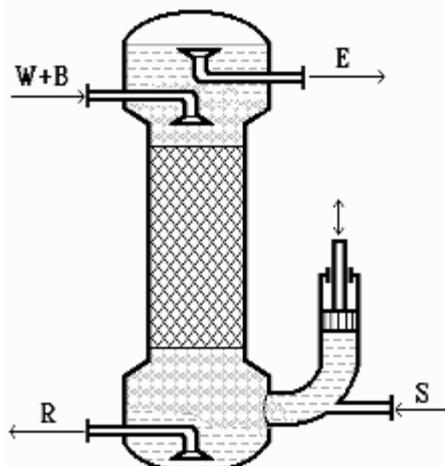


Рис. 9.10. Насадочный пульсационный экстрактор

По интенсивности работы и производительности пульсационные экстракторы приближаются к механическим экстракторам с мешалками, но выгодно отличаются от них отсутствием движущихся частей в самом экстракторе. Основным недостатком пульсационных экстракторов – ограниченность диаметра аппарата (не более 800 мм).

При больших диаметрах значительно увеличивается неравномерность скоростей жидкости по сечению аппарата и резко увеличивается расход энергии на создание пульсаций.

### 9.5.3. Центробежные экстракторы

Использование центробежных сил является эффективным средством как смешения, так и разделения фаз при экстракции. Принцип работы центробежного экстрактора (рис. 9.11) заключается в следующем.

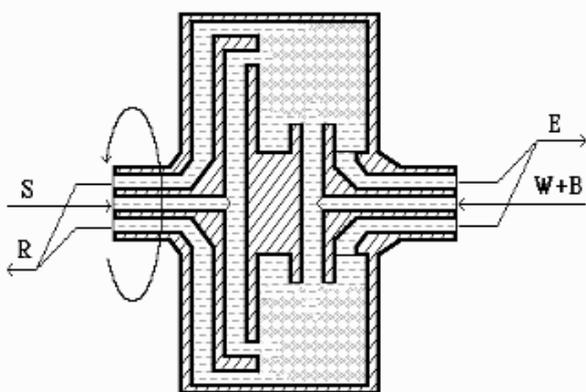


Рис. 9.11. Центробежный экстрактор

На вращающемся валу с двумя концентрическими каналами для подвода и отвода жидкости закреплен ротор. Очищаемый раствор и экстрагент подаются через центральные каналы с противоположных концов вала. При этом легкая фаза (экстрагент) вводится в ротор ближе к наружному краю, а тяжелая фаза (водный раствор) – ближе к оси ротора. Тяжелая фаза под действием центробежной силы отбрасывается к внешнему краю ротора, вытесняя легкую фазу к оси ротора. Таким образом, фазы движутся противоток с высокой скоростью.

На вращающемся валу с двумя концентрическими каналами для подвода и отвода жидкости закреплен ротор. Очищаемый раствор и экстрагент подаются через центральные каналы с противоположных концов вала. При этом легкая фаза (экстрагент) вводится в ротор ближе к наружному краю, а тяжелая фаза (водный раствор) – ближе к оси ротора. Тяжелая фаза под действием центробежной силы

Для увеличения времени контакта фаз и улучшения диспергирования экстрагента внутри ротора по всей его ширине размещена спиральная перфорированная перегородка. Диспергирование легкой фазы происходит при прохождении ее через отверстия перегородки. Разделение фаз осуществляется на сплошных участках перегородки. Смешение и разделение фаз происходит одновременно и многократно повторяется.

Легкая фаза собирается вблизи оси ротора и отводится через внешний канал со стороны ввода тяжелой фазы, а тяжелая фаза отводится через внешний канал со стороны ввода легкой фазы.

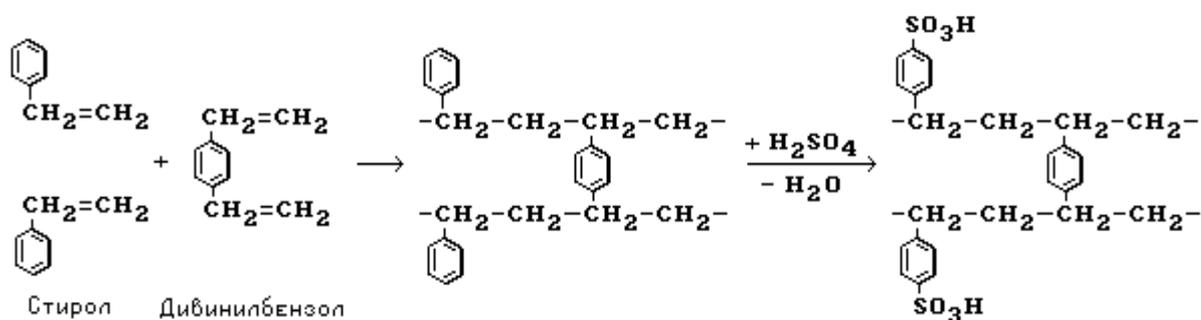
В промышленных экстракторах число оборотов ротора составляет от 1200 до 5000 мин<sup>-1</sup>, диаметр ротора не превышает 1,5 м. Центробежные экстракторы весьма компактны и сочетают значительную производительность с высокой интенсивностью массопередачи. Экстракторы этого типа характеризуются малым временем контакта фаз.

## 10. ИОНООБМЕННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД

### 10.1. Иониты

Ионный обмен представляет собой процесс взаимодействия раствора с твердой фазой, обладающей свойством обменивать содержащиеся в ней ионы на другие ионы, присутствующие в растворе. Такие вещества получили название ионитов.

В качестве ионитов могут быть использованы природные неорганические соединения типа полимерных силикатов (цеолитов), окисленные или сульфированные угли и др. В настоящее время наибольшее распространение получили иониты на основе синтетических смол. Часто для этих целей используются сополимеры стирола и дивинилбензола. Стирол образует длинные полимерные цепи, а дивинилбензол формирует мостики (или сшивки) между этими цепями. При этом образуется одна гигантская трехмерная молекула. Активные группы вводят в эту молекулу аминированием или сульфированием:



В ионообменных процессах осуществляется избирательное поглощение одного или нескольких компонентов из растворов с помощью ионитов.

Отличие ионообменных процессов от адсорбционных заключается в том, что обмен ионами между раствором и ионитом связан с протеканием гетерогенной химической реакции. Процесс ионного обмена состоит из трех стадий: транспорт ионов из объема жидкой фазы к поверхности ионита (внешняя диффузия), транспорт ионов внутрь зерен ионита (внутренняя диффузия) и реакция ионного обмена. Любая из этих стадий может быть лимитирующей скоростью процесса в целом.

Процессы ионообменной очистки сточных вод по технико-экономическим показателям успешно конкурируют с другими методами очистки. Этому способствует простота аппаратного оформления ионного обмена.

#### 10.1.1. Общая характеристика и классификация

Синтетические ионообменные смолы представляют собой полимеры с пространственной структурой, содержащие функциональные группы, способные диссоциировать в водных растворах на ионы – так называемые ионогенные группы. При диссоциации этих групп образуются по меньшей мере два иона: один из которых (катион или анион в зависимости от типа ионита) химически связан со структурой полимера и поэтому неподвижен, а другой, противоположный по знаку заряда, может переходить в раствор. Первый тип ионов называют фиксированными, а второй – противоионами.

В зависимости от противоиона, которым насыщена ионообменная смола, различают *H*-форму, *Na*-форму, *Ca*-форму и т.п. для катионитов и соответственно *OH*-форму, *Cl*-форму для анионитов.

Иониты разделяют на катиониты, вступающие в реакции катионного обмена  $RH + Na^+ \rightarrow RNa + H^+$ , и аниониты, вступающие в реакции обмена анионами  $ROH + Cl^- \rightarrow RCl + OH^-$ . Промежуточное положение занимают амфолиты, которые содержат как кислотные, так и основные ионогенные группы, и, в зависимости от условий процесса, могут вести себя либо как катиониты, либо как аниониты.

В соответствии со степенью ионизации в растворе катиониты делятся на сильно- и слабокислотные. Сильнокислотные катиониты способны к обмену ионов в щелочной, нейтральной и кислой средах. В качестве фиксированных ионов они обычно содержат сульфогруппу  $-SO_3^-$ . Слабокислотные катиониты способны к обмену катионов только в щелочной или нейтральной среде ( $pH \geq 7$ ). В качестве фиксированных ионов они содержат слабо диссоциирующие кислотные группировки, например кобоксильную группу  $-COO^-$ .

Аналогичным образом аниониты делятся на сильноосновные и слабоосновные. Сильноосновные аниониты способны к ионному обмену

как в кислотной, так и в щелочной среде. Эти аниониты наиболее часто содержат в качестве фиксированных ионов четвертичную аммониевую группу  $-NR_3^+$ . Слабоосновные аниониты способны к обмену анионами только в кислой среде. Активными группами в них являются первичные, вторичные или третичные аммониевые группы:  $-NH_3^+$ ,  $-NRH_2^+$  и  $-NR_2H^+$ .

### 10.1.2. Сорбционные свойства и селективность

Сорбционную способность ионитов оценивают полной, равновесной и рабочей обменной емкостью. Полная обменная емкость выражается общим числом ионогенных групп в единице объема или массы ионита (экв/г или экв/см<sup>3</sup>) и является характеристикой ионита.

Реакция ионного обмена является обратимой и протекает до достижения равновесного состояния. Количество ионов, вступивших в реакцию обмена при достижении равновесия, называют равновесной обменной емкостью и выражают в тех же единицах. Равновесная емкость зависит от условий проведения процесса (концентрации, температуры, рН) и всегда меньше полной емкости.

Рабочие процессы ионного обмена протекают в неравновесных условиях. Эффективность использования ионита характеризуется рабочей обменной емкостью, значение которой зависит от технологического режима проведения процесса (относительных скоростей движения фаз, времени контакта и др.). Чем ближе значение рабочей емкости к равновесной, тем эффективнее используются свойства ионита.

## 10.2. Схемы ионообменных установок

### 10.2.1. Аппараты с неподвижным слоем ионита

В производственной практике широко распространены ионообменные установки периодического действия с неподвижным слоем ионита.



Рис. 10.1. Ионообменный аппарат с неподвижным слоем ионита

Типичный ионообменник (рис. 10.1) представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, внутри которого на опорной решетке расположен слой гранулированного ионита. Для равномерного распределения очищаемого раствора по сечению аппарата служат специальные распределительные устройства. Иногда для распределения раствора используют слой крупнозернистого инертного материала (гравия,

кварца, антрацита) толщиной не более 200 мм. Для предотвращения уноса частиц смолы сверху ее закрывают сеткой из нержавеющей стали или полимерных материалов. Высота колонны должна быть значительно больше высоты слоя смолы, чтобы дать возможность перейти слою в псевдооживленное состояние при промывке смолы восходящим потоком.

Цикл работы такой установки складывается из четырех стадий: ионообмен; отмывка ионита от сточных вод; регенерация ионита; отмывка ионита от регенерирующего раствора.

На первой стадии очищаемый раствор подается в верхнюю часть аппарата через распределительное устройство. Раствор самотеком движется вниз и выводится из нижней части аппарата.

На второй стадии в аппарат подается промывная вода. Подача воды осуществляется насосом снизу вверх. Слой ионита при этом переходит в псевдооживленное состояние. При промывке ионита таким способом происходит не только его отмывка от исходного раствора, но и удаление из слоя ионита накопившихся в нем механических примесей. При работе аппарата в каскаде с другими аппаратами того же назначения в качестве промывной воды может быть использована очищаемая вода. В этом случае промывная вода после отделения от нее механических примесей направляется в другой аппарат для очистки.

После отмывки ионита проводится его регенерация. Регенерирующий раствор подают в аппарат сверху, так же как и очищаемый раствор. В качестве регенерирующих растворов в зависимости от типа ионита используют растворы кислот и щелочей.

По окончании стадии регенерации проводят тщательную отмывку ионита от регенерирующего раствора обессоленной водой или конденсатом, подавая ее (или его) сверху вниз.

Аппараты такого типа предназначены для очистки сточных вод от одного вида ионов: катионов или анионов. Следует отметить, что ионообменные смолы общего назначения не обладают селективными свойствами. В реакцию ионного обмена будут вступать все катионы или анионы, содержащиеся в растворе, независимо от того, требуется это по технологическим соображениям или нет. Поэтому часть обменной емкости ионита (иногда – большая часть) будет расходоваться впустую.

Для избирательной очистки сточных вод от определенных ионов применяются специальные ионообменные смолы, способные к образованию комплексных соединений типа хелатов с извлекаемыми ионами. Эти смолы значительно дороже универсальных и используются в том случае, когда извлекаемые ионы представляют собой ценный химический продукт.

Каскад аппаратов периодического действия может работать по непрерывной схеме с переключением потоков.

### 10.2.2. Аппараты с движущимся и кипящим слоем ионита

В аппаратах с движущимся или кипящим слоем ионита удается достичь большей скорости процесса за счет снятия внешне диффузионного торможения и более полно использовать емкость ионита за счет ликвидации застойных зон в слое.

