

Урецкий Е.А., Мороз В.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ НА ОКСИГИДРАТНЫХ КОЛЛЕКТОРАХ И ИХ АГРЕГИРОВАНИЯ В СМЕСИ КРАСКОСОДЕРЖАЩИХ И ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ СТОКОВ

Введение. Важнейшей стадией обработки стоков, загрязненных лакокрасочными материалами (ЛКМ), совместно со стоками гальванического производства, является сорбция ЛКМ и других органических загрязнений, образующихся в процессе нейтрализации, оксигидратным коллектором. Впервые название «оксигидратный коллектор» был введен Мак-Беном. Учитывая сложность происходящих процессов, Мак-Бен рассматривал оксигидратный коллектор как «чёрный ящик», т.е. не разбирая механизма сорбции, он оценивал только конечный результат. В состав оксигидратного коллектора входят все гидроксиды тяжёлых металлов, присутствующие в нейтрализуемой смеси. Основным компонентом оксигидратного коллектора, как правило, является железо (II) и железо (III).

Традиционно, 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 [1]:

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

где ε – удельная мощность перемешивания ($\text{см}^2/\text{сек}^3$), рассчитываемая как отношение

$$\varepsilon = p/m,$$

p – мощность, затраченная на размешивание жидкости массы;

ν – коэффициент кинематической вязкости ($\text{см}^2/\text{сек}$);

D_e – коэффициент диффузии сорбируемого компонента в жидкой фазе.

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 D_e можно рассчитать по формуле Эйнштейна [2]:

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

где k – постоянная Больцмана;

T – абсолютная температура;

r – плотность среды;

R – радиус частиц.

Для ионов известна формула:

$$D_e = \frac{R_g T}{F^2} \cdot \frac{z}{\lambda}, \quad (3)$$

где R_g – 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.

Динамика сорбции на частицах взвеси постоянного размера описывается моделью «кинетики в ограниченном объёме» [3]. Однако в литературе отсутствуют теоретические исследования кинетики сорбции в условиях агрегирования частиц.

В указанной статье сделана попытка рассмотреть теоретические исследования кинетики сорбции и хлопьеобразования на стадии хлопьеобразования

Процесс осветления можно разделить на несколько этапов.

На первом происходит реакция гидролиза солей металлов ($\text{Cr}+3$, $\text{Fe}+3$ и других) с образованием мицелл и последующим их агрегированием в более крупные шарообразные частицы золя. Затем начинается построение цепочных структур и образование огромного количества мельчайших хлопьев, которые агрегируются в более крупные и, достигнув определенных размеров, под действием силы тяжести оседают. Однако хлопья, способные осаждаться, растут в размерах не беспредельно. По истечении некоторого времени под действием механического перемешивания и вследствие увеличения плотности хлопьев происходит их разрушение на мелкие частицы, не способные агрегироваться. В действительности эти процессы не следуют друг за другом, перекрываются, и тем самым осложняют возможность их описания.

Экспериментальные исследования гидролиза солей, применяемых в качестве коагулянтов, показывают, что в условиях малоконцентрированных водных растворов он протекает практически мгновенно [4].

Следовательно, можно считать, что процесс осветления можно условно представить в виде двух конкурирующих стадий: образование хлопьев, способных быстро осаждаться, и развал их на мелкие частицы, неспособные коагулировать и осаждаться. Эти процессы идут одновременно.

Информацию о кинетике процесса осветления можно получить только в результате исследования процесса на реальных сточных водах.

Поэтому кинетика процесса изучалась на реальных сточных водах базового предприятия (БЭМЗ) при различных числах оборотов мешалки и различных значениях рН среды.

Экспериментальная установка для проведения исследований показана на рис. 1

Результаты экспериментов представлены на рис. 2, 3 в виде зависимостей оптической плотности осветленных стоков и концентрации вредных примесей в них после последующего 30-минутного отстаивания в цилиндрах.

Форма кривых идентична, что подтверждает правильность исследования по контролю за оптической плотностью среды.

На графиках зависимости оптической плотности во времени можно выделить две характерные области. Первая соответствует падению оптической плотности, которое продолжается до определенного минимального ее значения, затем начинается вторая область, в ходе которой происходит увеличение оптической плотности.

