

При проведении касательных в различных точках кривой выпадения взвешенных веществ можно определить фракционный состав взвеси по интервалам гидравлической крупности частиц. Данные фракционного состава взвеси в исходной воде и в воде, прошедшей очистку, представлены в таблице 3. Полученные данные подтверждают то, что исходная вода характеризуется большим разнообразием частиц взвеси по размерам, а в воде, прошедшей очистку, преобладают частицы взвешенных веществ с малой гидравлической крупностью. Сравнивая данные фракционного состава взвеси, содержащейся в исходной и очищенной воде, можно определить эффект задержания частиц с различной гидравлической крупностью в гидроциклоне. Расчетные данные эффекта задержания частиц в гидроциклоне представлены в таблице 3. На основании полученных данных построен график зависимости эффекта задержания частиц с различной гидравлической крупностью от гидравлической крупности частиц. График представлен на рис. 3.

Анализируя расчетные и графические данные, можно сделать вывод, что при механической очистке сточных вод молочноперерабатывающих предприятий на открытых гидроциклонах частицы с гидравлической крупностью более 0,8 мм/с задерживаются полностью, частицы с гидравлической крупно-

стью 0,3 – 0,8 мм/с задерживаются около 95%, частицы с гидравлической крупностью 0,1 мм/с задерживаются около 50%, частицы с гидравлической крупностью 0,033 – 0,1 мм/с задерживаются около 40%, частицы с меньшей гидравлической крупностью не задерживаются гидроциклоном.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Скирдов И.В., Пономарев В. Г. Очистка сточных вод в гидроциклонах. – М.: Стройиздат, 1975. – 176 с.
2. Пономарев В.Г. Очистка производственных сточных вод от грубодиспергированных примесей. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук. – М., 1993.
3. Канализация населенных мест и промышленных предприятий/ Н.И. Лихачев, И.И. Ларин, С.А. Хаскин и др. Под ред. В.Н. Самохина. – М.: Стройиздат, 1981. – 639 с. – (Справочник проектировщика).
4. Яромский В.Н., Головач Т.И. Выбор методов и сооружений механической очистки сточных вод предприятий молочной промышленности. – «Вестник БГТУ – Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика, экология». № 2. 2001.

УДК 628.356

Урецкий Е.А., Венецианов Е.В.

МОДЕЛЬ КИНЕТИКИ СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ РАСТВОРОВ ОТ ТОКСИЧНЫХ ПРИМЕСЕЙ В ПРОЦЕССЕ СООСАЖДЕНИЯ И ЕЁ ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ

1. Состояние проблемы. В своё время Республика Беларусь являлась сборочным цехом бывшего СССР. Поэтому здесь было сосредоточено большое количество крупнейших предприятий приборо- и машиностроения. Именно эти предприятия являлись и по настоящее время являются основными загрязнителями окружающей среды тяжёлыми металлами (ТМ). Как известно, согласно шкале стресс-факторов, учитывающей комплексное негативное воздействие на человеческий организм, ТМ (135 баллов) оставляют далеко позади радиоактивные отходы (40 баллов). Даже в условиях малых доз радиации, имеющих место практически на всей территории РБ, онкогенное воздействие химических веществ, в том числе ТМ, увеличивается в 25-250 раз (данные Н.Номура, Япония).

Более 90% предприятий этого профиля в Беларуси и за рубежом используют при очистке стоков наиболее надёжный - реагентный метод. Однако при традиционных подходах этот метод имеет ряд серьёзных недостатков: большой расход реагентов, высокую металло- и энергоёмкость оборудования, значительное содержание осветлённого стока, относительно большие объёмы осадка. Поэтому актуальной является проблема совершенствования реагентного метода очистки, путём интенсификации процессов нейтрализации, сорбции и осветления; нахождения и внедрения оптимальных режимов этих процессов, снижением потребности в товарных реагентах, путём замены их отработанными технологическими растворами (ОТР), не утилизируемыми в основном производстве.