Конструкции аппаратов с движущимся слоем ионита (рис. 10.2) представляют собой вертикальные колонные аппараты с ситчатыми тарелками и переливными устройствами. Очищаемый раствор движется снизу вверх со скоростью, обеспечивающей псевдооживление слоя ионита на тарелке. Регенерированный ионит непрерывно подается на верхнюю тарелку, откуда через переливное устройство «стекает» на нижележащую тарелку и т.д. С нижней тарелки отработанный ионит непрерывно отводится на регенерацию. Регенерацию и отмывку ионита проводят в отдельном аппарате.

Непрерывный процесс с кипящим слоем ионита (рис. 10.3) проводят в каскаде реакторов с перемешиванием. Для перемешивания ионита внутри реактора и для транспортировки его из реактора в реактор используют пневматические устройства типа эрлифта.

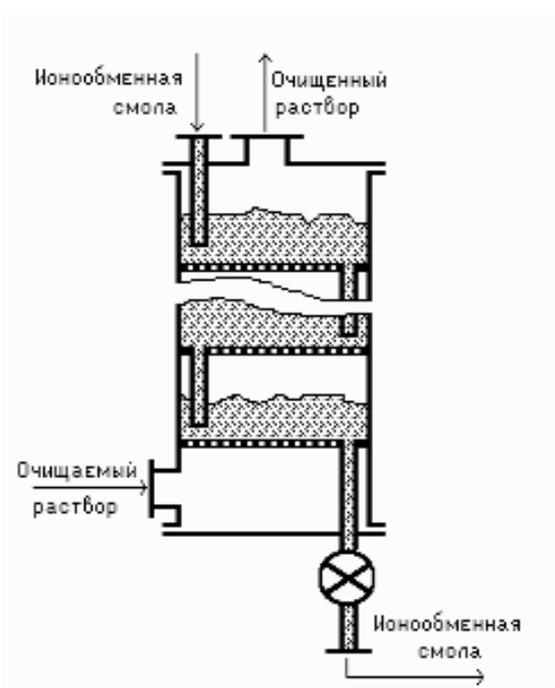


Рис. 10.2. Инообменный аппарат с движущимся ионитом

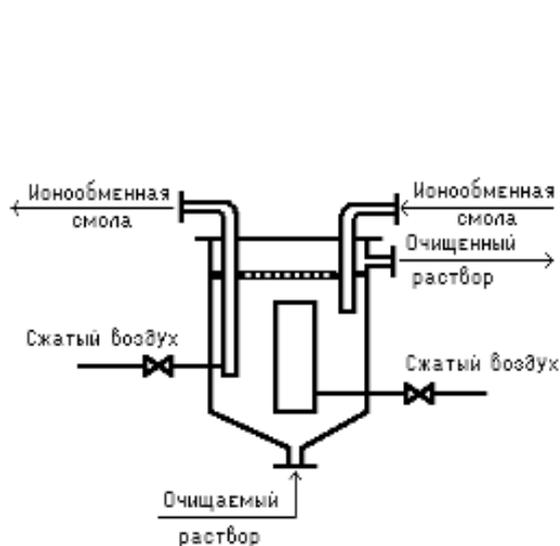


Рис. 10.3. Ионнообменный аппарат с кипящим ионитом

Центральная эрлифтная труба служит для перемешивания суспензии ионита в растворе, а боковая – для перекачки ионита (вместе с небольшой

частью очищаемого раствора) в реактор предыдущего каскада. Поскольку в аппарат непрерывно подается сжатый воздух, крышку на аппарат не устанавливают. Для исключения разбрызгивания раствора в верхней части аппарата установлена тонкая металлическая сетка. Очищаемый раствор и ионит движутся через каскад аппаратов в режиме противотока, что позволяет добиться высокой степени использования обменной емкости ионита. Реакторы с эрлифтным перемешиванием не имеют движущихся частей и поэтому просты по конструкции и надежны в эксплуатации.

### 10.2.3. Аппараты со смешанным слоем ионитов

Для очистки воды как от катионов, так и от анионов применяют два последовательно соединенных аппарата с катионитом и анионитом или один аппарат со смесью катионита и анионита (рис. 10.4).

Во время рабочей стадии оба ионита находятся в аппарате в виде однородной смеси. При промывке аппарата восходящим потоком иониты расслаиваются: более легкий анионит концентрируется в верхней части псевдоожиженного слоя, а более тяжелый катионит – в нижней.

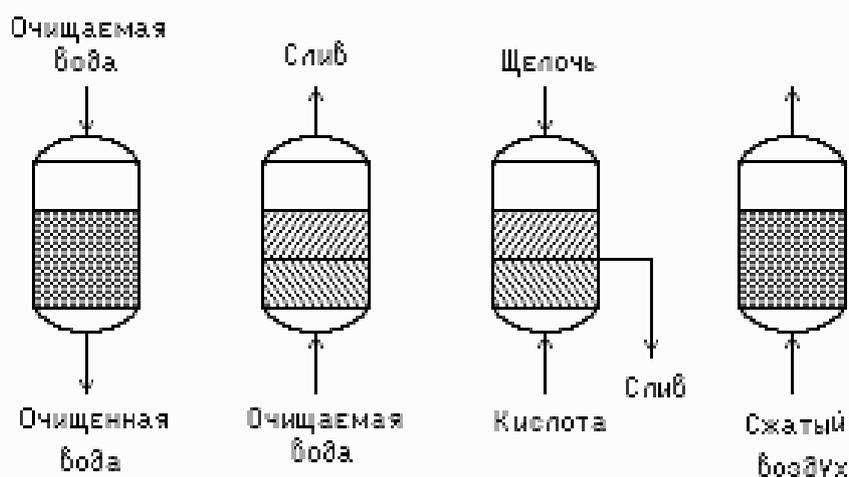


Рис. 10.4. Аппарат со смешанным слоем ионитов

Регенерацию смол проводят одновременно. При этом раствор щелочи для регенерации анионита подают в аппарат сверху, а раствор кислоты для регенерации катионита – снизу. Расходы и концентрации регенерирующих растворов подбираются таким образом, чтобы предотвратить их проникновение через границу раздела ионитов. На этой границе регенерирующие растворы взаимно нейтрализуются и выводятся через боковой сливной патрубков.

После регенерации и промывки аппарат продувают снизу сжатым воздухом. Поскольку различия в плотности катионита и анионита по отношению к плотности воздуха невелики, то при переходе слоя ионитов в

псевдооживленное состояние в воздушном потоке происходит их перемешивание. После окончания продувки смешанный слой ионитов оседает на нижнюю решетку, и аппарат готов для возобновления цикла.

## **11. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД**

Применение электрохимических методов для очистки промышленных сточных вод основано на их электролизе, т.е. на пропускании через них постоянного электрического тока с помощью погруженных электродов. Электрод, на котором происходят реакции восстановления, называется *катодом*, а электрод, на котором происходит электрохимическое окисление, – *анодом*. При электролизе катод подсоединяется к отрицательному полюсу источника тока, а анод – к положительному. На катоде происходит восстановление молекул воды с выделением газообразного кислорода, разряд катионов металлов с образованием катодных осадков, восстановление молекул органических веществ и их ионов. На аноде из инертных металлов происходит окисление воды с выделением кислорода, окисление анионов галогенводородных кислот с выделением газообразных галогенов, окисление органических веществ. При электролизе может происходить перенос ионов через полупроницаемые мембраны, коагуляция коллоидных частиц, флотация твердых и эмульгированных частиц и ряд других явлений. Все эти процессы могут протекать одновременно с той или иной степенью интенсивности.

В зависимости от преобладающего процесса выделяют методы электрохимической очистки промышленных сточных вод:

- анодное окисление примесей;
- катодное восстановление примесей;
- электрокоагуляция;
- электродиализ;
- электрофлотация.

### **11.1. Анодное окисление примесей**

При электролизе сточных вод с применением нерастворимых анодов при высоких потенциалах происходит деструктивное окисление практически всех органических веществ с образованием углекислого газа, воды, азота или аммиака и некоторых других газообразных веществ. Неселективное окисление крайне не экономично, поскольку при высоких анодных потенциалах происходит интенсивный электролиз воды, что резко снижает коэффициент использования электроэнергии.

В ряде случаев окисление проводят при невысоких анодных потенциалах с использованием титановых анодов с нанесенными на них слоями каталитически активных металлов. При этом полной деструкции

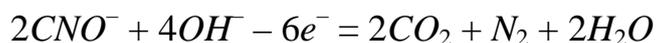
органических молекул не происходит, а образуются более простые по составу и менее токсичные соединения.

В качестве примера рассмотрим процесс электрохимической очистки сточных вод от цианистых соединений. Обработка сточных вод происходит в бездиафрагменных электролизерах с угольными анодами и катодами из легированной стали. Сточные воды непрерывно подаются в нижнюю часть электролизера и выводятся из его верхней части. Перемешивание сточных вод в электролизере осуществляется сжатым воздухом.

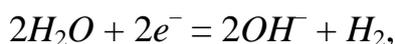
При электролизе в щелочной среде на аноде происходит электрохимическое окисление цианид-ионов  $CN^-$ , а также комплексных ионов  $[Cu(CN)_3]^{2-}$ ,  $[Zn(CN)_4]^{2-}$  и других с образованием цианат-ионов



По мере накопления цианат-ионов происходит их дальнейшее окисление с образованием совершенно нетоксичных продуктов

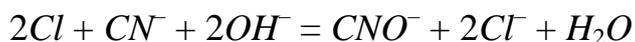
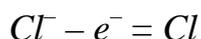


На катоде происходит восстановление воды



а также разряд катионов металлов, образующихся при диссоциации комплексных циан-ионов.

Для повышения электропроводности сточных вод и ускорения процесса электролиза к ним добавляют растворы минеральных солей. Особенно эффективно добавление хлорида натрия. В этом случае помимо прямого электрохимического окисления цианидов происходит их гомогенное химическое окисление атомарным хлором, образующимся при окислении хлорид-ионов:



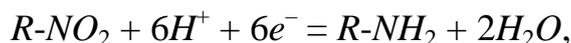
Степень очистки сточных вод от цианидов достигает 100 %. В виде катодного осадка выделяется около 80 % металлов, содержащихся в сточных водах. Расход электроэнергии составляет около 0,2 кВт·ч/г  $CN^-$ .

## 11.2. Катодное восстановление примесей

Катодное восстановление примесей органических соединений целесообразно в том случае, когда прямое анодное окисление этих примесей либо не происходит вообще, либо требует чрезмерных затрат энергии.

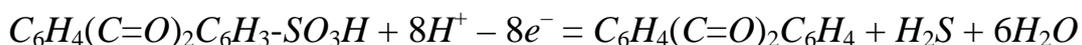
Таким образом проводят очистку сточных вод от органических нитросоединений (нитробензола, тринитротолуола и др.). Очистку проводят в две стадии в диафрагменных электролизерах. Сначала сточные воды

пропускают через катодное пространство первого электролизера для восстановления нитросоединений до аминов:



а затем через анодное пространство другого электролизера для окисления образовавшихся аминов до нетоксичных продуктов. Для удаления из сточных вод 1 г тринитротолуола требуется около 0,5 кВт·ч электроэнергии.

В некоторых случаях катодное восстановление растворенных в сточных водах органических веществ приводит к образованию нерастворимых продуктов, выпадающих в осадок. Например, при электролизе сточных вод производства антрахинонсульфокислот (полупродукт синтеза антрахиноновых красителей) происходит десульфирование с образованием нерастворимого в воде антрахинона:



### 11.3. Электрокоагуляция

Электрокоагуляция применяется преимущественно для удаления из сточных вод мелкодисперсных нерастворимых примесей, образующих коллоидные растворы (золи или гели).

Очистка промышленных стоков методом электрокоагуляции основана на их электролизе с использованием металлических (стальных или алюминиевых) растворимых анодов. Вследствие растворения анода вода обогащается ионами алюминия или железа, которые в нейтральной или слабощелочной среде образуют гидроокиси. (Ион  $Fe^{2+}$  образует гидрозакись, которая кислородом воздуха окисляется до гидроокиси  $Fe(OH)_3$ .) В результате происходит коагуляция коллоидных растворов аналогично химической коагуляции с применением растворимых солей этих металлов. Однако при этом не происходит загрязнение воды сульфат- и хлорид-ионами, содержание которых в промстоках также регламентируется.

При электрокоагуляции протекают также другие химические и физико-химические процессы, такие как

- электрохимическое окисление и восстановление органических примесей;
- катодное выделение металлов;
- химическое взаимодействие ионов железа и алюминия с фосфат- или сульфид-ионами с образованием нерастворимых в воде солей;
- адсорбция органических соединений на поверхности осадков гидроксидов, обладающих значительной сорбционной способностью, особенно в момент образования;
- электрофлотация золь и эмульсий;
- электрофорез.

Комбинированное действие этих процессов приводит в ряде случаев к высокой степени очистки сточных вод от других, не подверженных коагуляции, загрязняющих веществ. Поэтому эффект оказывается более высоким, чем при обработке сточных вод растворами солевых коагулянтов.