Падение оптической плотности обусловлено агрегированием взвесей и последующим выпадением образовавшихся агрегатов в осветлителях (в нашем случае в цилиндре) в осадок. Согласно проведенным исследованиям, максимальная степень агрегирования частиц и последующее осаждение их в осветлителях находится в интервале 5–8 минут.

Проведенные исследования исчерпывающе подтверждают, что агрегирования частиц в аппаратах, приближающихся к аппаратам

Урецкий Евгений Аронович, член-корреспондент Белорусской инженерной технологической академии (БИТА).

Мороз Владимир Валентинович, ст. преподаватель кафедры водоснабжения, водоотведения и теплоснабжения Брестского государственного технического университета.

Беларусь, БрГТУ, 224017, г. Брест, ул. Московская, 267.

идеального смешения в значительной степени не зависит от величины pH среды и числа оборотов мешалки.

Известно [5], что оптическая плотность раствора пропорциональна содержанию в нем светопоглощающего вещества, т.е.

$$D \approx N_m. \quad (4)$$

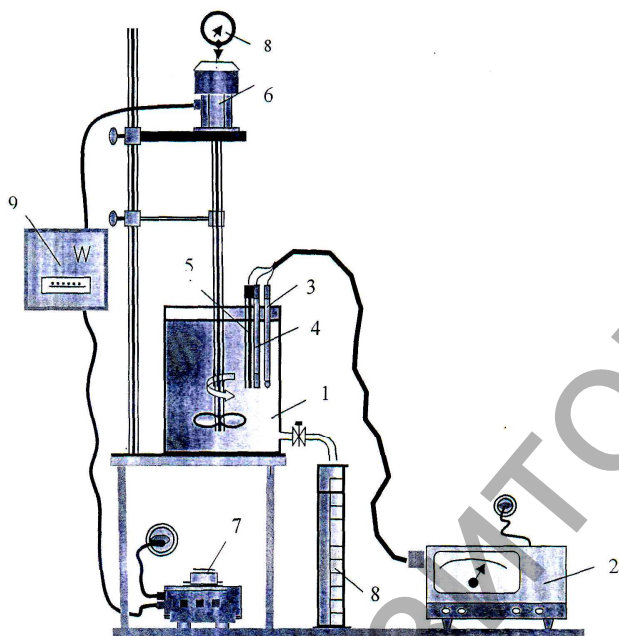
Коэффициент пропорциональности зависит от свойств веществ и постоянной прибора. В соответствии с теорией быстрой коагуляции Смолуховского скорость процесса агрегирования мицелл описывается кинетическим уравнением второго порядка:

$$\frac{dN_m}{dt} = -k_D N_m^2. \quad (5)$$

Мицеллы образуют крупные хлопья, на поверхности которых адсорбируются растворенные в воде минеральные и органические вещества. Плотность хлопьев возрастает, они достигают некоторого критического размера и под действием механических нагрузок начинают разрушаться с образованием продуктов распада, оптическая плотность которых выше, чем у мицелл.

Распад хлопьев можно представить как реакцию первого порядка с кинетическим уравнением вида:

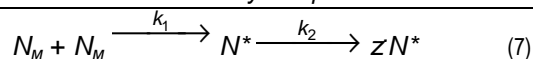
$$\frac{dN^*}{dt} = -k_2 N^*. \quad (6)$$



1 – лабораторный реактор – 10 л; 2 – иономер ЭВ-74; 3 – измерительный электрод; 4 – электрод сравнения; 5 – электрод термокомпенсации; 6 – электродвигатель СД-10уч2 с мешалкой; 7 – ЛАТР ЛОСН-2-220-82; 8 – мерный цилиндр V=100 мл; 8 – тахометр ТЛ-5; 9 – ваттметр

Рис. 1. Экспериментальная установка

Таким образом, процесс осветления сточных вод можно представить в виде следующей формальной кинетической схемы:



изменение концентрации компонентов, в которой описывается следующими кинетическими уравнениями

$$\frac{dN_m}{d\tau} = -k_1 N_m^2, \quad (8)$$

$$\frac{dN^*}{dt} = -k_1 N_m^2 - k_2 N^*, \quad (9)$$

$$\frac{dN_m^*}{dt} = z k_2 N^*. \quad (10)$$

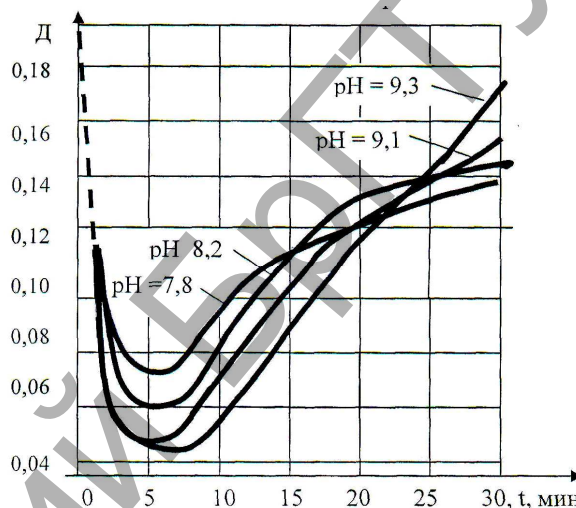


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от времени пребывания стоков в лабораторном реакторе $n = \text{Const} = 160$ об/мин. мешалки; время отстаивания = Const = 30 мин.

В начальный момент времени (за начало процесса принимается окончание реакции гидролиза и образование мицелл) в системе концентрация мицелл равна $N_m = N_{M0}$, концентрации остальных компонентов ($N^* = N_m^* = 0$) равны 0.

Решение уравнения позволяет определить концентрацию мицелл в любой момент времени:

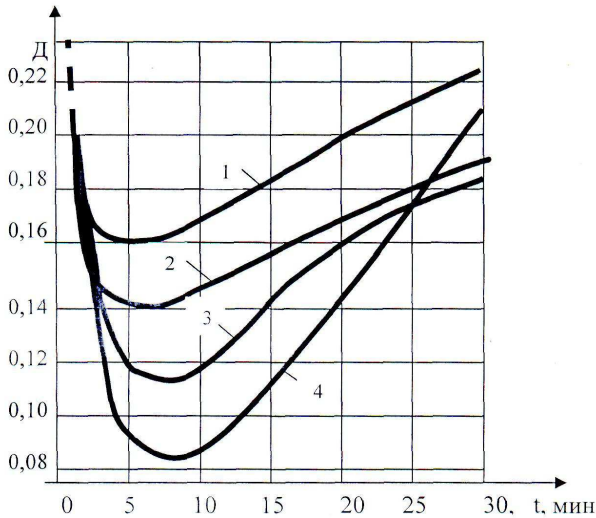
$$N_m = \frac{N_{M0}}{1 + k_1 N_{M0} \cdot t}. \quad (11)$$

Подставляем значение N_m в уравнение, получаем дифференциальное уравнение:

$$\frac{dN^*}{dt} + k_2 N^* = k_1 \left(\frac{N_{M0}}{1 + k_1 \cdot N_{M0} \cdot t} \right)^2, \quad (12)$$

Таблица 1. Зависимость оптической плотности от времени пребывания стоков в лабораторном реакторе

t, мин.	Эксперимент 1 pH = 7,8		Эксперимент 2 pH = 8,2		Эксперимент 3 pH = 9,1		Эксперимент 4 pH = 9,3	
	Оптическая плотность, D	мешалки	Оптическая плотность, D	мешалки	Оптическая плотность, D	мешалки	Оптическая плотность, D	мешалки
1	0,118	n=Const=160 об/мин.	0,116	n=Const=160 об/мин.	0,114	n=Const=160 об/мин.	0,112	n=Const=160 об/мин.
5	0,075		0,060		0,049		0,043	
10	0,093		0,081		0,071		0,051	
15	0,112		0,112		0,102		0,091	
20	0,119		0,122		0,121		0,118	
25	0,131		0,139		0,132		0,141	
30	0,142	0,142	0,151	0,170				