На базовом Брестском электромеханическом заводе (БЭМЗ), начиная с 1972 г. разрабатывалась и внедрялась «рациональная технология» (РТ) очистки стоков. Исходным моментом РТ было накопление и разделение подачи ОТР и промывных стоков с целью использования их нейтрализующих

свойств при обработке стоков. В своё время по разработанным Урецким методикам была исследована кинетика хлопьеобразования и сорбции. Однако выбор условий протекания процессов носил эмпирический характер. Поэтому возникла потребность в разработке математической модели сорбционного извлечения растворённых примесей на гидрозолях и выдаче соответствующих рекомендаций.

2. Физико-химические условия процесса. В результате обработки сточных вод образуются гидроокиси тяжёлых и других металлов (Cu, Ni, Cr, Pb, Fe, Ca и др.) Схема реактора представлена на рис.1. Благодаря интенсивному перемешиванию происходит хлопьеобразование. Частицы гидроокисей, поднимаясь в реакторе, коагулируют. На образовавшихся и постоянно укрупняющихся частицах взвеси происходит сорбция растворённых загрязняющихся компонентов в том числе и органических. Динамика сорбции на частицах взвеси постоянного размера описывается моделью «кинетики в ограниченном объёме» [1]. Однако в литературе отсутствовали теоретические исследования кинетики сорбции в условиях агрегирования частиц.

Кинетика агрегирования и массопереноса в процессе сорбции определяется гидродинамическими условиями и коэффициентом диффузии в жидкой фазе. Величина коэффициента массопереноса, рассчитанная на единицу поверхности сорбента, находящегося во взвешенном состоянии, в условиях развитой турбулентности может быть рассчитана по формуле, предложенной Тёмкиным [2].

$$\beta_n = \left(\frac{\varepsilon D_e^4}{\nu R^2} \right)^{1/6}, \quad (1)$$

Урецкий Евгений Аронович. Член-корреспондент Белорусской Инженерной Технологической Академии, доцент Брестского государственного технического университета.

Венецианов Евгений Викторович. Д.ф.-м.н., зав. лабораторией охраны и качества вод Института водных проблем АН РФ. Беларусь, БГТУ, 224017, г. Брест, ул. Московская, 267.

где ε - удельная мощность перемешивания ($\text{см}^2/\text{сек}^3$), рассчитываемая как отношение $\varepsilon = p/m$ (p - мощность, затраченная на размешивание жидкости массы m), ν - коэффициент кинематической вязкости ($\text{см}^2/\text{сек}$), De - коэффициент диффузии сорбируемого компонента в жидкой фазе.

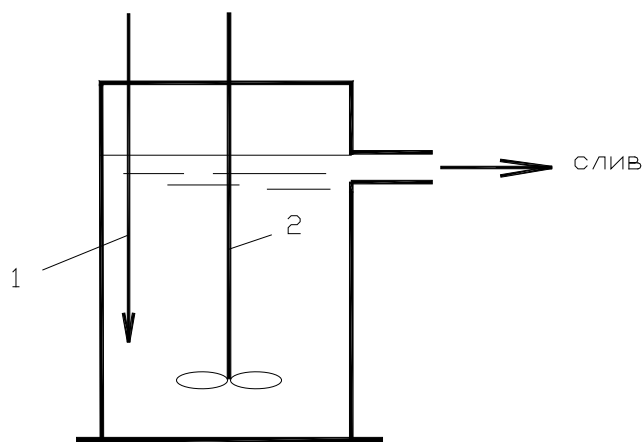


Рис. 1. Схема реактора смешения.

1. трубопровод с реагентами и стоками;
2. пропеллерная мешалка.

В условиях интенсивного перемешивания коэффициент β_n описывает массопередачу как частица взвеси в условиях коагуляции, так и растворённых компонентов. Для взвешенных и растворённых частиц коэффициент диффузии De можно рассчитать по формуле Эйнштейна [3]

$$De = \frac{kT}{6\pi\rho\nu R}, \quad (2)$$

где k - постоянная Больцмана; T - абсолютная температура; ρ - плотность среды; R - радиус частиц. Для ионов известна формула [4]

$$De = \frac{RqT}{F^2} \cdot \frac{z}{\lambda}$$

где Rq - газовая постоянная; F - число Фарадея; z - заряд иона; λ - эквивалентная электропроводность.