Ограничением, препятствующим широкому применению электрокоагуляции в промышленности, является высокий расход металла и электроэнергии. Теоретически для растворения 1 кг алюминия требуется 12 кВт·ч электроэнергии. Фактический расход электроэнергии оказывается в несколько раз выше за счет нагревания воды, поляризации электродов, преодоления сопротивления окисных пленок и ряда других причин. Металл анодов используется для коагуляции всего на 50 – 70 %, поэтому массовое внедрение электрокоагуляции для очистки сточных вод представляется преждевременным. Использование этого метода (как и других электрохимических методов) целесообразно, когда нет альтернативных путей с аналогичными технико-экономическими показателями.

#### 11.4. Электрофлотация

Сущность электрофлотационного метода очистки сточных вод заключается в переносе твердых частиц из объема жидкой фазы на ее поверхность с помощью пузырьков газа, образующихся при электролизе воды. В процессе электролиза на катоде выделяется водород, а на аноде – кислород.

Основную роль в процессе флотации играют пузырьки водорода, выделяющиеся на катоде. Чем меньше пузырьки газа, тем выше эффективность флотации и, следовательно, выше производительность электрофлотатора при том же расходе энергии. Размер пузырьков газа зависит от краевого угла смачивания электрода, его формы и конструкции. Чем больше кривизна поверхности электрода, тем меньше размеры пузырьков. Поэтому катод в электрофлотационных установках изготавливают из металлической сетки (рис. 11.1).

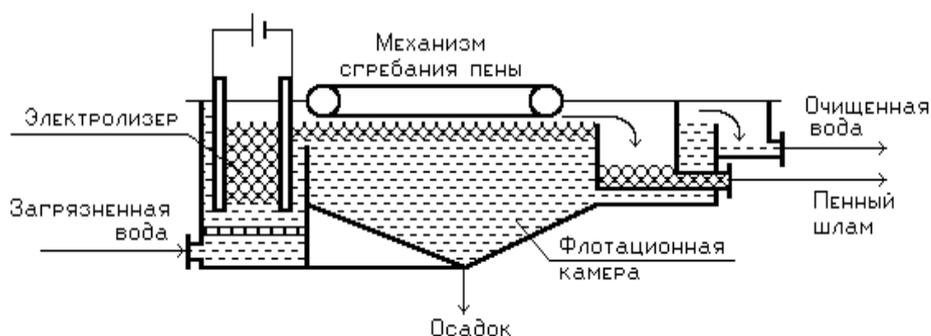


Рис. 11.1. Электрофлотатор

Аноды электрофлотационных установок изготавливают обычно в виде листов из алюминия или железа. В результате окисления таких анодов в раствор переходят ионы металлов, образующие при гидролизе гидроокиси. Одновременное образование хлопьев коагулянта и пузырьков газа в стесненных условиях межэлектродного пространства создает условия для надежного закрепления газовых пузырьков на хлопьях и интенсивной коагуляции загрязнений. Поэтому такие установки называют электрокоагуляционно-флотационными.

### 11.5. Электродиализ

Электродиализ – это процесс разделения солей с помощью ионообменных мембран под действием постоянного электрического тока. Электродиализатор представляет собой электролизер, внутреннее пространство которого разделено чередующимися мембранами из катионита и анионита на концентрирующие (рассольные) и обессоливающие (дилуатные) камеры. Через такую систему пропускается электрический ток, под действием которого катионы, двигаясь к катоду, проходят через катионные мембраны, но задерживаются анионными мембранами. Анионы движутся в противоположную сторону и проходят через анионные мембраны, но задерживаются катионными (рис. 11.2).

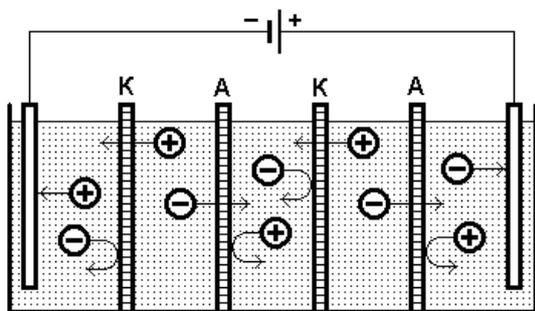
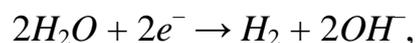


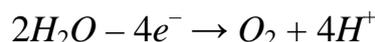
Рис. 11.2. Схема электродиализа

Таким образом, из одних камер ионы обоих знаков выводятся в смежные с ними камеры, в которых происходит концентрирование раствора.

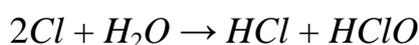
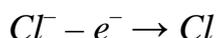
Для эффективной работы диализатора имеет большое значение промывка приэлектродных камер. В этих камерах происходит электролиз воды, в результате чего катодное пространство обогащается гидроксил-ионами (защелачивается):



а анодное – катионами водорода (закисляется):



В анодном пространстве происходит окисление хлорид-анионов с выделением атомарного хлора и образованием хлорной кислоты:



Оба продукта являются сильными окислителями и вызывают разрушение ионнообменных мембран.

Если обрабатываются сточные воды, содержащие кальций или магний, которые в щелочной среде образуют малорастворимые гидроксиды, то в промывную воду добавляют кислоту для предотвращения образования осадка.

### 11.6. Схемы электродиализных установок (ЭДУ)

Выпускаемые отечественной промышленностью электродиализаторы имеют производительность от 1 до 25 м<sup>3</sup>/ч при числе мембран от нескольких десятков до нескольких сотен пар. Мембраны изготавливаются из полиэтилена или поливинилхлорида в виде листов размером 1500×500 мм с включением порошкообразных синтетических ионитов типа КУ-2, ЭДЭ-10П и др. Расстояние между мембранами – от 1 до 2 мм. Срок службы мембран составляет несколько лет. Материалом для электродов обычно служит платинированный титан.

Диализаторы работают при напряжении на электродах от 50 до 500 В и силе тока порядка 20 А.

Обессоливающие и рассольные камеры диализаторов в промышленных аппаратах разделены и имеют отдельное питание. Это позволяет компоновать электродиализные установки по различным схемам в зависимости от требуемой степени обессоливания раствора, стабильности расхода очищаемой воды и других технологических параметров.

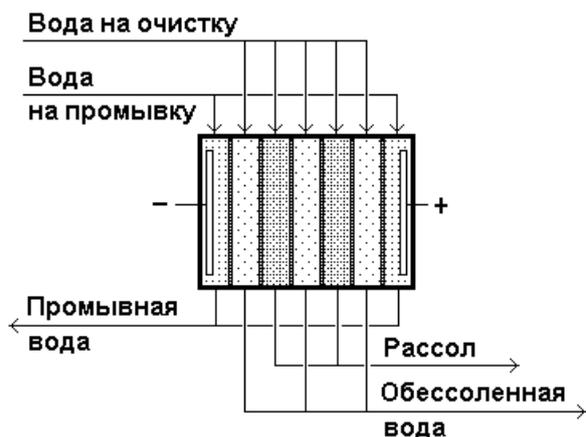


Рис. 11.3. Схема прямооточной ЭДУ

#### 11.6.1. Прямоточная ЭДУ

Простейшей схемой включения ЭДУ является прямооточная (рис. 11.3). По этой схеме подача воды на обессоливание и на концентрирование производится параллельными потоками через соответствующие камеры.

Очистка воды происходит за один проход. Степень обессоливания является простой функцией длительности пребывания воды в диализаторе и силы тока и обычно не превышает 50 – 70 %.

Преимущества этой схемы: простота конструкции, легкость автоматизации процесса, минимальный расход энергии.

Недостатки: зависимость степени обессоливания от технологических режимов (содержания солей в исходном растворе, температуры и расхода раствора) и состояния мембран.

Увеличение сопротивления мембран или снижение селективности выводит установку из строя.

### 11.6.2. Противоточная многокамерная ЭДУ

В противоточной схеме включения ЭДУ очищаемый и концентрируемый растворы движутся навстречу друг другу через каскад электродиализаторов или один секционированный диализатор. Каждая секция имеет самостоятельные вводы и выходы растворов и работает как отдельный аппарат.

Электродная система в многосекционном аппарате одна. Эта схема отличается от прямоточной ЭДУ более сложной обвязкой, но имеет более высокие показатели очистки.

Схема также чувствительна к технологическим параметрам и состоянию мембран.

### 11.6.3. Циркуляционная (пропорциональная) ЭДУ

В циркуляционной ЭДУ очищаемый раствор перекачивается насосом из бака дилюата через обессоливающие камеры диализатора и возвращается обратно в этот же бак до тех пор, пока не будет достигнута необходимая степень обессоливания сточной воды (рис. 11.4).

Одновременно с помощью другого насоса осуществляется циркуляция рассола через рассольные камеры диализатора. Сброс рассола может проводиться либо непрерывно при постоянной подпитке бака рассола очищаемой водой, либо периодически.

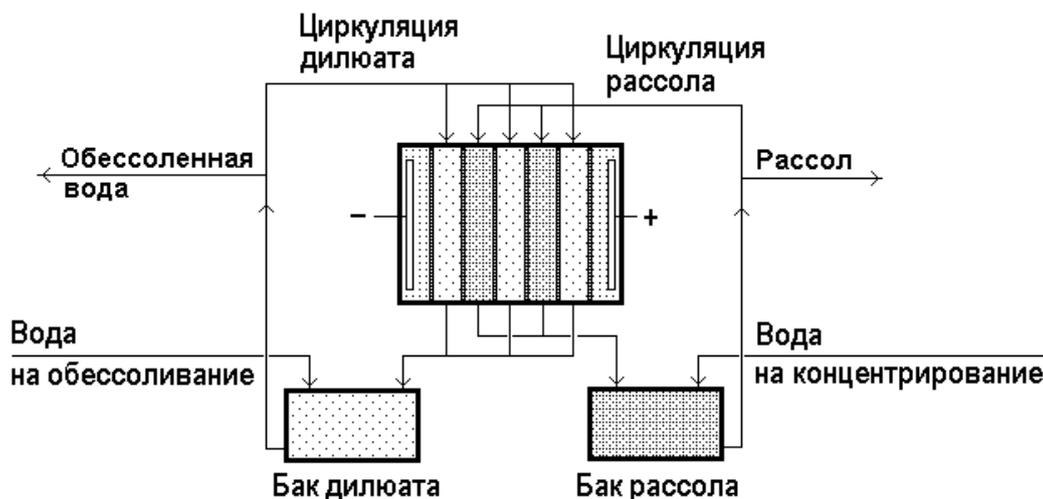


Рис. 11.4. Схема циркуляционной ЭДУ

Преимущества этой схемы: возможность достижения практических любых степеней обессоливания; изменение технологических режимов и

свойств мембран не отражается на степени очистки и влияет только на производительность установки.

Недостатки: сложность обвязки аппарата; большой расход энергии на циркуляцию растворов; непрерывное изменение плотности тока и сложность автоматизации процесса.

#### 11.6.4. Циркуляционная ЭДУ непрерывного действия

Эта схема отличается от предыдущей тем, что очищаемая вода непрерывно подается в линию рециркуляции диализата и смешивается с обессоленной водой. Обессоленная вода непрерывно выводится из системы рециркуляции и подается в сборник обессоленной воды или потребителю.

Преимущества этой схемы: непрерывная подача обессоленной воды; возможность обработки раствора практически любой концентрации за счет изменения соотношения потоков; стационарные условия работы диализатора; легкость автоматизации процесса.

## 12. РЕАГЕНТНЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

### 12.1. Нейтрализация

#### 12.1.1. Нейтрализация смешением щелочных и кислых сточных вод

Если щелочные и кислые сточные воды отводятся из различных производств или от различных предприятий отдельными потоками, то в качестве первой ступени их очистки рационально применить взаимную нейтрализацию. Нейтрализация щелочных и кислых сточных вод проводится в резервуарах-осреднителях при механическом перемешивании или при барботировании воздуха. Возможны два технологических варианта: непрерывная нейтрализация или нейтрализация с накоплением.

В первом случае потоки щелочных и кислых сточных вод подаются в резервуар непрерывно, также непрерывно нейтрализованная вода выводится из резервуара. Полнота нейтрализации обеспечивается автоматическим регулированием расходов щелочных и кислых вод. Во втором случае процесс нейтрализации осуществляется периодически. Сначала в резервуар подается определенный объем кислых (или щелочных) сточных вод, а затем при перемешивании и непрерывном контроле величины рН постепенно добавляются щелочные (или кислые) сточные воды до полной нейтрализации. Нейтрализованная вода сливается, и процесс повторяется.

В обоих вариантах требуются дополнительные буферные резервуары для сброса избытка вод перед нейтрализацией, но первый вариант более сложен в обвязке и управлении.

### 12.1.2. Реагентная нейтрализация кислых сточных вод

Нейтрализацию кислых сточных вод можно проводить различными химическими веществами основного характера: основными оксидами (негашеная известь  $CaO$ ), гидроксидами (гашеная известь  $Ca(OH)_2$ , каустическая сода  $NaOH$ , водный раствор аммиака  $NH_4OH$ ), солями слабых кислот, чаще всего карбонатами (кальцинированная сода  $Na_2CO_3$ , поташ  $K_2CO_3$ ). Выбор реагента определяется только его доступностью и стоимостью. Наиболее распространенными реагентами являются гашеная и негашеная известь – продукт обжига известняка, сырье для производства силикатного кирпича, стекла, керамики и др. Гидроксид натрия или соду используют в том случае, если они сами являются отходами и их также необходимо утилизировать. Схема нейтрализации сточных вод известковым молоком показана на рис. 12.1.