кривая 1, n =190 об./мин. мешалки, pH= 7,9;
 кривая 2, n =250 об./мин. мешалки, pH= 8,2;
 кривая 3, n =170 об./мин. мешалки; pH=8,7
 кривая 4, n =300 об./мин. мешалки pH =9.1

Рис. 3. Зависимость оптической плотности от числа оборотов мешалки

описывающее изменение концентрации хлопьев в системе. Решение уравнения имеет вид:

$$N^* = k_1 \cdot e^{-k_1 \cdot t} \int \frac{N_{Mo}^2 \cdot e^{k_2 t}}{(1 + k_1 N_{Mo} \cdot t)^2} \cdot dt \quad (13)$$

Интеграл в левой части берется по частям

$$\int u \cdot dv = u \cdot v - \int v \cdot du, \quad (14)$$

где

$$u = e^{k_2 t}, \quad (15)$$

$$dv = \frac{k_1 N_{Mo}}{(1 + k_1 N_{Mo} t)^2} dt, \quad (16)$$

$$v = -\frac{1}{1 + k_1 N_{Mo} t}, \quad (17)$$

тогда

$$N^* = -\frac{N_{Mo}}{1 + k_1 N_{Mo} \cdot t} + N_{Mo} \cdot e^{-k_2 t} + \quad (18)$$

$$+ N_{Mo} \cdot e^{-k_2 t} \int \frac{1}{1 + k_1 N_{Mo} t} \cdot k_2 \cdot e^{k_2 t} \cdot dt.$$

Используем подстановку:

$$\frac{k_2}{k_1 N_{Mo}} + k_2 t = \ln z; \quad z = e^{\frac{k_2}{k_1 N_{Mo}} + k_2 t} \quad (19)$$

$$dz = e^{\frac{k_2}{k_1 N_{Mo}}} k_2 e^{k_2 t} dt;$$

$$1 + k_1 N_{Mo} \cdot t = \frac{k_1 N_{Mo}}{k_2} \ln z. \quad (20)$$

Подставим значение переменных (14, 15) в интеграл:

$$\int \frac{k_2}{k_1 \cdot N_{Mo} \cdot \ln z} \cdot \frac{dz}{e^{\frac{k_2}{k_1 N_{Mo}}}} = \frac{k_2}{k_1 N_{Mo}} \int \frac{dz}{e^{\frac{k_2}{k_1 N_{Mo}}} \ln z} = \frac{k_2}{k_1 N_{Mo}} \cdot \frac{1}{e^{\frac{k_2}{k_1 N_{Mo}}}} \int \frac{dz}{\ln z} = \frac{k_2}{k_1 N_{Mo}} \cdot e^{-\frac{k_2}{k_1 N_{Mo}}} \operatorname{li}(z). \quad (21)$$

Пределы интегрирования по z

$$t_0 = 0, \quad z = e^{\frac{k_2}{k_1 N_{Mo}}}, \quad (22)$$

$$t = t, \quad z = e^{\frac{k_2}{k_1 N_{Mo}} + k_2 t} \quad (23)$$

Окончательное решение по концентрации хлопьев в системе:

$$N^* = N_{Mo} e^{-k_2 t} - \frac{N_{Mo}}{1 + k_1 N_{Mo} t} + \frac{k_2}{k_1} e^{-\left(\frac{k_2}{k_1 N_{Mo}} + k_2 t\right)} \operatorname{li}\left(e^{\frac{k_2}{k_1 N_{Mo}} + k_2 t}\right) - \operatorname{li}\left(e^{\frac{k_2}{k_1 N_{Mo}}}\right). \quad (24)$$

Получили сложное решение. Однако экспериментальные данные свидетельствуют о том, что процесс образования хлопьев идет с очень высокой скоростью (на начальном этапе быстро падает оптическая плотность среды). Физически это означает, что $k_1 N_{Mo} \gg k_2$. Тогда третье слагаемое много меньше других, и им можно пренебречь. Решение (23) упрощается:

$$N^* \approx N_{Mo} \left(e^{-k_2 t} - \frac{1}{1 + k_1 N_{Mo} t} \right), \quad (25)$$