Из формул (1) и (2) следует, что $\beta_n \approx R^{-0.5}$ для взвешенных частиц, т.е. массоперенос замедляется по мере укрупнения частиц. Для растворённых частиц коэффициент массопередачи зависит только от энергии перемешивания.

3. Математическая модель кинетики агрегирования сорбирующих частиц. Рассмотрим модель кинетики агрегирования при следующих предположениях:

- в начальный, а также последующие моменты времени все частицы имеют одинаковый размер (модель монодисперсного агрегирования)
- массопередача к поверхности происходит в соответствии с законами турбулентной диффузии, описываемыми формулами (1) и (2), так что $\beta_n = b_0 R^{-1}$, т.е. происходит замедление массопередачи по мере агрегирования,

$$b_0 = \left[\frac{\varepsilon}{\nu} \left(\frac{kT}{6\pi\eta} \right)^4 \right]^{1/6}$$

- плотность агрегатов одинакова и постоянная, т.е. эффектом старения гидрозольа можно пренебречь;

- скорость массопереноса, т.е. количества вещества, переносимого через площадку единичной площади в единицу времени, пропорциональная частичной концентрации частиц, т.е. количеству частиц в единице объёма.

Очевидно, что реальный процесс агрегирования сложнее. В частности, всегда имеется распределение частиц по размерам. Предложенную модель, поэтому можно рассматривать как относящуюся к среднему размеру частиц.

Исходя из сделанных предложений, сформулируем математическую модель агрегирования. Количество вещества, переносимого в единицу времени в единице объёма, da/dt пропорционально коэффициенту массопереноса β_n , удельной поверхности частиц $\omega(t)$ и частичной концентрации $N(t)$, т.е.

$$\frac{da}{dt} = \beta_n \omega(t) N(t). \quad (3)$$

Выразим все величины, входящие в уравнение (3) через размер частиц R . Если размер в момент t равен $R(t)$, а размер частиц и частичная концентрация в начальный момент $t = 0$ равны R_0 и N_0 , то частичная концентрация $N(t)$ даётся формулой

$$N = N_0 \left(\frac{R_0}{R} \right)^3.$$

Удельная поверхность ω определяется формулой

$$\omega = \frac{4\pi N_0 R_0^3}{R}.$$

Приращение da идёт на увеличение размера частиц, следовательно

$$da \left[\frac{4}{3} \pi (R + dR)^3 - \frac{4}{3} \pi R^3 \right] = \frac{4\pi N_0 R_0^3}{3R} dR.$$

Подставляя эти выражения в (3), получим дифференциальное уравнение, описывающее кинетику изменения размера частиц

$$\frac{dR}{dt} \cong \frac{3b_0 N_0 R_0^3}{R^4}. \quad (4)$$

Это уравнение позволяет найти зависимость R времени. Решение (4) с очевидным начальным условием $R(0) = R_0$ имеет вид

$$R(t) = \left[R_0^5 + At \right]^{1/5} = R_0 \left[1 + \alpha t \right]^{1/5}, \quad (5)$$

где $A = 15 \cdot b_0 \cdot N_0 \cdot R_0^3$, $\alpha = A/R_0^5$. Формула (5) получена при весьма сильных допущениях, однако она правильно передаёт закономерности агрегирования частиц в условиях интенсивного перемешивания.

4. Математическая модель кинетики сорбции в процессе агрегирования сорбирующих частиц. Ранее была разработана математическая модель процесса сорбционного извлечения компонентов тонкодисперсными сорбентами при интенсивном перемешивании раствора.

Эта модель может быть применена к рассматриваемому процессу. Отличие заключается только в изменении размера сорбирующих частиц взвеси за счёт агрегирования. Опишем эту модель. Она включает уравнение баланса

$$C(t) = C_0 - \frac{m}{V} a(t), \quad (6)$$

где $C(t)$ и $a(t)$ - концентрации компонентов в жидкой и твёрдой фазах соответственно, рассчитанные на единицу объёма.