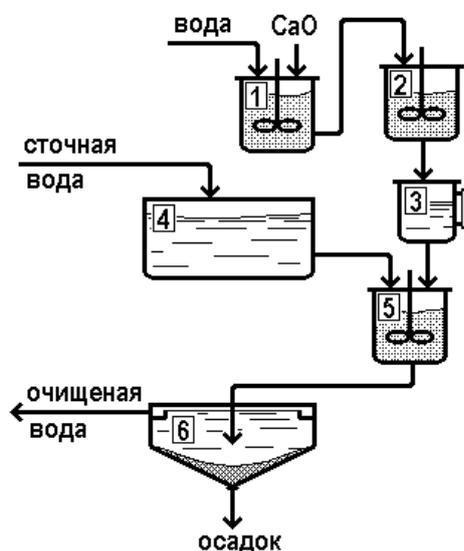


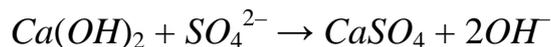
Рис. 12.1. Схема нейтрализации сточных вод известковым молоком

В аппарате для приготовления известкового молока 1 происходит измельчение и гашение оксида кальция:

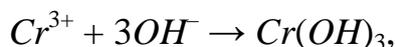


Растворимость гидроксида кальция в воде при 25 °С составляет около 1,5 г/л, поэтому большая часть гашеной извести образуется в виде суспензии. Образовавшаяся суспензия перекачивается насосом в растворные баки 2. Перемешивание в этих баках препятствует расслаиванию суспензии.

Сточная вода поступает в бак-осреднитель 4 и затем в нейтрализатор 5. Известковое молоко из растворных баков в необходимом количестве подается в нейтрализатор 5 через мерник 3. Нейтрализованная сточная вода сливается в отстойник 6, в котором происходит отделение взвешенных частиц как присутствовавших в сырье (техническом оксиде кальция), так и образовавшихся в процессе нейтрализации, например при взаимодействии гидроксида кальция с сульфат-ионами:



Помимо нейтрализации при небольшом избытке гидроксида кальция происходит осаждение гидроксидов тяжелых металлов:



осадки которых отделяются известными способами.

Для нейтрализации кислых сточных вод вовсе не обязательно разлагать карбонат кальция и готовить известковое молоко. Карбонатсодержащие породы (известняк, мел, мрамор, доломит) можно использовать непосредственно, например, в составе фильтров-нейтрализаторов (рис. 12.2).

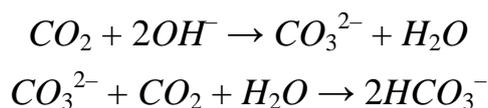


Рис. 12.2. Фильтр-нейтрализатор

При простоте конструкции фильтры-нейтрализаторы не применимы для сточных вод, содержащих сульфат-ионы и ионы металлов, образующие труднорастворимые осадки из-за быстрого забивания каналов, увеличения сопротивления фильтра и его захлебывания.

### 12.1.3. Нейтрализация щелочных сточных вод дымовыми газами

Для нейтрализации щелочных сточных вод могут быть реализованы аналогичные технологические схемы, но наиболее экономичным методом является нейтрализация с помощью дымовых газов, которые образуются в результате сжигания топлива практически на любом производстве. Дымовые газы содержат в своем составе кислотные оксиды, такие как  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $NO$ ,  $NO_2$  и др., которые легко вступают в реакцию нейтрализации. Например,



Использование дымовых газов позволяет одновременно решить две задачи: нейтрализовать сточные воды и снизить выбросы вредных веществ в атмосферу.

Технологически процесс может быть реализован в разных вариантах, например, в реакторе с импеллерной мешалкой (рис. 12.3) или в скруббере той или иной конструкции (рис. 12.4).

С точки зрения технологии в первом варианте сплошной фазой является жидкость (сточная вода), а дисперсной – дымовые газы, во втором варианте сплошной фазой являются дымовые газы, дисперсной – сточная вода.

С экономической точки зрения первый вариант более производительный, но и более энергоемкий, второй вариант не требует больших эксплуатационных расходов, но требует громоздкого и металлоемкого оборудования.

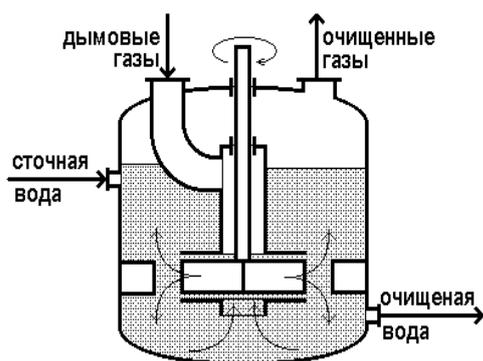


Рис. 12.3. Реактор с импеллерной мешалкой

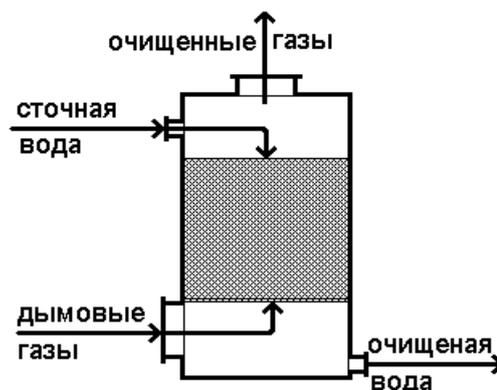


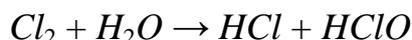
Рис. 12.4. Насадочный скруббер

## 12.2. Окисление

Окисление применяют для обезвреживания сточных вод, содержащих токсичные примеси, удалить которые иными способами затруднительно. В частности, окисление применяют для удаления цианидов, сероводорода, сульфидов, органических примесей. Из широко распространенных окислителей наибольшей окисляющей способностью обладает озон, далее следуют хлор, перекись водорода, перманганат калия.

### 12.2.1. Окисление цианидов молекулярным хлором

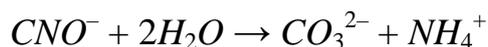
Молекулярный хлор достаточно хорошо растворяется в воде (2,3 л/л при 20 °С) с образованием соляной и хлорноватистой кислот или их солей (хлоридов и гипохлоридов) в щелочной среде:



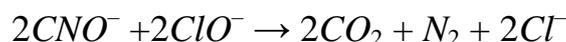
Гипохлорид-ион легко окисляет цианиды до цианатов:



которые в щелочной среде гидролизуются до карбонатов и аммония:

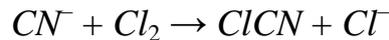


или окисляются до углекислого газа и азота:



По приведенной выше схеме реакция протекает только в щелочной среде (рН = 8 – 11). В кислой среде цианиды также окисляются хлором, но

с образованием совсем не безопасных продуктов, например хлорциана (ОВ):



Сточная вода с содержанием цианидов от 20 до 100 мг/л подается в

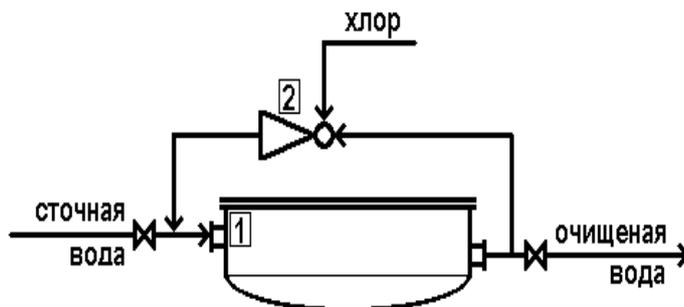


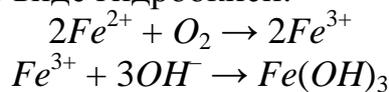
Рис. 12.5. Схема очистки сточных вод от цианидов

емкость 1 (рис. 12.5), включенную в схему рециркуляции по жидкой фазе. В инжектор 2 подается газообразный хлор. Циркуляция сточной воды с введением хлора продолжается до достижения требуемой степени окисления, после чего вода выводится из емкости. Контроль ведут по остаточному

активному хлору, содержание которого должно быть не менее 5 – 10 мг/л.

### 12.2.2. Окисление сульфидов кислородом воздуха

Окисление кислородом воздуха применяют для легко окисляющихся примесей. Например, двухвалентного железа в трехвалентное с осаднением последнего в виде гидроокиси:



или сульфидов:

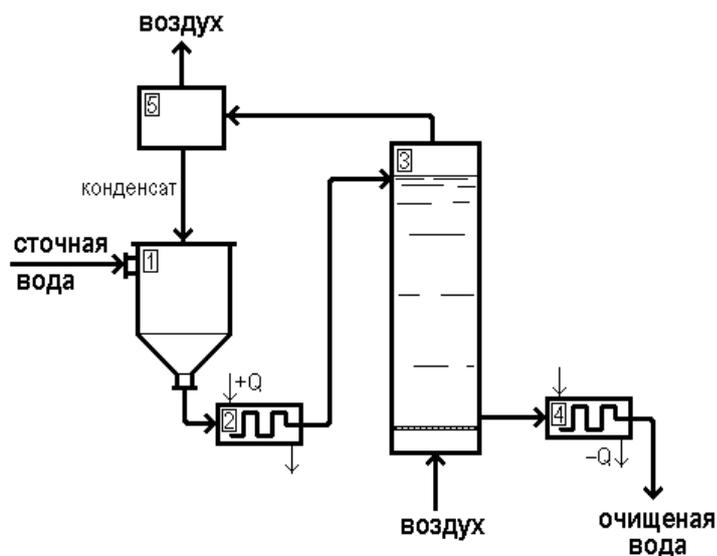


Рис. 12.6. Схема окислительной установки

после окисления охлаждаются в холодильнике 4 и передаются на дальнейшую очистку.

Технологическая схема окисления сульфидов показана на рис. 12.6. Сточные воды накапливаются в приемном резервуаре 1, откуда через подогреватель 2 насосом подается в окислительную колонну 3. Через колонну непрерывно барботируется воздух. Воздух отводится через каплеотделитель 5 в атмосферу, сконденсировавшаяся влага возвращается в приемный резервуар. Сточные воды

### 13. РАСЧЕТНЫЕ ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ

Номер варианта расчетного задания определяется по двум последним цифрам номера зачетной книжки студента. Таблицы исходных данных состоят из двух частей. В первой части таблицы приведены данные для первой цифры номера варианта, во второй – для второй цифры номера варианта. Например, если номер зачетной книжки 225462, то номер варианта – 62. Исходные данные для этого варианта берутся из строки «Вариант 60» первой части таблицы и из строки «Вариант 02» второй части.

#### 13.1. Осаждение в гравитационном поле

Скорость свободного осаждения твердых частиц сферической формы под действием силы тяжести в неограниченном объеме жидкости может быть рассчитана исходя из баланса силы тяжести, силы выталкивания (силы Архимеда) и силы сопротивления движению (силы Стокса) по формуле

$$u = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2 g (\rho_m - \rho_{ж})}{\mu_c},$$

где  $u$  – скорость свободного осаждения, м/с;  $r$  – радиус частицы, м;  $g$  – ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>;  $\rho_m$  и  $\rho_{ж}$  – плотность твердой и жидкой фаз, соответственно, кг/м<sup>3</sup>;  $\mu_c$  – динамическая вязкость суспензии, Па·с.

Вязкость суспензии не зависит от формы и размеров частиц, но зависит от объемной доли твердой фазы в суспензии  $\varepsilon$  и определяется так:

$$\begin{aligned} \mu_c &= \mu_{ж}(1 + 2,5\varepsilon) && \text{при } \varepsilon \leq 0,1; \\ \mu_c &= \mu_{ж}(1 + 4,5\varepsilon) && \text{при } \varepsilon > 0,1, \end{aligned}$$

где  $\mu_{ж}$  – вязкость жидкой фазы.

Объемная доля твердой фазы в суспензии может быть выражена через массовую долю  $x$ . Плотность суспензии

$$\rho_c = \rho_m x + \rho_{ж}(1 - x).$$

В этом случае масса суспензии  $G_c$ , выраженная через ее объем  $V_c$  и плотность, равна  $G_c = V_c \rho_c$ , масса твердой фазы в суспензии равна  $G_m = x G_c = x V_c \rho_c$ , а ее объем –  $V_m = G_m / \rho_m = x V_c \rho_c / \rho_m$ . Объемная доля твердой фазы в суспензии равна  $\varepsilon = V_m / V_c = x \rho_c / \rho_m$ . Подставив в последнее выражение значение  $\rho_c$ , получим

$$\varepsilon = x \left[ x + \frac{\rho_{ж}}{\rho_m} (1 - x) \right].$$

Скорость стесненного осаждения в общем случае описывается критериальным уравнением вида  $Re = f(Ar, 1 - x)$ , где  $Re$  и  $Ar$  – критерии Рейнольдса и Архимеда соответственно.

В расчетной практике скорость стесненного осаждения вычисляют по формулам

$$\begin{aligned} u_{cm} &= u(1 - \varepsilon)^2 \cdot 10^{-1,82\varepsilon} && \text{при } \varepsilon \leq 0,3; \\ u_{cm} &= u \frac{0,123(1 - \varepsilon)^3}{\varepsilon} && \text{при } \varepsilon > 0,3. \end{aligned}$$

Поверхность осаждения отстойника, необходимая для удаления из суспензии частиц радиусом  $r$  и более, определяется по формуле

$$F = V_{осв} / u_{см},$$

где  $V_{осв}$  – объем осветленной жидкости, получаемый за единицу времени, м<sup>3</sup>/с.

**Задача 1.** Рассчитайте поверхность осаждения отстойника, теоретически необходимую для осаждения из суспензии диоксида кремния частиц с эффективным диаметром 100 мкм и более. Производительность отстойника – 1000 м<sup>3</sup>/ч. Массовая доля твердой фазы в суспензии – 0,1. Вязкость воды –  $1,002 \cdot 10^{-3}$  Па·с при 20 °С; плотность воды –  $1 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; плотность диоксида кремния –  $2,651 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

*Решение.* Объемная доля диоксида кремния в суспензии

$$\varepsilon = 0,1 \left[ 0,1 + \frac{1000}{2651} (1 - 0,1) \right] = 0,044.$$

Вязкость суспензии  $\mu_c = 1,002 \cdot 10^{-3} (1 + 2,5 \cdot 0,044) = 1,112 \cdot 10^{-3}$  Па·с.

Скорость свободного осаждения при  $r = 50$  мкм =  $5 \cdot 10^{-5}$  м

$$u = \frac{2}{9} (5 \cdot 10^{-5})^2 \cdot 9,81 \frac{2651 - 1000}{1,112 \cdot 10^{-3}} = 8,09 \cdot 10^{-3} \text{ м/с.}$$

Скорость стесненного осаждения

$$u_{см} = 8,09 \cdot 10^{-3} (1 - 0,044)^2 \cdot 10^{-1,82 \cdot 0,044} = 6,16 \cdot 10^{-3} \text{ м/с.}$$

Производительность отстойника по осветленной жидкости  $V_{осв} = 1000$  м<sup>3</sup>/ч или  $1000 / 3600 = 0,278$  м<sup>3</sup>/с. Поверхность осаждения при этой производительности

$$F = 0,278 / 6,16 \cdot 10^{-3} = 45 \text{ м}^2.$$

**Контрольная задача 1.** Рассчитайте поверхность осаждения отстойника  $F_m$ , теоретически необходимую для осаждения из суспензии частиц с эффективным диаметром  $d_{эф}$  и плотностью  $\rho_m$ . Производительность отстойника равна  $V_{осв}$ , массовая доля твердой фазы в суспензии –  $x$ . Исходные данные приведены в табл. 13.1. Вязкость воды  $\mu_{жс}$  примите равной  $1,002 \cdot 10^{-3}$  Па·с; плотность воды  $\rho_{жс} = 1 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

Выберите отстойник необходимых размеров из нормализованного ряда (табл. 13.2), учитывая, что из-за неравномерности распределения суспензии и вихреобразования площадь отстойника увеличивают на 1/3 по отношению к теоретически необходимой.

Таблица 13.1. Исходные данные для контрольной задачи 1

Вариант	Твердая фаза	$\rho_m$ , кг/м <sup>3</sup>	$d_{эф}$ , мкм	Вариант	$V_{осв}$ , м <sup>3</sup> /ч	$x$
00	Апатит	3190	30	00	500	0,095
10	Асбест	2600	40	01	550	0,090
20	Гипс	2240	50	02	600	0,085
30	Известняк	2650	45	03	650	0,080
40	Каолин	2200	55	04	700	0,075
50	Колчедан серный	5000	25	05	750	0,070
60	Песок	1500	90	06	800	0,065
70	Каменный уголь	1350	100	07	850	0,060
80	Магнезит	2900	40	08	900	0,055
90	Шамот	1900	55	09	950	0,050

Таблица 13.2. Основные характеристики нормализованных отстойников

Диаметр, мм	Высота, мм	Число оборотов мешалки, мин <sup>-1</sup>
1800	1800	0,63
3600	1800	0,39
6000	3000	0,30
9000	3600	0,15
12000	3600	0,19
15000	3600	0,19
18000	3200	0,12
24000	3600	0,08
30000	3600	0,08

### 13.2. Осаждение в центробежном поле

В отстойных центрифугах со сплошными стенками ротора разделение суспензии на осадок и осветленную жидкость (фугат) происходит по принципу *осаждения под действием центробежной силы*. Величина центробежной силы в общем случае выражается равенством

$$F_{ц} = mv^2/r,$$

где  $F_{ц}$  – центробежная сила, н;  $m$  – масса вращающегося тела, кг;  $v$  – окружная скорость вращения, м/с;  $r$  – радиус вращения, м.

Окружная скорость вращения определяется соотношением

$$v = 2\pi r n ,$$

где  $n$  – число оборотов ротора, с<sup>-1</sup>.

Отношение центробежного ускорения  $v^2/r$  к ускорению силы тяжести  $g$  называют *фактором разделения*:

$$K_p = \frac{v^2}{rg} = \frac{(2\pi n)^2}{g} r .$$

Разделяющая способность отстойных центрифуг характеризуется *индексом производительности*  $\Sigma$ , который является произведением поверхности осаждения и фактора разделения:

$$\Sigma = SK_p.$$

Индекс производительности центрифуги представляет собой площадь отстойника, эквивалентного по производительности для данной суспензии.

Для отстойной центрифуги с цилиндрическим ротором диаметром  $D$  и длиной  $L$ , в котором находится слой суспензии толщиной  $h$ , фактор

разделения может быть отнесен к среднему диаметру ( $D - h$ ):

$$K_p = \frac{(2\pi n)^2}{g} \cdot \frac{D - h}{2},$$

или при  $h \ll D$

$$K_p = 2 \frac{(\pi n)^2}{g} D.$$

Площадь поверхности осаждения в этом случае

$$S = \pi DL.$$

Приведенные выше уравнения справедливы для осаждения твердых частиц в ламинарном режиме. Вследствие большой величины центробежной силы осаждение суспензии в центрифугах может происходить в условиях турбулентного или переходного режимов. В этом случае индекс производительности выражается соотношениями:

$$\begin{aligned} \Sigma &= SK_p^{0,715} && \text{для переходного режима,} \\ \Sigma &= SK_p^{0,5} && \text{для турбулентного режима.} \end{aligned}$$

Минимальный размер отделяемых частиц (*крупность граничного зерна*)  $\delta$ , мкм, для гидроциклона с углом конусности  $20^\circ$  определяется по формуле

$$\delta = 0,9 \cdot 10^5 \frac{d_{cl} \sqrt{Dx\mu_c}}{d_{cz} \sqrt[4]{H} \sqrt{\rho_m - \rho_{ж}}},$$

где  $d_{cl}$  – диаметр сливного патрубка, м;  $D$  – диаметр цилиндрической части корпуса гидроциклона, м;  $x$  – доля твердой фазы в суспензии;  $\mu_c$  – вязкость суспензии, Па·с;  $d_{cz}$  – диаметр песковой насадки (патрубка для слива сгущенной суспензии), м;  $H$  – избыточное давление на входе в гидроциклон, атм;  $\rho_m$  и  $\rho_{ж}$  – плотности твердой и жидкой фаз соответственно, кг/м<sup>3</sup>.

Производительность циклона, м<sup>3</sup>/ч, находится по формуле

$$V = 5,64 \cdot 10^5 d_{вх} d_{cl} \sqrt{H},$$

где  $d_{вх}$  – диаметр входного патрубка, м.

**Задача 2.** Определите число центрифуг с характеристиками:  $D = 1$  м;  $L = 0,7$  м;  $n = 1000$  мин<sup>-1</sup>, эквивалентных по производительности отстойнику, поверхность осаждения которого рассчитана в предыдущей задаче. Осаждение суспензии происходит в турбулентном режиме.

*Решение.* Фактор разделения центрифуги

$$K_p = 2 \frac{(3,14 \cdot 1000 / 60)^2}{9,81} \cdot 1 = 558.$$

Поверхность осаждения для турбулентного режима при индексе производительности, равном поверхности осаждения отстойника,

$$S = \frac{45}{558^{0,5}} = 19 \text{ м}^2.$$

Поверхность ротора одной центрифуги

$$S_1 = 3,14 \cdot 1 \cdot 0,7 = 2,2 \text{ м}^2.$$

Число центрифуг

$$N = S/S_1 = 1,9/2,2 \approx 1.$$

**Контрольная задача 2.** Определите число центрифуг, эквивалентных по производительности отстойнику, рассчитанному в контрольной задаче 1. Исходные данные примите по табл. 13.3. Характеристики центрифуг приведены в табл. 13.4. Осаждение суспензии происходит в переходном режиме.

Определите диаметр гидроциклона  $D$ , работающего под напором  $H = 0,3$  атм при  $d_{cl} = 0,3D$ ;  $d_{cz} = 0,2d_{cl}$ . Значения плотностей твердой и жидкой фазы примите по расчетному заданию 1. Крупность граничного зерна  $\delta$  примите равной  $d_{эф}$  (табл. 13.1). Подберите соответствующий по размерам гидроциклон из справочной табл. 13.4.

Определите число гидроциклонов, эквивалентных по производительности отстойнику, рассчитанному в контрольной задаче 1, при  $d_{ex} = d_{cl} = 0,3D$ .

Таблица 13.3. Исходные данные для контрольной задачи 2

Вариант	Диаметр ротора, м	Длина ротора, м	Вариант	Число оборотов, мин <sup>-1</sup>
00	0,50	0,5	00	2000
10	0,50	0,6	01	1950
20	0,55	0,5	02	1900
30	0,55	0,6	03	1850
40	0,60	0,5	04	1800
50	0,60	0,6	05	1750
60	0,65	0,6	06	1700
70	0,65	0,7	07	1650
80	0,70	0,7	08	1600
90	0,75	0,6	09	1550

Таблица 13.4. Данные гидроциклонов Уфимского завода горного оборудования

$D$ , мм	Угол конусности, град.	$d_{cl}$ , в долях $D$	$d_{ex}$ , в долях $d_{cl}$	$d_{cz}$ , в долях $d_{cl}$
25	20	0,3 – 0,5	1,0 – 0,5	0,2 – 0,7
50	20	0,3 – 0,5	1,0 – 0,5	0,2 – 0,7
75	20	0,2 – 0,5	1,0 – 0,5	0,2 – 0,7
150	20	0,2 – 0,4	1,0 – 0,5	0,2 – 0,7
250	20	0,2 – 0,4	1,0 – 0,5	0,2 – 0,7
350	20	0,2 – 0,4	1,0 – 0,5	0,2 – 0,7
500	20	0,2 – 0,4	1,0 – 0,5	0,2 – 0,7
700	20	0,2 – 0,4	1,0 – 0,5	0,2 – 0,7
1000	20	0,2 – 0,4	1,0 – 0,5	0,2 – 0,7

### 13.3. Фильтрация при постоянном перепаде давления

*Фильтрацией* называют процесс разделения суспензии на твердую фазу (осадок) и жидкую фазу (фильтрат) с использованием пористых перегородок. Жидкость движется через перегородку под действием разности давлений с одной и другой ее сторон.

*Скорость фильтрации* принято выражать в дифференциальной форме (основное уравнение фильтрации):

$$w \equiv \frac{dV}{Sdt} = \frac{\Delta p}{\mu \left( r_0 x_0 \frac{V}{S} + R_{\phi n} \right)},$$

где  $w$  – скорость фильтрации,  $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ ;  $V$  – объем фильтрата,  $\text{м}^3$ ;  $S$  – поверхность фильтрации,  $\text{м}^2$ ;  $t$  – продолжительность фильтрации,  $\text{с}$ ;  $\Delta p$  – перепад давлений,  $\text{Па}$ ;  $\mu$  – вязкость жидкой фазы,  $\text{Па} \cdot \text{с}$ ;  $r_0$  – удельное сопротивление осадка,  $\text{м}^{-2}$ ;  $x_0$  – отношение объема осадка к объему фильтрата;  $R_{\phi n}$  – сопротивление фильтровальной перегородки,  $\text{м}^{-1}$ .

Значения постоянных в уравнении фильтрации *при постоянном давлении*  $\Delta p = \text{const}$  находят опытным путем. Для этого уравнение приводят к линейному виду

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu r_0 x_0}{2\Delta p S^2} V + \frac{\mu R_{\phi n}}{\Delta p S}.$$

Полученное уравнение в координатах  $V - t/V$  представляет собой прямую, отсекающую на оси ординат отрезок, равный  $\mu R_{\phi n}/(\Delta p S)$ , тангенс угла наклона прямой  $k = \mu r_0 x_0/(2\Delta p S^2)$ .

**Задача 3.** Определите число фильтров периодического действия с поверхностью фильтрации  $S_1 = 7 \text{ м}^2$ , необходимое для разделения суспензии, характеристики которой приведены в задаче 1, в режиме фильтрации при постоянном давлении 1 атм. Фильтрацию проводят до накопления на фильтре осадка толщиной 10 см. При фильтрации суспензии на модельном фильтре с поверхностью  $S_m = 0,01 \text{ м}^2$  в аналогичных условиях получена зависимость объема фильтрата от времени:

$t$ , мин	5	10	15	20
$V$ , л	55	75	90	100

Сопротивление фильтровальной перегородки в расчетах не учитывать.

*Решение.* Если сопротивление фильтровальной перегородки пренебрежимо мало по отношению к сопротивлению слоя осадка, то основное уравнение фильтрации можно записать в виде

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu r_0 x_0}{2\Delta p S^2} V.$$

Полученное уравнение в координатах  $V - t/V$  представляет собой прямую, проходящую через начало координат, тангенс угла наклона которой  $k = \mu r_0 x_0/(2\Delta p S^2)$ .

Для определения константы  $k$  преобразуем исходные данные:

$t, \text{с}$	300	600	900	1200
$V, \text{м}^3$	0,055	0,075	0,090	0,100
$t/V, \text{с/м}^3$	5500	8000	10000	12000

Построим график зависимости  $t/V$  от  $V$  (рис. 13.1), по которому найдем значение углового коэффициента прямой:

$$k \equiv \frac{\mu r_0 x_0}{2\Delta p S^2} = \frac{11000}{0,098} = 0,11 \cdot 10^6 \text{ м}^4/\text{с}.$$

Удельное сопротивление осадка

$$r_0 = \frac{2\Delta p S_m^2}{\mu x_0} k = \frac{2 \cdot 1,03 \cdot 10^5 \cdot 0,01^2}{1,002 \cdot 10^{-3} \cdot 0,046} \cdot 0,11 \cdot 10^6 = 4,93 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-2}.$$

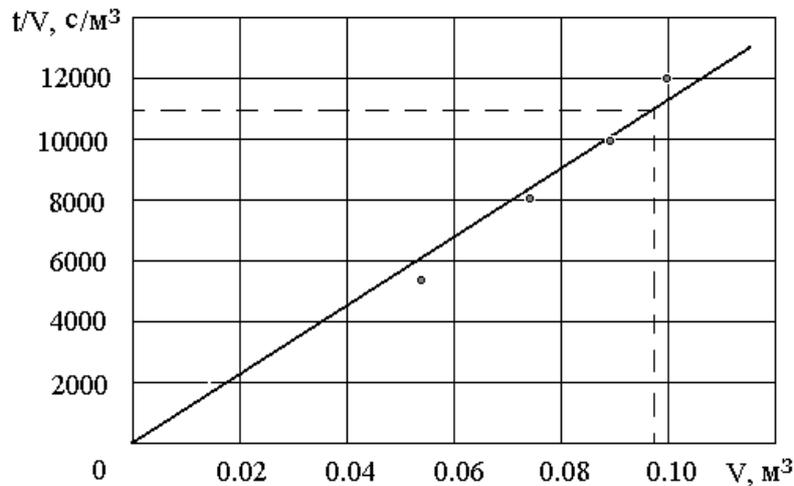


Рис.13.1. Определение константы фильтрации

В расчетах принято: перепад давлений на фильтровальной перегородке  $\Delta p = 1 \text{ атм} = 1,03 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ; вязкость воды  $\mu = 1,002 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ ; отношение объема осадка к объему фильтрата  $x_0 = \varepsilon/(1 - \varepsilon) = 0,044/(1 - 0,044) = 0,046$ .

Представим время фильтрации как

$$t = \left(\frac{V}{S}\right)^2 \frac{\mu r_0 x_0}{2\Delta p}$$

и, принимая во внимание, что  $V/S = h_{oc}/x_0$ , получим выражение для расчета времени накопления осадка заданной толщины:

$$t = \left(\frac{h_{oc}}{x_0}\right)^2 \cdot \frac{\mu r_0 x_0}{2\Delta p} = \left(\frac{0,1}{0,046}\right)^2 \cdot \frac{1,002 \cdot 10^{-3} \cdot 4,93 \cdot 10^{10} \cdot 0,046}{2 \cdot 1,03 \cdot 10^5} = 52 \text{ с}.$$

Максимальная эффективность работы фильтров периодического действия достигается, когда время фильтрации равно времени, затрачиваемому на вспомогательные операции (удаление осадка и регенерация фильтровальной перегородки). Поэтому суммарное время одного цикла будет равно удвоенному времени фильтрации:

$$t_{ц} = 2t = 104 \text{ с}.$$

Объем фильтрата за время цикла

$$V = S_1 h_{oc}/x_0 = 7 \cdot 0,1/0,046 = 15,2 \text{ м}^3.$$

Следовательно, производительность одного фильтра

$$V_1 = V/t_y = 15,2/104 = 0,15 \text{ м}^3/\text{с} = 540 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

Число фильтров

$$N = V_{ocв}/V_1 = 1000/540 \approx 2.$$

**Контрольная задача 3а.** Определите число фильтров периодического действия с поверхностью фильтрации  $S_1$ , необходимое для разделения суспензии, характеристики которой приведены в контрольной задаче 1, в режиме фильтрации при постоянном давлении 1 атм. Фильтрацию проводят до накопления на фильтре осадка толщиной  $h_{oc}$ . Значения  $S_1$  и  $h_{oc}$ , а также зависимость объема фильтрата от времени при фильтрации суспензии на модельном фильтре с поверхностью  $S_m = 0,01 \text{ м}^2$  в аналогичных условиях приведены в табл. 13.5. Сопротивлением фильтровальной перегородки в расчетах пренебречь.

Таблица 13.5. Исходные данные к задаче 3а

Вариант	$S_1, \text{ м}^2$	$h_{oc}, \text{ см}$	Вариант	Объем фильтрата $V$ , л при времени фильтрации $t$ , мин			
				5	10	15	20
00	5,5	12	00	34	50	60	70
10	6,0	11	01	40	55	70	80
20	6,5	10	02	42	60	75	85
30	7,0	9	03	45	65	80	95
40	7,5	9	04	50	70	85	100
50	8,0	8	05	55	75	95	110
60	8,5	8	06	55	80	100	115
70	9,0	7	07	60	85	105	125
80	9,5	7	08	63	95	115	130
90	10,0	7	09	70	100	125	140

**Контрольная задача 3б.** Повторите решение контрольной задачи 3а с учетом сопротивления фильтровальной перегородки.

**Примечание.** Для построения графиков рекомендуется использовать метод наименьших квадратов, который основан на минимизации суммы квадратов отклонений экспериментальных значений  $y_i$  и значений искомой функции  $y = f(x)$ :

$$\min \left\{ \sum_i^N [y_i - f(x_i)]^2 \right\}.$$

Для функции  $y = kx$  значение коэффициента пропорциональности  $k$  по методу наименьших квадратов может быть вычислено по формуле

$$k = \frac{\sum_i^N x_i y_i}{\sum_i^N x_i^2},$$

где  $x_i$  и  $y_i$  – экспериментально определенные значения аргумента и функции;  $N$  – число измерений.

Для функции вида  $y = kx + b$  значения коэффициентов рассчитываются по формулам

$$k = \frac{N \sum_i x_i y_i - \sum_i x_i \sum_i y_i}{N \sum_i x_i^2 - \left( \sum_i x_i \right)^2}; \quad b = \frac{\sum_i x_i^2 \sum_i y_i - \sum_i x_i \sum_i x_i y_i}{N \sum_i x_i^2 - \left( \sum_i x_i \right)^2}.$$

#### 13.4. Дисперсионный анализ суспензий методом седиментации

Основной задачей дисперсионного анализа является определение характера распределения частиц суспензии по размерам, иными словами – получение так называемой *кривой распределения*.

Назовем *фракцией*  $\Delta Q_0$  часть от общего количества твердой фазы в суспензии, соответствующую достаточно узкому интервалу радиусов  $\Delta r$ . Отношение  $F = \Delta Q_0 / \Delta r$  (а в пределе –  $dQ/dr$ ) представляет собой *функцию распределения* частиц суспензии по радиусам. Графически выраженная зависимость  $\Delta Q_0 / \Delta r = f(r)$  представляет собой *дифференциальную кривую распределения*.

Типичная кривая седиментации хорошо описывается эмпирическим уравнением вида

$$Q = Q_m \frac{t}{t + t_0}, \quad (13.1)$$

где  $Q$  – доля выпавшего осадка за время  $t$ ;  $Q_m$  и  $t_0$  – константы, зависящие от свойств суспензии.

Для нахождения констант  $Q_m$  и  $t_0$  уравнение (13.1) приводится к линейному виду

$$\frac{t}{Q} = \frac{1}{Q_m} t + \frac{t_0}{Q_m}. \quad (13.2)$$

Уравнение (13.2) представляет собой прямую в координатах  $t - t/Q$ , отсекающую на оси  $t/Q$  отрезок, равный  $t_0/Q_m$ , тангенс угла наклона которой равен  $1/Q_m$ .

Зависимость доли нацело выпавшего осадка  $Q_0$  от времени выражается уравнением

$$Q_0 = Q_m \left( \frac{t}{t + t_0} \right)^2. \quad (13.3)$$

Время осаждения частиц, радиус которых равен  $r$ , может быть найдено из уравнения Стокса при  $u = h/t$

$$t = \frac{9}{2} \cdot \frac{\mu h}{(\rho_m - \rho_{жс}) g r^2},$$

где  $h$  – высота осаждения,  $u$  – скорость осаждения частиц радиуса  $r$ ,  $\mu$  – вязкость среды,  $\rho_m$  и  $\rho_{жс}$  – плотности частиц и среды соответственно.

Заменив в уравнении (13.3)  $t$  и  $t_0$  на пропорциональные им значения  $1/r^2$  и  $1/r_0^2$ , получим аналитическое выражение *интегральной кривой распределения*

$$Q_0 = Q_m \left( \frac{r_0^2}{r_0^2 + r^2} \right)^2. \quad (13.4)$$

Для нахождения *дифференциальной кривой распределения* продифференцируем полученное выражение (13.4) по радиусу:

$$F \equiv \frac{dQ_0}{dr} = 4Q_m r_0^4 \frac{r}{(r_0^2 + r^2)^3}. \quad (13.5)$$

Из интегральной кривой распределения (4.4) следует, что при полном осаждении частиц, содержащихся в суспензии, с минимальными размерами  $r_{\min}$  значение  $Q_0$  будет равно единице. Отсюда *минимальный размер частиц*

$$r_{\min} = r_0 \sqrt{\sqrt{Q_m} - 1}.$$

*Наиболее вероятный размер частиц* в суспензии  $r_n$  находится дифференцированием уравнения дифференциальной кривой распределения (13.5) по радиусу и приравниванием полученной производной нулю:

$$r_n = \frac{r_0}{\sqrt{5}}.$$

*Наибольший радиус частиц* суспензии  $r_{\max}$  может быть определен из условия

$$F(r_n) \gg F(r_{\max}).$$

Для практических целей с достаточной степенью точности можно принять соотношение

$$r_{\max} \approx 3r_0.$$

**Контрольная задача 4а.** На основе результатов седиментационных измерений, приведенных в табл. 13.6:

1) определите константы уравнения седиментации  $Q_m$  и  $t_0$  графическим методом (полное осаждение частиц наблюдается при  $t = \infty$ , т.е.  $Q = P/P_\infty$ );

2) по найденной величине  $t_0$  вычислите значение константы  $r_0$ ;

3) вычислите значения характерных точек кривых распределения  $r_{\min}$ ,  $r_n$ ,  $r_{\max}$ .

При расчетах примите вязкость жидкой фазы (воды)  $1 \cdot 10^{-3}$  Па·с, плотность жидкой фазы  $1 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>. Плотность твердой фазы и высота осаждения приведены в табл. 13.7.

**Контрольная задача 4б.** На основе результатов решения контрольной задачи 4а:

1) постройте интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц суспензии по радиусам в пределах от  $r_{\min}$  до  $r_{\max}$ ;

2) по интегральной кривой распределения определите минимальный размер частиц  $r^*$ , которые необходимо осадить из суспензии для получения степени очистки 70 %.

3) вычислите значение  $r^*$  из уравнения (13.4) при  $Q_0 = 0,7$ .

Таблица 13.6. Результаты седиментационных измерений

Вариант	$t, c$	60	180	300	600	900	1200	$\infty$
00	$10^6 P, кг$	15	40	55	75	85	90	100
10		20	45	65	90	100	110	120
20		22	55	75	105	120	130	140
30		30	70	95	135	155	165	180
40		30	75	105	150	170	185	200
50		40	92	125	180	205	220	240
60		40	100	140	195	220	240	260
70		45	110	150	205	240	260	280
80		50	115	160	220	255	275	300
90		60	140	190	265	305	335	360

Таблица 13.7. Характеристика твердой фазы суспензии

Вариант	Твердая фаза	Плотность, $кг/м^3$	Высота осадения, м
00	Апатит	3190	0,10
01	Асбест	2600	0,10
02	Гипс	2240	0,11
03	Известняк	2650	0,12
04	Каолин	2200	0,12
05	Колчедан серный	5000	0,13
06	Песок	1500	0,14
07	Каменный уголь	1350	0,14
08	Магнезит	2900	0,15
09	Шамот	1900	0,15

### 13.5. Адсорбция

*Адсорбцией* называют процесс поглощения вещества из раствора поверхностью твердого тела – *адсорбента*. Равновесная концентрация поглощенного вещества в адсорбенте (кг вещества / кг адсорбента)  $X^*$  является функцией концентрации этого вещества в растворе  $c$  и температуры  $T$ . Зависимость  $X^* = \varphi(c)_{T=const}$  при постоянной температуре называется *изотермой адсорбции*.