скорость образования продуктов распада хлопьев равна:

$$\frac{dN_M^*}{dt} = zk_2 N_{Mo} \left(e^{-k_2 t} - \frac{1}{1 + k_1 N_{Mo} t} \right). \quad (26)$$

После интегрирования получаем:

$$N_M^* = z N_{Mo} \left[1 - e^{-k_2 t} + \frac{k_2}{k_1 N_{Mo}} \ln \frac{1}{1 + k_1 N_{Mo} t} \right]. \quad (27)$$

Третье слагаемое при сохранении условия $k_1 N_{Mo} \gg k_2$ очень мало по сравнению с остальными:

Таблица 2. Зависимость оптической плотности от числа оборотов мешалки

t, мин.	Эксперимент 1 pH=7,9		Эксперимент 2 pH=8,2		Эксперимент 3 pH=8,7		Эксперимент 4 pH=9,1	
	Оптическая плотность, D	n=190 об/мин. мешалки	Оптическая плотность, D	n=250 об/мин. мешалки	Оптическая плотность D	n=170 об/мин. мешалки	Оптическая плотность D	n=190 об/мин. мешалки
1	0,201		0,201		0,201		0,201	
5	0,161		0,142		0,121		0,095	
10	0,169		0,147		0,115		0,091	
15	0,182		0,157		0,141		0,111	
20	0,202		0,169		0,160		0,142	
25	0,212		0,181		0,173		0,172	
30	0,222	0,190	0,182	0,209				

$$N_M^* \cong zN_{Mo} [1 - e^{-k_2 t}]. \quad (27)$$

Оптическая плотность среды определяется содержанием в системе мицелл и продуктов распада хлопьев:

$$D \approx B_1 N_M^* + B_2 N_M^*, \quad (28)$$

$$D \approx B_1 \frac{N_{Mo}}{1 + k_1 N_{Mo} t} + B_2 z N_{Mo} [1 - e^{-k_2 t}], \quad (29)$$

где коэффициенты B_1 и B_2 зависят от свойств вещества и данных прибора.

Таким образом, можно констатировать, что величина оптической плотности определяется двумя слагаемыми, каждое из которых содержит одну кинетическую константу. Поэтому имеем возможность определить каждую из них, обрабатывая экспериментальные данные соответствующим образом. На начальном участке в координатах после достижения минимального значения оптической плотности в координатах $1/D \approx t$, после достижения минимального значения оптической плотности в координатах $\ln(B_2 z N_{Mo} - D) \approx t$.

Заключение 1. Проведенные исследования кинетики сорбции в условиях агрегирования частиц показали, что эффективность освет-

ления сточных вод в широком диапазоне величин pH, оборотов мешалки и состава стоков происходит в интервалах времени многократно меньших, чем рекомендовано справочной литературой.

2. Результаты исследований позволяют в разы сократить время обработки стоков в стандартных химических аппаратах с механическими мешалками и соответственно снизить металло- и энергоёмкость оборудования при одновременном повышении эффективности очистки.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Темкин, М.И. Перенос растворенного вещества между турбулентно движущейся жидкостью и взвешенными в ней частицами // Кинетика и катализ. – 1977. – Т. 18. – № 2. – С. 493–496.
2. Эйнштейн, А. Собрание научных трудов / Под ред. И.Е. Тамма, Я.Л. Смородинского, Б.Г. Кузнецова – М.: Наука, 1966. – 632 с.
3. Кокотов, Ю.А. Равновесие и кинетика ионного обмена / Ю.А. Кокотов, В.А. Пасечник – Л.: Химия, 1970. – 336 с.
4. Запольский, А.К. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: свойства, получение, применение / А.К. Запольский, А.А. Баран – Л.: Химия, 1987 – 208 с.
5. Ляликов, Ю.С. Физико-химические методы анализа. – изд. 5-е перераб. и доп. – М.: Химия, 1973. – 536 с.

Материал поступил в редакцию 05.03.13

UREKIIY E.A., MOROZ V.V. Study the kinetics of the adsorption and flocculation stage flocculation

The kinetics of the process of clarification on real wastewater at different speeds mixers and different pH environments.