ёма фазы в жидкости с объёмом Vc , $C_0 = C(0)$ – концентрации сорбируемого компонента в момент $t = 0$.

Кинетика сорбции включает две стадии: внешнедиффузионную и внутридиффузионную. Каждая из них имеет характерный масштаб времени τ для внешней диффузии $\tau_e = \Gamma / \beta$, для внутренней $\tau_i = R^2 / D$, где Γ – коэффициент распределения в системе сорбент – раствор, β – коэффициент внешней диффузии, D – коэффициент внутренней диффузии.

Коэффициент β рассчитан на единицу объёма сорбента поэтому связан с введенным в (1) коэффициентом β_n соотношением

$$\beta = D_e / (1 + \Gamma). \quad (7)$$

Величину коэффициента внутренней диффузии можно оценить по формуле [7]

$$D = \frac{D_e}{1 + \Gamma}, \quad (8)$$

где D_e – коэффициент диффузии в жидкости. Для оценок можно принять величину $D \cong 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Для оценки вклада указанных двух кинетических стадий вводится критерий H

$$H = \frac{\tau_i}{\tau_e} = \frac{\beta R^2}{D\Gamma}. \quad (9)$$

С учётом формул (7) и (8) величина критерия H принимает вид

$$H = \frac{3\beta_n R}{D_e}, \quad (10)$$

где принято условие $\Gamma \gg 1$, очевидно выполняющееся в случае активно сорбируемых компонентов, для которых и имеет смысл данное рассмотрение.

В таблице приведена зависимость коэффициента β_n и критерия H для частиц различных размеров.

Из данных таблицы следует, что для малых частиц взвеси (<1 мкм) лимитирующей стадией кинетики является внешняя диффузия ($H \sim 1$), а для частиц гидроокиси, превышающих размер 10 мкм, лимитирующей является внутренняя диффузия в частицах гидроокиси.

Таблица. Зависимость кинетических параметров от размеров хлопьев взвеси.

R , мкм	1	10	10^2	10^3
β_n , см/с	$6,8 \cdot 10^{-2}$	$3,16 \cdot 10^{-2}$	$1,47 \cdot 10^{-2}$	$0,68 \cdot 10^{-2}$
H	2,04	9,5	44,1	204

Для описания внутридиффузионной кинетики можно воспользоваться моделью регулярного режима Тихонова [5, стр.85].

$$\frac{da}{dt} = \gamma(\Gamma C - a), \quad (11)$$

где γ – коэффициент массопередачи, $\gamma = \pi^2 D / R^2$, или с учётом (7) $\gamma = \pi^2 D_e / (\Gamma R^2)$. Используя уравнение баланса (5), запишем (11) в виде

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{\pi^2 D_e m^2}{VR^2} \left[C - \frac{V}{m\Gamma} (c^0 - C) \right]. \quad (12)$$

В уравнение (12) входят два параметра $\gamma = m\Gamma / V$ и $\tau = VR^2 / (\pi^2 D_e m)$. Параметр γ характеризует равновесные свойства системы: при достижении равновесия концентрации в жидкой и твёрдой фазах соответственно равны

$$c_\infty = (1 + \gamma)^{-1}, \quad a_\infty = \Gamma c_0 / (1 + \gamma) \quad (13)$$

Второй параметр характеризует кинетику процесса.

При интегрировании уравнения (12) следует учесть, что происходит укрупнение частиц в соответствии с законом (5). Введём характерное время τ_i внутридиффузионной стадии кинетики, соответствующее началу процесса сорбции

$$\tau_i = \frac{VR_0^2}{\pi^2 D_e m}. \quad (14)$$

Решение уравнения (11) с очевидным условием $C(0) = C_0$ и зависимостью (5) для укрупнения частиц имеет вид

$$\frac{c_0}{C_0} = \frac{1}{1 + \gamma} + \frac{\gamma}{1 + \gamma} \exp \left[\frac{(1 + \gamma^{-1})}{\alpha \tau_i (1 - n_1)} - \frac{(1 + \gamma^{-1})}{\alpha \tau_i (1 - n_1)} \cdot (1 + \alpha t)^{1 - n_1} \right], \quad (15)$$

где $n_1 = 2,5$, $\alpha = A/Ro^5$. Заметим, что при $t \rightarrow \infty$ получим выражение для C_∞ и a_∞ .

Решение (15) является трёхпараметрическим: параметр α характеризует эффективность процесса агрегирования частиц, параметр τ_i – характерное время внутренней диффузии, γ – равновесно-сорбционный параметр, характеризующий допустимую глубину очистки раствора.

Для анализа уравнения (15) выпишем решение (12) при условии, что частицы взвеси имеют постоянный размер

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \gamma} + \frac{\gamma}{1 + \gamma} \exp \left[-\frac{t(1 + \gamma^{-1})}{\tau_i^*} \right], \quad (16)$$

где характерное время $\tau_i^* = VR^2 / (\pi^2 D_e m)$ – величина постоянная.

Если при постоянном размере частиц происходит линейное изменение времени в показателе \exp , то в (15) изменение более медленное (показатель степени 3/5).

Для малых времён в формуле (15) получим:

$$\frac{c}{C_0} \cong \frac{1}{1 + \lambda} + \frac{\gamma}{1 + \gamma} \exp \left[-\frac{t(1 + \gamma^{-1})}{\tau_i} \right],$$

т.е. сорбция идёт по закону (16), где радиус частиц взвеси – минимальный и равен Ro . Величина Ro – условная. Однако очевидно, что $Ro < 1$ мкм, следовательно, на этой стадии лимитирующей является внешняя диффузия (см. данные таблицы для $R = 1$ мкм). Это значит, что наиболее интенсивная сорбция проходит в зоне коагуляции, когда вследствие интенсивного смешения образуются очень мелкие хлопья. Здесь лимитирует сорбцию внешняя диффузия, поэтому, чем интенсивнее перемешивание, тем эффективнее сорбция. Затем, по мере агрегирования частиц, скорость сорбции резко снижается, процесс извлечения тем медленнее, чем крупнее агрегаты, т.е. чем больше величина α .

5. Практические рекомендации на основе проведенного теоретического исследования:

- ускорение процесса сорбционного извлечения достигается путём интенсивного перемешивания в реакторе-смесителе в зоне смешения. Для этого должны быть подобраны мешалки, обеспечивающие максимальную турбулизацию потока;
- крупные агрегаты гидрозоля (1мкм и более) имеют очень медленную кинетику сорбции, поэтому высота реактора-смесителя должна выбираться такой, чтобы размер хлопьев не превышал ~ 1мм;
- интенсивное перемешивание крупных агрегатов не имеет смысла, т.к. происходит их измельчение и десорбция;
- в реакторе целесообразно иметь две зоны – с максимальной турбулизацией и – умеренной турбулизацией;
- ввод растворов веществ, концентрацию которых необходимо снизить за счёт сорбции, должен производиться в первую зону;
- допустимая степень турбулизации во второй зоне тем больше, чем ниже концентрация сорбента и чем выше прочность агрегатов.

6. Внедрение. На основании изложенного был разработан и внедрен на базовом предприятии Брестском электромеханическом заводе принципиально новый реактор-нейтрализатор, выполненный в соответствии с А.С. 1098194 [6]. В отличие от повсеместно применяемых реакторов, [8] этот реактор имеет две зоны. В зоне «А» с помощью быстрой мешалки создаётся режим идеального смешения. В этой зоне в основном завершается реакция нейтрализации, а также процессы гидролиза и сорбции органических и минеральных загрязнений на начинающих формироваться мелких хлопьях гидрокомплексов. Зона «А» отделяется от зоны «В» вращающимся диском, свободно посаженным на валу. В зоне «В» создаётся режим вытеснения, причём интенсивность перемешивания может регулироваться с помощью лопаток, которые могут перемещаться относительно вращающегося диска вверх-вниз, от вала к валу. Вращение диска осуществляется за счёт изменения «парусности» лопаток. Опытным путём подбирается такой режим смешения в зоне «В», который обеспечивает формирование крупных, хорошо оседающих в осветлителях хлопьев. Указанные в разделе 4 рекоменда-

ции были использованы при создании РТ не только на базовом предприятии, но и в последствие реализованы на десятках крупнейших предприятий СНГ таких как «Кировский завод» (г. Санкт-Петербург), Московский Авиационный и Лианозовский заводы (г. Москва).

В 1997 г. эффективность и экономичность РТ подтвердила компания Hoffland Environmethal. Inc, «Американские экологические технологии и оборудование» (США). Среди заказчиков компании такие известные фирмы как «Моторола», «Шелл», «Форд», «Шеврон» и др.

В последнее время дочернее предприятие указанной компании ИП АЕТЕ (г. Минск) внедрило на ряде железнодорожных транспортных предприятий (г.г. Лида и Барановичи) очистные сооружения по предложенной Урецким рациональной технологии очистки стоков от тяжёлых металлов. Проекты этих сооружений прошли экспертизу Минприроды РБ, а их эффективность подтверждена многолетней эксплуатацией. Все основные узлы этой технологии защищены авторскими свидетельствами.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия.1970, 336 с.
2. Тёмкин М.И. Перенос растворённого вещества между турбулентно движущейся жидкостью и взвешенными в ней частицами. Кинетика и катализ.1977 г., т.18, № 2, с. 493-496.
3. Эйнштейн А. Собрание научных трудов (под редакцией Тамма И.Е. и др.) М.:Наука.1966 г., т.3, 632 стр.
4. Перри Дж. Справочник инженера-химика. Пер. с англ. Под редакцией Жаворонкова Н.М. и др. Л.: Химия. 1969 г., т.1, с.400-410.
5. Венецианов Е.В., Рубинштейн Р.Н. Динамика сорбции из жидких сред. М.: Наука. 1983, 240 стр.
6. Урецкий и др. А.С. N 1098194 «Устройство для реагентной обработки промышленных сточных вод».
7. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962, 252 с.
8. Справочник. Гибкие автоматизированные гальванические линии (под редакцией В.Л. Зубченко). М.: Машиностроение, 1989 г.

УДК 628

**Марицль В., Лихачева А., Жарская Т., Брылка Е.,
Магзел Л., Венцовска Е.**

**МИГРАЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ИЛОВОЙ ПЛОЩАДКИ В
ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ**

Миграция тяжелых металлов (ТМ) в подземные воды происходит за счет таких процессов как диффузия, конвективный массоперенос, инфильтрация и пр. [1]. Основную роль в распространении загрязняющих веществ в подземных водах имеет инфильтрация вследствие большого количества воды, подаваемой на иловые площадки (ИП) и попадающей на них с атмосферными осадками.

Интенсивность миграции ТМ зависит от многих факторов, основными из которых являются: влагоотдающие свойства избыточного активного ила (ИАИ), формы связывания ТМ в ИАИ, рН инфильтрационных вод, их количество и др.

При характеристике ИАИ, как источника загрязнения ТМ

подземных вод, исходили из предположения, что эмиссия ТМ зависит, главным образом, от формы связывания их органическим и неорганическим веществом активного ила и может характеризоваться содержанием их подвижных форм.

При выделении форм связывания учитывали особенности процессов, ответственных за иммобилизацию ТМ активным илом, какие функциональные группы органического вещества в этом участвуют, каким образом можно влиять или управлять этим процессом при подготовке активного ила к размещению на ИП.

На основании известных данных, касающихся изучения форм связывания ТМ в почве, биомассе микроорганизмов,

*Владимир Марицль, Анна Лихачева, Тамара Жарская. Белорусский государственный технологический университет, г Минск.
Ежи Брылка, Лех Магзел. Белостокский политехнический институт, Польша.
Ева Венцовска. Высшее сельскохозяйственное училище в Варшаве, Польша.*