Наиболее известной изотермой адсорбции является *уравнение Лэнгмюра*, описывающее монослойную физическую адсорбцию

$$X^* = X_0 \frac{kc}{1+kc},$$

где  $X_0$  – предельная величина адсорбции, соответствующая мономолекулярному покрытию поверхности адсорбента адсорбированным веществом;  $k$  – константа адсорбционного равновесия.

*Изотерма Брунауэра-Эмметта-Теллера (БЭТ)* описывает многослойную физическую адсорбцию

$$X^* = X_0 \frac{kc}{(1-c)[1+(k-1)c]},$$

где  $c$  – безразмерная относительная концентрация, равная отношению концентрации адсорбирующегося вещества к концентрации его насыщенного раствора.

При конденсации адсорбирующегося вещества в микропорах адсорбента используется *уравнение Дубинина*

$$X^* = X_0 \frac{V_0}{V_m} \exp \left[ -B \left( \frac{T}{\beta} \right)^z (\ln c)^z \right],$$

где  $V_0$  – объем микропор;  $V_m$  – объем адсорбированного вещества при монослойном покрытии поверхности;  $B \equiv (R/E_s)^z$  – константа, связанная с характеристической энергией адсорбции стандартного вещества (бензола)  $E_s$ ;  $T$  – температура, К;  $\beta$  – коэффициент афинности (сродства) адсорбируемого и стандартного веществ;  $z$  – структурный фактор, зависящий от природы адсорбента и принимающий целочисленные значения от 1 до 6.

Величину адсорбции принято выражать *степенью заполнения поверхности*

$$\Theta = X^*/X_0.$$

Степень заполнения поверхности  $\Theta$  и равновесная величина адсорбции  $X^*$  характеризуют *статическую емкость адсорбента*, т.е. максимально возможное количество адсорбированного вещества при достаточно большом времени контакта.

*В динамических условиях*, когда раствор непрерывно движется через неподвижный слой адсорбента, поглощение вещества начинается в первую очередь на начальном (фронтальном) участке адсорбента. Этот участок быстро насыщается и в слое адсорбента формируется *фронт адсорбции*. В дальнейшем фронт адсорбции движется через слой сорбента, не изменяя своего профиля, до момента *проскока* – выхода фронта за пределы слоя адсорбента. Количество поглощенного вещества до проскока характеризует *динамическую емкость адсорбента*.

Зависимость времени проскока  $\tau_{np}$  от длины слоя адсорбента  $L$  описывается эмпирическим *уравнением Шилова*

$$\tau_{np} = kL - \tau_0,$$

где  $k$  – коэффициент защитного действия слоя;  $\tau_0$  – время формирования стационарного фронта адсорбции. Коэффициенты уравнения Шилова находят на основе опытных данных.

Эффективность адсорбционной очистки характеризуется *фактором разделения*

$$R = 1 - c/c_0,$$

где  $c_0$  – начальная концентрация адсорбируемого вещества в растворе;  $c$  – концентрация вещества в очищенном растворе.

Математическое выражение для расчета фактора разделения определяется видом изотермы адсорбции. Для изотермы Лэнгмюра

$$R = \frac{1}{1 + kc_0}.$$

**Задача 5.** При адсорбции антрацена коксовым углем из водного раствора в равновесных условиях получены данные:

$c$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	0,2	0,4	0,6	0,8
$X^*$ , ммоль/кг	4,1	7,6	10,8	13,5

Определите константы уравнения Лэнгмюра и вычислите фактор разделения и степень заполнения поверхности для начальной концентрации  $c_0 = 1$  ммоль/дм<sup>3</sup>.

*Решение.* Представим уравнение изотермы Лэнгмюра в линеаризованном виде, поменяв числитель и знаменатель в обеих частях уравнения местами и почленно разделив правую часть:

$$\frac{1}{X^*} = \frac{1 + kc}{X_0 kc}; \quad \frac{1}{X^*} = \frac{1}{X_0 k} \cdot \frac{1}{c} + \frac{1}{X_0}.$$

Полученное уравнение представляет прямую в координатах  $1/c - 1/X^*$ , отсекающую на оси ординат отрезок  $1/X_0$ , тангенс угла наклона которой равен  $1/(X_0 k)$ .

Преобразуем исходные данные:

$1/c$ , дм <sup>3</sup> /ммоль	5,00	2,50	1,67	1,25
$1/X^*$ , кг/ммоль	0,244	0,132	0,092	0,074

и построим график зависимости  $1/X^* = f(1/c)$  (рис. 13.2).

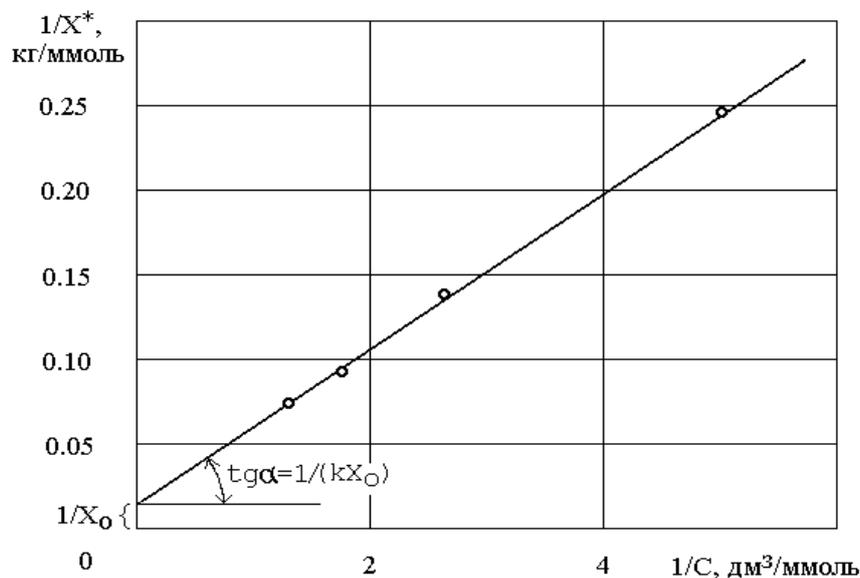


Рис.13.2. Определение констант изотермы Лэнгмюра

По графику определяем значения  $1/X_0$  и  $1/(X_0k)$ :

$$1/X_0 = 0,02 \text{ кг/моль} \rightarrow X_0 = 1/0,02 = 50 \text{ ммоль/кг};$$

$$1/X_0k = \text{tg}\alpha = (0,24 - 0,06)/(5 - 1) = 0,045 \text{ кг/л} \rightarrow k = 1/(50 \cdot 0,045) = 0,444 \text{ л/ммоль}.$$

$$\text{Фактор разделения } R = 1/(1 + 0,444 \cdot 1) = 0,69.$$

Значение равновесной концентрации

$$c = c_0(1 - R) = 1(1 - 0,69) = 0,31 \text{ ммоль/дм}^3.$$

Степень заполнения поверхности определим с учетом найденного значения константы адсорбционного равновесия:

$$\Theta = \frac{X^*}{X_0} = \frac{kc}{1+kc} = \frac{0,444 \cdot 0,31}{1+0,444 \cdot 0,31} = 0,121$$

**Контрольная задача 5а.** При адсорбции *o*-крезола активированным углем из водного раствора в равновесных условиях получены данные, приведенные в табл. 13.8. (В левой части таблицы приведены значения равновесных концентраций  $c$ , в правой – соответствующие им значения адсорбции  $X^*$ .) Определите константы уравнения Лэнгмюра.

**Контрольная задача 5б.** Постройте графики зависимости фактора разделения и степени заполнения поверхности от концентрации в диапазоне от 0 до 10 ммоль/дм<sup>3</sup>.

Таблица 13.8. Исходные данные к задаче 5а

Вариант	Равновесная концентрация $c$ , ммоль/дм <sup>3</sup>				Вариант	Адсорбция $X^*$ , ммоль/кг			
	0,19	0,32	0,53	0,75		0,6	0,9	1,4	2,0
<b>00</b>	0,19	0,32	0,53	0,75	<b>00</b>	0,6	0,9	1,4	2,0
<b>10</b>	0,18	0,31	0,51	0,73	<b>01</b>	0,7	1,1	1,7	2,3
<b>20</b>	0,17	0,30	0,49	0,71	<b>02</b>	0,9	1,3	2,0	2,6
<b>30</b>	0,16	0,29	0,47	0,69	<b>03</b>	1,1	1,5	2,4	3,0
<b>40</b>	0,15	0,28	0,45	0,67	<b>04</b>	1,3	1,8	2,8	3,4
<b>50</b>	0,14	0,27	0,43	0,65	<b>05</b>	1,5	2,1	3,2	3,8
<b>60</b>	0,13	0,26	0,41	0,63	<b>06</b>	1,7	2,4	3,6	4,3
<b>70</b>	0,12	0,25	0,39	0,61	<b>07</b>	1,9	2,9	4,2	4,8
<b>80</b>	0,11	0,24	0,37	0,59	<b>08</b>	2,2	3,4	4,8	5,3
<b>90</b>	0,10	0,23	0,35	0,57	<b>09</b>	2,5	3,5	5,3	5,9

### 13.6. Экстракция

*Экстрагированием* или *экстракцией* называют процесс извлечения одного или нескольких компонентов из смеси (*исходного раствора*, состоящего из *первичного растворителя* и *извлекаемого вещества*) с помощью несмешивающегося с ним селективного растворителя (*экстрагента*). В результате экстракции получают раствор, обедненный извлекаемым веществом (*рафинат*) и раствор извлекаемого вещества в экстрагенте (*экстракт*).

В простейшем случае экстракция протекает в двухфазной трехкомпонентной системе. Компонентами этой системы являются растворитель, из которого извлекается экстрагируемое вещество (применительно к очистке сточных вод таким растворителем является вода), экстрагент и экстрагируемое вещество. Одной из фаз является раствор экстрагируемого вещества в воде, другой – раствор экстрагируемого вещества в экстрагенте.

При *одноступенчатой экстракции* исходный раствор  $F$ , состоящий из первичного растворителя  $W$  и распределяемого вещества  $B$ , вводят в контакт с экстрагентом  $S$ . Экстрагирование проводят в аппаратах периодического действия с мешалками, обеспечивающими интенсивное диспергирование и перемешивание фаз. Время контакта фаз достаточно для достижения концентраций, близких к равновесным. По окончании перемешивания эмульсию сливают в отстойник, где происходит ее разделение на рафинат  $R$  и экстракт  $E$ .

Состояние равновесия фаз характеризуется *изотермой распределения* или *изотермой экстракции*

$$y^* = kx,$$

где  $x$  – содержание распределяемого компонента в фазе рафината (кг вещества/кг растворителя);  $y^*$  – содержание этого же вещества в фазе экстракта (кг вещества/кг экстрагента);  $k$  – коэффициент пропорциональности, называемый *коэффициентом распределения*.

В частном случае при отсутствии диссоциации или ассоциации молекул экстрагируемого вещества в обеих фазах коэффициент распределения можно считать величиной постоянной при данной температуре.

Если взаимной растворимостью первичного растворителя и экстрагента можно пренебречь, то зависимость  $y^* = kx$  может быть выражена графически на прямоугольной диаграмме в координатах  $x - y$ . В общем случае эта зависимость нелинейная (рис. 13.3.).

Материальный баланс по распределяемому веществу описывается уравнением

$$wx_n + sy_n = wx_k + sy_k,$$

где  $w$  и  $s$  – соответственно массовые расходы первичного растворителя и экстрагента, кг;  $x_n$  и  $x_k$  – содержание извлекаемого вещества в исходном растворе и рафинате, кг/кг;  $y_n$  и  $y_k$  – содержание извлекаемого вещества в экстрагенте и экстракте, кг/кг. Для чистого экстрагента  $y_n = 0$ .

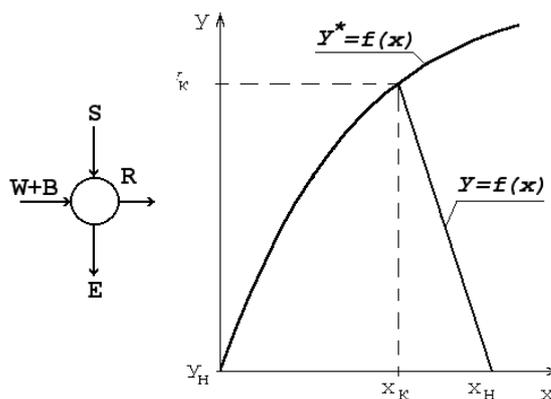


Рис.13.3. Схема и рабочая линия одноступенчатой экстракции

Зависимость  $y = f(x)$  называется *рабочей линией* процесса экстрагирования и на диаграмме (рис. 13.3) отображается отрезком прямой, начальная точка которого имеет координаты  $x = x_n$  и  $y = y_n$ . Из уравнения материального баланса при  $y_n = 0$  следует, что

$$y = -\frac{w}{s}x + \frac{w}{s}x_n,$$

т.е. тангенс угла наклона рабочей линии отрицателен и равен  $-w/s$ . Если в результате экстрагирования достигается равновесие фаз, то конечная точка рабочей линии находится на линии равновесия и имеет координаты  $x = x_k$  и  $y = y^*$ .

*Степень извлечения* экстрагируемого вещества  $\Phi$  определяется как отношение количества извлеченного вещества к количеству этого вещества в исходном растворе. Для одноступенчатой экстракции

$$\Phi = \frac{k \frac{s}{w}}{1 + k \frac{s}{w}} = \frac{z}{1 + z},$$

где  $z \equiv ks/w$  – *экстракционный фактор*.

**Задача 6.** При однократной экстракции 100 кг водного раствора хлорида алюминия ( $AlCl_3$ ) с массовой долей 3,7 % 60 кг четыреххлористого углерода ( $CCl_4$ ) получен рафинат с массовой долей 1,6 %. Вычислите коэффициент распределения, степень извлечения и экстракционный фактор.

*Решение.* Исходный раствор содержит  $100 \cdot 0,037 = 3,7$  кг хлорида алюминия и  $100(1 - 0,037) = 96,3$  кг воды. Содержание  $AlCl_3$  в исходном растворе

$$x_n = 3,7/96,3 = 0,0384 \text{ кг } AlCl_3 / \text{ кг воды.}$$

Рафинат содержит 96,3 кг воды и неизвестное количество  $g$  хлорида алюминия. Значение  $g$  может быть найдено из соотношения

$$g/(96,3 + g) = 0,016 \rightarrow g = 96,3 \cdot 0,016 / (1 - 0,016) = 1,566 \text{ кг.}$$

Содержание хлорида алюминия в рафинате

$$x^* = 1,566/96,3 = 0,0163 \text{ кг } AlCl_3 / \text{ кг воды.}$$

Количество хлорида алюминия, перешедшего из раствора в экстракт, составляет  $3,7 - 1,563 = 2,137$  кг. Содержание хлорида алюминия в экстракте

$$y^* = 2,137/60 = 0,0356 \text{ кг } AlCl_3 / \text{ кг } CCl_4.$$

Коэффициент распределения

$$k = y^*/x^* = 0,0356/0,0163 = 2,18.$$

Экстракционный фактор

$$z = ks/w = 2,18 \cdot 60/96,3 = 1,35.$$

Степень извлечения

$$\Phi = z/(1 + z) = 1,35/(1 + 1,35) = 0,574.$$

**Контрольная задача 6а.** При однократной экстракции  $m_w$  кг водного раствора хлорида алюминия с массовой долей  $c_w$  %  $m_s$  кг четыреххлористого углерода получен рафинат с массовой долей  $c_r$  % (табл. 13.9.). Вычислите коэффициент распределения, степень извлечения и экстракционный фактор. Постройте рабочую линию процесса.

**Контрольная задача 6б.** Вычислите степень извлечения хлорида алюминия при трехступенчатой экстракции с перекрестными потоками. Расход экстрагента на каждой ступени равен  $1/3 m_s$  кг. Постройте рабочую линию процесса, считая коэффициент распределения постоянной величиной.

Таблица 13.9. Исходные данные к задаче 6а

Вариант	$m_w$ , кг	$c_w$ , мас. %	Вариант	$m_s$ , кг	$c_r$ , мас. %
00	85	5,0	00	45	1,45
10	95	4,8	01	50	1,40
20	110	4,6	02	55	1,35
30	120	4,4	03	60	1,30
40	125	4,2	04	65	1,25
50	130	3,8	05	70	1,20
60	140	3,6	06	75	1,15
70	150	3,4	07	80	1,10
80	155	3,2	08	85	1,05
90	160	3,0	09	90	0,95

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Очистка производственных сточных вод: Учебное пособие / С.В. Яковлев, Я.А. Карелин, Ю.М. Ласков, Ю.В. Воронов. М.: Стройиздат, 1979. 320 с.
2. Жуков А.И., Монгайт А.И., Родзиллер И.Д. Методы очистки производственных сточных вод: Справочное пособие. М.: Стройиздат, 1997. 204 с.
3. Путилов А.В., Копреев А.А., Петрухин Н.В. Охрана окружающей среды. М.: Химия, 1991. 223 с.
4. Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.Г. Общая химическая технология. М.: Высшая школа, 1990. 520 с.
5. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1995. Т. 1. 400 с.
6. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1995. Т. 2. 368 с.
7. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1971. 784 с.
8. Перри Дж. Справочник инженера-химика. Л.: Химия, 1969. Т. 1. 639 с.
9. Перри Дж. Справочник инженера-химика. Л.: Химия, 1969. Т. 2. 504 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	3
<b>1. ОХРАНА ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЯ СТОЧНЫМИ ВОДАМИ</b> .....	4
1.1. <i>Основные термины и определения</i> .....	4
1.2. <i>Основы водного законодательства</i> .....	4
1.3. <i>Нормативы предельно допустимых вредных воздействий         на водные объекты</i> .....	6
1.4. <i>Нормирование качества воды</i> .....	9
1.5. <i>Методики расчета предельно допустимых сбросов (ПДС)         загрязняющих веществ в водные объекты</i> .....	10
<b>2. КЛАССИФИКАЦИЯ СТОЧНЫХ ВОД. СХЕМЫ ВОДОБЕСПЕЧЕНИЯ И ВОДООТВЕДЕНИЯ. УСЛОВИЯ ВЫПУСКА И НЕОБХОДИМАЯ СТЕПЕНЬ ОЧИСТКИ</b> .....	14
2.1. <i>Классификация сточных вод промышленных предприятий</i> ...	14
2.2. <i>Схемы водобеспечения и водоотведения</i> .....	16
2.3. <i>Условия выпуска производственных сточных вод</i> .....	19
2.4. <i>Определение необходимой степени очистки         производственных сточных вод</i> .....	22
<b>3. ОСАЖДЕНИЕ В ГРАВИТАЦИОННОМ ПОЛЕ</b> .....	23
3.1. <i>Осаждение</i> .....	24
3.1.1. <i>Скорость свободного осаждения</i> .....	24
3.1.2. <i>Скорость стесненного осаждения</i> .....	24
3.2. <i>Отстойники</i> .....	25
3.2.1. <i>Отстойники периодического действия</i> .....	26
3.2.2. <i>Отстойники полунепрерывного действия</i> .....	26
3.2.3. <i>Отстойники непрерывного действия</i> .....	27
3.3. <i>Расчет отстойников</i> .....	29
<b>4. ОСАЖДЕНИЕ В ЦЕНТРОБЕЖНОМ ПОЛЕ</b> .....	30
4.1. <i>Гидроциклоны</i> .....	30
4.2. <i>Центрифугирование</i> .....	31
4.2.1. <i>Процессы в отстойных центрифугах</i> .....	33
4.2.2. <i>Конструкции центрифуг</i> .....	34
<b>5. ФИЛЬТРОВАНИЕ</b> .....	36
5.1. <i>Закономерности фильтрования</i> .....	37
5.2. <i>Уравнения фильтрования</i> .....	38
5.2.1. <i>Основное уравнение фильтрования</i> .....	38
5.2.2. <i>Уравнение фильтрования при постоянном давлении</i> .....	39
5.2.3. <i>Уравнение фильтрования при постоянной скорости</i> .....	40
5.2.4. <i>Определение постоянных в уравнениях фильтрования</i> ....	40
5.3. <i>Фильтровальные перегородки</i> .....	41

5.4. Конструкции фильтров .....	42
5.5. Интенсификация работы фильтров .....	45
6. ФЛОТАЦИОННАЯ ОЧИСТКА .....	47
6.1. Флотация .....	47
6.2. Флотационные машины .....	48
7. ДИСПЕРСИОННЫЙ АНАЛИЗ СУСПЕНЗИЙ .....	50
7.1. Седиментационный анализ .....	50
7.1.1. Интегральная кривая распределения .....	51
7.1.2. Дифференциальная кривая распределения .....	52
7.2. Анализ кривых распределения .....	53
7.2.1. Наименьший размер частиц суспензии .....	53
7.2.2. Наиболее вероятный размер частиц суспензии .....	53
7.2.3. Наибольший размер частиц суспензии .....	53
7.3. Нахождение констант уравнения седиментации .....	54
8. АДСОРБЦИЯ .....	54
8.1. Адсорбционное равновесие .....	54
8.1.1. Теория Лэнгмюра .....	55
8.1.2. Теория Брунауэра-Эмметта-Теллера (БЭТ) .....	56
8.1.3. Теории, учитывающие неоднородность поверхности .....	56
8.1.4. Теория Дубинина (объемного заполнения микропор) .....	57
8.2. Динамика адсорбции .....	58
8.3. Адсорбенты.....	59
8.4. Десорбция.....	59
8.5. Адсорберы .....	60
8.5.1. Адсорберы с неподвижным слоем адсорбента .....	60
8.5.2. Адсорберы с суспендированным адсорбентом .....	60
9. ЭКСТРАКЦИЯ .....	61
9.1. Равновесие в гетерогенной системе жидкость – жидкость..	61
9.1.1. Изотерма экстракции .....	62
9.1.2. Эффект высаливания .....	64
9.2. Методы экстракции .....	64
9.2.1. Одноступенчатая (однократная) экстракция .....	64
9.2.2. Многоступенчатая экстракция при перекрестном потоке..	66
9.2.3. Многоступенчатая противоточная экстракция .....	67
9.3. Ступенчатые экстракторы .....	68
9.3.1. Смесительно-отстойные экстракторы .....	68
9.4. Дифференциально-контактные экстракторы .....	69
9.4.1. Распылительные колонны .....	69
9.4.2. Полочные колонные экстракторы .....	70
9.5. Экстракторы с подводом внешней энергии .....	71
9.5.1. Роторно-дисковые экстракторы .....	71
9.5.2. Пульсационные экстракторы .....	72
9.5.3. Центробежные экстракторы .....	73

<b>10. ИОНООБМЕННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД .....</b>	<b>74</b>
<b>10.1. Иониты .....</b>	<b>74</b>
10.1.1. Общая характеристика и классификация .....	75
10.1.2. Сорбционные свойства и селективность .....	76
<b>10.2. Схемы ионообменных установок .....</b>	<b>76</b>
10.2.1. Аппараты с неподвижным слоем ионита .....	76
10.2.2. Аппараты с движущимся и кипящим слоем ионита....	78
10.2.3. Аппараты со смешанным слоем ионитов .....	79
<b>11. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД .....</b>	<b>80</b>
<b>11.1. Анодное окисление примесей .....</b>	<b>80</b>
<b>11.2. Катодное восстановление примесей .....</b>	<b>81</b>
<b>11.3. Электрокоагуляция .....</b>	<b>82</b>
<b>11.4. Электрофлотация .....</b>	<b>83</b>
<b>11.5. Электродиализ .....</b>	<b>84</b>
<b>11.6. Схемы электродиализных установок (ЭДУ) .....</b>	<b>85</b>
11.6.1. Прямоточная ЭДУ .....	85
11.6.2. Противоточная многокамерная ЭДУ .....	86
11.6.3. Циркуляционная (пропорциональная) ЭДУ .....	86
11.6.4. Циркуляционная ЭДУ непрерывного действия .....	87
<b>12. РЕАГЕНТНЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД .....</b>	<b>87</b>
<b>12.1. Нейтрализация .....</b>	<b>87</b>
12.1.1. Нейтрализация смешением щелочных и кислых сточных вод .....	87
12.1.2. Реагентная нейтрализация кислых сточных вод .....	88
12.1.3. Нейтрализация щелочных сточных вод дымовыми газами .....	89
<b>12.2. Окисление .....</b>	<b>90</b>
12.2.1. Окисление цианидов молекулярным хлором .....	90
12.2.2. Окисление сульфидов кислородом воздуха .....	91
<b>13. РАСЧЕТНЫЕ ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ..</b>	<b>92</b>
<b>13.1. Осаждение в гравитационном поле.....</b>	<b>92</b>
<b>13.2. Осаждение в центробежном поле.....</b>	<b>94</b>
<b>13.3. Фильтрование при постоянном перепаде давления.....</b>	<b>97</b>
<b>13.4. Дисперсионный анализ суспензий методом                 седиментации.....</b>	<b>100</b>
<b>13.5. Адсорбция.....</b>	<b>102</b>
<b>13.6. Экстракция.....</b>	<b>105</b>
<b>БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....</b>	<b>108</b>

**Анатолий Васильевич Новиков  
Юрий Николаевич Женихов**

**УЛУЧШЕНИЕ КАЧЕСТВА ПРИРОДНЫХ  
И ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД**

*Учебное пособие*  
*Часть 1*  
Издание первое

Редактор Т.С. Синицына  
Корректор Ю.Ф. Воробьева  
Технический редактор Г.В. Комарова

---

Подписано в печать 7.11.06

Формат 60x84/16

Физ. печ. л. 7,0

Тираж 150 экз.

Усл. печ. л. 6,51

Заказ № 203

Бумага писчая

Уч.-изд. л. 6,09

С – 95

---

Редакционно-издательский центр  
Тверского государственного технического университета  
170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22