УДК 628.2

Нездойминов В.И., Григоренко Н.И.

ПРИМЕНЕНИЕ НА ПРАКТИКЕ МОДЕЛИ РАСЧЕТА СИСТЕМЫ ВАКУУМНОЙ КАНАЛИЗАЦИИ

Введение. Во многих странах мира доля населения, проживающего в не оснащенных системами канализации поселениях, составляет от 5 до 20 % [8]. В последние годы наблюдается повышенное внимание к вопросам строительства и эксплуатации канализации в малых населенных пунктах. Многие международные конференции в Европе были посвящены данной теме – поиску оптимальных решений по сбору и очистке сточных вод малых населенных пунктов [8, 9, 10]. Большой интерес к этой теме обусловлен тем, что, несмотря на небольшую долю населения, проживающего в сельских поселениях, не подключенных к централизованной канализации, масштабы загрязнения окружающей природной среды неочищенными сточными водами по-прежнему очень велики. При проектировании, строительстве и эксплуатации систем канализации в малых населенных пунктах на практике возникает ряд экономических, технических, гигиенических и экологических проблем.

Анализ состояния вопроса. Согласно последней переписи населения приблизительно в 30 тыс. сельских поселениях проживает около 31% населения Украины. Кроме сел, к которым можно отнести малые населенные пункты, а также поселки городского типа – это населенные пункты с количеством жителей до 10 тыс. чел., в которых больше 85 % населения занято в несельскохозяйственных отраслях народного хозяйства. Таких поселков в Украине 911.

На сегодняшний день отсутствие коммунальных сетей и сооружений для сбора и очистки сточных вод характерно для малых населенных пунктов, а также для части территорий малоэтажного жилищного строительства больших городов. По статистике, централизованными системами водоотведения обеспечено всего лишь 5,7% общей их численности. Есть несколько путей решения этой проблемы – это создание групповых систем водоотведения, обслуживающих группы населенных мест, с крупными сооружениями для очист-

ки и обеззараживания сточной воды или устройство локальных систем водоотведения малой производительности, обслуживающих отдельные населенные пункты, группы зданий, отдельные коммунальные сооружения, с малыми установками для очистки и обеззараживания воды. Вакуумная канализация относится к локальной системе сбора и очистки сточных вод, ее применение наиболее рационально и экономически оправдано для населенных пунктов с малой плотностью заселения, а также для объектов временного пользования (лагеря, пансионаты, кемпинги), санитарных зон водосточников. Причем при проектировании и строительстве данной системы не возникает проблем с высоким уровнем грунтовых вод и сложных грунтовых условий. Более подробно использование вакуумной системы канализации рассмотрено авторами в [4].

Данная система уже получила широкое распространение в мире, благодаря ряду преимуществ перед самотечной канализацией. Но на сегодняшний день сдерживающим фактором ее повсеместного распространения является отсутствие алгоритма расчета, который имеет под собой теоретическую базу, а не интуитивные методы. Сложность создания расчетных формул заключается в особенностях транспортирования сточных вод под действием вакуума, а именно – транспортировку двухфазной среды «жидкость-газ». В Украине систему вакуумной канализации представляют несколько зарубежных компаний, наиболее известной является немецкая фирма Roediger Vacuum.

Целью работы является разработка и применение расчетной модели для реального объекта, а именно ветки вакуумной канализации длиной 2 км с целью подтверждения правильности разработанной модели и возможности применения ее на практике.

Задачами работы в данной ситуации являются: анализ существующих расчетных моделей для двухфазных потоков; создание модели расчета для определения потерь давления в системе ваку-

Нездойминов Виктор Иванович, кандидат технических наук, доцент кафедры «Водоснабжение, водоотведение и охрана водных ресурсов» Донбасской национальной академии строительства и архитектуры, Украина.

Григоренко Надежда Ивановна, аспирант кафедры «Водоснабжение, водоотведение и охрана водных ресурсов» Донбасской национальной академии строительства и архитектуры, Украина.

Украина, 86123, Донецкая область, Макеевка, ул. Державина, 2.

Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология