ОЧИСТКА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТОЧНЫХ ВОД

в промышленном водоснабжении

6П7.6С9.3

Ког57

УДК 628.33

Когановский А. М., Клименко Н. А., Левченко Т. М., Марутовский Р. М., Рода И. Г.

Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении. — М.: Химия, 1983.—288 с., ил.

В книге впервые систематизированы теоретические сведения о создании бессточных (полностью замкнутых) систем промышленного водоснабжения на основе использования комплекса физико-химических методов глубокой очистки сточных вод. Приведены современные методы инженерного расчета оптимальных параметров технологических процессов очистки воды, а также параметров аппаратуры, применяемой для этой цели. Проанализирован опыт применения первых бессточных систем промышленного водоснабжения.

Книга рассчитана на научных и инженерно технических работников, занимающихся вопросами разработки, проектирования и эксплуатации сооружений по очистке промышленных сточных вод и использованию их для технических нужд предприятий.

288 с.; 117 рис; 53 табл; 391 литературная ссылка

Рецензент: *канд. техн. наук* П. Ф. Кандзас.

К $\frac{2801000000\text{-}035}{050(01)\text{-}83}$ 35.83

© Издательство «Химия», 1983 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 5

Глава I. *Условия многократного использования сточных вод для промышленного водоснабжения* 6

1. Требования к химическому составу воды, применяемой для технологических и теплообменных процессов 6
2. Классификация сточных вод в промышленном водосиабжения . 12

Глава II. *Удаление мелкодисперсных, коллоидных и полуколлоидных примесей из промышленных сточных вод* 14

1. Удаление взвешенных веществ из промышленных сточных вод осаждением 14
2. Коагулянты и их применение при очистке воды 17
   Физико-химические основы процесса коагуляции 17
   Удаление полуколлоидных примесей методом коагуляции . . . 22
   Возможность регенерации шлама коагулянта после очистки сточных вод 28
3. Флокулянты и их примеиение для интенсификации осаждения взвесей 30
4. Сооружения для отстаивания и коагуляции взвесей и коллоидов промышленных сточных вод 36
   Вертикальные отстойники 36
   Горизонтальные и радиальные отстойники 38
   Тонкослойные отстойники 40
   Осветлители со взвешеным слоем осадка 44
   Камеры хлопьеобразования 46
   Водораспределительные устройства 48

Глава III. *Флотация и пенная сепарация поверхностно-активных веществ* 51

1. Физико-химические основы флотации диспергированных и коллоидных загрязнений из сточных вод и пенного фракционирования ПАВ 51
   Классификация методов пузырьковой сепарации 51
   Физико-химические основы пенной флотации 52
   Физико-химические основы пенного фракционирования 54
   Физико-химические основы электрофлотации 55
2. Определение технологических параметров флотации и пенного фракционирования загрязнений сточных вод 57
3. Техиологические схемы и оборудование для флотации и пенной сепарации загрязнений сточных вод 62
   Технологические схемы и оборудование для напорной флотации 62
   Технологические схемы и оборудование для пенного фракционирования растворенных примесей 65
   Технологические схемы и оборудование для электрофлотации . . 68
   Расчет оборудования 70

Глава IV. *Теоретические основы адсорбционной очистки сточных вод* 74

1. Выбор адсорбентов для очистки от растворенных органических веществ 74
2. Влияние растворимости органических веществ на их адсорбцию из водных растворов 84
3. Влияиие ионизации и ассоциации молекул в растворе на их адсорбцию 89
4. Расчет изотермы адсорбции молекулярно-растворенных органических веществ на активиых углях без экспериментальных измерений . . 93
5. Расчет парциальных изотерм адсорбции компонентов биариых смесей молекулярно-растворенных органических веществ 101
6. Метод «условиого компоиента» для расчета изотермы суммариой адсорбции многокомпоиентной смеси 107
7. Метод приближенной оценки равновесного расхода адсорбентов 109

Глава V. *Кинетика и динамика адсорбции органических веществ из водных растворов* 112

1. Стадии массопереноса и кинетика адсорбции растворенных веществ 112
2. Методы расчета сорбционных аппаратов — смесителей 123
3. Динамика сорбции в плотном слое и расчет адсорбционных фильтров 128
4. Динамика адсорбции растворенных веществ в аппаратах с псевдоожиженным слоем сорбента 137

Глава VI. *Аппаратурное оформление адсорбционной очистки сточных вод* 141

1. Адсорбционные аппараты с плотным слоем активного угля . . . 142
2. Аппараты с псевдоожиженным слоем активного угля 158
3. Аппаратура для адсорбционной очистки сточных вод порошкообразными активными углями 174

Глава VII. *Методы регенерации адсорбентов после очистки сточных вод от органических веществ* 184

1. Классификация методов регенерации активных углей 184
2. Рекуперативные методы регенерации адсорбентов 185
3. Деструктивная регенерация активных углей после очистки сточных вод 197

Глава VIII. *Корректирование минерального состава вод ионообменными смолами* 204

1. Ионообменные материалы и их характеристика 204
2. Выбор ионообменных смол для безотходного обессоливания и умягчения сточных вод 214
3. Ионообменное равновесие, кинетика и динамика ионного обмена 216
4. Ионообменное обессоливание и умягчение сточных вод, очищенных от органических загрязнений 220
5. Регенерация ионообменных фильтров и утилизация отработанных регенерационных растворов 224
6. Ионный обмен в аппаратах непрерывного действия 232

Глава IX. *Технологические схемы подготовки сточных вод для использования в промышленности* 235

1. Основные принципы создания технологических схем очистки сточных вод 235
2. Технологические схемы получения технической воды из биологически очищенных сточных вод 236
3. Технологические схемы очистки сточных вод от ПАВ, красителей, солюбилизированных углеводородов и других веществ 254
4. Технологическая схема адсорбционной очистки сточных вод предприятия, выпускающего хлорорганические продукты 264
5. Локальные установки для очистки сточных вод и утилизации извлеченных продуктов 268

Литература 276

ПРЕДИСЛОВИЕ

Одним из важнейших вопросов защиты окружающей среды является охрана водного бассейна от загрязнения. В утвержденных XXVI съездом КПСС «Основных направлениях экономического и социального развития СССР на 1981—1985 годы и на период до 1990 года» поставлены задачи: «Увеличить мощности систем оборотного и повторного использования вод, разрабатывать и внедрять на предприятиях бессточные системы водоиспользования»*. К важным мероприятиям по охране источников питьевой воды относятся доочистка промышленных и городских сточных вод и дальнейшее их использование для промышленного водоснабжения предприятий. Повторное использование очищенных сточных вод для технического водоснабжения позволит в ряде районов нашей страны полностью ликвидировать существующий дефицит ресурсов пресной воды.

Наиболее опасны для водоемов сточные воды предприятий химической и нефтехимической промышленности, несмотря на то, что объем их по сравнению с объемом сточных вод предприятий других видов промышленности невелик. Сточные воды предприятий химической и нефтехимической промышленности характеризуются сложным и переменным составом, высокой токсичностью, преимущественным содержанием растворенных, а не взвешенных, загрязнений, поэтому биологические методы не всегда обеспечивают очистку, достаточную для повторного использования воды на предприятиях.

Физико-химические или химические методы очистки сточных вод наряду с обеспечением необходимого качества воды в соответствии с требованиями водоподготовки позволяют также извлечь из сточных вод ценные продукты и снизить потери производства. В последние годы эти методы находят широкое применение и для доочистки биологически очищенных сточных вод, после которой их успешно можно использовать в технологических и энергетических циклах.

Замена природных пресных вод, расходуемых на технологические и энергетические нужды, очищенными сточными водами позволит решить проблему ликвидации дефицита водных ресурсов и предотвратить истощение запаса пресных вод. Одним из наиболее радикальных путей необходимого сокращения потребления свежей воды является создание замкнутых систем промышленного водоснабжения, основанных на многократном использовании для производственных целей сточных вод, очищенных до норм, отвечающих требованиям к качеству технической воды. Несмотря на актуальность проблемы, до настоящего времени ни в отечественной, ни в зарубежной литературе не рассмотрена методика выбора способа очистки сточных вод, не дается обоснования наиболее рациональных технологических схем и не разработаны оптимальные параметры процессов водоподготовки с использованием сточных вод в качестве основных ресурсов промышленного водоснабжения.

В предлагаемой книге сделана попытка решить эти вопросы на базе теории процессов адсорбции, ионного обмена, коагуляции, пенной сепарации.

Авторы выражают благодарность П. Ф. Кандзасу за полезные замечания, сделанные при рецензировании книги.

---

* Материалы XXVI съезда КПСС. М., Издательство политической литературы. 1981, с. 183.

ГЛАВА 1

УСЛОВИЯ МНОГОКРАТНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СТОЧНЫХ ВОД ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ

1. ТРЕБОВАНИЯ К ХИМИЧЕСКОМУ СОСТАВУ ВОДЫ, ПРИМЕНЯЕМОЙ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И ТЕПЛООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Требования к химическому составу технической воды определяются условиями использования ее в конкретных технологических процессах. Наибольшее количество воды расходуется в теплообменной аппаратуре на отведение избыточного тепла. Только на компенсацию потерь воды в оборотных системах водоснабжения отдельные предприятия расходуют десятки и даже сотни тысяч кубических метров воды в сутки. В условиях работы оборотных систем многократный нагрев воды до 40—45 °С и охлаждение ее в вентилируемых градирнях или брызгальных бассейнах приводят к потерям диоксида углерода и отложению на поверхностях теплообменников и труб карбоната кальция в соответствии с реакцией

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- \rightleftharpoons \underline{CaCO_3} + \overline{\underline{CO_2}} + H_2O$$

При высокой постоянной жесткости оборотной воды, обусловленной содержанием сульфата кальция, упаривание воды в цикле может привести к превышению произведения растворимости карбоната кальция (растворимость последнего с ростом температуры уменьшается) и образованию прочных карбонатных отложений, удаление которых из труб и теплообменников чрезвычайно затруднительно.

Скорость отложения карбоната кальция и других солей не должна превышать 0,25 г/(м²·ч). Поэтому основным требованием к воде, расходуемой на подпитку оборотных систем, является ограничение ее карбонатной и сульфатной жесткости. Ограничивается в подпитывающей и оборотной воде также содержание взвешенных веществ. Крупные неорганические взвеси (песок) осаждаются в пазухах холодильников, забивают трубки конденсаторов, отлагаются на отдельных участках трубопроводов (на поворотах труб), а мелкие частицы взвеси (илы, глинистые частицы), самостоятельно не осаждающиеся в теплообменной аппаратуре, попадают в состав образующихся отложений карбоната и сульфата кальция, повышая их прочность.

Содержание растворимых солей (щелочных металлов, магния) в оборотной воде растет пропорционально коэффициенту ее упаривания. При этом возрастает и коррозионная активность воды, причем коррозия материалов теплообменных систем в мягкой воде, содержащей растворенный кислород, существенно выше, чем в жесткой воде такой же минерализации, что связа-

но с меньшей буферной емкостью мягких вод. В отсутствие ингибиторов предельное содержание солей в оборотной воде не рекомендуется допускать выше 2 кг/м³, хотя в отдельных случаях минерализация оборотной воды достигает 3 кг/м³. Наконец, для предотвращения интенсивного биологического обрастания сооружений и аппаратов теплообменных оборотных систем водоснабжения в оборотной, а следовательно и в подпитывающей воде должно быть ограничено содержание органических веществ и соединений биогенных элсментов (азота, фосфора), являющихся питательной средой для микроорганизмов, вносимых в систему со свежей водой.

Допустимая скорость биологических обрастаний теплообменных аппаратов не должна превышать 0,07 г/(м²·ч); рост толщины слоя не должен быть выше 0,05 мм в месяц. Сопоставление требований к качеству оборотной воды в теплообменных системах водоснабжения, приведенное в табл. I-1, показывает, что несмотря на значительные расхождения оценок допустимых пределов общей жесткости, солесодержания, концентрации взвешенных веществ, эти требования имеют много общего при рекомендации таких наиболее важных показателей, как карбонатная жесткость, величина pH, содержание биогенных элементов и значение ХПК, определяющих термостабильность и интенсивность биообрастаний в оборотной системе.

На основании этих данных можно определить требования к воде для компенсации потерь в оборотных системах теплообменного водоснабжения (стабилизационный сброс оборотной воды с целью «продувки» системы, капельный унос воды с воздухом на градирнях, испарение, потери при фильтровании взвесей и по различным производственным причинам). Необходимое количество подпитывающей воды можно определить из материального баланса оборотной системы [6]

$$Q_{уп} + Q_{сб} + Q_{ф} + Q_{пр.п} + Q_{исп} = Q_{п} \qquad (I\text{-}1)$$

где $Q_{уп}$ — количество воды, уносимой в виде капель ветром на градирнях; $Q_{сб}$ — количество оборотной воды, сбрасываемой для «продувки»; $Q_{ф}$ — количество воды, теряемой с осадком при фильтровании; $Q_{пр.п}$ — количество производственных потерь воды; $Q_{исп}$ — количество воды, испаряющейся на градирне; $Q_{п}$ — количество подпитывающей воды, компенсирующей все потери оборотной воды в системе.

Допустимое содержание солей или отдельных ионов других веществ в подпитывающей воде определяется условием сохранения постоянства состава оборотной воды, циркулирующей в системе

$$Q_{п}C_{п} = (Q_{уп} + Q_{сб} + Q_{ф} + Q_{пр.п})\,C_{об}$$

$$C_{п} = \frac{C_{об}(Q_{уп} + Q_{сб} + Q_{ф} + Q_{пр.п})}{Q_{п}} \qquad (I\text{-}2)$$

Средние потери воды от испарения составляют около 2,5%, от капельного уноса на градирнях 0,3—0,5%, величина проду-

Таблица I-1. Требования к качеству воды в охлаждающей системе оборотного водоснабжения

Показатели качества	Рекомендуемые величины				
	в СССР			в странах СЭВ [1, 4]	в США [4, 5]
	ВНИИ ВОДГЕО Госстроя СССР [1]	азотная промышленность [2]	хлорная промышленность [3]		
Температура, °С	25—40	28—30	25—30	25—28	—
Жесткость общая, г-экв/м³	⩽7	1,5—2,5	5,5	⩽7	—
Жесткость карбонатная, г-экв/м³	⩽2,5	1,5—2,5	⩽3	1,5—2,5	2,5—5,0
Щелочность, г-экв/м³	3—4		2—4	2—4	2,5
Общее солесодержание, г/м³	1300—2000	⩽1200	800—1200	⩽2000	500
Окисляемость перманганатная, г O_2/м³	⩽20	⩽15	,8—10	⩽20	—
ХПК, г O_2/м³	⩽200	—	70	—	75
Взвешенные вещества, г/м³	⩽50	20—30	10—20	10—20	5
Масла и смолообразующие вещества, г/м³	⩽20	0,3	0	⩽20	
Поверхностно-активные вещества (ПАВ)	Не нормируются	0	0	—	—
Анионы, г/м³					
хлоридов (Cl^-)	150—300	До 350	150—300	До 350	500
сульфатов (SO_4^{2-})	350—500	⩾500	350—500	⩾500	200
фосфатов (в пересчете на PO_4^{3-})	—	⩾6	1,5—9	⩾12	—
соединений азота (в пересчете на аммиак)	6	⩾2,4	0,12—2,4	⩾36	—
ионы тяжелых металлов	—	—	0	—	—
Растворенный кислород г O_2/м³	—		6—8	6—8	—
Остаточный активный хлор, г/м³	До 1,0	—	До 1,0	—	—
pH	6,5—8,5	6,5—8,5	6,5—8,5	6,5—8,5	6,5—8,5

вочного сброса колеблется от 6 до 10% и в среднем может быть принята 8%. Сумма всех остальных потерь принимается около 1% от объема оборотной воды.

Пользуясь приведенным выше соотношением, можно сформулировать требования к качеству подпитывающей воды оборотных систем (табл. I-2). Разумеется, что при использовании для подпитки систем сточных вод вместо свежей пресной воды, эти воды должны полностью отвечать тем же требованиям.

Перевод оборотных систем водоснабжения на режим, не требующий стабилизированного сброса оборотной воды для продувки, позволяет сократить объем воды для подпитки си-

Таблица I-2. Требования к качеству воды для подпитки теплообменных систем оборотного водоснабжения в химической промышленности

Показатели качества	Для оборотной воды	Требуемые величины для подпитывающей воды	
		при работе со сбросом 8% воды (с продувкой)	при работе без сброса оборотной воды (замкнутый цикл)
Жесткость карбонатная, г-экв/м³	2,5	2	0,9
Жесткость постоянная, г-экв/м³	5	4	1,9
Общее солесодержание, г/м³	1200	900	445
Хлориды (Cl^-), г/м³	300	237	112
Сульфаты, г/м³	350—500	277—395	119—187
Сумма фосфора и азота, г/м³	3	2,4	1,1
Взвешенные вещества, г/м³	30	23,6	11,2
Окисляемость перманганатная, г O_2/м³	8—15	11,8—12,8	3—5,7
ХПК, г O_2/м³	70	55	26
Масла и смолообразующие вещества, г/м³	0,3	0,25	0,10

стем, по крайней мере, в три раза и соответственно уменьшить объем капитальных затрат, а также эксплуатационные затраты на водоподготовку. Однако в бессточных «замкнутых» оборотных системах водоснабжения к подпитывающей воде, как видно из табл. I-2, предъявляются более жесткие требования.

Замена природной воды для подпитки оборотных систем сточными водами требует выбора достаточно крупного (по масштабам сброса) источника сточных вод с относительно постоянной характеристикой загрязнений. Такими сточными водами являются в первую очередь биологически очищенные смеси городских и промышленных сточных вод. Основные показатели качества этих сточных вод приведены в табл. I-3. Эти данные

Таблица I-3. Санитарно-химическая характеристика биологически очищенных городских сточных вод [7]

Показатели качества	Сточные воды	
	в Киеве	в Первомайске (Харьковская область)
ХПК, г O_2/м³	35—40	35—40
Общее солесодержание, г/м³	400—600	1300—1500
Жесткость общая, г-экв/м³	5—6	7,5—8,5
Содержание катионов и анионов, г/м³:		
натрия и калия (Na^+, K^+)	—	250—280
хлоридов (Cl^-)	90—100	400—420
сульфатов (SO_4^{2-})	120—140	220—240
фосфатов (PO_4^{3-})	0,8	6,7—13,5
аммиака и солей аммония (в пересчете на аммиак)	0,73	2,8—8,8

показывают, что по таким важным характеристикам подпитывающей воды, как жесткость, общее солесодержание, содержание хлоридов и сульфатов, концентрации соединений биогенных элементов и ХПК, биологически очищенные городские воды не отвечают требованиям к подпитывающей воде для замкнутых систем и нуждаются в дополнительном обессоливании. На многих предприятиях химической и нефтехимической промышленности в биологически очищенных сточных водах величина ХПК достигает 150—200 г O_2/м³, а солесодержание превышает 2500 г/м³. Поэтому использование биологически очищенных промышленных и городских сточных вод в системах оборотного водоснабжения химических предприятий требует доочистки как от оставшихся органических загрязнений, так и от солей. Степень такой доочистки определяется не только минерализацией и величиной ХПК очищенных сточных вод, но и величиной продувки оборотных систем, конструкцией теплообменников и гидродинамическим режимом движения жидкости.

При увеличенном стабилизационном сбросе и использовании смеси сточных и природных вод в оборотных системах можно ограничиться относительно несложной доочисткой стоков, например фильтрованием. При использовании в оборотных системах современных типов интенсивных теплообменников и организации замкнутых систем оборотного водоснабжения, как видно из сопоставления табл. I-2 и I-3, биологически очищенные сточные воды должны освобождаться от органических веществ, частично обессоливаться и подвергаться более или менее глубокому умягчению.

Организация замкнутого цикла промышленного водоснабжения предприятия путем возврата очищенных сточных вод в общем случае не может ограничиваться направлением этих стоков в оборотные теплообменные системы. Потребность в воде таких систем во многих отраслях промышленности меньше объема всех промышленных и бытовых биологически очищенных сточных вод промышленного узла, поэтому основная масса воды расходуется для технологических или энергетических процессов. К качеству этой воды требования обычно выше, чем к воде оборотных систем водоснабжения, а в ряде химических, целлюлозно-бумажных производств и в теплоэнергетике расходуется в значительном количестве вода с содержанием солей менее 10—15 г/м³, жесткостью, не превышающей 0,01 г-экв/м³ и окисляемостью до 2 г O_2/м³.

Наиболее разработаны и научно обоснованы требования к воде, идущей для питания котлов. Для многих технологических нужд отсутствуют точные научно обоснованные требования к воде. Это затрудняет и рассмотрение процессов подготовки сточных вод до параметров, отвечающих этим требованиям. В табл. I-4 приведены основные требования к воде, идущей для питания котлов разных типов, указаны основные показатели качества воды, используемой в целлюлозно-бумажной промыш-

Таблица I-4. Требования, предъявляемые к качеству технической воды [8, 9]

Показатели качества	Область использования							
	котлы жаротрубные (0,5—1,5 мПа)	котлы высокого давления (5—10 мПа)	прямоточные котлы (10—15 мПа) и прямоточные сверхкритического давления (21,5—30 мПа)	целлюлозно-бумажная промышленность [8]			промышленность химических волокон [9]	химическая промышленность (наиболее жесткие требования)
				получение древесной массы	сырье неотбеленное	целлюлоза неотбеленная		
Общая жесткость, г-экв/м³	0,35	0,035 [9] 0 [8]	0,003	—	5	5	0,035* 5,5	0,012 0,05
Щелочность, г-экв/м³	—	—	—	—	—	—	—	—
Содержание, г/м³								
диоксида кремния	Не нормир.	0,7 [8]	0,02	—	50	50	—	50
меди	0,5 [8]	0,05 [8]	0,005 [9]					
марганца	—	—	—	—	—	—	0,03	0,1
железа	1 [8]	0,05 [8]	0,01 [9]	0,3	1	0,1	0,05	0,1
кислорода	1 [9]	0,3 [9]	0,01 [9]	—	—	—	—	—
нитратов и нитритов	—	—	0,02 [9]	—	—	—	—	—
pH	8—10 [8]	8—10 [8]	7—8,5 [9]	6—10	6—10	6—10	7—8	6,2—8,3
Цветность, град.	—	—	—	—	—	—	⩽5	20
Окисляемость, г/м³	—	—	—	—	—	—	⩽4	—

* Для умягченной воды.

ленности, в производстве химического волокна и химической промышленности.

Использование сточных вод для этих видов промышленного водоснабжения обусловлено возможностью и экономической целесообразностью достаточно глубокой их доочистки в условиях безотходного режима водоподготовки. Ни один отдельно примененный процесс не может обеспечить необходимого эффекта. Требуемое качество технической воды на базе использования промышленных и биологически очищенных сточных вод достигается только рациональным сочетанием ряда физико-химических процессов в едином безотходном технологическом комплексе, которым являются цех доочистки смеси сточных вод и подготовки их для водоснабжения и связанные с этим цехом локальные очистные установки, размещенные в узловых точках формирования наиболее концентрированных и относительно монокомпонентных стоков.

2. КЛАССИФИКАЦИЯ СТОЧНЫХ ВОД В ПРОМЫШЛЕННОМ ВОДОСНАБЖЕНИИ

Сточные воды как ресурс промышленного водоснабжения можно подразделить на несколько групп в зависимости от экономичности их использования для водоподготовки.

К первой группе следует отнести сточные воды с минерализацией до 3 кг/м^3, не содержащие органических загрязнений либо содержащие органические вещества, которые можно удалить сорбцией на гидроксидах алюминия и железа при очистке воды коагулянтами или сорбировать активными углями, полимерными смолами и другими материалами с развитой пористостью и поверхностью. Эти сточные воды после очистки от органических веществ можно обессоливать методами ионного обмена.

Ко второй группе целесообразно отнести сточные воды с минерализацией от 3 до 10—15 кг/м^3. Для обессоливания таких сточных вод пригодны методы электродиализа и обратного осмоса, но применять эти методы можно только после очистки воды от органических веществ, катионов жесткости и железа. Эти методы обессоливания воды в СССР пока еще не нашли применения в установках достаточно большой мощности. Однако в этой области достигнуты успехи, позволяющие надеяться на создание таких установок в ближайшие несколько лет.

К третьей группе следует отнести сточные воды с минерализацией более 15 г/л, обессоливание которых возможно лишь термическими методами. Для защиты внешней среды такие методы деминерализации сточных вод приходится иногда применять, но затраты на их осуществление делают использование сточных вод третьей группы в качестве ресурса водоснабжения промышленности мало перспективными.

Содержание органических веществ в сточных водах, как правило, невелико. В наиболее концентрированных промышленных стоках оно может достигать 2—3%, но чаще концентрация органических растворенных загрязнений не превышает 0,2—0,3%, а в биологически очищенных городских сточных водах она составляет всего 0,01—0,02%. Однако требования к качеству технической воды заставляют ограничить содержание в ней растворенных органических соединений величиной в 10—100 раз меньшей. Глубокая очистка вод основана на концентрировании растворенных веществ и выделении их в виде концентратов. Концентрирование малых количеств загрязнений достигается, прежде всего, методами экстракции, отгонки с водяным паром и сорбции, причем экстракцию и отгонку используют лишь для очистки концентрированных промышленных стоков, образующихся на отдельных стадиях производства (преимущественно в органическом синтезе), тогда как сорбционные процессы, обеспечивающие наиболее высокое качество очистки, применяют на заключительной стадии водоподготовки для доочистки биологически очищенных сточных вод [10, 11] или общезаводской смеси сточных вод [12], из которых часть наиболее ценных продуктов удалена предварительно на локальных установках.

Обессоливание и умягчение воды методами ионного обмена также по существу является одним из видов сорбционной технологии и в соответствии с этим при использовании ионообменных процессов необходимо решать задачу целесообразного применения извлеченных из воды концентратов солей и отработанных реагентов. Соблюдение этого общего условия является обязательным в любом замкнутом цикле водоснабжения, основанном на возврате сточных вод в производство, независимо от того, какие физико-химические или химические процессы используются на отдельных этапах водоподготовки.

Ниже рассмотрены перспективы использования сточных вод с минерализацией не более 3 кг/м^3 для водоснабжения предприятий, для которых задача безотходного получения технической воды необходимого качества может быть экономично решена при использовании сорбционных процессов — сорбции органических загрязнений и ионообменного обессоливания.

ГЛАВА II

УДАЛЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ, КОЛЛОИДНЫХ И ПОЛУКОЛЛОИДНЫХ ПРИМЕСЕЙ ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

1. УДАЛЕНИЕ ВЗВЕШЕННЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОСАЖДЕНИЕМ

Сточные воды многих химических производств представляют собой гетерогенные системы, в которых размер взвешенных в воде частиц может изменяться в широких пределах от 10—50 до 0,001—0,1 мкм. В большинстве случаев дисперсные системы сточных вод являются лиофобными.

Эффективность удаления взвешенных веществ из сточных вод методом осаждения определяется степенью устойчивости таких дисперсных систем. Агрегативно устойчивыми являются обычно высокодисперсные примеси и коллоидные загрязнения, концентрация которых в природных и сточных водах не превышает 1%. Размеры частиц в таких взвесях не изменяются в течение длительного времени. Агрегативно устойчивые взвеси являются также и седиментационно устойчивыми, т. е. не осаждаются в течение длительного времени, и распределение их концентрации по высоте слоя жидкости остается более или менее равномерным [1]. Очевидно, что максимальный размер седиментационно устойчивой частицы будет тем меньше, чем выше ее плотность, так как на взвешенную в воде частицу действует сила R_0, равная

$$R_0 = W(\rho_т - \rho_ж)g \qquad (II\text{-}1)$$

где W — объем частицы; $\rho_т$ и $\rho_ж$ — соответственно плотности твердого вещества частицы и жидкости (природной или сточной воды) при данной температуре; g — ускорение свободного падения.

Если результат действия этих сил больше нуля, то частица осаждается, и такая взвесь является седиментационно неустойчивой. Нарушение седиментационной устойчивости может быть вызвано изотермической перекристаллизацией, при которой крупные частицы растут за счет растворения мелких, в результате чего их масса увеличивается настолько, что они начинают оседать [2].

Для описания процесса осаждения взвесей предложено несколько количественных закономерностей; наиболее простой является формула Стокса. Движущаяся в реальной жидкости частица шарообразной формы испытывает сопротивление, сила которого R_c равна

$$R_c = 3\pi d\mu v \qquad (II\text{-}2)$$

где μ — вязкость среды; v — скорость движения частицы, которая может быть определена из условия равенства вертикальной результирующей силы R_0 и силы сопротивления

$$v = \frac{d^2}{18\mu} g(\rho_т - \rho_ж) \qquad (II\text{-}3)$$

d — диаметр частицы; $\rho_т$ и $\rho_ж$ — плотность соответственно вещества дисперсной фазы и воды.

Применимость этой формулы ограничивается рядом следующих условий: 1) среда должна представлять собой вязкую, гидродинамически несжимаемую жидкость; 2) частицы дисперсной фазы должны быть больше частиц дисперсионной среды; 3) частицы должны быть шарообразными твердыми и гладкими; 4) оседающие частицы должны достигнуть постоянной скорости движения к моменту начала осаждения; 5) осаждение должно происходить в безграничной среде, т. е. в бесконечном удалении от стенок и дна сосуда; 6) на границе между движущимися частицами и средой должно отсутствовать скольжение; 7) частицы должны двигаться медленно, т. е. скорость передвижения не должна превышать некоторого предельного значения; 8) оседающие частицы должны быть плотными и не иметь на своей поверхности многослойных сольватных оболочек. Естественно, что реальные системы не отвечают всем этим условиям, однако практически первые шесть условий более или менее полно соблюдаются в гетерогенных системах.

При оседании частиц неправильной формы можно найти по формуле Стокса, исходя из опытных данных о скорости осаждения, эквивалентный диаметр равновелнких шарообразных частиц, осаждающихся с той же скоростью, что и реальные частицы суспензии. Из уравнения (II-3) видно, что скорость осаждения связана степенной зависимостью с размером частиц. Если принять все остальные величины постоянными, то

$$v = c_1 d^2 \qquad \text{(II-4)}$$

где c_1 — константа.

С увеличением размера частиц скорость их оседания резко возрастает. Применимость формулы Стокса ограничивается системами с частицами, эквивалентный диаметр которых не превышает 0,1 мм. При падении частиц больших размеров за ними возникают завихрения, нарушающие спокойное состояние жидкости и вызывающие переход ламинариого режима в турбулентный. При этом формула (II-4) претерпевает следующие изменения [3]:

при $d = 0{,}125 - 0{,}6$ мм	$v_1 = c_1 d$
при $d = 0{,}6 - 2{,}0$ мм	$v_2 = c_2 d^{2/3}$
при $d > 2$ мм	$v_3 = c_3 d^{1/2}$

Скорость осаждения при $d > 0{,}1$ мм можно также рассчитывать по формуле Озеена, введшего поправку в формулу Стокса для осаждения частиц с большой скоростью [4]

$$R_c = 3\pi d\mu v \left(1 + \frac{3}{16}\,\frac{d\rho_ж v}{\mu}\right) \qquad \text{(II-5)}$$

где R_c — сила сопротивления движущейся в реальной жидкости шарообразной частицы.

Скорость осаждения частиц увеличивается с ростом температуры. Практически установлено, что скорость осаждения в природных водах примерно пропорциональна величине $(t_в+23)/23$ ($t_в$ — температура воды, °С) [3]. Большое значение имеет плотность частиц твердой фазы. В большинстве случаев дисперсная фаза промышленных сточных вод представляет собой комплекс веществ разного удельного веса. В этом случае формула Стокса принимает вид

$$v = \frac{d^2}{18\mu}\, g \left(\frac{\rho_т' W_1 + \rho_т'' W_2}{W_1 + W_2} - \rho_ж\right) \qquad \text{(II-6)}$$

где $\rho_т'$ и $\rho_т''$ — плотность составляющих частицу веществ; W_1 и W_2 — их относительные объемы.

Особо следует рассмотреть осаждение твердых пористых частиц, например таких, как зерна активных углей. При расчете скорости осаждения таких частиц должно быть учтено, что поры их заполнены жидкостью. Сила F, действующая на пористую частицу, пропитанную жидкостью и находящуюся

в дисперсионной среде, равна [5]

$$F = gW_ч(1 - p_i)(\rho_т - \rho_ж) \qquad (II\text{-}7)$$

где $W_ч$ — объем частицы без учета пор; p_i — пористость зерна.

Скорость осаждения рассчитывают по методу, предложенному в работе [6], используя зависимость между критериями Рейнольдса Re и Архимеда Ar

$$Ar:Re = f(Ar)$$

Критерий Архимеда с учетом пористости равен [7]:

$$Ar = \frac{d_э^3 \rho_ж g}{\mu^2} \cdot \frac{\rho_т - \rho_ж}{\rho_ж}(1 - p_i) \qquad (II\text{-}8)$$

По найденным значениям Ar пористых частиц различной дисперсности определяют критерий Re и по соотношению (II-9) рассчитывают скорость свободного осаждения пористых частиц v_0:

$$v_0 = \frac{Re \cdot \mu}{d_э \cdot \rho_ж} \qquad (II\text{-}9)$$

где $d_э$ — эффективный диаметр частицы, который определяется с учетом фактора формы Ф частиц по методике, приведенной в работе [8].

На практике почти всегда приходится иметь дело с полидисперсными взвесями, содержащими частички различных размеров и формы. Тогда картина седиментации осложняется тем, что оседание частиц происходит одновременно с различной скоростью и зависимость массы накапливающегося осадка от времени осаждения имеет вид, приведенный на рис. II-1. Эта кривая является важнейшей характеристикой фракционного состава дисперсной фазы. Чем круче поднимается кривая, тем более однородна взвесь.

Одним из важнейших факторов, определяющих потерю седиментационной устойчивости, является потеря агрегативной устойчивости, приводящая к объединению частиц и коагуляции дисперсной фазы. Агрегативная устойчивость может быть следствием существования на поверхности частиц двойного электрического слоя. Агрегативно устойчивы частицы, на поверхности которых находится развитый гидратный слой, возникающий при наличии поверхностных гидрофильных функциональных групп. Наконец, агрегативная устойчивость может быть вызвана образованием адсорбционной оболочки, обладающей высокой структурной вязкостью. В разбавленных водных золях и суспензиях наибольший вклад в агрегативную устойчивость системы вносят силы электрического отталкивания, способные обеспечить практически полную их устойчивость.

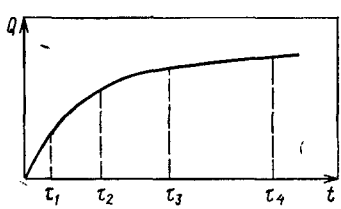


Рис. II-1. Характер изменения массы накапливающегося осадка Q от времени осаждения τ

Для нарушения агрегативной устойчивости и наступления коагуляции обычно используют следующие методы: коагуляцию электролитами, гетерокоагуляцию, взаимную коагуляцию коллоидов, коагуляцию под действием физико-хими-

ческих факторов (перемешивание, нагревание, замораживание и др.). Основное требование при выборе метода коагуляции — это отсутствие вторичного загрязнения воды коагулирующими добавками. В этом отношении наиболее приемлемыми и распространенными методами являются коагуляция под воздействием физико-химических факторов и гетерокоагуляция.

Воздействие физико-химических факторов основано на изменении заряда или свойств поверхности частиц, свойств стабилизаторов системы либо на выводе этих стабилизаторов из системы в результате физических или химических воздействий. Для этого обычно используют окисление, введение химических веществ, взаимодействующих с частицами или стабилизаторами системы, радиационную обработку, воздействие электрического и магнитного полей, электрогидравлического удара [1]. Однако основным процессом очистки сточных вод коагуляцией является введение коагулянтов (гетерокоагуляция).

2. КОАГУЛЯНТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ПРИ ОЧИСТКЕ ВОДЫ

Физико-химические основы процесса коагуляции

В технике водоочистки в качестве коагулянтов наиболее широко применяют сульфат алюминия, сульфат и хлориды железа, алюминиевые квасцы и смесь хлорида и сульфата железа. В редких случаях используют соли магния, цинка и титана [9, 10].

Гидролиз солей металлов. В большинстве случаев коагулянты представляют собой соли слабых оснований и сильных кислот. При растворении их в воде происходит гидролиз и образуются малорастворимые основания — гидроксиды алюминия или железа. При этом в результате смещения равновесия диссоциации в воде накапливаются ионы водорода и в растворе появляется кислота. Растворимость гидроксидов алюминия и железа чрезвычайно мала. Они выделяются из раствора, образуя сначала коллоидные частицы (разбавленные золи гидроксидов), которые под влиянием электролитов, растворенных в воде, коагулируют и выпадают вместе с коллоидами, загрязняющими воду, в осадок. Этот осадок содержит связанную воду, а также несколько слоев молекул «неструктурной» воды, адсорбционно связанной с поверхностью осадка силами различной прочности [11].

Скорость гидролиза солей металлов пропорциональна концентрации катионов металла. Поскольку концентрация вводимого в воду коагулянта обычно невелика, можно считать, что скорость гидролиза коагулянта прямо пропорциональна его концентрации или дозе, вводимой в воду. С повышением температуры скорость гидролиза возрастает примерно в 2 раза на каждые 10 °С. Необходимым условием более полного протека-

ния процесса гидролиза является удаление образующегося гидроксида металла из сферы реакции или связывание ионов H^+ в недиссоциированные молекулы. Бо́льшему гидролизу подвержены коагулянты с меньшей константой диссоциации или с меньшим произведением растворимости труднорастворимого осадка. В соответствии с этим гидролиз солей трехвалентного железа протекает полнее, чем солей алюминия, и значительно полнее гидролиза солей двухвалентного железа.

Для количественной характеристики степени гидролиза удобно пользоваться концентрацией водородных ионов в растворе или pH. Изменяя pH раствора, можно регулировать течение процесса в желаемом направлении и обеспечить полный гидролиз введенного в воду коагулянта. Для этого необходимо связать образующиеся при гидролизе ионы водорода в недиссоциированные молекулы, а также удалить один из продуктов гидролиза из сферы реакции. Хотя гидроксиды алюминия и железа имеют малую растворимость (0,6—1,5 мг/л), все же эти величины при небольших дозах коагулянта (до 150 мг/л) достаточны для торможения процесса гидролиза. Поэтому pH среды играет большую роль в процессе коагуляции. В этом отношении положительное буферное действие оказывают растворенные в воде бикарбонатные соли. В совокупности с растворенным в воде диоксидом углерода они образуют буферную систему с pH, близким к нейтральной точке. В тех случаях, когда емкости буферной смеси не хватает для нейтрализации образующейся кислоты, воду подщелачивают, вводя известь, соду и т. п.

При гидролизе солей алюминия существенным моментом является димеризация, повторение которой наряду с углублением гидролиза приводит к образованию осадка. Димеры $[(H_2O)_nAlOH]_2^{4+}$ образуются из гидролизованных ионов $[(H_2O)_5AlO]^{2+}$ [12]. Степень гидролиза солей алюминия зависит от их концентрации и температуры среды. Данные о влиянии этих факторов на процесс гидролиза хлорида алюминия приведены в табл. II-1.

Гидроксид алюминия является типичным амфотерным соединением, поведение которого в различных средах можно представить уравнениями

$$\text{в кислой среде } Al(OH)_3 + 3H^+ \rightleftarrows Al^{3+} + 3H_2O \qquad (II\text{-}10)$$

$$\text{в щелочной среде } Al(OH)_3 + OH^- \rightleftarrows AlO_2^- + 2H_2O \qquad (II\text{-}11)$$

Растворимость гидроксидов Al в кислых средах прямо пропорциональна третьей степени концентрации водородных ионов, а в щелочных средах обратно пропорциональна ей [4]. В изоэлектрической точке гидроксид алюминия имеет минимальную растворимость. По Кольтгофу для $Al(OH)_3$ эта точка лежит в пределах значений pH 6,5—7.5 [13]. Для скорости гидролиза солей алюминия также существует некоторый оптимум значений pH, который для концентраций $Al_2(SO_4)_3$ от 400 до 100 мг/л колеблется в пределах 4,95—5,40, а предельные значения pH, при которых гидролиз еще протекает, составляют 3 и 6,8.

Состав осадка, образующегося при гидролизе солей трехвалентного железа, является весьма неопределенным [11, 14—17]. Существует точка зрения, согласно которой гидроксид с формулой $Fe(OH)_3$ возможно и образуется, но немедленная дальнейшая его конденсация приводит к продукту, состав кото-

Таблица II-1. Гидролиз хлорида алюминия

Температура, °С	Разведение, л/моль	Гидролиз, %	Температура, °С	Разведение, л/моль	Гидролиз, %
4,0	4	3,30	85,5	1536	34,09
	8	2,90	100	96	9,92
	32	3,20		384	24,12
85,5	96	6,57		1536	47,68
	384	16,05			

рого выражается общей формулой $FeO_n(OH)_{3-2n}$ [14, 15]. Эта формула в какой-то мере отвечает составу аморфного геля, если кроме химически связанных групп OH^- учитывать еще и координационно связанную воду.

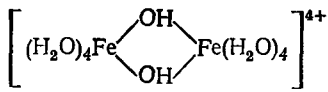
Полный гидролиз солей трехвалентного железа — процесс медленный, и устойчивое состояние равновесия в системе достигается через пять-шесть месяцев. Этот ступенчатый процесс протекает в три стадии

$$Fe^{3+} + H_2O = [Fe(OH)]^{2+} + H^+ \qquad (II\text{-}12)$$

$$Fe^{3+} + 2H_2O = [Fe(OH)_2]^+ + 2H^+ \qquad (II\text{-}13)$$

$$2Fe^{3+} + 2H_2O = [Fe_2(OH)_2]^{4+} + 2H^+ \qquad (II\text{-}14)$$

Наиболее вероятной структурой димера признана следующая [18, 19]:



Последовательные гидролиз и полимеризация приводят к выпадению осадка гидроксида железа (III). В технике водоподготовки в качестве коагулянта часто используют железный купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, гидролиз которого схематично можно представить следующим уравнением:

$$Fe^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + 2H^+ \qquad (II\text{-}15)$$

Образующийся гидроксид (II) под действием кислорода, растворенного в воде, окисляется в гидроксид (III):

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3 \qquad (II\text{-}16)$$

Поскольку растворимость $Fe(OH)_2$ довольно велика, а окисление его с образованием трудиорастворимого $Fe(OH)_3$ протекает медленно, применение железного купороса целесообразно при одновременном введении извести или активного хлора, либо обоих реагентов вместе. В щелочной среде, создаваемой известью, ускоряется процесс окисления, и равновесие гидролиза смещается вправо. Процесс окисления еще быстрее протекает при добавлении в воду хлора до подачи коагулянта или после железного купороса, но до ввода извести. Теоретическое соотношение $Cl_2 : FeSO_4 \cdot 7H_2O = 1 : 7{,}8$. Серьезными недостатками использования солей железа (II) в качестве коагулянтов являются большой расход хлора и необходимость тщательного технологического контроля, так как даже незначительные нарушения доз реагента приводят к неполному окислению железа, а следовательно к неполному протеканию гидролиза и проскоку двухвалентного железа в очищаемую воду.

Растворимость продуктов гидролиза. Применение коагулянтов в водоочистке требует, прежде всего, обеспечения таких условий для протекания процесса, при которых растворимость продуктов гидролиза была бы минимальной. Это определяет-

ся, главным образом, значением pH системы. На величину pH, при которой достигается минимальная растворимость гидроксида, заметно влияет анион исходной соли, его концентрация, валентность и наличие конкурирующих анионов. Известно, что ионы Al^{3+} и Fe^{3+} способны к комплексообразованию не только с ионами гидроксида, но и с другими анионами и ионизированными группами гидрофильных органических веществ: фосфатными, сульфатными, карбоксильными и др. Конкуренция этих анионов с ОН-группами и вероятность «координационного внедрения» зависят от их концентрации, валентности и значения pH среды. В присутствии конкурирующих анионов уменьшается значение оптимального pH среды, соответствующее минимальной растворимости продуктов гидролиза, т. е. их изоэлектрической точке. Так, для гидроксила алюминия эта точка по Кольтгофу, как было сказано ранее, составляет 6,5—7,5, а по данным Е. Д. Бабенкова — 7,6—8,2. В присутствии анионов эта величина уменьшается на 1—1,5. Для солей $FeCl_3$ эта величина составляет 7, для $Fe_2(SO_4)_3$ — 6,2, для $FeSO_4$ — 9,5, а для смеси $Fe_2(SO_4)_3$ и $FeCl_3$ — 6,5 [10].

Физико-химические основы процесса осадкообразования. Таким образом, введение в воду коагулянта при определенных условиях приводит к выпадению малорастворимого соединения. Система с таким осадком термодинамически неравновесна и с большей или меньшей скоростью стремится к равновесному состоянию. Этот процесс рассматривают как трехстадийный: скрытый период, рост частиц твердой фазы и старение осадка. Скрытый период — это образование зародышей в пересыщенном растворе, на которых накапливается выпадающее из раствора вещество. Так как в технике водоочистки процесс гидролиза обычно протекает в разбавленных растворах, т. е. при незначительном пересыщении, то зародышей образуется мало и они медленно растут до частиц крупного размера. На практике в сточных водах, содержащих микрогетерогенные примеси, зародыши могут образовываться в результате осаждения растворенного вещества на чужеродных частицах, присутствующих в воде [20], но при этом возможен и процесс возникновения зародышей в результате столкновения ионов или молекул.

В образующихся в результате пересыщения первичных частицах молекулы расположены более или менее хаотично и, стремясь к равновесию, т. е. минимуму потенциальной энергии, располагаются в виде кристаллической решетки, наступает кристаллизационный период. При большом пересыщении скорость агрегации превалирует над скоростью ориентации, в результате этого частицы имеют почти всегда аморфное строение. Скорость ориентации гидроксида снижается с увеличением числа гидроксильных ионов, связанных с атомом металла. Поэтому гидроксиды двухвалентных металлов приобретают кристаллическое строение, а гидроксиды трехвалентных металлов алюминия, железа, главным образом, выделяются в аморфном ви-

де. Частицы аморфного гидроксидного осадка имеют сильно развитую поверхность и обладают большой адсорбционной способностью.

Старение осадка также слагается из нескольких параллельно и последовательно идущих процессов. Процесс старения заключается в уменьшении кажущегося объема осадка, улучшении его седиментационных, реологических и фильтрующих свойств, ухудшении сорбционной и каталитической способности и растворимости. Старение гелей гидроксидов трехвалентных металлов ускоряется с повышением температуры. Примеси, присутствующие в растворе и захватываемые осадком, могут либо резко затормозить старение, либо существенно его ускорить.

Образующийся в результате обработки воды коагулянтами осадок представляет собой хлопья неправильной формы с рыхлой сетчатой структурой и размерами от нескольких микрометров до нескольких миллиметров. Влажность осадка составляет 96—99,99%. Объемная масса 0,01—1,03 г/см^3, а в случае наличия в сточной воде значительных количеств микрогетерогенных примесей увеличивается до 1,05—1,2 г/см^3. Плотность осадка ρ можно рассчитать по формуле [1]

$$\rho = 1 + C(1 - 1/\rho_т) \qquad (II\text{-}17)$$

где C — концентрация твердых частиц в осадке; $\rho_т$ — плотность вещества твердой фазы.

Факторы, влияющие на коагуляцию и гетерокоагуляцию коллоидных и микрогетерогенных примесей. Агрегаты, образующиеся при гидролизе коагулянтов, взаимодействуют с коллоидными и тонкодисперсными частицами, приводя к их гетерокоагуляции. На эффективность процесса гетерокоагуляции оказывают влияние количество и состав растворенных в воде примесей, концентрация коллоидных и микрогетерогенных примесей, температура, перемешивание, электрическое поле и т. д.

Влияние растворенных солей на процесс коагуляции определяется, главным образом, анионным составом воды. Наибольшая скорость коагуляции продуктов гидролиза $FeCl_3$ и $AlCl_3$ наблюдается при относительно больших концентрациях ионов HCO^-_3 и Cl^-, а максимальная скорость коагуляции продуктов гидролиза $Fe_2(SO_4)_3$ и $Al_2(SO_4)_3$ достигается при приблизительно одинаковых концентрациях SO^{2-}_4, HCO^-_3 и Cl^-. Использование смесей солей алюминия и железа расширяет зоны оптимальных концентраций анионов. Наиболее сильным коагулирующим действием обладают сульфаты и фосфаты, увеличивающие оптимальные зоны pH. При обработке воды в зоне pH<pH изоэлектрического состояния, когда образующиеся продукты гидролиза имеют положительный заряд, ускорению коагуляции способствует присутствие солей с одновалентными катионами и многовалентными анионами, а в зоне pH>pH

изоэлектрического состояния — присутствие солей с многовалентными катионами и одновалентными анионами [10].

Очистка воды с применением гидролизующихся коагулянтов является следствием нескольких одновременно протекающих процессов: хемосорбции, образования малорастворимых комплексов, их полимеризации и кристаллизации, флокуляции, взаимодействия образовавшихся полиядерных формаций с поверхностью дисперсной фазы. Комплекс процессов, протекающих при гидролизе коагулянта, приводит к полимеризации и кристаллизации продуктов гидролиза, образованию малорастворимых коагулянтов, которые обволакивают частицы взвеси и, объединяясь, образуют агрегаты, способные к осаждению. При этом влияние pH на хлопьеобразование сводится к влиянию концентрации ионов H^+ и OH^- на состав и структуру продуктов гидролиза. Процесс коагуляции характеризуется не только флокуляционным механизмом, но и электростатическими явлениями, приводящими к снижению заряда минеральных частиц, что обусловлено влиянием катионов Al^{3+} и Fe^{3+} и их комплексов.

Для создания оптимальных условий коагуляции при высоких концентрациях примесей необходимо увеличить долю заряда положительно заряженных продуктов гидролиза и повысить их заряд, т. е. целесообразно проводить процесс при pH несколько меньшем, чем pH изоэлектрического состояния. Существенное значение при выборе оптимальных условий коагуляции имеет размер частиц дисперсной фазы: с уменьшением размера частиц увеличивается удельный расход коагулянта. Коллоидные примеси, содержащиеся в воде, удаляются в результате сорбции на развитой поверхности образовавшихся комплексов.

Удаление полуколлоидных примесей методом коагуляции

Извлечение из воды в процессе коагуляции растворенных веществ обусловлено способностью катионов Al^{3+} и Fe^{3+} к комплексообразованию, при котором комплексообразующие ионы конкурируют с группами OH^- за координационные участки гидроксидов и вероятность координационного внедрения зависит от их концентрации, валентности и значения pH среды. Так, извлечение поверхностно-активных веществ из растворов основано на реакциях комплексообразования между катионами алюминия и железа и анионами ПАВ при $pH<7$ [21]. Понижение pH среды приводит к увеличению степени извлечения ПАВ. При исследовании адсорбции ПАВ алкилсульфатов на гидроксиде железа было отмечено, что уменьшение величины pH среды с 7 до 4,5 способствует увеличению адсорбции ПАВ, а в области pH 7—10 степень адсорбции алкилсульфатов практически не изменяется. В соответствии с комплексообразующим механизмом поглощения анионных ПАВ снижение pH систе-

мы, содержащей осадок гидроксида, до 4,8—4,5 позволяет удалять до 50—60% ПАВ [22, 23].

При рассмотрении влияния pH на процесс извлечения растворенных примесей из воды при обработке ее коагулянтами следует иметь в виду, что величина pH может считаться показателем процесса, если она достигла своего постоянного значения. Так как гидролиз солей трехвалентных металлов — процесс довольно медленный и устойчивое состояние равновесия достигается через пять-шесть месяцев [11], практически всегда системы, содержащие нерастворимые гидроксиды, термодинамически неравновесны. Однако поскольку сорбционные процессы с участием гидроксидов в растворе протекают довольно быстро, сорбция на свежеобразованных осадках осуществляется почти мгновенно, тогда как процесс «старения» осадка гидроксидов очень замедлен. Подобные системы можно считать квазиравновесными; состояние квазиравновесия в таких сорбционных системах часто бывает воспроизводимым и частично не зависит от способа и порядка внесения в раствор сорбента и сорбата [11, с. 52]. Исходя из этого, хорошо воспроизводимые кривые, приведенные на рис. II-2, можно назвать квазиравновесными изотермами сорбции ПАВ на осадках гидроксидов.

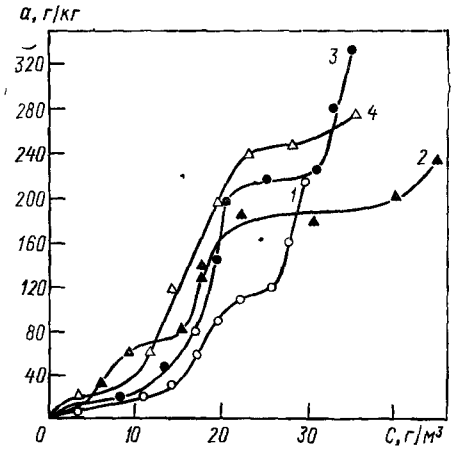


Рис. II-2. Изотерма адсорбции препарата «Новость», содержащего анионное ПАВ (алкилсульфат натрия), на гидроксидах алюминия и железа.

1, 2 — на гидроксиде алюминия в присутствии 200 г/м³ и 750 мг/м³ Na_2SO_4 соответственно, *3* — на гидроксиде железа в присутствии 750 г/м³ Na_2SO_4 и 5 г/м³ полиакриламида, *4* — на гидроксиде железа в присутствии 750 мг/л Na_2SO_4

Величина сорбции ПАВ значительно возрастает при введении в систему минеральных солей и полиакриламида. Резкое возрастание сорбции наблюдается при переходе растворов ПАВ в мицеллярное состояние ($C > 32$ г/м³).

Неионогенные ПАВ типа оксиэтилированных алкилфенолов, спиртов, кислот, не обладающие заряженными функциональными группами, а также катионные ПАВ типа четвертичной соли диэтиламинометилполигликолевого эфира алкилфенолбензолсульфокислоты (выравниватель А) не сорбируются осадками оксигидратов металлов при $pH \leqslant 6$. Однако можно создать условия для поглощения ПАВ типа ОП-10 и выравнивателя А при $pH = 6$ путем «модификации» поверхности осадка гидроксида ионами, обладающими развитыми гидрофобными радикалами и способными к ассоциации. Это иллюстрируется данны-

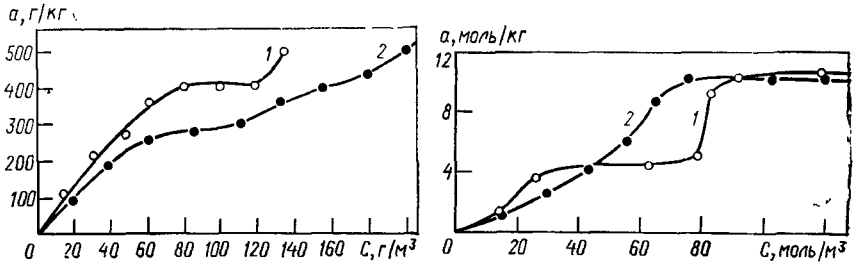


Рис. II-3. Изотерма адсорбции на гидроксиде алюминия:
1 — выравнивателя А в присутствии прямого бордо; *2* — ОП-10 в присутствии прямого бордо.

Рис. II-4. Изотерма адсорбции синтанола (*1*) и препарата «Новость» (*2*) на хлопьях гидроксида алюминия при совместном присутствии их.

ми рис. II-3 и II-4 по адсорбции ОП-10, выравнивателя А, синтанола и препарата «Новость» на осадках гидроксида алюминия и железа в присутствии алкилсульфатов (препарата «Новость») и красителя прямого бордо, из которых видно, что сорбция ПАВ в присутствии этих веществ составляет 300—500 мг. «Модифицирование» поверхности осадка гидроксида ионами красителей катионного оливкового и активного ярко-красного, содержащих в своей структуре группы $—NH_2$; $=NH$; $\equiv N$, повышает сорбцию анионного ПАВ (препарата «Новость») на 400 и 330% соответственно еще до наступления ассоциации ПАВ в растворе.

Таким образом, применение коагулянтов эффективно для очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ различных классов в присутствии красителей. Удаление красителей из сточных вод методом коагуляции также в ряде случаев оказывается достаточно эффективным. На эффективность очистки влияет в значительной мере агрегатное состояние красителей в растворе [24, 25]. Удаление красителей при коагуляции продуктов гидролиза солей алюминия и железа происходит в результате сорбции их на хлопьях гидроксидов или соосаждения скоагулировавших в присутствии солей трехвалентных металлов высокодисперсных нерастворимых частичек или крупных ассоциированных агрегатов красителей. При этом сорбат, образующий в процессе коагуляции собственную твердую фазу, не имеет предела насыщения на кривой изотермы сорбции.

При добавлении коагулянта в осадок выпадают красители, ограниченно растворяющиеся в воде или находящиеся в ней в высокодисперсном состоянии (например, дисперсные красители, не содержащие сульфо- и карбоксильных групп), а также красители, образующие в водных растворах солей ассоциаты с большим фактором ассоциации (f_{ass}), значительно возрастающим при введении в раствор электролитов. Ионы красителей, слабо ассоциирующих в водных растворах, например ионы ак-

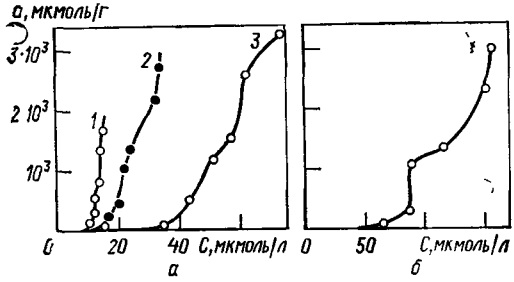


Рис. II-5. Изотермы адсорбции красителей на гидроксиде железа из водных растворов при 25 °С:

а — прямого коричневого КХ (*1*), дисперсного сине-зеленого (*2*) и дисперсного синего К (*3*); *б* — дисперсного желтого 2К.

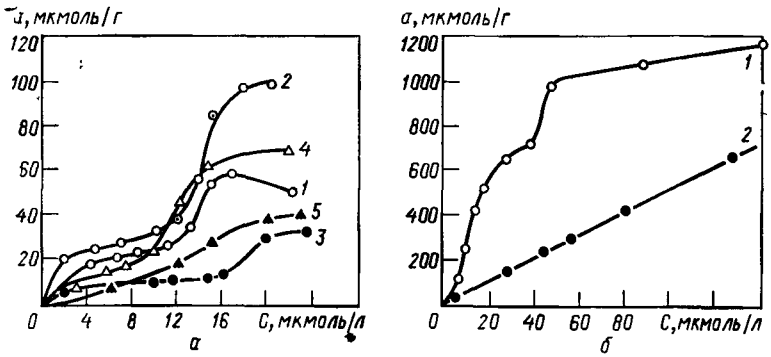


Рис. II-6. Изотермы адсорбции красителей из водных растворов на гидроксидах алюминия и железа:

а — кислотного зеленого антрахинонового на $Fe(OH)_3$ (*1*) и на $Al(OH)_3$ (*2*), кислотного алого на $Fe(OH)_3$ (*3*) и на $Al(OH)_3$ (*4*), прямого голубого на $(FeOH)_3$ (*5*); *б* — активного яркоголубого КХ (*1*) и активного яркокрасного 5 СХ (*2*) на $Fe(OH)_3$.

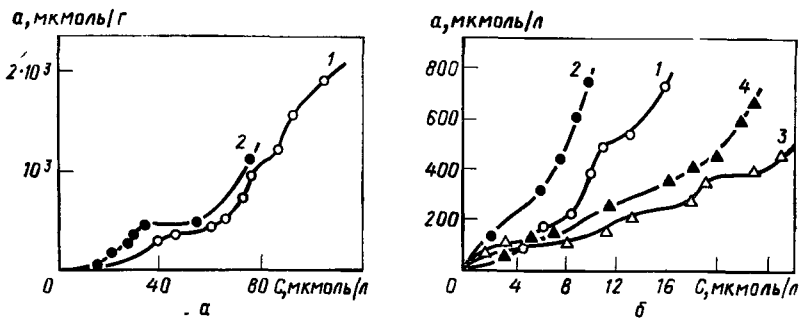


Рис. II-7. Изотермы адсорбции красителей на гидроксидах железа и алюминия из водных растворов при 25 °С:

а — активного золотисто желтого на $Fe(OH)_3$ (*1*) и на $Al(OH)_3$ (*2*); *б* — прямого бордо на $Fe(OH)_3$ (*1*) и $Al(OH)_3$ (*2*), кислотного хромового красного на $Fe(OH)_3$ (*3*) и на $Al(OH)_3$ (*4*).

Таблица II-2. Зависимость степени извлечения красителя в присутствии ПАВ от дозы коагулянта (концентрация красителя 50 г/м³)

Краситель	Доза коагулянта, г/м³		Степень извлечения красителя, %, при добавлении		Степень извлечения ПАВ, %, при добавлении	
	Al^{3+}	Fe^{3+}	$Al_2(SO_4)_3$	$Fe_2(SO_4)_3$	$Al_2(SO_4)_3$	$Fe_2(SO_4)_3$
В присутствии неионогенного ПАВ превоцелла, 100 г/м³						
Прямой						
серый светопрочный	250	100	95	90	30	19
коричневый КХ	100	150	99	99	48	36
коричневый ЖХ	100	150	86	84	—	47
голубой светопрочный	100	150	96	97	49	43
диазозеленый	100	150	100	96	37	29
алый	185	—	91	—	33	—
фиолетовый С	100	100	97	89	41	14
бирюзовый К	100	100	96	90	36	25
остацет желтый	100	100	94	46	28	50
хризофенин	150	100	92	96	51	55
Дисперсный:						
синий К	150	100	73	75	75	52
сине-зеленый	200	100	91	90	51	55
желтый 2К	100	—	64	—	—	32
розовый	100	200	90	89	45	49
красный	100	50	74	56	29	56
бирюзовый	150	150	99	95	36	25
зеленый полиамидный	150	100	92	85	52	46
черный	100	100	87	72	38	42
Кубовый:						
бордо ЖД	200	50	90	81	44	38
зеленый ЖД	100	150	100	98	—	50
В присутствии анионного ПАВ «Новость», 30 г/м³						
Прямой:						
синий КМ	50	50	100	98	100	99
ярко-голубой	50	100	100	94	87	100
чисто-голубой	100	100	94	97	99	100
Кислотный:						
ярко-оранжевый	150	50	65	53	97	83
черный	100	50	54	37	37	73
чисто-голубой	150	100	78	100	98	100
Дисперсный:						
желтый 2К	50	50	100	100	100	100
зеленый	50	50	88	51	97	92
светло-коричневый	50	100	96	92	100	100
Активный:						
золотисто-желтый КХ	150	100	89	32	100	99
оранжевый 2КХ	150	200	78	95	100	100
ярко-красный 5СХ	100	50	76	100	85	93

тивного ярко-красного 5СХ, для которого $f_{ass}=1$ при концентрации 450 мкмоль/л, адсорбируются осадком гидроксида. Возможно последовательное протекание процесса по обоим механизмам — сначала сорбции ионов, а затем соосаждения, если фактор ассоциации красителя значительно возрастает с увеличением концентрации последнего.

На рис. II-5—II-8 представлены изотермы сорбции различных красителей из водных растворов на свежеосажденных гидроксидах алюминия и железа при квазиравновесии, демонстрирующие различный характер удаления красителей из водных растворов.

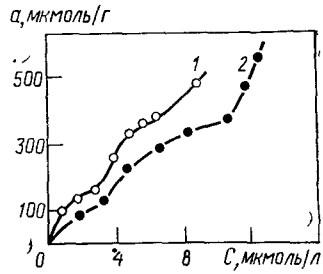


Рис. II-8. Изотермы адсорбции кислотного черного из водных растворов при 25 °С на гидроксидах алюминия (*1*) и железа (*2*).

Дисперсные красители синий К, желтый 2К, сине-зеленый и прямой коричневый КХ коагулируют совместно с гидроксидами алюминия и железа. Красители, слабо ассоциирующие в водных растворах (активный ярко-красный 5 СХ, активный ярко-голубой, кислотный зеленый антрахиноновый, кислотный алый) [26], сорбируются на осадках гидроксидов без образования собственной твердой фазы. Изотермы сорбции активного золотисто-желтого КХ, кислотного хромового красного, кислотного черного, прямого бордо и прямого голубого имеют ступенчатую форму, обусловленную ассоциацией органических ионов на поверхности раздела фаз [27]. Горизонтальные участки на кривых изотерм сорбции, т. е. область насыщения, указывают на то, что при небольших равновесных концентрациях идет процесс сорбции ионов красителей или их ассоциатов. При высоких равновесных концентрациях изотермы сорбции, приведенные на рис. II-5, II-7 и II-8, не имеют предела насыщения, т. е. по мере укрупнения ассоциатов происходит их совместная коагуляция с гидроксидами алюминия и железа.

Таким образом, наиболее полно удаляются из воды плохо растворимые красители (например, дисперсные) и красители (преимущественно диазо-), образующие в водных растворах крупные агрегаты. Для удаления последних целесообразно обработку воды коагулянтами проводить при относительно высоких концентрациях красителей, т. е. перед другими стадиями очистки, когда образование собственной твердой фазы красителя происходит одновременно с коагуляцией гидроксидов металлов.

Результаты совместного удаления красителей и ПАВ из сточных вод методом коагуляции представлены в табл. II-2. Из таблицы видно, что при дозе коагулянта 100—150 г/м^3 (в пересчете на ион металла) степень удаления прямых, дисперсных и кубовых красителей, образующих твердую фазу в процессе

Таблица II-3. Влияние pH на совместную сорбцию прямого зеленого ЖХ и синтанола на осадке гидроксида железа

pH после осаждения	Остаточное содержание, г/м³		
	синтанола	красителя	железа в растворе
2,9	75,5	7	82,8
5,3	61,2	0	Следы
6,1	58,5	0	»
10,5	67,5	5	0

коагуляции, довольно высокая и составляет 90—100%. При этом степень извлечения неионогенных ПАВ совместно с красителями, образующими твердую фазу, составляет 30—50%, а с сорбирующимися красителями 16—40%. Анионные ПАВ, сорбирующиеся на хлопьях гидроксидов, при исходном содержании в растворе 30 г/м³ и дозах коагулянта 100—150 г/м³ удаляются из воды практически полностью. При удалении комплекса неионогенное ПАВ — краситель существенной является величина pH. Снижение pH усиливает анионообменные свойства гидроксида, тем самым обусловливается его большая сорбционная емкость по отношению к красителю. Сами молекулы неионогенных ПАВ в кислой среде приобретают катионные свойства вследствие образования оксониевых соединений, что препятствует совместной сорбции продуктов их взаимодействия с красителями на анионообменном сорбенте. В результате наблюдается зона оптимальных значений pH. Максимальное удаление красителя совместно с неионогенным ПАВ наблюдается при pH 5,3 и 6,1 (табл. II-3).

Возможность регенерации шлама коагулянта после очистки сточных вод

Применение коагулянтов позволяет очищать сточные воды от коллоидных и высокомолекулярных вредных примесей. Однако при этом образуется хлопьевидный осадок, компонентами которого являются продукты гидролиза химических реагентов в сочетании с загрязняющими примесями. Это осадок содержит значительное количество влаги, находящейся как в различных связанных формах с компонентами осадка, так и в свободном состоянии. Захоронение этого объемистого обводненного шлама оказывается все более сложным, так как потребление коагулянтов для очистки промышленных сточных вод быстро возрастает и условия аккумуляции шламов противоречат требованиям охраны окружающей среды. Поэтому в технологии водоочистки все более актуальной становится задача регенерации и утилизации осадка.

Наиболее распространенным методом регенерации осадка при использовании минеральных коагулянтов является их кислотная обработка, что позволяет восстановить до 85% коагулянта и сократить объем исходного осадка до 15—18% [28]. На водопроводах Японии практикуют повторное использование сульфата алюминия, полученного из осадка отстойников, после обработки его серной кислотой до pH=2 [29].

Сернокислотную обработку шлама, содержащего гидроксид алюминия, предлагают и американские исследователи. В соответствии с патентом [28], шлам смешивают с серной кислотой в смесителе, из которого смесь направляют в реактор, где выдерживают в течение 30 мин. В реактор добавляют также золу для улучшения условий последующего фильтрования образовавшегося раствора сернокислого алюминия. Гораздо реже осадки, содержащие гидроксид алюминия, обрабатывают соляной кислотой. При этом в зависимости от того, в каком состоянии находился гидроксид в осадке (аморфном или кристаллическом), образуется соответственно хлорид алюминия или оксихлорид алюминия. Регенерация коагулянта из осадка гидроксида алюминия может быть осуществлена совместно серной кислотой и отходящими газами ТЭЦ, содержащими сернистый ангидрид, что позволяет сократить расход реагентов [30]. Растворение гидроксида алюминия в осадке в присутствии серной кислоты протекает в определенном интервале pH: от 4,5—4,2 до 3,2—2,5. Стехиометрическое количество серной кислоты для растворения 1 кг Al_2O_3 составляет 2,88 кг. Чрезмерное увеличение количества кислоты приводит лишь к ее избытку в растворе [31].

В результате сернокислотной обработки шлама, содержащего гидроксид алюминия, образуется раствор, в котором присутствуют в основном хорошо растворимые в воде сульфат и оксисульфаты алюминия. После растворения шлама остается твердый вторичный осадок. Твердая фаза — это нерастворимые в кислоте органические и минеральные вещества, а также сульфат кальция, образующийся при взаимодействии серной кислоты и солей кальция [32]. Как правило, во вторичном осадке содержание органических веществ больше, чем в исходном осадке.

Обработку шлама после обработки воды солями железа также осуществляют серной или соляной кислотой, при избытке против стехиометрии 30—50%. При этом, в соответствии с авторским свидетельством [33], применяют виброперемешивание, а избыток кислоты после растворения нейтрализуют. Обработку шлама, содержащего железо, осуществляют в области $pH \approx 3$ [33].

В некоторых случаях при кислотной обработке шламов в систему добавляют высокодисперсные глинистые минералы (дисперсность 5—60 мкм), например палыгорскит, что позволяет снизить содержание органических примесей в растворе коагулянта [33]. Кроме кислотного метода используют иногда

также щелочной метод растворения осадка, содержащего гидроксид алюминия. Так, алюминий, содержащийся в шламе осветлителей, можно перевести в алюминат, обрабатывая шлам при 60—80 °С едким натром. Степень извлечения алюминия при этом приближается к 20%, а объем шлама сокращается на 40% [34]. Японские исследователи рекомендуют обрабатывать шлам, содержащий гидроксид алюминия, насыщенными растворами KOH или NaOH с последующим упариванием отфильтрованного раствора [35], что едва ли экономично, поскольку стоимость щелочей довольно высокая.

3. ФЛОКУЛЯНТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ОСАЖДЕНИЯ ВЗВЕСЕЙ

Для интенсификации процессов хлопьеобразования и осаждения взвешенных частиц в современной технологии водоочистки в качестве флокулянтов обычно используют коллоидную кремнекислоту, а также природные и синтетические высокомолекулярные соединения с молекулярной массой от десятков тысяч до нескольких миллионов и длиной цепочки из повторяющихся звеньев в десятки тысяч нанометров. Процесс флокуляции следует рассматривать как образование хлопьев при взаимодействии компонентов двух разнородных систем: макромолекул растворимых полимеров и частиц коллоидных растворов и суспензий с четкой поверхностью раздела фаз. Таким образом, при использовании флокулянтов происходит взаимодействие термодинамически обратимой молекулярно-гомогенной системы с агрегативно неустойчивыми микрогетерогенными и гетерогенными системами [36].

Растворенные в воде флокулянты могут диссоциировать на ионы либо находиться в неионизированном состоянии. В зависимости от химической природы диссоциирующей группы различают анионные и катионные флокулянты. Обычно анионные группы — это —COOH; $-SO_3H$; $-OSO_3H$; $-PO(OH)_2$; катионные: $-NH_2$; $=NH$; $=NOH$ и др. При наличии в структуре кислотных и основных групп макромолекула обладает амфотерными свойствами и знак заряда макроиона зависит от pH среды.

В водных растворах вследствие диссоциации образуются высокомолекулярные поливалентные макроионы, вокруг которых (вне и внутри их) концентрируются низкомолекулярные ионы с зарядом противоположного знака, образуя облако, подобно слою компенсирующих ионов около коллоидных частиц. Возрастание степени диссоциации макроионов обычно приводит к увеличению их размеров, что обусловлено отталкиванием заряженных звеньев полимеров. Образованию более компактных полимеров способствует снижение диссоциации при добавлении в раствор диссоциирующих флокулянтов сильных электролитов. Флокуляция обусловлена сорбцией одной и той же макро-

молекулы на двух или более частицах с образованием между ними «мостиков», что и приводит к возникновению в дисперсии крупных быстро седиментирующих агрегатов. В соответствии с этим вначале происходит первичная адсорбция, когда каждая молекула прикрепляется частью сегментов к одной частице, а затем — вторичная, при которой свободные сегменты адсорбированных молекул закрепляются на других частицах, объединяя их полимерными мостиками. Адсорбцию макромолекул обычно характеризуют уравнением

$$\frac{\theta}{(1-\theta)^{\nu}} = K_a C\nu \qquad \text{(II-18)}$$

где θ — доля поверхности (вернее, активных центров на этой поверхности), занятая адсорбтивом; K_a — константа адсорбционно-десорбционного равновесия; C — равновесная концентрация; ν — число принимающих участие в адсорбции сегментов одной макромолекулы.

Функциональная зависимость $\theta(1-\theta)$ достигает максимума при $\theta=0{,}5$. При меньших значениях θ скорость флокуляции и размер устойчивых хлопьев уменьшаются. При больших значениях $\theta(\theta \approx 1)$ флокуляция не наступает. Однако кроме «мостикообразования» адсорбированные макроионы могут уменьшать устойчивость коллоидных растворов, что обусловлено снижением заряда и потенциала частиц [37]. До сих пор неясно, какой из этих механизмов является определяющим в тех или иных конкретных условиях [38]. Как правило, наиболее эффективны такие флокулянты, как полиэлектролиты, макроионы которых имеют заряд, противоположный заряду частиц дисперсной фазы [39].

Флокуляция максимальна при одинаковом числе покрытых и непокрытых адсорбированными молекулами флокулянта частиц в системе, что объяснено на основании современных представлений о структуре адсорбционного слоя макромолекул и представлений о «мостикообразовании» [40, 41]. Адсорбированный на твердой поверхности полимер образует вблизи раздела фаз плотный слой, непосредственно примыкающий к поверхности, и слой обращенных в раствор хвостов и петель, распределение плотности которых убывает по экспоненциальному закону. При контакте частиц, содержащих достаточно толстые полимерные оболочки с длинными хвостами и петлями, с равным им числом свободных от молекул полимера частиц, создаются оптимальные условия для образования связи через адсорбированное высокомолекулярное вещество между поверхностью непокрытых и покрытых частиц, что и приводит к флокуляции. Поэтому эффективность флокуляции существенно зависит от способа смешивания раствора флокулянта с частицами золя. В этом отношении целесообразно использовать метод «двойной добавки» [42]. Суть метода сводится к тому, что добавлением исходного (незащищенного) золя объемом W_1 к определенному объему W_2 этого же коллоидного раствора, но содержащего ад-

сорбированный полимер, удается регулировать соотношение числа покрытых и непокрытых частиц в системе.

Зависимость концентрации частиц N от концентрации полимерной добавки при равенстве частиц покрытых и не покрытых полимером, во всех случаях происходит через минимум, т. е. возрастающие добавки полимера приводят сначала к флокуляции золя, а затем к его стабилизации. Это объясняется тем, что при низких концентрациях полимера толщина адсорбционного слоя покрытых частиц еще недостаточна для наступления флокуляции, тогда как при высокой концентрации часть полимера остается неадсорбированной и покрывает свободные частицы, приводя к их стабилизации Эффективность действия полимера мало зависит от молекулярной массы, поскольку толщина полимерной оболочки, т. е. средний размер петель и хвостов, при данной величине адсорбции, не связана непосредственно с молекулярной массой. Иными словами, флокуляция наступает при приблизительно одной и той же степени покрытия поверхности дисперсной фазы полимером. Для возникновения адсорбционных связей между частицами необходимо, разумеется, беспрепятственное сближение покрытых и непокрытых частиц, которое может быть достигнуто при исчезновении потенциального барьера между частицами, обусловленного отталкиванием двойных электрических слоев, либо смещением этого барьера на расстояние, заведомо меньшее толщины полимерной оболочки (Δ).

Таким образом, флокуляция дисперсной системы полимером будет определяться соотношением Δ и радиуса действия электрических сил отталкивания. Сжатие двойного электрического слоя при увеличении концентрации электролита приводит к тому, что в какой-то момент он разместится внутри полимерного слоя. При этом находящиеся на поверхности защищенных частиц петли и хвосты приобретают возможность связываться с непокрытой поверхностью достаточно близко подходящих частиц, что и приводит к их агрегированию. Следовательно, для флокуляции при введении полимера не обязательно полное исчезновение потенциального барьера, обусловленного отталкиванием двойных слоев; достаточно лишь его смещение на расстояние меньше толщины полимерной оболочки [43].

Возможна флокуляция и при снижении потенциала и заряда частиц, наступающая в разбавленных дисперсиях при малых величинах адсорбции полиэлектролитов с высокой плотностью заряда микроиона, т. е. когда толщина адсорбционного полимерного слоя невелика (первые порции добавленных флокулянтов). В этих условиях к процессу флокуляции могут быть применены обычные представления о кинетике коагуляции [39].

Из широко используемых в технологии водоподготовки флокулянтов в первую очередь следует назвать активную кремнекислоту, имеющую много преимуществ. Коллоидный раствор активной кремнекислоты используют для интенсификации процессов очистки окрашенных или мутных вод, а также

Таблица II-4. Реагенты для приготовления растворов активной кремнекислоты на станциях водоподготовки [44]

Реагент	Основная реакция процесса	pH золя активной кремнекислоты
Серная (соляная кислота)	$Na_2O \cdot mSiO_2 \cdot xH_2O + H_2SO_4 \xrightarrow{H_2O} m[SiO_2] \cdot yH_2O + Na_2SO_4$	7—8,5
Сульфат алюминия	$3(Na_2O \cdot mSiO_2 \cdot xH_2O) + Al_2(SO_4)_3 \xrightarrow{H_2O} n[SiO_2] \cdot yH_2O + [Al_2O_3 \cdot (m-n)SiO_2] \cdot zH_2O + 3Na_2SO_4$	8—9
Сульфат аммония	$Na_2O \cdot mSiO_2 \cdot xH_2O + (NH_4)_2SO_4 \xrightarrow{H_2O} m[SiO_2] \cdot yH_2O + 2NH_4OH + Na_2SO_4$	9,5—10
Хлор	$Na_2O \cdot mSiO_2 \cdot xH_2O + Cl_2 \xrightarrow{H_2O} m[SiO_2] \cdot yH_2O + NaClO + NaCl$	8—10
Диоксид углерода	$Na_2O \cdot mSiO_2 \cdot xH_2O + CO_2 \xrightarrow{H_2O} m[SiO_2] \cdot yH_2O + Na_2CO_3$	7—8,5

вод, содержащих эмульгированные масла и нефтепродукты. Коллоидные частицы полимерной кремнекислоты представляют собой плотные ядра, состоящие из SiO_2, или разветвленные цепочки и кольца тетраэдров SiO_2, соединенные силоксановыми связями $\equiv Si—O—Si \equiv$. На поверхности частиц сохраняются атомы кремния, связанные с группами ОН. В результате диссоциации этих неполимеризованных молекул кремневой кислоты частицы приобретают заряд и вокруг них образуется диффузный слой положительно заряженных противоионов. Образующиеся в процессе полимеризации золя кремнекислоты разветвленные гелеобразные структуры взаимодействуют с частицами взвесей, увеличивая их осаждение. Отрицательный заряд золей кремнекислоты способствует флокуляции положительно заряженных частиц водных дисперсий. Активную кремнекислоту обычно получают непосредственно перед использованием, активируя растворы жидкого стекла серной кислотой, сульфатом аммония, сульфатом алюминия, хлором, а также диоксидами углерода и серы, бикарбонатом, бисульфатом и кремнефторидом натрия (табл. II-4) [44].

Для активирования обычно используют 1,5%-ные (в пересчете на SiO_2) растворы силиката натрия при степени нейтрализации щелочности 80—85%. В случае применения активного хлора степень нейтрализации растворимого стекла повышают до 100% и даже вводят некоторый избыток его. После смешения реагентов золь некоторое время «вызревает», а затем его разбавляют водой до содержания SiO_2 менее 1%. Наиболее перспективным способом приготовления активной кремневой кислоты является обработка жидкого стекла хлором и сульфатом алюминия [44], обычно используемых в процессах очистки воды.

Таблица II-5. Высокомолекулярные флокулянты

Флокулянты	Флокулирующие свойства	Применение
Крахмал и флокулянты на его основе	Растворнмый крахмал рассматривается как неионный флокулянт	Для обработки воды в США, ФРГ (Декстрин-100, Пермутнт-68, Виспрофлок-20, Виспрофлок-75, Флок-Эйд 1038 и 1063), во Франции (Азим, Неогум), в Нидерландах (Флогель), в ЧССР (Флокаль 202,5)
Декстрин	Неионный флокулянт, более активный, чем крахмал	То же
«Окисленный» крахмал	Анионный полиэлектролит — флокулянт для глнннстых частиц	»
Аминнрованный крахмал	Катионный флокулянт	»
Альгинат иатрия	Типичный анионный полнэлектролит	Используют в Японии, Англии (Велгум), США (Келджин-W, Келкзоль) во Франции и Италии
Карбоксиметнлцеллюлоза	Сильный полиэлектролит анионного типа	В США (СМС—12Н)
Гуаровые смолы	Неионные флокулянты	В СССР применяют в пищевой промышленности, используют в США (Джагуар WP, MRL и супрзоли)
Флокулянты на основе алюминатов	В растворе образуются отрнцательно заряжеиные комплексы	Рекомендуются как добавки при обработке воды сульфатом

Синтетические флокулянты

Полиэтиленимин	Наиболее эффективный катионный флокулянт	За рубежом выпускают Сепаран С-120, Седипур-КА, Тайдекс-14 и др.
Полиоксы	Нейтральные полиэлектролнты	В США выпускается полиокс-коагулянт
Натриевые соли полиакриловой и полнметакриловой кислот	Анионные полиэлектролиты	В СССР применяют в угольной промышленности: Комета (гель, содержащий 3—35% полимера на основе метакриловой кислоты) и метакс (гранулы полимера); за рубежом: Седипур-А, Аэрофлок-550 и др.
Амииоэфиры полнакриловой и полиметакриловой кислот, полндиметиламиноэтилакрилат	Катионный флокулянт	Применяют в Японии

Продолжение

Флокулянты	Флокулирующие свойства	Применение
Флокулянты на основе этилового и изопропилового эфиров метакриловой кислоты (ВА 102, ВА-212)	Катионные флокулянты	Разрешены к применению в СССР для очистки питьевой воды
Сополимеры малеинового ангидрида с винилацетатом и другими простыми виниловыми эфирами	Анионные полиэлектролиты	Применяют в США для обезвоживания пульп (Лайтрон и РМ/МА)
Четвертичные аммониевые соли на основе поливинилтолуола (флокулянт ВА-2)	Катионный флокулянт	Разрешен к применению в СССР для очистки питьевых вод
Соли четвертичных пиридиновых оснований с использованием полиметилвинилпиридина	Катионные флокулянты	Разрешены к применению в СССР для очистки питьевых вод
Полиакриламидные флокулянты, полиакриламид, технический полиакриламид (ПАА)	В нейтральной, слабокислой и слабощелочной средах проявляет себя как неионный полимер	В СССР разрешены к применению для очистки питьевой воды; ПДК 2 мг/л; за рубежом используются акриламидные флокулянты под различными фирменными названиями*
Гидролизованный полиакриламид (ГПАА)	Флокулянт с более выраженными анионными свойствами, чем у ПАА	Применяют в ФРГ (анионный флокулянт Седипур JZ-7) и ГДР (Стипекс АД)

* В США — анионные и неионные флокулянты — Сепаран NP-10 pWg и АП-30, Суперфлок 16, 20 и 84; Пурифлок А-22 и N-17, Магнифлок 990, 985, 971 и 960; Могул СО-983; Полихэла М-245; Кейфлок и Полифлок 4D; в Англии флокулянты L-22, L-24 с катионными и L-25, L-26 с анионными свойствами.

В табл. II-5 представлен перечень других применяемых в СССР и за рубежом высокомолекулярных флокулянтов.

Технология применения флокулянтов зависит от многих факторов и в первую очередь от физико-химических свойств обрабатываемой жидкости. Ниже приведены наиболее употребляемые в технологии водоподготовки дозы флокулянта (полиакриламида) при вводе его перед отстойниками и осветлителями в зависимости от содержания взвешенных веществ и цветности воды [64]:

Доза полиакриламида, г/м³	Содержание взвешенных веществ, г/м³	Цветность, град.
0,4—10	501—1000	—
0,6—0,4	101—500	20—60
1,0—0,6	11—100	30—100
1,5—1,0	До 10	50

В общем случае наиболее сильно флокулирующее действие полимеров проявляется при добавлении их в количестве 0,1—1% массы твердой фазы, что составляет 0,1—5 г/м³ [45]. Применение полиакриламида совместно с коагулянтом для очистки промышленных сточных вод от растворенных красителей позволяет повысить степень удаления их на ~43%, что видно из данных, приведенных на рис. II-2 (кривые *3* и *4*). Это обусловлено тем, что при адсорбции полиакриламида на активных центрах осадка, не занятых анионами ПАВ, создаются предпосылки для ассоциации с алкильными радикалами анионов ПАВ, поскольку в структуре ПАА содержится развитый гидрофобный радикал. Все это способствует увеличению сорбции красителей из раствора. Катионные флокулянты типов ВА-2 и ВА-3 можно применять и без дополнительных реагеитов, так как эти флокулянты вызывают флокуляцию отрицательно заряженных коллоидов, приводя к образованию крупных хлопьев (например, в высокодисперсных глинистых суспензиях), а также способствуют снижению цветности в окрашенных природных водах. Оптимальные дозы этих веществ для осветления мутных вод составляют 0,4—1% массы твердой фазы или 1 мг на 7—10 град. цветности. Наиболее вероятно, что флокулирующее действие катионных ПАВ вызывается взаимодействием противоположно заряженных полярных групп удаляемых примесей и флокулянта. Поливалентность флокулянта обусловливает связывание взвешенных и коллоидных частиц в крупные агрегаты и их последующее осаждение.

4. СООРУЖЕНИЯ ДЛЯ ОТСТАИВАНИЯ И КОАГУЛЯЦИИ ВЗВЕСЕЙ И КОЛЛОИДОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Для удаления из сточных вод взвешенных веществ методом отстаивания используют аппараты периодического и непрерывного действия. Отстойники периодического действия целесообразны при небольших объемах сточных вод или при их периодическом поступлении. Обычно они представляют собой металлические или железобетонные резервуары с коническим днищем, из которых вода отбирается декантацией через сифон или специальные желоба. Осадок из таких отстойников удаляют чаще всего вручную. Размеры отстойников периодического действия определяются расходом сточной воды и гидродинамическими свойствами осаждаемой взвеси.

Вертикальные отстойники

При больших расходах сточных вод применяют отстойники непрерывного действия. При расходе сточных вод не более 50000 м³/сут используют вертикальные отстойники [46]. Сточная вода подводится по лотку *8* и центральной трубе *4* в нижнюю часть отстойника. Выходящая из центральной трубы вода

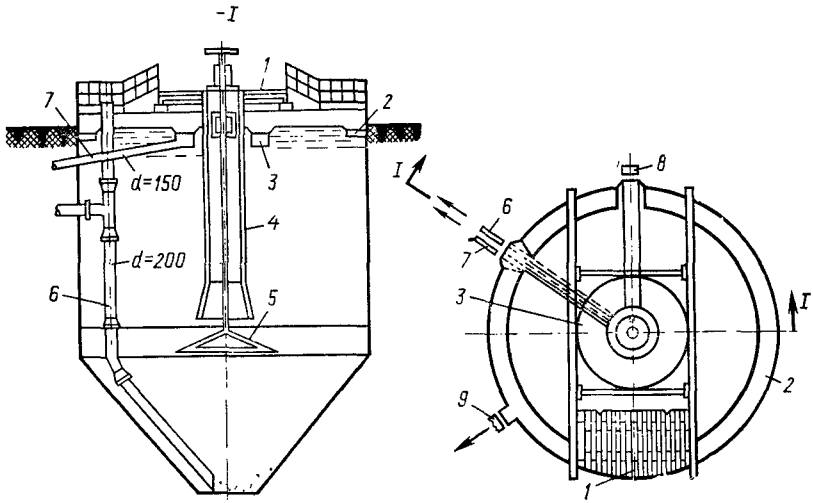


Рис. II-9. Вертикальный отстойник:
1 — настил; *2* — сборный лоток; *3* — кольцевой желоб; *4* — центральная труба; *5* — отражательный щит; *6* — иловая труба; *7* — труба для удаления плавающих веществ; *8* — подающий лоток; *9* — отводящий лоток.

движется снизу вверх к сборным лоткам *2* и отводящему лотку *9* (рис. II-9). Во время движения сточной воды из нее выпадают взвеси, удельный вес которых больше удельного веса воды. Отстойники рассчитывают по заданному расходу Q и времени отстаивания t, которое определяют на основании результатов опытов по отстаиванию данной или аналогичной сточной жидкости

$$W_р = Qt \qquad \text{(II-19)}$$

где $W_р$ — необходимый объем рабочей части отстойника.

Высоту рабочей части отстойника H определяют из формулы (в м)

$$H = vt \qquad \text{(II-20)}$$

где v — скорость движения сточной воды в отстойнике, которую принимают в пределах 0,2—0,3 мм/с.

Площадь живого сечения $F_с$ равна

$$F_с = \frac{W}{H} \qquad \text{(II-21)}$$

а диаметр отстойника $D_{отс}$

$$D_{отс} = \sqrt{\frac{4\,(F_с + f_{ц.т})}{\pi}} \qquad \text{(II-22)}$$

где $f_{ц.т}$ — площадь живого сечения центральной трубы;

$$f_{ц.т} = \frac{Q}{v_{ц.тр}} \qquad \text{(II-23)}$$

$v_{ц.тр}$ — скорость движения сточной воды в центральной трубе, которую принимают обычно менее 300 мм/с.

Определив $D_{отс}$ и H, по справочнику [47] подбирают соответствующий типовой отстойник.

Горизонтальные и радиальные отстойники

Горизонтальный отстойник представляет собой прямоугольный в плане резервуар, состоящий из нескольких отделений (рис. II-10). Горизонтальные отстойники производительностью более 30 000—50 000 м³/сут устанавливают на станциях для удаления из воды коагулированной взвеси и любой производительностью для удаления некоагулированной взвеси. Высоту отстойника обычно принимают 3—5 м, а длину и ширину определяют расчетом. Однако отношение длины к высоте отстойника должно быть не менее 10. По ширине отстойник делится на несколько коридоров шириной 3—6 м. Поскольку осадок неравномерно распределяется по дну отстойника и скапливается в первой половине, ее размеры больше, чем второй половины. Это обеспечивается уклоном дна отстойника в сторону, противоположную направлению движения воды. Для равномерного распределения и отбора воды используют обычно дырчатые пе-

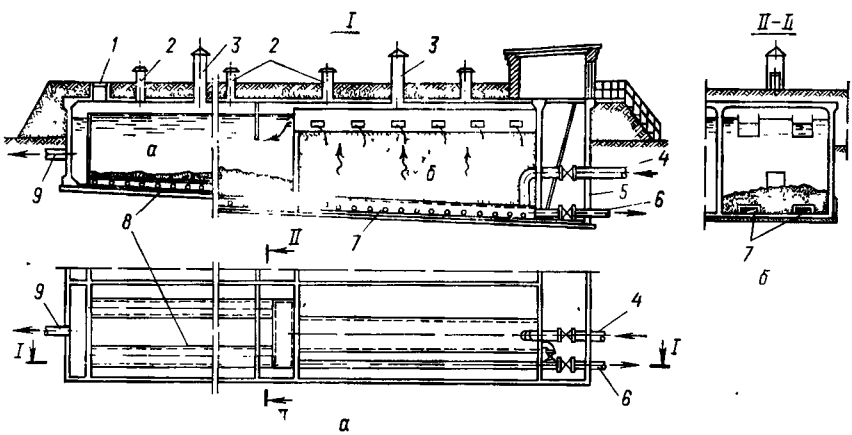


Рис. II-10. Схема горизонтального отстойника с встроенной камерой хлопьеобразования:

а — секция горизонтального отстойника; *б* — камера хлопьеобразования; *1* — люк; *2* — колонки для отбора воды; *3* — вентиляционные трубы; *4* — подвод осветленной воды; *5* — камера для управления задвижками; *6* — отвод осадка; *7* — распределительный лоток; *8* — дырчатые лотки для сбора и удаления осадка; *9* — отвод осветленной воды.

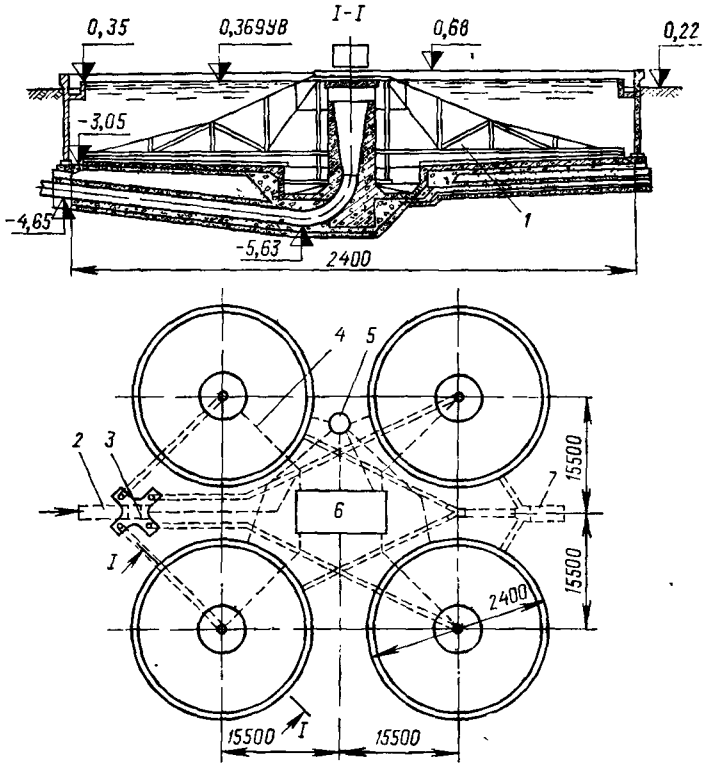


Рис. II-11. Радиальный первичный отстойник:
1 — илоскребок; *2* — подводящий трубопровод; *3* — распределительная чаша; *4* — трубопровод сырого осадка; *5* — жиросборник; *6* — насосная станция сырого осадка; *7* — отводящий трубопровод.

регородки и дырчатые желобы, а для уменьшения зоны повышенной турбулентности, образующейся за дырчатой перегородкой в начале отстойника, экранируют выход из отверстий перегородки сферическим или коническим успокоителем.

Радиальный отстойник (рис. II-11) представляет собой круглый в плане резервуар, вода в котором движется радиально от центра к периферии. Дну радиального отстойника придают уклон 0,02—0,04% к центру. Скорость движения воды изменяется от максимального значения в центре отстойника до минимального у периферии. Радиальные отстойники используют в качестве первичных и вторичных отстойников, а также илоуплотнителей.

Площадь радиального отстойника $F_{отс}$ в плане определяется по формуле

$$F_{ото} = \frac{Q}{q_0} \qquad \text{(II-24)}$$

где Q — приток сточных вод, м³/ч; q_0 — расчетная нагрузка на 1 м² отстойника в плане, м³/г; принимаемая по нормам [47].

Диаметр отстойника (в м)

$$D_{отс} = \sqrt{\frac{4F_{отс}}{\pi}} = \sqrt{\frac{4Q}{\pi q_0}} \qquad (II\text{-}25)$$

Площадь радиального отстойника можно также определить из наименьшей скорости осаждения частиц механических примесей u_0:

$$F_{отс} = \frac{Q}{u_0} \qquad (II\text{-}26)$$

Величина u_0 взаимосвязана с эффективностью отстаивания воды (рис. II-12). Диаметр отстойника в этом случае определяется из соотношения

$$D_{отс} = \sqrt{\frac{4Q}{\pi u_0}} \qquad (II\text{-}27)$$

И, наконец, радиальные отстойники можно рассчитать по методу, предложенному в работе [48], в соответствии с которым радиус отстойника R равен

$$R_{отс} = \left(280\frac{Q}{u_0}\right)^{0{,}525} + r_{в.з} \qquad (II\text{-}28)$$

где u_0 — гидравлическая крупность частиц, задерживаемых в отстойнике, мм/с; $r_{в.з}$ — радиус центральной вихревой зоны, в которой взвешенные частицы не осаждаются; $r_{в.з}$ зависит от конструкции водораспределительного устройства и колеблется в пределах 3—5 м.

Тонкослойные отстойники

Для эффективного выделения тонкодисперсных примесей целесообразно применять тонкослойные отстойники. Малая глубина отстойников обеспечивает осветление воды в течение 4—10 мин, что позволяет значительно уменьшить их габариты по сравнению с габаритами отстойников других типов и размещать в закрытых помещениях. Основными преимуществами тонкослойных отстойников, позволяющими изготавливать их на любом предприятии, являются: простота исполнения, недефицитность материалов для создания разделительных полок, отсутствие необходимости в комплектующем оборудовании.

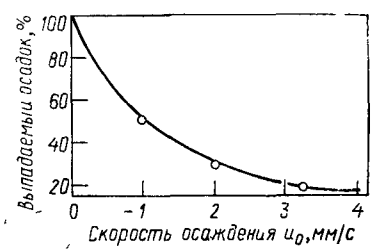


Рис. II-12. Зависимость эффективности отстаивания от скорости осаждения.

Тонкослойные отстойники в общем случае представляют собой резервуары глубиной 0,2—0,3 м с полочными или трубчатыми вставками (дренами), расположенными под углом, обеспечивающим естественное сползание осадка к шламосборнику. Трубчатые отстойники с малым наклоном труб используют при расходе сточной воды 100—10000 м³/сут [1]. Крутонаклонные трубчатые отстойники с углом на-

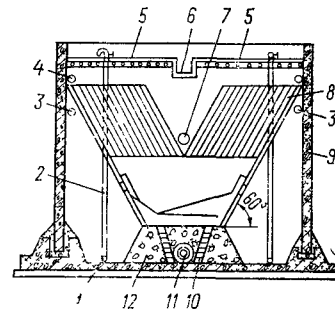


Рис. II-13. Тонкослойный отстойник:

1 — полиэтиленовая труба для удаления осадка; *2* — труба для выпуска воздуха; *3, 7* — отвод осветленной воды из осадкоуплотнителя, *4* — трубопровод подогрева, *5* — отверстия в поперечных сборных желобах, *6* — сварной лоток, *8* — многослойная загрузка; *9* — корпус; *10* — кирпичная кладка, *11* — подвод воды в секцию; *12* — гравийная камера хлопьеобразования.

клона трубок 45—60° применяют на очистных сооружениях производительностью до 170000 м³/сут.

Исследованиями М. В. Демуры показано, что гравитационное разделение тонкодисперсных суспензий происходит более интенсивно в пространстве между наклоненными под углом 30—40° к горизонту элементами, чем в безграничном пространстве [49]. Поскольку турбулентность повышает транспортирующую способность потока, режим течения в отстойнике должен быть ламинарным для обеспечения высокого эффекта осветления.

Схема тонкослойного отстойника, разработанного Минским отделением Союзводоканалпроекта, представлена на рис. II-13. При работе тонкослойных отстойников в основном рабочем режиме, т. е. при скорости движения воды 4—7 мм/с и времени пребывания воды в межполочных пространствах 20—25 мин, стабильный эффект осветления составляет в среднем 93—95% при содержании взвеси в отстоенной воде от 4 до 12 мг/л. Эффективное осветление коагулированной воды достигается в напорных полочных тонкослойных отстойниках при пребывании в них воды до 10 мин.

Расчет тонкослойных отстойников может быть произведен в соответствии с методикой М. В. Демуры, разработанной на основе литературных данных и результатов исследований [49]. Исходными заданными величинами для расчета являются расход воды, начальная и конечная концентрации взвеси, а также ее дисперсность и плотность. Для обеспечения надежности работы и стабильности качества осветленной воды необходимо поддерживать ламинарный режим течения и устойчивость потока в тонкослойном элементе. Ламинарность потока описывается критерием Рейнольдса, причем критическая его величина не должна превышать 2800

$$Re_{кр} = \frac{v_{max} 4R}{\nu} \leqslant 2800 \qquad \text{(II-29)}$$

где R — гидравлический радиус ячейки; ν — кинематический коэффициент вязкости воды; v_{max} — максимальная скорость потока

$$v_{max} = \frac{Re_{кр}\nu}{4R} \qquad \text{(II-30)}$$

Таблица II-6. Зависимость скорости потока от концентрации взвеси

Характеристика суспензии	Концентрация взвеси C, г/м³	Скорость потока $v_{max} = v_{ср}$
Слабоконцентрированные	50	1,5
Средней концентрации	50—500	1,7
Высокой концентрации	500—5000	2
Весьма высокой концентрации (осадки, пульпы)	>5000	2,5

Для описания устойчивости потока используется критерий Фруда

$$Fr_{кр} = \frac{v^2_{max}}{gR} \geqslant 10^{-5} \qquad (II\text{-}31)$$

где g — ускорение свободного падения.

Из уравнения (II-31) скорость потока составит:

$$v_{max} = 0{,}1\sqrt{R} \qquad (II\text{-}32)$$

Совместное решение уравнений (II-30) и (II-32) позволяет получить предельные значения максимальной скорости потока и гидравлического радиуса для ячейки тонкослойного отстойника

$$v_{max} \leqslant 0{,}412 \text{ м/с}; \qquad R \leqslant 16{,}9 \text{ см}$$

Таким образом, изменение скорости потока возможно лишь с изменением гидравлического радиуса, значение которого всегда должно быть меньше критического. В работе [49] приведены значения максимальной скорости потока, в пределах которой при заданных геометрических размерах ячейки обеспечиваются ламинарный режим течения и устойчивость потока. Средняя скорость потока принимается в зависимости от концентрации взвеси (табл. II-6).

Геометрические размеры ячейки (без учета толщины сползающего осадка) определяются по принятой максимальной скорости потока при заданном соотношении B/H

$$R = \frac{BH}{2(B+H)} \qquad (II\text{-}33)$$

где H — глубина потока; B — содержание в осадке частиц расчетного диаметра. Общая высота ячейки H_0 с учетом толщины сползающего осадка h составит

$$H_0 = H + h \qquad (II\text{-}34)$$

Тогда удельная нагрузка на ячейку q будет равна

$$q = v_{ср}BH = \frac{v_{max}}{1{,}5 \div 2{,}5} BH \qquad (II\text{-}35)$$

а их общее число n

$$n = \frac{Q}{q} \qquad (II\text{-}36)$$

где Q — производительность по воде или приток сточных вод.

Для определения длины зоны отстаивания L в расчет вводится не средняя, а максимальная скорость потока. При торцовом впуске суспензии в ячейку

$$L = v_{max}T \qquad (II\text{-}37)$$

при боковом впуске

$$L = \frac{B}{\operatorname{tg}\alpha} + v_{max} \qquad (II\text{-}38)$$

где α — угол наклона канала; T — продолжительность отстаивания;

$$T = \frac{H}{u \cos\alpha} \qquad (II\text{-}39)$$

u — гидравлическая крупность частиц, которую для диаметра частиц до 120 мкм находят из уравнения Стокса с учетом поправок на изменение плотности ρ' и дисперсности d_1 частиц, обусловленного образованием иммобилизованного слоя воды и стесненности осаждения;

$$u = \frac{d_1^2 (\rho' - \rho_ж) g k_0'}{18\mu} \qquad (II\text{-}40)$$

μ — динамическая вязкость воды; k_0' — коэффициент стесненности; $\rho_ж$ — начальная плотность жидкости.

Плотность частицы ρ', погруженной в воду, определяют по формуле

$$\rho' = \frac{\rho_т d^3 + \rho_ж (d_1^3 - d^3)}{d_1^3} \qquad (II\text{-}41)$$

где d_1 — диаметр агрегата — частицы с присоединенным слоем воды; $\rho_т$ — плотность частицы; $\rho_ж$ — плотность жидкости; d — диаметр частицы.

Диаметр агрегата (в мкм) определяется с учетом двойной толщины иммобилизованного слоя воды, которая принимается равной 0,15 мкм

$$d_1 = (d + 2 \cdot 0{,}15) \qquad (II\text{-}42)$$

Коэффициент стесненности определяется из соотношения

$$k_0' = 1 - 2{,}6\left(\frac{C}{\rho_т}\right)^{0{,}5} \qquad (II\text{-}43)$$

где C — концентрация взвеси.

Объем иловой части отстойника ($W_{ос}$) находят из выражения

$$W_{ос} = \frac{TQC}{C_{ос}} \qquad (II\text{-}44)$$

где $C_{ос}$ — концентрация осадка.

Продолжительность отстаивания или уплотнения осадка обычно принимают небольшой, так как удельная нагрузка по твердым примесям на единицу поверхности в тонкослойных отстойниках высокая. Концентрацию осадка можно определить по табл. II-7.

Таблица II-7. Концентрация свежевыпавшего осадка, г/л

Осадки	Продолжительность уплотнения, ч			
	6	12	24	48
Неструктурированные тонкодисперсные	40—60	60—90	До 120	120—160
Структурированные (гидроксид алюминия, активный ил)	3—4	4—5	5—6	6—8

Осветлители со взвешенным слоем осадка

Для удаления скоагулированной взвеси в практике водоочистки широко используют осветлители с центральным, поддонным или выносным осадкоуплотнением, где осветление достигается при прохождении воды через слой ранее выпавшего осадка. При этом скорость воды такова, что осадок поддерживается во взвешенном состоянии.

Действие осветлителей основано на контактной коагуляции, протекающей на поверхности сорбента — осадка гидроксида металла. Применение осветлителей целесообразно, если осаждающиеся частицы легко агрегируются и содержание их в воде не превышает 1,5—4 г/л. Осветлители представляют собой резервуары круглого или прямоугольного сечения. Их применяют обычно на станциях производительностью более 5000 м³/сут. Вода с добавленными к ней реагентами поступает в осветлитель через воздухоотделитель, время пребывания воды в котором должно быть не менее 1 мин. Схемы воздухоотделителей представлены на рис. II-14 [44]. Накапливающийся во взвешенном слое осветлителя осадок отбирается в осадкоуплотнители, где уплотняется перед выпуском в водосток.

Для осветления и обесцвечивания маломутных вод используется осветлитель ВНИИГС с дырчатым дном и поддонным осадкоуплотнителем. Для станций умягчения и осветления воды производительностью 5000 м³/сут ВОДГЕО разработан осветлитель диффузорного типа также с поддонным осадкоуплотнением.

Площадь осветлителя с центральным осадкоуплотнением определяется по формуле [50]

$$F_{осв} = F_{в.о} + F_{з.отд} = \frac{Kq}{3{,}6v_{в.о}} + \frac{(1-K)\cdot q}{3{,}6\alpha v} \qquad (II\text{-}45)$$

где $F_{в.о}$ — площадь зоны осветления, м²; $F_{з\ отд}$ — площадь зоны отделения осадка, м²; q — расчетный расход, м³/ч; K — коэффициент распределения воды между зонами (принимается по СНиП II.31—74 [47]), α — коэффициент сни-

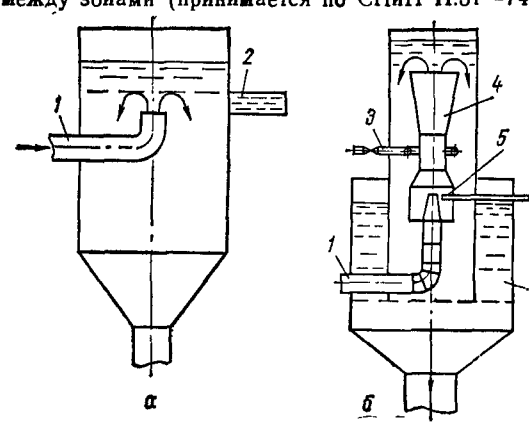


Рис. II-14. Воздухоотделители — обычный *(а)* и с эжекторным устройством *(б)*:

1 — подвод воды; *2* — уровень воды в осветлителе. *3* — дырчатая труба для подачи сжатого воздуха; *4* — эжектор; *5* — подвод реагентов; *6* — корпус воздухоотделителя.

жения скорости в зоне отделения осадка по сравнению со скоростью в зоне осветления, принимаемый равным 0,9; $v_{з.о}$ — скорость восходящего потока воды в зоне осветления.

Для осветлителей с поддонным осадкоуплотнением суммарная площадь определяется по формуле

$$F_{осв} = F_{з.о} + f_{отб} = F_{з.о} + \frac{(1-K)q}{3{,}6v_{отб}} \qquad (II\text{-}46)$$

где $f_{отб}$ — суммарная площадь сечения трубопроводов для отбора осадка в осадкоуплотнителе, м², определяемая при скорости движении воды в них $v_{отб}$=40—60 мм/с; $v_{отб}$ — скорость движения воды в трубопроводах для отбора осадка.

Объем зоны накопления и уплотнения осадка определяется из выражения (в м³)

$$W_{з.о} = \frac{q(M-m)t_y}{S_{ср}} \qquad (II\text{-}47)$$

где M — максимальное содержание взвешенных веществ в поступающей в осветлитель воде, мг/л; m — расчетное содержание взвешенных веществ в осветленной воде, мг/л (принимается 8—12 мг/л); t_y — время уплотнения осадка, ч (при M менее 400 мг/л t_y=6—12 ч; при M более 400 мг/л t_y=3—6 ч); $S_{ср}$ — средняя концентрация взвешенных веществ в осадконакопителе, мг/л.

Содержание взвешенных веществ, поступающих в осветлитель, при осветлении и обесцвечивании воды коагуляцией определяется уравнением (в мг/л)

$$M = M_0 + KD_к + 0{,}25Ц + B \qquad (II\text{-}48)$$

где M_0 — содержание взвешенных веществ в воде источника, мг/л; K — переводной коэффициент, принимаемый равным: 0,55 для очищенного сульфата алюминия, 1,00 для неочищенного сульфата алюминия и 0,8 для хлорного железа; $D_к$ — доза коагулянта, мг/л; Ц — цветность исходной воды, град; B — количество нерастворенных веществ, вводимых с известью, мг/л;

$$B = D_и(1-A)$$

$D_и$ — доза извести; A — содержание CaO в товарной извести, принимается равным около 50%. Необходимую наименьшую глубину осветлителей с поддонным осадкоуплотнением можно определить из выражения (в м)

$$H_{min} = 2{,}5b + 0{,}5 \geqslant 1{,}2b + 3{,}5 \qquad (II\text{-}49)$$

а с центральным осадкоуплотнением

$$H_{min} = 1{,}9b \geqslant 0{,}6b + 3 \qquad (II\text{-}50)$$

где b — ширина полосы зоны осветления, обслуживаемой одной распределительной трубой и двумя сборными трубами или двумя желобами, или кольцевым желобом. Максимальная величина b из условий обеспечения равномерного отбора воды должна быть не более 3—3,5 м. Фактическая величина b устанавливается расчетом зоны осветления, а глубина осветлителя определяется высотной схемой водоочистной станции.

При расчете площади осадкоприемных окон в осветлителях с центральным осадкоуплотнением скорость движения воды с осадком в них принимают 10—15 мм/с, скорость движения воды с осадком в осадкоотводящих трубах с поддонными осадкоуплотнителями 40—60 мм/с (бо́льшие значения скорости принимают для вод, содержащих преимущественно минеральную взвесь).

Уплотненный осадок из осадкоуплотнителя сбрасывают периодически или непрерывно. Количество воды, расходуемой при сбросе осадка, находят по формуле (в %)

$$W_{сб.ос} = \frac{M-m}{S_{ср}} 100 \qquad (II\text{-}51)$$

Осадок из осадкоуплотнителя удаляют через систему дырчатых труб или осадкоотводиый патрубок. Скорость движения осадка в отверстиях дырчатых труб принимают не менее 3 м/с, а в конце дырчатой трубы не менее 1 м/с. Потери напора h в распределительных и сборных трубах или каналах, а также в затопленных отверстиях сборных лотков определяют по формуле (в м)

$$h = \xi_g v^2 \qquad (II\text{-}52)$$

где ξ — коэффициент сопротивления; для распределительной трубы или канала

$$\xi = \frac{2{,}2}{K} + 1$$

для сборной трубы или канала, работающих полным сечением

$$\xi = \frac{3{,}3}{K^{1{,}8}}$$

K — отношение суммы площадей сечений отверстий в стенках распределительной трубы или канала к площади сечения трубы или канала, принимается равным 0,3—0,4; v — скорость движения воды в начале трубы или в конце сборной трубы (канала), м/с; g — ускорение свободного падения.

Камеры хлопьеобразования

Для коагуляции с образованием крупных, прочных, быстрооседающих хлопьев гидроксидов металлов с захваченными ими примесями используют камеры хлопьеобразования. Камеры хлопьеобразования целесообразны в том случае, когда для последующего осветления воды применяют отстойник. Если осветление воды проводится в осветлителях со взвешенным слоем осадка, то камеры хлопьеобразования не требуются, так как хлопья достаточно эффективно образуются во взвешенном слое осадка.

Для интенсификации процесса хлопьеобразования воду в камерах перемешивают, однако интенсивность перемешивания должна быть такова, чтобы образующиеся хлопья не разрушались. Чаще всего применяют гидравлическое перемешивание и гораздо реже — механическое. Время пребывания воды в камерах хлопьеобразования колеблется от 6 до 30 мин. Чтобы предотвратить разрушение образовавшихся хлопьев гидроксидов металлов при переходе суспензии из камер хлопьеобразования в отстойники, камеры обычно изготавливают примыкающими к отстойникам или встроенными в них, т. е. чтобы камеры и отстойники представляли собой одно сооружение. Камеры хлопьеобразования различаются способом перемешивания воды, режимом формирования хлопьев и способом сочетания с различными типами отстойников. При использовании вертикальных отстойников камеры хлопьеобразования водоворотного типа размещают в центральной трубе. В горизонтальных отстойниках применяют перегородчатые камеры с горизонтальным или вертикальным движением потока воды, а также вихревые камеры со взвешенным слоем осадка [51].

Водоворотные камеры хлопьеобразования представляют собой цилиндрические или железобетонные резервуары. Вода подается в верхнюю часть резервуара из смесителя по трубопроводу, имеющему на конце сопла (насадки) и выходит из них со скоростью 2—3 м/с. Двигаясь вдоль стенок камеры, она приобретает вращательное движение, что обеспечивает равномерное перемешивание и создает благоприятные условия для хлопьеобразования.

Основные расчетные параметры водоворотных камер — объем, площадь и диаметр. Объем камеры определяется временем пребывания в ней воды (15—20 мин), а высота принимается ~3,5—4,5 м. Площадь камеры $F_к$ можно найти из соотношения (в м²)

$$F_к = \frac{Q_ч T}{60HN} \qquad (II\text{-}53)$$

где $Q_ч$ — расчетный расход воды, м³/ч; T — время пребывания воды в камере хлопьеобразования, мин; H — высота; N — расчетное число отстойников на станции.

Диаметр камеры

$$D_к = 1{,}13\sqrt{F_к} \qquad (II\text{-}54)$$

Секундный расход воды $Q_с$, поступающей в камеру (в м³/с)

$$Q_с = \frac{Q_ч}{3600H} \qquad (II\text{-}55)$$

Обычно водоворотные камеры хлопьеобразования используют на сооружениях производительностью до 3000 м³/сут. В сооружениях бо́льшей производительности (до 45 000 м³/сут) используют перегородчатые камеры хлопьеобразования с вертикальной циркуляцией воды, а более 45 000 м³/сут — с горизонтальной циркуляцией. Перегородчатые камеры выполняют в виде железобетонных прямоугольных резервуаров с перегородками из дерева или железобетона. Циркуляция воды в них может осуществляться в вертикальном и горизонтальном направлениях, что обеспечивает хорошее перемешивание воды и время пребывания ее в камере до 30 мин. Обычно перегородчатые камеры хлопьеобразования используют совместно с горизонтальными отстойниками. Дно перегородчатых камер имеет уклон 0,02—0,03 для обеспечения смыва осадка, который может выпасть при эксплуатации. При расчете камер перегородчатого типа определяют объем, размеры в плане, число и ширину коридоров, а также общие потери напора воды в камере.

Объем камеры (в м³)

$$V_к = \frac{Q_ч T}{60}$$

Среднюю глубину камеры принимают в пределах H=2—3,5. Площадь камеры в плане равна (в м²)

$$F_к = V_к/H$$

Необходимая ширина коридоров b между перегородками (b м)

$$b = \frac{Q_ч}{3600 v_к H} \qquad (II\text{-}56)$$

где $v_к$ — скорость движения воды в камерах, принимается 0,2—0,3 м/с.

Ширину коридоров обычно принимают не менее 0,7 м, а число их определяют, исходя из условий удобной компоновки и сохранения расчетного объема камеры. Потерю напора h в камере находят из соотношения

$$h = 0{,}15 v_к^2 n \qquad (II\text{-}57)$$

где n — число поворотов потока воды в камере, которое на единицу меньше числа коридоров.

Более совершенными по сравнению с вышерассмотренными являются вертикальные (вихревые) камеры хлопьеобразования, которые подразделяются на камеры без слоя взвешенного осадка и со взвешенным осадком. Вихревые камеры хлопьеобразования представляют собой усеченный конус или пирамидальный резервуар, суженная часть которого обращена вниз. Вихревые камеры могут выполняться и в виде прямоугольного (в плане) резервуара с вертикальными стенками. Угол наклона стенок принимается 50—70°. Скорость, с которой вводится обрабатываемая вода, 0,7—1,2 м/с, скорость восходящего потока на выходе из камеры 4—5 мм/с, что способствует образованию вихрей при движении воды и эффективному ее перемешиванию. Время пребывания воды в вихревых камерах 6—10 мин. Скорость воды в отводящих лотках, трубах и других устройствах не должна превышать 0,10 м/с (а иногда и 0,05 м/с), чтобы не разрушались хлопья гидроксидов алюминия или железа.

Если используются камеры со взвешенным слоем осадка, то высота его должна быть не менее 3 м, а время пребывания воды в камере не менее 20 мин. Средняя скорость восходящего потока воды в среднем сечении при осветлении воды малой и средней мутности (до 250 г/м³) принимается 1,6 мм/с, при осветлении воды большой мутности (>250 г/м³) — 2,2 мм/с. Распределение воды по площади камеры производится через перфорированные трубы или каналы со скоростью 0,5—0,6 м/с, а отвод через затопленный водослив при скорости 0,05 м/с. Вихревые камеры рассчитывают, исходя из производительности технологических сооружений при заданных времени пребывания воды в камере и скорости отбора воды.

В некоторых случаях при высокой производительности сооружений используют механические камеры хлопьеобразования с лопастными мешалками, вращающимися вокруг горизонтальных или вертикальных осей при помощи электродвигателей. Однако они не получили широкого распространения.

Водораспределительные устройства

Эффективность работы водоочистных сооружений в значительной мере зависит от распределения воды по параллельно работающим сооружениям или по площади отдельных сооружений.

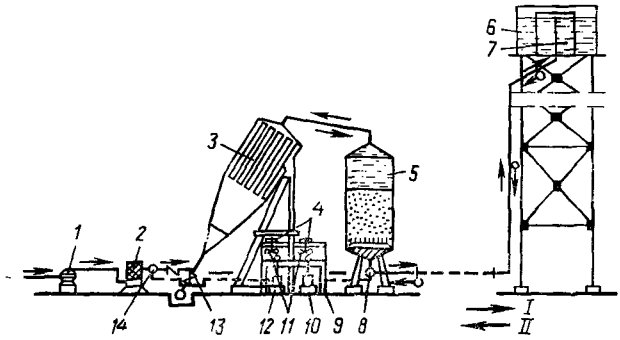


Рис. II-15. Схема работы установки типа «Струя»: *I* — режим работы; *II* — режим промывки;

1 — насос подачи воды; *2* — сетчатый фильтр; *3* — отстойник; *4* — электромешалка; *5* — песчаный фильтр; *6* — регулирующая емкость водопроводной башни; *7* — промывной отсек; *8* — ввод обеззараживающего реагента; *9* — оборудование для обеззараживания; *10* — насос-дозатор хлорсодержащего реагента; *11* — оборудование для коагулирования; *12* — насос-дозатор коагулянта; *13* — операционная задвижка; *14* — ввод коагулянта.

Для характеристики степени совершенства распределительных или сборных устройств используют показатель равномерности [52]

$$m = \frac{Q_{min}}{Q_{max}} \qquad (II\text{-}58)$$

где Q_{min} и Q_{max} — соответственно минимальный и максимальный расход воды через отверстия, расположенные в различных точках устройства.

Показатель сбора или распределения воды по напорам h равен

$$m_н = \frac{h_{min}}{h_{max}} \qquad (II\text{-}59)$$

Показатели m и $m_н$ связаны зависимостью

$$m = \frac{\mu_{min}}{\mu_{max}} \cdot \frac{F_{min}}{F_{max}} \sqrt{m_н} \qquad (II\text{-}60)$$

где μ_{min} и μ_{max} — коэффициенты расхода через отверстия с наименьшим и наибольшим расходами; F_{min} и F_{max} — площади этих отверстий.

Обычно в практике показатель равномерности распределения воды между параллельно работающими сооружениями принимается 0,95. Показатель равномерности распределения воды по площади для различных сооружений принимается следующим [53]:

Распределительные дренажные системы фильтров	0,9—0,95
Распределительные системы осветлителей . .	0,75—0,85
Сборные системы осветлителей и отстойников	0,6—0,7
Системы для отвода осадка из осадкоуплотнителей:	
из осветлителей	0,7—0,8
из отстойников	0,6—0,8

Распределение воды по площади или по сечению сооружения может осуществляться через дырчатую распределительную систему, через конические и пирамидальные устройства, а сбор воды — по лоткам и каналам [53]. Обеспечение равномерности распределения воды по площади достигается либо уменьшением скорости движения воды при подходе к отверстиям распределительной системы (системы малого сопротивления), либо увеличением сопротивления в отверстиях распределительной системы (системы большого сопротивления). Более предпочтительно по экономическим и технологическим соображениям применение систем большого сопротивления. Для определения площади отверстий в распределительной системе, обеспечивающей заданную степень равномерности m, используют уравнение

$$f_{отв} = \frac{Q}{\mu_{ср}\sqrt{2gh}} \qquad (II\text{-}61)$$

где $f_{отв}$ — суммарная площадь отверстий в стенках распределительной системы, м²; Q — расход воды, м³/с; $\mu_{ср}$ — усредненный коэффициент расхода через отверстия распределительной системы, принимаемый в зависимости от отношения диаметра к толщине стенки трубы [52]; g — ускорение свободного падения; h — сопротивление в отверстиях распределительной системы, обеспечивающее заданную степень равномерности распределения воды системой, м вод. ст.

Общие основы расчета распределительных и сборных устройств и примеры расчета дырчатых распределительных систем подробно изложены в [52, 53].

Эффективность использования методов коагуляции для очистки промышленных сточных вод в различных схемах рассмотрена в главе IX. Следует отметить, что вид сооружений и технологические схемы станций водоочистки аналогичны водопроводным фильтровальным станциям.

В качестве примера рассмотрим разработанную НИИ коммунального водоснабжения и очистки воды Академии коммунального хозяйства (АКХ) водоочистную установку типа «Струя», которая предназначена для реагентного осветления и обеззараживания воды [51].

Вода подается на обработку насосом *1* (рис. II-15). Реагент подается во всасывающий или напорный патрубок насоса. Фильтр *2* предназначен для задерживания крупных плавающих примесей. После фильтра вода поступает в камеру хлопьеобразования и в тонкослойный отстойник *3*, в котором происходит осаждение взвеси и интенсивное осветление воды. Часть осадка сползает в камеру хлопьеобразования. Окончательное осветление происходит в песчаном фильтре *5*. Если необходимо, то предусматривают хлорирование исходной и фильтрованной воды.

ГЛАВА III

ФЛОТАЦИЯ И ПЕННАЯ СЕПАРАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФЛОТАЦИИ ДИСПЕРГИРОВАННЫХ И КОЛЛОИДНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ СТОЧНЫХ ВОД И ПЕННОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ПАВ

Классификация методов пузырьковой сепарации

Метод флотации используется для очистки сточных вод, загрязненных отходами нефти, продуктами ее переработки, жирами, маслами, смолами, латексами, продуктами органического синтеза, поверхностно-активными веществами, красителями и др.

Флотационный метод очистки обеспечивает, помимо удаления механических примесей, загрязнений (растворенных и коллоидных), также снижение значений БПК и ХПК, удаление летучих компонентов растворение в воде кислорода воздуха. Эффективность процесса флотации колеблется в довольно широких пределах: от 20 до 99%. Наиболее часто флотационный метод очистки применяют в локальных сооружениях для удаления основной массы загрязнений. Флотационный процесс протекает в 4—6 раз быстрее отстаивания при одинаковом эффекте удаления загрязнений.

Извлечение диспергированных, коллоидных или растворенных примесей воды происходит в результате их прилипания (или адсорбции) к пузырькам газа, образующимся в жидкости, или введенным в нее. Агрегаты пузырьков воздуха с примесями всплывают на поверхность, образуя пенный слой с более высокой концентрацией частиц, чем в исходной жидкости. В литературе все процессы, связанные с переходом веществ в пенный слой, достигаемым адсорбцией или прилипанием к пузырькам газа, получили название адсорбционной пузырьковой сепарации. Разнообразие методов пузырьковой сепарации приводило зачастую к путанице в терминологии, поэтому в 1967 г. пятью известными исследователями в этой области (Каргером, Гривсом, Лемлихом, Рубином и Себба) предложена с целью систематизации классификационная схема, представленная на рис. III-1.

Пенное фракционирование основано на селективной адсорбции одного или более растворенных веществ на поверхности газовых пузырьков, которые поднимаются вверх через раствор. Образовавшаяся пена обогащена адсорбированным веществом, что и обеспечивает парциальную сепарацию компонентов раствора. Сущность методов пенной флотации сводится к удалению различных веществ (макро- и микрочастиц, коллоидных частиц, ионов, молекул) из жидкости при помощи поверхностно-активных веществ. При осадительной флотации в обрабатываемой

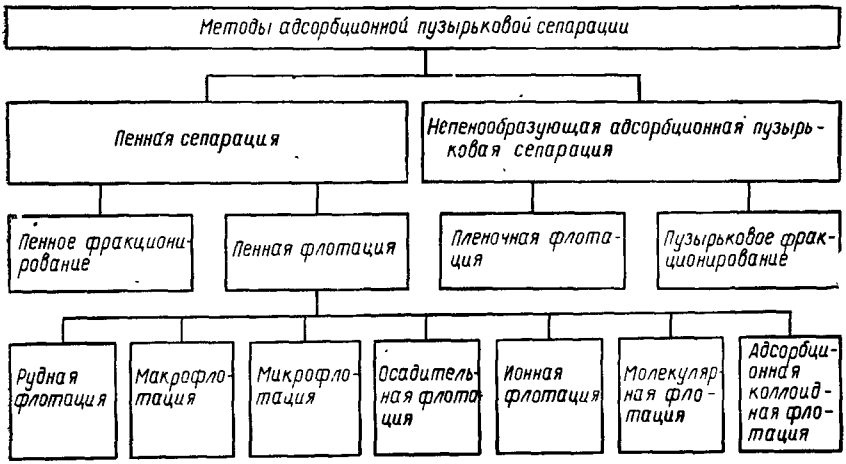


Рис. III-1. Классификационная схема методов адсорбционной пузырьковой сепарации.

жидкости, помимо удаляемого вещества и ПАВ, содержится еще реагент, образующий осадок с удаляемой примесью. Адсорбционная коллоидная флотация представляет собой удаление растворенного вещества, предварительно адсорбированного на коллоидной частице.

При очистке сточных вод могут быть использованы методы пенного фракционирования, макро- и микрофлотации, осадительной флотации, молекулярной флотации и адсорбционной коллоидной флотации.

Физико-химические основы пенной флотации

Основную роль в процессе флотации диспергированных примесей играют поверхностные силы [2], ван-дер-ваальсовские силы притяжения, электрические силы, возникающие при перекрытии двойных электрических слоев, образующихся вокруг частички в водном растворе, и силы гидратации любых гидрофильных групп на поверхности частички. Действия этих трех сил определяют смачиваемость или несмачиваемость частицы водой. Прилипание частицы к газовому пузырьку тем сильнее, чем хуже ее смачивание водой. Мерой смачиваемости твердого тела жидкостью является краевой угол смачивания, измеряемый обычно со стороны воды (рис. III-2). Полное смачивание водой будет при $\theta=0°$ и полное прилипание к воздуху (т. е. несмачивание водой) при $\theta=180°$. Однако вещества, краевой угол смачивания водой которых превышал бы 150° (у твердого парафина), неизвестны; количество же веществ, у которых $\theta=0°$, очень велико.

Смачиваемость твердой частицы водой, как известно, определяется степенью ее гидрофобности. Чем более гидрофобно вещество, тем меньше его смачиваемость и лучше флотируемость. Изменение смачиваемости флотируемых частиц достигается адсорбцией на их поверхности поверхностно-активных веществ, в результате которой полярные группы ПАВ прикрепляются к частице, а гидрофобные цепи обращаются в объем раствора. Таким образом, при введении небольших количеств поверхностно-активных веществ флотируемость увеличивается до тех пор, пока их концентрация не вызовет заметное понижение величины поверхностного натяжения водной среды (σ_{12}), из которой происходит флотация. По воздействию на процесс флотации ПАВ обычно разделяют на две категории: коллекторы и пенообразователи. Коллекторы, в основном, изменяют смачиваемость частиц, а пенообразователи адсорбируются, как правило, на границе водная среда — газ и стабилизируют пленку, образующуюся между приближающимися друг к другу пузырьками, препятствуя их коалесценции. Избыток пенообразователя всегда несколько понижает σ_{12} и, следовательно, вероятность акта прилипания частицы к пузырьку [3].

Процесс флотации можно рассматривать как трехстадийный: 1) постепенное сближение минеральной частицы с пузырьком воздуха, в то время как на частице формируется смачивающая пленка; 2) утонышение смачивающей пленки до тех пор, пока не будет достигнуто нестабильное состояние; 3) разрушение смачивающей пленки и образование краевого угла, обеспечивающего сильную адгезию частицы на поверхности воздушного пузырька.

Эффект флотации высокодисперсных частиц, размеры которых близки коллоидным, в значительной мере зависит от электростатического взаимодействия двойных электрических слоев частиц и пузырьков. Чаще всего снижение электрокинетического потенциала частиц приводит к уменьшению энергетического барьера и улучшению их флотируемости [4—6]. В ряде случаев экспериментаторы наблюдали, что наибольшая флотируемость соответствует нулевому ξ-потенциалу частицы. В данном случае скорость флотации может увеличиваться и в результате коагуляции частиц, их укрупнения. Однако известны примеры, когда не обнаруживается заметного влияния заряда частиц на степень их флотационного извлечения [7, 8, 11]. Очевидно, для

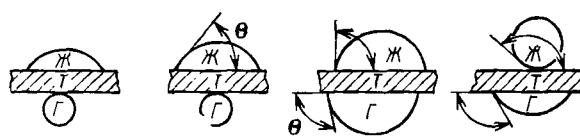


Рис. III-2. Различные случаи смачивания (*Т* — твердое тело, *Г* — газ; *Ж* — жидкость; θ — краевой угол).

выяснения роли электростатического взаимодействия необходимо учитывать электроповерхностные свойства не только частиц, но и газовых пузырьков [9]. Исследования такого рода показали, что максимальной степени флотационного извлечения соответствует область концентраций ПАВ, обеспечивающих либо противоположные заряды частиц и пузырьков, либо нулевой заряд одного из них. Если пузырек и частица заряжены одноименно и имеют достаточно высокий ξ-потенциал, эффективность флотации резко снижается [10].

Существенное влияние на эффективность флотации оказывает соотношение размеров частицы и газового пузырька, которое определяет эффективность их столкновения и последующего притяжения [11]. Для каждого размера пузырька существует критический размер частицы. Столкновение частиц меньшего размера с пузырьком не происходит. Например, наименьший размер частиц галенита, которые могут соприкоснуться с пузырьком воздуха диаметром $1{,}5 \cdot 10^6$ нм, составляет $30 \cdot 10^3$ нм. Очень мелкие частицы движутся точно по линиям тока жидкости, обтекающей всплывающий пузырек. Поэтому столкновение частицы с пузырьком может произойти только тогда, когда частица проходит вблизи пузырька на расстоянии одного радиуса частицы [11]. В общем случае извлечение очень мелких частиц флотацией можно улучшить, повышая дисперсность пузырьков воздуха.

В первом приближении скорость флотации прямо пропорциональна частоте генерации пузырьков и не зависит от их диаметра в широком интервале размеров частиц. При данной скорости продувания воздуха необходимо добиваться минимального размера пузырьков, чтобы частота их генерации была максимальной [12].

При достаточно больших размерах частиц, отклоняющихся от режима броуновского движения, скорость флотации прямо пропорциональна $d^2_{\text{р}}$, где $d_{\text{р}}$ — диаметр пузырька. При субмикронных размерах частиц скорость флотации обратнопропорциональна $d_{\text{р}}^{2/3}$. При коагуляции таких частиц эффективность их флотационного извлечения увеличивается [11].

Физико-химические основы пенного фракционирования

Основой пенного фракционирования является адсорбция ПАВ на поверхности поднимающегося газового пузырька. Этот процесс аналогичен процессу адсорбции органических веществ на твердых сорбентах. Адсорбция органических веществ на поверхности раздела фаз газ — жидкость связана с изменением поверхностного натяжения σ и избыточной поверхностной концентрацией следующим соотношением [13]:

$$d\sigma = \Gamma_i d\mu_i \qquad \text{(III-1)}$$

где $d\sigma$ — изменение поверхностного натяжения; Γ_i — избыточная концентра-

ция вещества на поверхности; μ_i — химический потенциал i-й составляющей, равный $R_g T_a \ln a_i$; R_g — газовая постоянная; T_a — температура; a_i — термодинамическая активность.

При больших разбавлениях раствора $a_i = C_i$ (где C_i — концентрация растворенного вещества). С учетом этого можно получить выражение для коэффициента распределения

$$\Gamma_i/C_i = -\frac{1}{R_g T_a} \cdot \frac{d\sigma}{dC_i} = K_i \qquad \text{(III-2)}$$

где $\Gamma_i/C_i = K_i$ — отношение концентраций в двух исследуемых фазах, которое можно рассматривать как коэффициент распределения [1].

В случае разбавленных растворов $d\sigma/dC_i$ очень незначительно зависит от концентрации и поэтому K_i для данной системы растворителя и растворенного вещества является практически константой. При достаточно высоких разбавлениях, с которыми обычно имеют дело в практике очистки сточных вод, K_i имеет величину порядка 10^{-3}—10^{-11} нм [1]. Если в растворе одновременно присутствует несколько поверхностно-активных реагентов, то они могут быть объединены в две и более групп таким образом, чтобы значения коэффициентов K_i для каждой группы достаточно отличались одно от другого.

Исходя из формы кривой зависимости σ—C_i, можно сказать, что лучше всего разделяются вещества методом вспенивания в области малых концентраций растворов [1].

Для описания адсорбции на границе раздела газ — жидкость неионогенных и ионных ПАВ при очень низких концентрациях (когда потенциал двойного электрического слоя очень мал) можно применить уравнение Лэнгмюра [14]

$$1/\Gamma = A_0 + \frac{k'}{C} \qquad \text{(III-3)}$$

Константы уравнения Лэнгмюра можно рассчитать по значениям поверхностного натяжения

$$\sigma_0 - \sigma = \Delta\sigma = R_g T_a \int_0^C \frac{1}{k'} \cdot \frac{C}{(1 + A_0 C/k')}\, d\ln C =$$

$$= \frac{R_g T_a}{A_0} \ln\left(1 + \frac{A_0 C}{k'}\right) \qquad \text{(III-4)}$$

где A_0, k' — константы уравнения Лэнгмюра; C — концентрация растворенного вещества, σ_0 — поверхностное натяжение на границе растворитель — воздух; σ — поверхностное натяжение на границе раствор — воздух.

Физико-химические основы электрофлотации

Электролитическая флотация (электрофлотация) является одним из перспективных направлений флотационной очистки сточных вод, что обусловлено высокой эффективностью и ско-

ростью процесса при минимальном расходе реагентов — собирателей или без них. Пузырьки газа при электрофлотации образуются на одном из электродов при пропускании постоянного электрического тока через сточную жидкость. При сохранении всех тех общих закономерностей действия поверхностных сил, которые рассмотрены выше, электрофлотация имеет свои особенности, краткую суть которых мы и рассмотрим.

В процессе электрофлотации могут быть использованы как растворимые (обычно железные или алюминиевые) так и нерастворимые электроды. При применении растворимых электродов в результате анодного растворения металла в воду переходят катионы железа или алюминия, образующие затем коагулирующие гидроксиды. Стесненное межэлектродное пространство, где одновременно образуются хлопья коагулянта и пузырьки газа, способствует надежному закреплению газовых пузырьков на хлопьях и их флотации. Кроме того, в сточной жидкости при прохождении ее через межэлектродное пространство могут проходить: электролиз, поляризация частиц, электрофорез, окислительно-восстановительные реакции, взаимодействие продуктов электролиза между собой и с другими компонентами жидкости. Все это благоприятствует интенсивной коагуляции загрязнений, энергичному протеканию процессов сорбции, адгезии и, как следствие, интенсификации процесса флотационной очистки воды [15].

Скорость процессов, протекающих при электрофлотации, определяется общим значением потенциала на границе металл — раствор, составом раствора и условиями диффузии компонентов или продуктов реакции в растворе. Перенос электричества в основном осуществляют катионы и анионы неорганических диссоциированных соединений, а коллоидные и взвешенные частицы переносят незначительную часть электричества, что объясняется их малой подвижностью.

При применении нерастворимых электродов основную роль в процессе электрофлотационной очистки играют электрофоретические явления, разряд заряженных частиц на электродах, образование в растворе веществ, разрушающих сольватные слои на поверхности частиц [15].

Электрофлотационное извлечение частиц при применении нерастворимых электродов наиболее вероятно протекает по двухстадийному механизму: на первой стадии флотируемые частицы осаждаются на поверхности газовых пузырьков. Это приводит в дальнейшем к образованию из них стабильных микропузырьков размером 3—10 мкм с оболочкой из удаляемых коллоидных частиц. На второй стадии такие микропузырьки — коллекторы — флотируются более крупными газовыми пузырьками. Осаждению частиц на пузырьках может способствовать электрофоретический перенос частиц в приэлектродную зону, их дегидратация вблизи поверхности электродов и эффективное взаимодействие с пузырьками, зарождающимися на электродах

в тот момент, когда пузырьки еще несут довольно большой заряд.

Выбор материала электрода обусловлен агрегативной устойчивостью частиц загрязнений. Так, при невысоком содержании коллоидной фазы и низкой агрегативной устойчивости частиц целесообразно применять нерастворимые электроды. При высокоустойчивых загрязнениях, требующих для удаления значительных доз коагулянта, лучше использовать растворимые электроды.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ФЛОТАЦИИ И ПЕННОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЙ СТОЧНЫХ ВОД

Сточные воды, подвергаемые флотационной очистке, в большинстве случаев представляют собой весьма сложные системы. Поэтому расчет оптимальных технологических параметров априорно провести затруднительно. Оптимальный технологический режим чаще всего устанавливают по опытным данным. Для смешения воды и воздуха используют различные методы, в соответствии с которыми способы флотационной очистки воды можно классифицировать следующим образом: 1) флотация с выделением воздуха из раствора (вакуумные, эрлифтные и напорные установки); 2) флотация с механическим диспергированием воздуха (импеллерные, безнапорные и пневматические установки); 3) флотация с подачей воздуха через пористые материалы (электрофлотация, биологическая и химическая флотация).

Естественно, что для каждого способа очистки должны быть свои оптимальные технологические параметры. Однако некоторые общие требования могут быть рассмотрены для всех случаев. Прежде всего, это относится к расходу воздуха. Удельный расход воздуха снижается с возрастанием концентрации нерастворимых примесей (рис. III-3), причем существуют оптимальные нижний и верхний пределы расхода воздуха [15].

Оптимальный удельный расход воздуха в несколько раз превышает то количество воздуха, которое необходимо для создания условий всплывания агрегатов пузырьков с твердыми частицами (1—1,6 л/кг). Однако большой избыток воздуха может привести к тому, что пузырьки будут накапливаться под слоем выделенного шлама, и толщина верхнего шламово-воздушного слоя, увеличиваясь, может достичь области

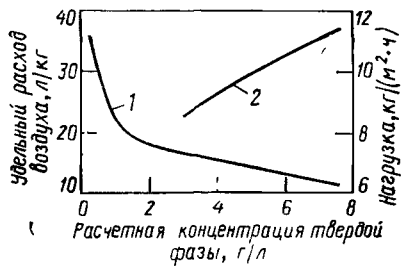


Рис. III-3. Зависимости удельного расхода воздуха и нагрузки по сухому веществу от концентрации твердой фазы:

1 — удельный расход воздуха на 1 кг извлекаемых загрязнений, *2* — максимально допустимая нагрузка по сухому веществу при h_0=1 м.

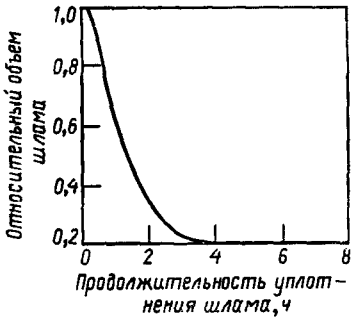


Рис. III-4. График уплотнения флотационных шламов во времени.

гидравлических возмущений, создаваемой впускными устройствами. Это ухудшает эффект флотации, поскольку пузырьки и частицы выносятся с осветленной водой. Поэтому высота слоя накапливаемого шлама не должна превышать 0,5 м и ограничивается нагрузка по сухому веществу на 1 м^2 поверхности водного зеркала флотационной камеры. Задаваемое соотношение между этими двумя величинами определяется требуемым качеством очищаемой жидкости. График зависимости максимально допустимой нагрузки по сухому веществу при глубине рабочей камеры $h_0=1$ м приведен на рис. III-3. С увеличением рабочей глубины прямо пропорционально возрастают максимально допустимые нагрузки.

Время флотации устанавливают обычно по опытным данным. Из экспериментальных результатов известно, что при флотации сточных вод, содержащих около 1 кг/м^3 взвесей, продолжительность флотации составляет не менее 45 мин, при содержании взвешенных веществ 4—7 кг/м^3 — не менее 30 мин и при концентрации взвеси 3 кг/м^3 — не менее 20 мин [3]. Обобщенного вида зависимость степени уплотнения шлама от продолжительности работы флотационной установки при флотации мелкими пузырьками воздуха различных сточных вод представлена на рис. III-4. Это позволило вывести формулы, по которым определяется объем шлама, накопившегося к любому моменту от начала работы установки. За единицу объема шлама в данном случае принят объем к тому моменту, когда все пузырьки воздуха поднялись в пенный слой (для проточных установок это время составляет ~30 мин). Объем шлама, накопившегося при работе установки в течение 4 ч, равен

$$W_{0,5-4}=\frac{B_{0,5}\Theta CQ_{\text{ср.ч}}t_{\text{ш}}}{20\,000\,(100-Ж_{0,5})\,(0,45+0,2t_{\text{ш}})\,\gamma} \qquad \text{(III-5)}$$

$$t_{\text{ш}}=\frac{B_{0,5}\,(100-Ж_{\text{сбр}})-B_t\cdot 0,81\,(100-Ж_{0,5})}{0,4B_t\,(100-Ж_{0,5})} \qquad \text{(III-6)}$$

при работе установки более 4 ч

$$W_{4,5-8}=\frac{B_{0,5}\Theta CQ_{\text{ср.ч}}\,(1,8+0,4t_{\text{ш}})}{2000\,(1000-Ж_{0,5})\,\gamma} \qquad \text{(III-7)}$$

$$t_{\text{ш}}=\frac{1,8B_{0,5}\,(100-Ж_{\text{сбр}})}{2B_t\,(100-Ж_{0,5})-0,4B_{0,5}\,(100-Ж_{\text{сбр}})} \qquad \text{(III-8)}$$

где C — расчетная концентрация взвешенных веществ, мг/л; Θ — эффект извлечения взвешенных веществ, доли единицы; $Q_{\text{ср.ч}}$ — средний часовой расход

сточных вод, м³/ч; $Ж_{0,5}$ — влажность шлама после получасового накопления в зависимости от расчетной концентрации взвешенных веществ:

C, гл	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0
$Ж_{0,5}$ %	98,5	98,25	97,75	97,25	96,76	96,0	96,0	95,5	95,0

$B_{0,5}$, B_t — коэффициенты увеличения объема шлама за счет содержащего в нем воздуха после получасового накопления [15] и к расчетному моменту (при $t_ш = 3$ ч $B_t = 1{,}25\%$, при $t_ш > 3$ ч $B_t = 1{,}2\%$); $Ж_{сбр}$ — влажность шлама после накопления в течение $t_ш$ времени; γ — объемная масса сухого вещества шлама, т/м³.

Минимальная влажность шлама $Ж_{min} \approx 94\%$ принимается, исходя из условий возможности его дальнейшей гидравлической транспортировки.

Определение технологических параметров при напорной флотации. При осуществлении напорной флотации, наиболее широко применяемой в практике водоочистки, воздух под давлением вводится в общее количество поступающей сточной воды или в часть потока. При этом вода обычно насыщается воздухом на 50%, но если используется еще и механическое перемешивание, то степень насыщения увеличивается до 90%. При снижении давления воздух освобождается из раствора в виде потока маленьких пузырьков, размеры которых составляют от 30 до 120 мкм. На эффективность процесса напорной флотации влияют давление, коэффициент рециркуляции, концентрация твердых взвесей и продолжительность пребывания воды во флотационной камере. Давление и коэффициент рециркуляции являются взаимозависимыми величинами и изменяются прямо пропорционально концентрации твердых взвесей. Эти параметры, влияющие на эффективность напорной флотации, связаны следующим соотношением [16]:

$$\frac{A}{S} = \frac{1{,}3 S_a (P - 1) R_V}{Q S_c} \qquad \text{(III-9)}$$

где A/S — отношение воздух/твердые взвеси, Па/(кг/м²); S_a — насыщение воздухом, м³/м³; R_V — сжатый объем, м³; P — абсолютное давление, Па; Q — поток воды, м³; S_c — содержание твердых взвесей в сточной воде, кг/м³.

Как показано в разделе 1 этой главы, на эффективность флотации существенное влияние оказывают размер газовых пузырьков и частота их генерации. Чем меньше размер пузырька, тем больше эффективность удаления примесей из воды. Минимальные размеры пузырька при флотации с выделением воздуха из раствора и условии начальной насыщенности раствора воздухом можно определить из уравнения [15]

$$R_{min} = \frac{2\sigma_{г.ж}}{P - P_1} \qquad \text{(III-10)}$$

где $\sigma_{г.ж}$ — поверхностное натяжение на границе раздела жидкость — газ; P — P_1 — перепад давлений.

Для образования мелких пузырьков, как видно из уравнения (III-10), нужно создать условия для максимального снижения

поверхиостного натяжения и увеличения перепада давлений. Экспериментально определенное количество воздуха при флотации с выделением воздуха составляет обычно 1—5% объема воды. Количество воздуха при напорной флотации можно определить из соотношения [15]

$$y = (P - 1)\, b_T - (Pb_T - b_a)\, e^{-k_T t} \qquad \text{(III-11)}$$

где b_T — концентрацня воздуха, соответствующая полному насыщению при данной температуре и атмосферном давлении, мг/л; b_a — растворимость азота в воде при данной температуре и атмосферном давлении, мг/л; k_T — константа скорости растворсния газа в воде, мин; t — температура;

$$k_T = k_{20} \frac{b_{20}}{b_T} \qquad \text{(III-12)}$$

k_{20}=0,35 [15].

Определение технологических параметров при флотации с подачей воздуха через пористые материалы. При флотации с подачей воздуха через пористые материалы определение размеров пузырька с учетом всех особенностей процесса их отрыва от периметра отверстия затруднительно. Однако при некоторых допущениях можно использовать формулу для отверстий с радиусом менее 0,2 см [15]

$$D_в = 6\sqrt[4]{r^2_{отв}\sigma_{г\,ж}} \qquad \text{(III-13)}$$

где $D_в$ — раднус пузырька, см; $r_{отв}$ — радиус отверстия, см.

При отверстии диаметром менее 3 мм максимальный расход воздуха (Q_{max}, см^3/мин), при котором пузырьки, выходящие из отверстия, не будут сливаться, определяется из соотношения

$$Q_{max} = 104 r^2_{отв} \qquad \text{(III-14)}$$

При этом избыточное давление ΔP и минимальная величина диаметра отверстия $d_{отв}$, через которое может проходить воздух при таком давлении, связаны между собой формулой Лапласа

$$d_{отв} = \frac{2\sigma_{г\,ж}}{\Delta P} \qquad \text{(III-15)}$$

Определение технологических параметров при пенном фракционировании. При флотации коллоидных и растворенных примесей одним из основных показателей технологического процесса пенного фракционирования является степень извлечения вещества

$$L = \frac{C_0 - C_{ост}}{C_0} 100 \qquad \text{(III-16)}$$

где C_0 — исходная концентрация нзвлекаемого вещества; $C_{ост}$ — его остаточная концентрация в растворе.

Степень извлечения вещества, как было показано в [17], связана со скоростью подачи воздуха v и коэффициентом устойчивости пены α_y соотношением:

$$L = \frac{k_1 v \alpha_y}{1 - \alpha_y + k_1 v \alpha_y} \qquad \text{(III-17)}$$

где k_1 — константа; α_y — отношение объема пены через определенное время к первоначальному объему пены.

В жидкостях с низким значением α_y высокая степень извлечения не достигается, что обусловлено значительным уносом раствора в пенный продукт при больших скоростях подачи воздуха.

Важным технологическим параметром пенного фракционирования является коэффициент распределения извлекаемого вещества между флотоконденсатом (жидкостью, образовавшейся при разрушении пены) и раствором, или коэффициент обогащения ε_k:

$$\varepsilon_k = \frac{C_n}{C_{ост}} \qquad \text{(III-18)}$$

где C_n — концентрация извлекаемого вещества во флотоконденсате.

Степень изменения объема раствора в процессе фракционирования R_0 также важна для оценки эффективности процесса, так как минимальный объем флотоконденсата — важное условие эффективности процесса очистки

$$R_0 = V_n / V_{ост} \qquad \text{(III-19)}$$

где V_n — объем флотоконденсата; $V_{ост}$ — остаточный объем раствора.

Качественная зависимость между основными параметрами, характеризующими процесс пенного фракционирования, описывается уравнением [18]

$$C_0 - C_{ост} = A\,(QH_W^{-1})^a\, C_0^{\,b} \qquad \text{(III-20)}$$

где A, a, b — константы, характеризующие процесс пенного фракционирования различных веществ; Q — расход воздуха; H_W — расход сточной воды.

Как видно из этого уравнения, степень извлечения вещества прямо пропорциональна его начальной концентрации в степени b и расходу воздуха на единицу обрабатываемой воды Q в степени a. Однако увеличение интенсивности барботажа воздуха приводит к возрастанию степени извлечения ПАВ лишь в определенных пределах. Например, при барботаже воздуха через пористые пластины нижнее критическое значение скорости продувания воздуха через жидкость отвечает требованию равенства давления газа гидростатическому сопротивлению столба барботируемого раствора. При меньшем напоре газа пузырьки не образуются и пена, естественно, не образуется. Верхний предел интенсивности подачи воздуха через пористые пластины обусловлен тем, что при высокой концентрации пузырьков в жидкости большое количество их коалесцирует, об-

фазуя крупные полости, заполненные воздухом, которые настолько быстро всплывают, что разрушают образовавшуюся пену. При скорости же подачи воздуха, лежащей между этими двумя пределами, степень извлечения веществ растет с увеличением интенсивности подачи воздуха [19].

3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ФЛОТАЦИИ И ПЕННОЙ СЕПАРАЦИИ ЗАГРЯЗНЕНИЙ СТОЧНЫХ ВОД

Технологические схемы и оборудование для напорной флотации

В отечественной и зарубежной практике [20] флотацию применяют обычно для очистки сточных вод с целью утилизации ценных продуктов, при подготовке воды для биологической очистки, разделении иловых смесей аэротенков, уплотнении избыточных илов и осадков сточных вод, доочистке биохимически очищенных сточных вод. Наиболее эффективная очистка сточных вод достигается при использовании напорной флотации, пенной сепарации и электрофлотации. Для улучшения эффекта очистки воды наряду с флотацией применяют коагуляцию примесей и последующее отделение хлопьев коагулянта в процессе флотации.

На практике нашли применение две схемы напорной флотации: прямая (рис. III-5) и с рециркуляцией, когда воздухом насыщают часть уже очищенной воды (30—50%), смешиваемой затем с водой, поступающей на очистку. Первая из этих схем дает возможность растворять в воде достаточное количество воздуха при наименьшем давлении (200—250 кПа) и на 20—30% сократить объем флотатора, однако она менее пригодна для флотации хлопьев в процессе обработки воды коагулянтом, так как при перекачке воды насосом хлопья гидроксидов алюминия и железа разрушаются, что приводит к общему ухудшению эффекта очистки.

В схеме с рециркуляцией коагулянт можно заранее ввести в очищаемую воду, которую перед флотацией выдерживают необходимое время в камере хлопьеобразования. При этой схеме улучшаются условия работы насоса, однако увеличивается объем флотатора. Давление насыщения в схеме с рециркуляцией принимают 300—400 кПа.

На рис. III-6 показаны различные варианты подачи воды во флотационную камеру: с рециркуляцией, с частичной подачей воды насосом и с использованием в качестве рабочей жидкости любой относительно чистой воды, имеющейся на очистных сооружениях. Объем рабочей жидкости должен быть более 1 м³ на 1 м³ очищаемого стока, а количество ее определяют, исходя из условия достижения необходимого удельного расхода воздуха.

В качестве примера на рис. III-7 показана схема очистки сточных вод вискозного производства методом напорной флотации. Кислые, щелочные и

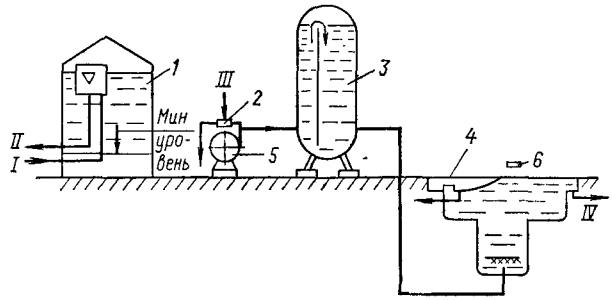


Рис. III-5. Прямая схема напорной флотации:
I — подвод воды; *II* — отвод всплывших загрязнений; *III* — подвод воздуха; *IV* — отвод воды; *1* — буферный резервуар; *2* — эжектор; *3* — напорный бак; *4* — флотационная камера; *5* — насос; *6* — скребковое устройство до сбора пены.

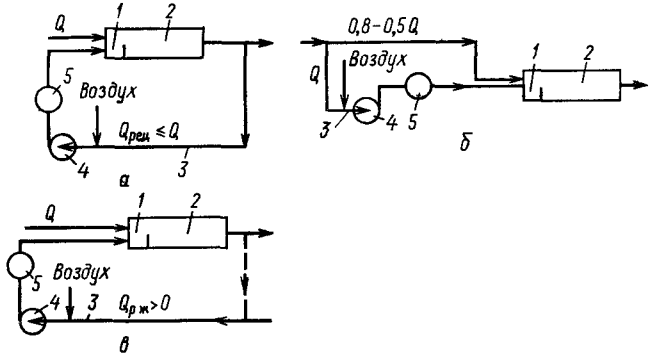


Рис. III-6. Схемы подачи воды насосами при напорной флотации:
а — с рециркуляцией; *б* — с частичной подачей воды насосом; *в* — с рабочей жидкостью ($Q_{р\,ж}$ — рабочая жидкость); *1* — приемное отделение; *2* — флотационное отделение; *3* — всасывающий трубопровод; *4* — насос; *5* — напорный бак.

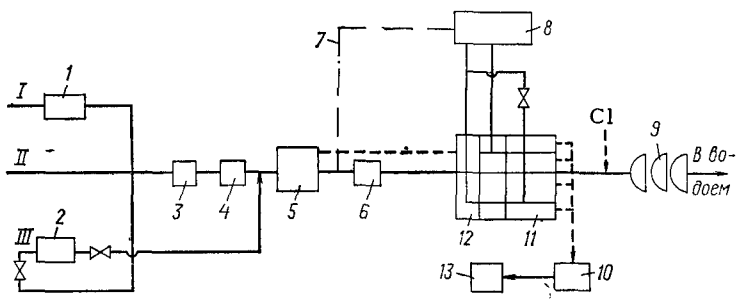


Рис. III-7. Схема очистки сточных вод вискозного производства:
I — вискозный поток; *II* — щелочной поток; *III* — кислый поток; *1* — усреднитель вискозного потока; *2* — буферный резервуар кислого потока; *3* — решетка; *4* — песколовка; *5* — камера реакции; *6* — смеситель; *7* — воздуховод; *8* — насосно-компрессорная станция; *9* — пруды; *10* — иловые площадки; *11* — флотационные отстойники; *12* — нейтрализаторы; *13* — шламоотвал.

вискозные сточные воды направляют через решетки *3*, песколовки *4* в камеру реакции *5*, в которой при избытке серной кислоты (более 400 мг/л) происходит регенерация вискозы. Для обеспечения этого процесса вискозные сточные воды подают в усреднитель *1*, а необходимый запас концентрированных кислых вод хранят в буферном резервуаре *2*. Для удаления солей цинка к сточным водам в смесителе *6* добавляют известковое молоко до pH 9—10, при котором наиболее полно протекает реакция образования гидроксида цинка. Далее сточные воды забираются центробежными насосами, на всасывающих трубопроводах которых размещены патрубки для подачи воздуха. Сточные воды с воздухом, растворившимся при давлении 250 кПа, подаются во флотационные отстойники *11*, в которых при атмосферном давлении воздух выделяется в виде пузырьков, увлекающих взвешенные вещества, в том числе и гидроксид цинка. При периодическом повышении уровня воды в отстойнике всплывшие с пеной взвешенные вещества сбрасываются в отводящие лотки. Из отстойников осветленную сточную воду направляют на дальнейшую обработку При такой схеме эффект очистки от взвесей составляет 97%, от гидроксида цинка и других коллоидных загрязнений 90%. При этом степень обезвоживания осадка достигает 93%, что является важнейшим преимуществом флотационного метода [21].

Технологическая схема очистки сточных вод, содержащих соединения трехвалентного хрома, с применением напорной флотации представлена на рис. III-8. Сточные воды предварительно обрабатывают известковым молоком до pH 10—11 для выделения гидроксида хрома и коагуляции взвешенных загрязнений, а затем насыщают воздухом под давлением до 300 кПа и подают во флотатор, где пузырьки выделяющегося из сточных вод воздуха переносят частицы загрязнений в пенный слой. Эффект очистки сточных вод от солей хрома и взвешенных веществ составляет 92—94% [22].

На большинстве установок для напорной флотации воздух подают в центробежный насос через эжектор. Дополнительное аэрирование воды можно осуществлять в напорных резервуарах. В зависимости от свойств очищаемой воды насосом создают избыточное давление от 150 до 400 кПа. Для насыщения воды воздухом в резервуарах имеются специальные устройства: перегородки, полки, насадки, вращающиеся диски и т. п.

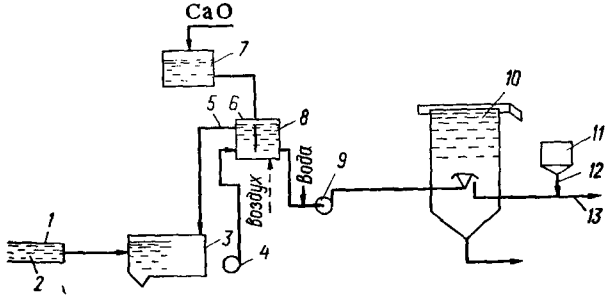


Рис. III-8 Технологическая схема очистки хромсодержащих сточных вод:
1 — решетка, *2* — подводящий канал, *3* — усреднитель; *4*, *9* — насосы; *5* — переливная труба; *6* — емкость; *7* — бак с известковым молоком, *8* — камера реакции, *10* — флотатор; *11* — бункер для шлама; *12* — отвод очищенных сточных вод; *13* — отвод шлама.

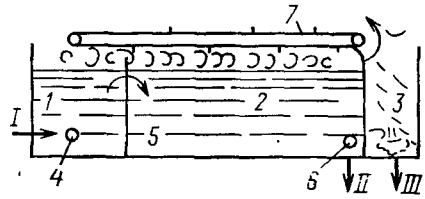


Рис. III-9. Схема прямоугольной (горизонтальной) флотационной камеры: *I* — смесь исходной воды с воздухом; *II* — осветленная вода; *III* — пена; *1* — приемная камера; *2* — отстойная камера; *3* — камера пены; *4* — распределительная перфорированная труба; *5* — струегасящая перегородка; *6* — отводная перфорированная труба, *7* — конвейерное устройство.

Объем напорного резервуара рассчитывают на пребывание в нем воды до 5 мин.

Основным аппаратом схемы напорной флотации является флотационная камера. В камерах выделяются комплексы частица+пузырек. В промышленности используются в основном прямоугольные или цилиндрические флотационные камеры. Схема прямоугольной камеры представлена на рис. III-9. Широкое применение в промышленности нашли флотационные установки цилиндрического типа «Аэрофлотор» [15] и др.

Значения основных технологических параметров при напорной флотации зависят от качества очищаемой воды и находятся приблизительно в следующих пределах: давление в напорном резервуаре 0,17—0,39 МПа; время пребывания воды в напорном резервуаре 4 мин, во флотационной камере 10—20 мин; количество подсасываемого эжектором воздуха 1,5—5% объема очищаемой воды. Горизонтальные флотационные камеры могут быть длиной от 2—3 до 30—35 м и шириной до 6 м. Типовые цилиндрические флотационные камеры производительностью 600 м^3/ч имеют диаметр 12 м и высоту 3,5 м.

Технологические схемы и оборудование для пенного фракционирования растворенных примесей

При пенном фракционировании растворенных примесей очень часто используют диспергирование воздуха через пористые материалы или другие специальные диспергирующие устройства, что имеет определенные преимущества перед напорной флотацией: меньшие затраты энергии, отсутствие сложных механизмов. Однако для обеспечения высокой степени извлечения загрязняющих примесей важно при таком методе сепарации обеспечить получение пузырьков мелких размеров. Для этой цели используют различные устройства: перфорированные трубы, фильтросные пластины и другие приспособления.

Так как при флотации с использованием пористых материалов возможно зарастание и забивание пор, перспективно использование таких конструкций диспергаторов, которые дают возможность регулировать степень дисперсности подаваемого воздуха и очищать диспергирующее устройство от засорения. В этом отношении представляет интерес диспергирующее устройство, запатентованное в СССР (рис. III-10) и состоящее

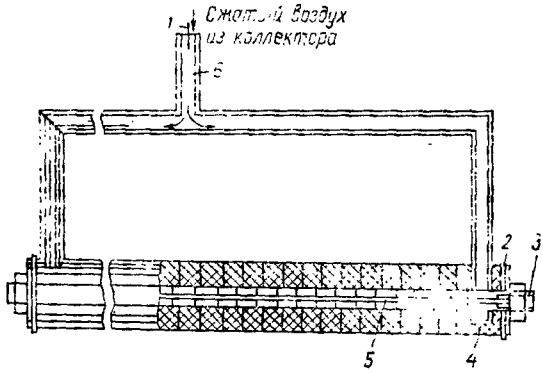


Рис. III-10. Принципиальная схема одного звена промышленного образца регулируемого диспергирующего устройства.

из системы воздухоподводящих трубок *6* с двумя распределительными муфтами *4* и диспергирующего приспособления. Оно состоит из металлического стержня *5* крестообразного сечения, оканчивающегося наконечником *3* с резьбой. На стержень нанизывается необходимое число колец *1* из плотного войлока. Внутренняя поверхность колец делится крестообразным стержнем на четыре полости или секции, в которые через распределительные муфты контура нагнетается воздух. Гайкой, навораживающейся на резьбовые наконечники стержня, производят сжатие колец через уплотнительный узел *2*. Поступающий в диспергатор воздух равномерно распределяется по четырем внутренним секциям, из которых в виде мельчайших пузырьков выходит в окружающее пространство.

Для регулирования степени дисперсности воздуха предусмотрены дополнительные пористые кольца и их сжатие стяжными гайками. Интервал регулирования практически не ограничен. Интенсивное и эффективное регулирование достигается при давлении 10—30 кПа [23]. Применение такого диспергирующего устройства оказалось эффективным при очистке промышленных сточных вод, загрязненных поверхностно-активными веществами и красителями. Технологические схемы очистки сточных вод от этих веществ оказываются более эффективными при сочетании флотационной обработки воды с коагуляцией и адсорбцией. На рис. III-11 приведена технологическая схема очистки сточных вод, содержащих смесь ПАВ суммарной концентрации до 200—250 мг/л, а также взвешенные, коллоидные примеси и небольшое количество красителей. Сточные воды предприятия поступают предварительно в усреднитель *1*, что позволяет подавать на очистные сооружения воду определенного, либо медленно изменяющегося состава. Из усреднителя *1* насосом *2* сточная вода подается во флотатор *3*. Пена из флотатора отводится в пеногаситель *4*, снабженный подогревателем для ускорения разрушения пены. После сепарации ПАВ и части красителей и флотации взвесей сточная вода поступает

в реактор *5*, в который подается раствор коагулянта и известковое молоко. На образовавшихся хлопьях гидроксида алюминия сорбируются красители, оставшиеся в воде после пенной сепарации. Для отделения хлопьев гидроксида сточную воду из реактора *5* направляют в вертикальный отстойник, а затем на двухслойные угольно-кварцевые фильтры *7* и *8*. Качество очищенной воды позволяет ее повторно использовать на предприятии для ряда технологических операций после озонирования на установке *10*. Вода, использованная для промывок фильтра, сливается в отстойник *6*. Пеноконденсат из пеногасителя *4* поступает в реактор *12*, в который при перемешивании подают через дозатор суспензию глины. В реакторе пеноконденсат перемешивается с глиной в течение 10 мин, затем суспензия поступает в отстойник *11*, где вода отделяется от глины и возвращается в усреднитель грязных сточных вод. Глиняный шлам из отстойника обезвоживается на вакуумфильтре *9*. Использованную глину можно утилизировать в производстве строительного кирпича. Если в сточной воде содержатся преимущественно анионные ПАВ, то для обезвреживания флотоконденсата вместо глины целесообразно использовать золу или шлак котельных.

При очистке сточных вод по такой схеме остаточная концентрация ПАВ составляет 0,5—1,0 г/м^3; степень обесцвечивания воды после пенной сепарации и обработки коагулянтом (60—65 г/м^3) достигает 60—90% (интенсивность окраски по порогу разбавления снижалась до 1 : 10—1 : 15 против 1 : 100). После озонирования дозой 0,6 г/м^3 сточная вода полностью обесцвечивается. ХПК сточной воды после пенной сепарации и осветления коагулянтом снижается в 3—6 раз, БПК — в 4—9 раз, а после озонирования ХПК воды приближается к ХПК дистиллированной воды.

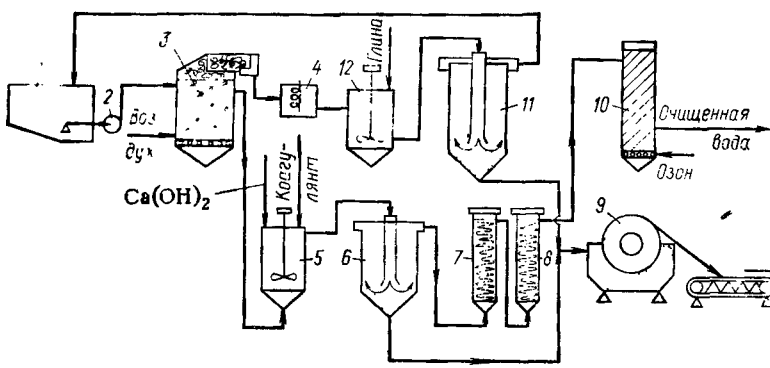


Рис. III-11. Технологическая схема очистки сточных вод от ПАВ и красителей методом пенной сепарации и коагуляции.

Технологические схемы и оборудование для электрофлотации

Технико-экономическое сравнение электрофлотации и напорной флотации с присадкой коагулянтов в сточную воду показывает, что при производительности флотационных установок до 20 м³/ч стоимость очистки обоими методами примерно одинакова. Однако, начиная с производительности 30 м³/ч, преимущества получает напорная флотация, так как электрофлотация требует в 4 раза больше затрат энергии (~0,4 квт-ч/м³) [24].

При электрофлотации поступающую на очистку воду, содержащую взвешенные частицы, вводят в относительно мелкий резервуар и заполняют его наполовину. На дне резервуара находится отводящий канал для воды, положительный и отрицательный электроды и ковшовый скребок для удаления твердых взвесей с поверхности резервуара. Типичная схема такой очистки приведена на рис. III-12. По схеме III-12, *а* вода поступает в нижнюю часть флотационной камеры, проходит между электродами и отводится из середины камеры. В схеме III 12, *б* неочищенная жидкость движется сверху вниз навстречу всплывающим пузырькам газа, отводится вода из нижней части камеры. Через электроды пропускается постоянный ток низкого напряжения. В результате электролиза воды образуются маленькие однородные пузырьки газа (водорода и кислорода), которые поднимаются вверх, захватывая взвешенные частицы, и образуют взвешенный слой по всей площади резервуара Продолжительность пребывания воды в электрофлотаторе, плотность тока и количество взвешенных веществ являются взаимосвязанными величинами. Опытным путем показано, что при разности потенциалов ~10 В, плотности тока 100 А/м² и продолжительности флотации 20 мин можно очищать сточную воду с исходной концентрацией взвешенных веществ до 10000 мг/л. При более высоких концентрациях взвешенных веществ продолжительность обработки воды должна быть увеличена [16].

Глубина резервуара для электрофлотации обычно составляет 1 м, поскольку при бóльших глубинах скорость всплывания уменьшается, длина резервуара увеличивается пропорционально увеличению высоты, которую должны пройти частицы.

При подборе материала для изготовления электродов необходимо учитывать тип и количество растворенных твердых

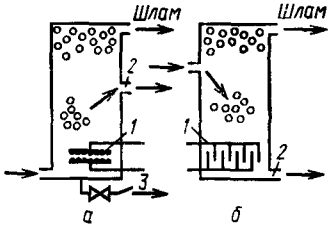


Рис. III-12 Однокамерная электрофлотационная установка

а — с прямым потоком, *б* — с противотоком, *1* — электродные системы, *2* — отвод очищенной воды, *3* — отвод осадка

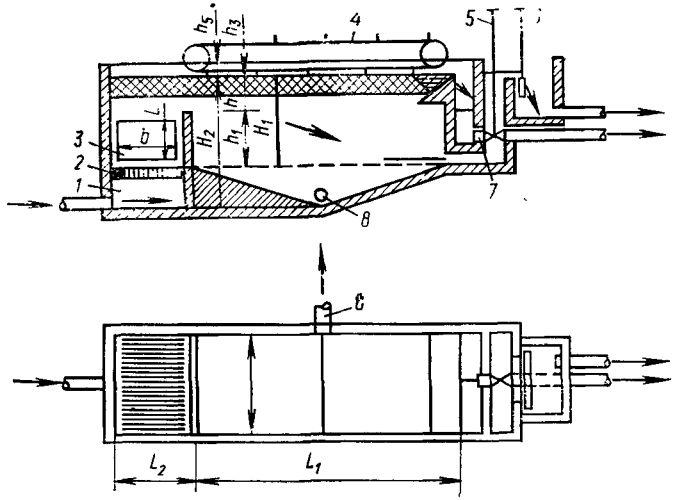


Рис. III-13. Горизонтальный электрофлотатор:
1 — впускная камера; *2* — решетка-успокоитель; *3* — электродная система; *4* — скребки; *5* — регулятор отвода шлама; *6* — регулятор уровня на выпуске воды; *7* — шламоприемник; *8* — отвод осадка.

взвесей. Степень изношенности и соответственно частота замены электродов зависят от концентрации анионов в воде, особенно хлоридов и сульфатов. Наиболее часто при концентрациях взвесей менее 100 мг/л используют электроды из нержавеющей стали, но для более высоких концентраций необходимы более прочные и дорогие материалы. Поверхность электродов очищают, время от времени изменяя направление тока. Если материал электродов не позволяет изменить их полярность, то приходится до начала очистки добавлять в воду кондиционирующий реагент (соду, известь, фосфат натрия и др.) для предупреждения отложения карбонатов на электродах [16].

Разработаны конструкции, в которых очистку электродов можно осуществлять механическим, пневмо-гидравлическим или эрозионным методами. Электрофлотационные установки большой производительности обычно делают двухкамерными. Двухкамерная установка горизонтального типа, приведенная на рис. III-13, состоит из электродного отделения и отстойной части. Перед электродной системой вода попадает в успокоитель, затем, проходя межэлектродное пространство, насыщается пузырьками газа. Всплывание частиц происходит в отстойной части, шлам сгребается скребками в шламоотводящий лоток. Осадок, выпавший на дно, удаляется через устройство в донной части.

Схема опытно-промышленной установки для удаления солей цинка из сточных вод производства вискозы методом электрофлотации приведена на рис. III-14 [25]. В данном случае сочетание электрофлотации с реагентным

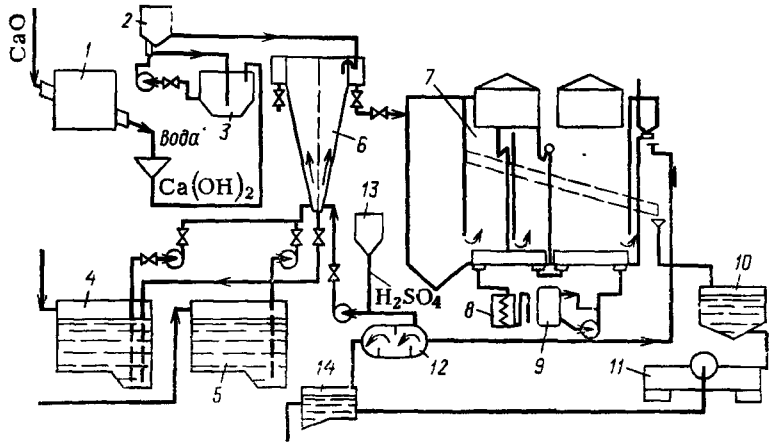


Рис. III-14. Схема опытно-промышленной установки для электрофлотационной очистки сточных вод:

1 — чан для приготовления известкового молока; *2* — дозатор известкового молока; *3* — мешалка; *4* — резервуар кислых стоков; *5* — резервуар щелочно-вискозных стоков; *6* — смеситель; *7* — электрофлотационный аппарат, *8* — холодильник для охлаждения электролита; *9* — емкость с электролитом; *10* — декантатор; *11* — вакуумный фильтр; *12* — ершовый смеситель; *13* — дозатор кислоты, *14* — резервуар очищенных стоков.

методом позволяет существенно интенсифицировать процесс очистки сточных вод от гидроксида цинка и других взвешенных частиц. Электрофлотационный аппарат состоит из трех камер: камеры предварительного отстаивания для удаления грубодисперсных примесей, камеры интенсивной флотации и камеры доочистки. На дне камер флотации и доочистки установлены электролитические аэраторы. Каждый из них представляет собой горизонтальный пакет, состоящий из двух электродов, разделенных ионитовой мембраной, и сепаратора, по которому протекает электролит (раствор соды или едкого натра). Верхний — рабочий электрод (катод) представляет собой стальную сетку. Применение электрофлотации оказалось эффективным при очистке сточных вод кожевенного завода от хрома, а также сточных вод текстильных и пищевых предприятий.

Расчет оборудования

Рассмотрим несколько примеров расчета различных типов флотационных установок. Для очистки нефтесодержащих сточных вод применяют установки напорной флотации из сборного железобетона, разработанные Союзводоканалпроектом [26]. Число флотаторов для всех типоразмеров камер — четыре. Флотаторы представляют собой отстойники радиального типа с встроенной круглой флотационной камерой, оборудованной вращающимися водораспределителем и механизмом сгребания пены. При расчете флотаторов следует принимать высоту флотационной камеры $H_к = 1{,}5$ м. Диаметр флотационной камеры находят по формуле (в м)

$$D_к = 0{,}6\sqrt{Q_ф/v} \qquad \text{(III-21)}$$

где $Q_ф$ — расход сточных вод, поступающих на один флотатор, м³/ч; v — скорость восходящего потока воды, равная 6 мм/с.

Время пребывания во флотационной камере 4—5 мин. Общее время пребывания во флотационной камере и отстойной зоне 20 мин. Высота отстойной

зоны H_o=1,5 м; высота флотатора $H_ф$=3 м; диаметр флотатора $D_ф$ принимают по формуле

$$D_ф = \sqrt{4Q_ф t_o/\pi H_o 60} \qquad \text{(III-22)}$$

где t_o — время пребывания в отстойной зоне, равное 14—16 мин.

Эффект задержания взвешенных веществ 30—50% (соответственно при флотации без коагуляции и с коагуляцией). Влажность свежевыпавшего осадка 95% при объемной массе 1,05 т/м³.

Количество выпавшего осадка по сухому веществу определяют по формуле (в т/сут)

$$W_{oc} = \frac{Q(C - C_1)}{10^6}. \qquad \text{(III-23)}$$

где Q — расход сточных вод, поступающих на очистку, м³/сут; C и C_1 — начальное и конечное содержание взвешенных веществ в сточной воде, г/м³.

Содержание нефти в осадке составляет 20% по массе; количество нефтесодержащей пены $W_п$ находят по формуле (в м³/ч)

$$W_п = \frac{Q(A - A_1)}{0{,}95\,(100 - 90)\cdot 10^4} \qquad \text{(III-24)}$$

где A и A_1 — начальное и конечное содержание нефтепродуктов в сточной воде, мг/л; 0,95 — объемная масса нефтесодержащей пены, т/м³; 90 — обводненность нефтесодержащей пены, %.

Союзканалпроектом разработаны типовые проекты флотаторов производительностью 300, 600 и 900 м³/ч из сборного железобетона (табл III-1).

Флотаторы-отстойники представляют собой радиальные аппараты со встроенной подвесной флотационной камерой и комбинированным механизмом для распределения сточной жидкости, сгребания пены и сбора осадка. При расчете флотаторов-отстойников следует принимать высоту флотационной камеры H=1,5 м. Диаметр флотационной камеры $D_к$ находят по формуле (в м)

$$D_к = \sqrt{4Q_ф/\pi v_к} \qquad \text{(III-25)}$$

где $Q_ф$ — расход сточных вод, поступающих на один флотатор-отстойник, м³/ч; $v_к$ — скорость движения воды во флотационной камере, равная 10,8 м/ч

Продолжительность пребывания во флотационной камере 5—7 мин Высоту флотатора-отстойника принимают $H_ф$=3 м. Диаметр флотатора-отстойника $D_ф$ находят по формуле (в м)

$$D_ф = \sqrt{\frac{4Q_ф}{\pi v_o} + D_к^2} \qquad \text{(III-26)}$$

где v_o — скорость движения воды в отстойной зоне, раввая 4,7 м/ч

Таблица III-1. Основные параметры флотаторов

Наименование	Расчетный расход на один флотатор, м³/ч		
	300	600	900
Номер типового проекта	902-2-290	902-2-291	102-2-219
Размеры флотационной камеры, м:			
диаметр $D_к$	4,5	6	7,5
высота $H_к$	1,5	1,5	1,5
Размеры флотатора, м:			
диаметр $D_ф$	9	12	15
высота $H_ф$	3	3	3

Таблица III-2. Основные параметры флотаторов-отстойников (типовой проект Т-2316)

Расчетный расход на один флотатор-отстойник, м³/ч	Размеры флотационной камеры, м		Общие размеры флотатора, м	
	диаметр $D_к$	высота $H_к$	диаметр $D_ф$	высота $H_ф$
150	3	1,5	6	3
300	4,5	1,5	9	3
600	6	1,5	12	3
900	7,5	1,5	15	3

Общее время пребывания во флотаторе-отстойнике 20 мин. Эффект задержании взвешенных веществ 73—86% (соответственно при флотации без коагуляции и с коагуляцией). Остальные параметры определяют по аналогии с параметрами флотаторов.

Союзводоканалпроектом разработан типовой технический проект флотаторов-отстойников из сборно-монолитного железобетона (табл. III-2).

При импеллерной флотации сточных вод окружную скорость импеллера принимают 10—15 м/с. Основными расчетными элементами флотационной установки являются коэффициент аэрации a, продолжительность пребывании воды в аппарате T и диаметр импеллера d (d следует принимать не более 0,6 м). Величина T, мин, зависит от свойств сточной воды и флотируемых примесей и в каждом конкретном случае определяется экспериментально. При ориентировочных расчетах ее можно принимать равной 15—20 мин. Коэффициент аэрации a для турбинок упомянутого типа равен 0,35.

Камера флотационной машины — квадратная со стороной $b=6d$ м. Площадь камеры $f_к$ (в м²)

$$f_к = b^2 = 36d^2 \qquad \text{(III-27)}$$

Рабочий объем одного аппарата W (в м³)

$$W = hf_к = 36hd^2 \qquad \text{(III-28)}$$

где h — высота водо-воздушной смеси (рабочая высота) в камере, м; определяется по формуле

$$h = \gamma_ж H_с/\gamma_{а.ж} \qquad \text{(III-29)}$$

$H_с$ — статический напор, м; $\gamma_{а.ж}$ — объемная масса аэрированной сточной воды (водо-воздушной смеси), т/м³; $\gamma_ж$ — объемная масса сточной воды, т/м³.

Рабочую высоту камеры h принимают не более 3 м, $\gamma_{а.ж}=0{,}67\gamma_m$ (γ_m — объемная масса сточной жидкости, т/м³).

Статический напор $H_с$ (в м)

$$H_с = \xi \frac{u^2}{2g} \qquad \text{(III-30)}$$

где u — окружная скорость, м/с; ξ — коэффициент напора, принимаемый для флотационных машин 0,2—0,3.

Число оборотов импеллера n в 1 мин:

$$n = 60u/\pi d \qquad \text{(III-31)}$$

Необходимое число машин m на установке зависит от расхода сточных вод $Q_ж$, м³/ч, и принятой продолжительности флотации T, мин

$$m = \frac{Q_ж T}{60W(1-a)} \qquad \text{(III-32)}$$

Мощность электродвигателя импеллера N (в кВт)

$$N = q_{а,ж}\gamma_{а,ж}H_c/102\eta \qquad \text{(III-33)}$$

где $q_{а,ж}$ — расход аэрируемой сточной воды на одну машину, л/с:

$$q_{а,ж} = \frac{Q_ж}{3,6t_{пр}(1-a)} \qquad \text{(III-34)}$$

η — КПД, равный 0,2—0,3.

При расчете электрофлотатора определяют общий объем W установки, объемы электродной камеры W_1 и отстойной части W_2 и другие необходимые конструктивные и электрические параметры [15]

$$W = W_1 + W_2 \qquad \text{(III-35)}$$

Объем электродной камеры определяется необходимой мощностью электродной системы. Число пластин n электродов, размещаемых в установке шириной B (рис. III-13), принятой по табл. III-3, определяется из соотношения

$$n = \frac{B - 2d' + c}{p + c} \qquad \text{(III-36)}$$

где d' — зазор между крайними пластинами и стенками камеры, равный 100 мм; c — зазор между пластинами, равный 15—20 мм; p — толщина пластин 6—10 мм.

Необходимая площадь пластин равна

$$f = \frac{S}{n-1} \qquad \text{(III-37)}$$

где S — активная поверхность электродов, м²;

$$S = \frac{УQ_ч}{i} \qquad \text{(III-38)}$$

где $У$ — удельное количество электричества, А·ч/м³; $Q_ч$ — расчетный расход сточных вод, м³/ч; i — плотность тока на электродах, А/м²; $У$ и i определяют из эксперимента. Длину пластин определяют из соотношения (в м)

$$l = \frac{f}{b} \qquad \text{(III-39)}$$

где b — высота пластин, которую обычно принимают равной высоте осветленной жидкости (h_1=1—1,5 м). Длина электродной камеры L_2 равна

$$L_2 = l + 2d \qquad \text{(III-40)}$$

Тогда W_1 находят из соотношения:

$$W_1 = BH_1L_2 \qquad \text{(III-41)}$$

$$H_1 = h_1 + h_2 + h_3 \qquad \text{(III-42)}$$

где h_1 — высота осветленного слоя 1—1,5 м; h_2 — защитный слой 0,3—0,5 м;

Таблица III-3. Выбор ширины флотокамер

Производительность одной секции, м³/ч	Ширина, мм	
	скребка	секции
<90	1975	2000
90—120	2475	2500
120—180	2975	3000

h_3 — слой шлама 0,4—0,5 м. Объем отстойной части W_2 равен

$$W_2 = Q_ч T \qquad \text{(III-43)}$$

где T — продолжительность осветления, определяемая экспериментально и равная обычно 0,3—0,75 ч.

При использовании растворимых электродов находят количество металла m, переходящего в 1 м³ раствора (в г/м³) и срок службы электродной системы $T_с$ (в сут)

$$m = k_1 A У \qquad \text{(III-44)}$$

где k_1 — коэффициент выхода по току, принимаемый экспериментально и равный ~0,5—0,95; A — электрохимический эквивалент, г/(А·ч); для Fe^{2+} A = =1,042, для Fe^{3+} A=0,695, для Al^{3+} A=0,336;

$$T_с = \frac{M \cdot 100}{m Q_{сут}} \qquad \text{(III-45)}$$

где M — масса металла электродов, растворяющихся при электролизе, кг;

$$M = \gamma k_2 f p n \qquad \text{(III-46)}$$

где γ — объемная масса металла, кг/м³; k_2 — коэффициент использования материала электродов, равный 0,8—0,9.

ГЛАВА IV

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АДСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

1. ВЫБОР АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ОТ РАСТВОРЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Наибольшее распространение в качестве адсорбентов для извлечения органических веществ из водных растворов получили углеродные материалы, поскольку энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия молекул органических веществ с атомами углерода, образующими поверхность углеродных тел, намного больше энергии взаимодействия этих атомов с молекулами воды.

Аддитивность энергии дисперсионного взаимодействия органических веществ с углеродными сорбентами дает возможность в ряде случаев предварительно вычислять адсорбционные равновесия органических веществ.

Представляет интерес оценка вклада поверхностных оксидов углеродных адсорбентов в общую величину энергии адсорбции, т. е. выявление роли химической природы поверхности в молекулярной адсорбции органических веществ из водных растворов. При исследовании адсорбции на углеродных адсорбентах и при практическом использовании адсорбции органических веществ из водных растворов не меньшее значение имеет оценка и учет пористой структуры углеродных адсорбентов.

Влияние природы поверхности и пористости углеродных адсорбентов на молекулярную адсорбцию органических веществ из водных растворов. Распространенной примесью активных

углей является кислород. Его содержание колеблется от 2 до 25% (в окисленных активных углях). По крайней мере 25% всего кислорода, содержащегося в активных окисленных углях, входит в состав поверхностных оксидов, обладающих свойствами объемных соединений с соответствующими функциональными группами.

Более распространены и изучены кислотные кислородсодержащие поверхностные группы. Исследование адсорбции фенола, анилина и *n*-нитроанилина на образцах ацетиленовой сажи и активного угля КАД с различным содержанием поверхностных функциональных групп показало, что поверхностные кислородсодержащие группы угля и сажи существенно не участвуют во взаимодействии молекул ароматических производных с поверхностью углеродных адсорбентов [1]. Аналогичные результаты получены М. М. Дубининым и Е. Д. Завериной [2], которые показали, что кислотные оксиды на поверхности активного угля не оказывают влияния на физическую адсорбцию неполярных органических веществ из паровой фазы. Специфическое взаимодействие поверхности угля с органическими веществами наблюдалось только в присутствии карбонильных групп на поверхности угля и при возникновении донорно-акцепторных комплексов [3].

Все адсорбенты по характеру пористости подразделены А. В. Киселевым на четыре типа [4]: непористые, однородно-крупнопористые, однородно-мелкопористые и неоднородно-пористые. Только непористые и однородно-крупнопористые адсорбенты могут быть достаточно полно охарактеризованы удельной поверхностью и только для них могут быть вычислены абсолютные изотермы адсорбции, где величина адсорбции отнесена к единице поверхности (например, выражена в ммоль/м^2).

Наиболее систематическое исследование зависимости характера адсорбции от размеров пор адсорбента выполнено М. М. Дубининым и его сотрудниками. На основании этих работ все поры углеродных адсорбентов можно разделить на три группы по величине их эффективного радиуса (эффективный радиус равен удвоенному отношению площади нормального сечения поры к ее периметру). Макропоры в соответствии с этой классификацией имеют эффективный радиус, превышающий 100,0 нм. Поры, имеющие эффективные радиусы от 100,0 до 15—16 нм, являются переходными. Поры с эффективным радиусом менее 1,5 нм представляют собой микропоры, и к адсорбентам, для которых характерна микропористость, применение понятия удельной поверхности уже необосновано. В дальнейшем, однако, пришлось более детально рассмотреть свойства структур адсорбентов, эффективный радиус пор которых менее 1,5 нм. Де-Бур с соавторами [5] выделили из общего количества пор с радиусом менее 1,5—1,6 нм группу субмикропор радиусом $\leqslant$0,7 нм. В плоскости сечения таких пор может разместиться не более двух молекул (имеются в виду мо-

лекулы азота или аргона — веществ, обычно используемых для измерения адсорбционных характеристик). Способ заполнения таких пор адсорбатом почти не исследован, и к этим порам представления об адсорбирующей поверхности неприменимо. Де-Бур и Ван-дер-Пласс [6] считают, что для пор, имеющих эффективный радиус более 0,7 нм, применение понятия удельной поверхности столь же обосновано, как и для более крупных. В пользу такого представления говорят и расчеты О. Кадлеца [7], который нашел, что характеристическая энергия адсорбции практически не зависит от радиуса пор в том случае, если $r \geqslant 0{,}7$ нм и резко возрастает в области $r \leqslant 0{,}5$—0,7 нм.

В связи с этим возникает необходимость введения еще одной промежуточной классификационной группы, включающей адсорбенты с порами, радиус которых менее 1,5 нм, но больше 0,5—0,7 нм. Эти поры получили название супермикропор. Супермикропоры представляют собой переходную область пористости, на протяжении которой характерные черты микропор вырождаются, а свойства мезопор проявляются. Общая удельная поверхность макропор не превышает [2—4] 10^3 м^2/кг, а удельная поверхность переходных пор с $r > 1{,}5$ нм не превышает $400 \cdot 10^3$ м^2/кг.

При сравнении экспериментальных величин максимальной адсорбции многих веществ из паров и особенно из растворов с максимальными величинами адсорбции, вычисленными для этих значений удельной поверхности по абсолютным изотермам, видно, что большая часть адсорбированного вещества приходится обычно на ту долю пор, которые имеют радиус $< 1{,}5$ нм. Однако, рассматривая адсорбцию органических соединений, следует иметь в виду, что поры с радиусом менее 0,5 нм практически недоступны. Следовательно, в области пор с радиусом более 0,5 нм и менее 1,5—1,6 им и осуществляется в основном как адсорбция паров, так и (еще в большей мере) адсорбция из растворов.

При использовании пористых адсорбентов для адсорбции растворенных органических веществ роль отдельных параметров пористой структуры может не соответствовать роли этих параметров при адсорбции паров.

Пористую структуру адсорбентов, применяемых для адсорбции из растворов, целесообразно характеризовать по величинам предельной адсорбции растворенных веществ. Для характеристики удельной поверхности непористых адсорбентов или предельно-адсорбционного объема пористых адсорбентов необходимо определить предельно адсорбированное количество вещества a_∞, которое соответствует относительной равновесной концентрации $C/C_S = 1$ (C — равновесная концентрация; C_S — растворимость). Одним из методов вычисления a_∞ является графический, позволяющий оценить величину a_∞. Метод основан на использовании уравнений теории объемного заполнения микропор.

Теория адсорбции в микропорах была развита М. М. Дубининым, Л. В. Радушкевичем, Б. П. Берингом, В. В. Серпинским, В. А. Астаховым и др. [8]. В основу теории положено представление о температурной инвариантности характеристического уравнения адсорбции, выражающего распределение степени заполнения объема адсорбционного пространства микропор по дифференциальной молярной работе адсорбции. Это уравнение имеет следующий вид:

$$\theta = \exp\left[-\left(\frac{A}{E}\right)^n\right] \qquad \text{(IV-1)}$$

где A — уменьшение свободной энергии;

$$A = RT \ln \frac{p_S}{p}$$

E — параметр функции распределения — характеристическая энергия адсорбции; θ — степень заполнения адсорбционной фазы, равная a/a_∞; n — целое число, преимущественно 1, 2, 3; p — равновесное давление; p_S — давление насыщенного пара; a — удельная адсорбция.

Независимо от значения n характеристические кривые имеют две общие точки:

при $\theta = 1$ $\quad a = a_\infty$ $\quad$ и $\quad$ при $0 = 0{,}368$ $\quad E = A$

Характеристическую энергию E легко найти из углового коэффициента уравнения

$$\lg a = \lg a_\infty - 0{,}434\left(\frac{A}{E}\right)^n \qquad \text{(IV-2)}$$

Величины E и n являются параметрами распределения Вейбулла, связанными между собой; их величины определяются потерей некоторого числа степеней свободы молекулой при ее адсорбции на поверхности твердого тела. При адсорбции на непористых сорбентах теряется одна поступательная степень свободы, что соответствует в уравнении (IV-1) минимальному значению $E = 9{,}65$ кДж/моль и $n = 1$. В микропористых адсорбентах адсорбция сопровождается потерей двух поступательных степеней свободы, что приводит к $E = 20{,}2$ кДж/моль и $n = 2$. На ультрамикропористых адсорбентах, эффективный диаметр пор которых 1—1,5 нм, т. е. для адсорбентов, характеризующихся отношением диаметра пор к ван-дер-ваальсовскому диаметру адсорбируемых молекул, близким единице (1,0—1,2), адсорбция молекулы приводит к потере всех трех поступательных степеней свободы — к сохранению лишь свободы вращательного и колебательного движения молекул. Тогда $E = 26{,}8$ кДж/моль и $n = 3$.

Постоянство предельно-адсорбционных объемов при адсорбции паров органических веществ [9], а также гомологических рядов спиртов и кислот [10] послужило обоснованием для того чтобы считать предельно-адсорбционный объем основной ха-

рактеристикой пористости адсорбентов. При адсорбции из растворов уравнение Дубинина — Радушкевича может быть использовано как в виде

$$\lg a = \lg a_\infty - 2{,}303\frac{R^2T^2}{E^2}\left(\lg\frac{C_S}{C}\right)^2 \qquad \text{(IV-2а)}$$

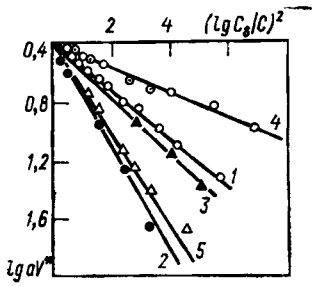
так и в виде

$$\lg aV^* = \lg V_a - \frac{2{,}303R^2T^2}{E^2}\left(\lg\frac{C_S}{C}\right)^2 \qquad \text{(IV-2б)}$$

где a — удельная адсорбция при температуре T и концентрации C (в моль/кг); C_S — концентрация насыщенного раствора, моль/м³; V^* — молярный объем адсорбата, м³/моль; V_a — предельно-адсорбционный объем, м³/кг; E — характеристическая энергия; R — универсальная газовая постоянная.

На рис. IV-1 в координатах уравнения Дубинина — Радушкевича приведены изотермы адсорбции *п*-хлоранилина, бензола, нитробензола, *п*-хлорфенола и хлороформа из водных растворов на угле КАД [11].

Значения предельно-адсорбционного объема $(aV^*)_\infty$ для всех перечисленных выше веществ практически совпадают. Общим свойством этих веществ является то, что между их молекулами в адсорбированном состоянии либо отсутствует взаимодействие, либо оно мало изменяется с заполнением адсорбционного объема. Отсутствие взаимодействия между адсорбированными молекулами является одним из основных условий применимости теории объемного заполнения пор для случая адсорбции паров. Общим свойством рассмотренных веществ является их слабая растворимость в воде, что указывает на относительно слабое взаимодействие их молекул с молекулами воды как в растворе, так и в адсорбированном состоянии. Если в координатах уравнения (IV-2) представить изотермы адсорбции ряда спиртов из водных растворов (рис. IV-2), то окажет-



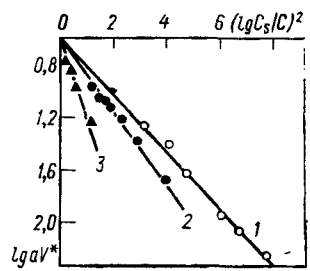


Рис. IV-1. Изотермы адсорбции *п*-хлоранилина (*1*), бензола (*2*), нитробензола (*3*), *п*-хлорфенола (*4*), хлороформа (*5*) на угле КАД из водных растворов в координатах уравнения Дубинина — Радушкевича.

Рис. IV-2. Изотермы адсорбции пропилового (*1*), бутилового (*2*) и гексилового (*3*) спиртов на угле КАД в координатах уравнения Дубинина — Радушкевича.

ся, что экспериментальные данные хорошо укладываются на прямые, отсекающие один и тот же отрезок, но этот отрезок существенно меньше, чем при адсорбции из водных растворов производных бензола. Связь между молекулами спирта и воды не разрушается под влиянием сил адсорбции, и при предельном заполнении адсорбционного пространства адсорбционная фаза состоит из молекул спирта, связанных с молекулами воды. В адсорбционном пространстве при предельном заполнении остается некоторое количество воды в случае ван-дер-ваальсовской адсорбции органических ионов, а также молекул, обладающих большими дипольными моментами вследствие их электростатического и диполь — дипольного отталкивания.

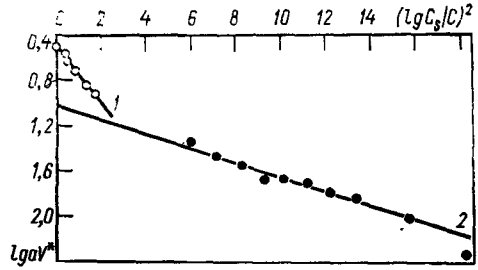


Рис. IV-3. Изотермы адсорбции *п*-нитроанилина (*1*) и катионов анилина (*2*) на угле КАД в координатах уравнения Дубинина — Радушкевича.

На рис. IV-3 приведены изотермы адсорбции *п*-нитроанилина (дипольный момент которого 6,17 *D*) и катионов анилина. Величина отрезка, отсекаемого от оси ординат, оказывается намного меньше $\lg aV^*$, найденного по адсорбции бензола.

Таким образом, использование уравнения (IV-2) для оценки предельно-адсорбционного объема адсорбентов по данным адсорбции из растворов возможно лишь в тех случаях, когда энергия взаимодействия молекул растворенного вещества с растворителем меньше, чем энергия взаимодействия между молекулами адсорбированного вещества и атомами адсорбента, а разность энергий адсорбции обоих компонентов раствора (растворенного вещества и воды) значительна.

Зная предельно-адсорбированное количество вещества a_∞, можно рассчитать удельную поверхность непористых адсорбентов S и предельно-адсорбционный объем пористых адсорбентов

$$S = a_\infty \omega; \qquad V_a = a_\infty V^*$$

где ω — площадь проекции молекулы (рассчитывается по ван-дер-ваальсовым размерам атомов молекулы).

Для выделения из предельно-адсорбционного объема активного угля объема пор, заполняемых объемно, и оценки величины поверхности переходных пор рационально привлечь *t*-метод де-Бура [12], получивший широкое распространение при характеристике пористости по адсорбции паров.

При исследовании адсорбции на углеродных адсорбентах в качестве стандартного адсорбента выбирают непористую сажу. Изотермы адсорбции стандартного адсорбата на обоих адсорбентах выражают в виде зависимости объема адсорбирован-

ного вещества aV^* от равновесного относительного давления. При этом плотность адсорбированного вещества приравнивают плотности его в жидком состоянии при той же температуре (как это впервые было допущено еще Поляни).

Так как поверхность непористого стандартного адсорбента известна, по величинам адсорбированного объема вещества можно рассчитать среднюю статистическую толщину адсорбционного слоя t и представить t как функцию C/C_S. В t-методе допускается, что на адсорбенте с неизвестной удельной поверхностью одинаковой химической природы со стандартным образцом средняя статистическая толщина адсорбционного слоя при равных C/C_S такая же, как и на адсорбенте с известной поверхностью. Это условие справедливо при приблизительном равенстве энергетических характеристик адсорбентов. Для всех таких адсорбентов должна существовать единая кривая

$$t = f\left(\frac{C}{C_S}\right)$$

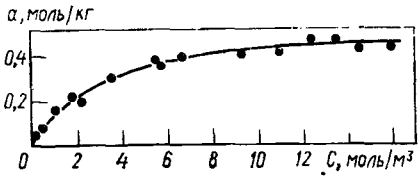
Определив для адсорбента с неизвестной поверхностью величину aV^* при различных C/Cs и отыскав по кривой $t=f(C/Cs)$ соответствующие им значения t, представляют экспериментальные данные в виде графика $aV^*=\varphi(t)$.

Если пористый адсорбент наряду с крупными порами имеет микропоры, то заполнение таких пор с ростом C/C_S растет быстрее, чем на непористых или широкопористых адсорбентах. В этом случае общий объем адсорбированного вещества V_a может быть представлен в виде суммы объемов вещества, адсорбированного в микропорах V_1 на поверхности более широких пор V_2

$$V_a = V_1 + V_2 = V_1 + St \qquad \text{(IV-3)}$$

Для определения поверхности и пористости адсорбентов при использовании адсорбции из растворов необходимо выполнить несколько важнейших требований [13, 14]. Адсорбируемое вещество должно обладать высокой избирательностью адсорбции, обеспечивающей однокомпонентность адсорбционного слоя при насыщении адсорбента. Прежде всего, площадь поверхности непористого адсорбента, приходящаяся на одну молекулу адсорбированного вещества при $C/C_S \approx 1$, должна быть равна ван-дер-ваальсовой площади проекции адсорбированной молекулы на плоскость границы раздела фаз адсорбент — вода. Такую площадь проекции молекулы рассчитывают для наиболее вероятной ориентации ее на границе раздела углеродная поверхность — вода, отвечающей максимальной интенсивности дисперсионного взаимодействия с атомами поверхности и сохранению существующих Н-связей между функциональными полярными группами органических молекул и молекул воды.

При определении общего адсорбционного объема пористых адсорбентов должен быть известен молярный объем адсорби-



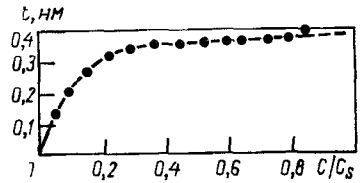


Рис. IV-4. Изотерма адсорбции *n*-хлоранилина на ацетиленовой саже.

Рис. IV-5. t-кривая *n*-хлоранилина на ацетиленовой саже.

руемого вещества, т. е. необходимо знать плотность этого вещества в жидком состоянии (например, при температуре плавления).

В наибольшей мере всем перечисленным требованиям отвечает адсорбция *n*-хлоранилина из водных растворов [15].

На рис. IV-4 приведена изотерма адсорбции *n*-хлоранилина на ацетиленовой саже. Предельное количество адсорбированного *n*-хлоранилина составляет 0,43 моль/кг. Построенная по этим данным *t*-кривая представлена на рис. IV-5 [16]

$$t = \frac{a \cdot 10^9 V^*}{S}$$

где a — величина удельной адсорбции, моль/кг; V^* — объем моля жидкого *n*-хлоранилина, равный $0{,}109 \cdot 10^{-3}$ м³/моль; S — удельная поверхность, равная $130 \cdot 10^3$ м²/кг.

t-Кривая изображает среднюю статистическую «толщину» адсорбционного слоя как функцию относительной концентрации равновесного раствора C/C_S. Из рисунка видно, что при приближении C/C_S к 1 статистическая «толщина» адсорбционного слоя t стремится к величине 0,37 нм. «Толщина» 0,37 нм соответствует толщине бензольного кольца, ориентированного своей плоскостью параллельно плоскости раздела фаз. Такая «толщина» адсорбционной фазы подтверждает мономолекулярность слоя адсорбированных молекул *n*-хлоранилина и указывает на то, что при $C/Cs = 1$ эти молекулы полностью вытесняют с поверхности сажи молекулы воды. При этом сохраняется наиболее энергетически выгодная ориентация молекулы, при которой интенсивность дисперсионного взаимодействия ароматического ядра с поверхностными атомами углерода наибольшая, а способная к образованию Н-связи NH_2-группа может отклоняться от поверхности в сторону молекул воды, входящих в структуру жидкости. Действительно, при $C/C_S \approx 1$ отношение

$$\frac{S \cdot 10^{18}}{aN} = \frac{130 \cdot 10^3 \cdot 10^{18}}{0{,}43 \cdot 6{,}022 \cdot 10^{23}} = 0{,}503 \text{ нм}^2$$

что практически совпадает с площадью проекции молекулы *n*-хлоранилина, ориентированной на поверхности раздела фаз

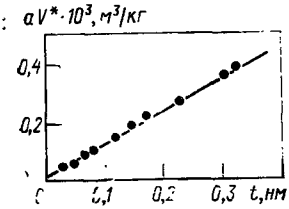


Рис. IV-6. Зависимость адсорбированного объема *n*-хлоранилина aV^* от статистической толщины t при адсорбции *n*-хлоранилина из водного раствора на угле КАД.

описанным выше образом (—0,49 нм²). На рис. IV-6 приведена зависимость адсорбированного объема *n*-хлоранилина aV^* от статистической толщины при адсорбции *n*-хлоранилина из водного раствора на образце обеззоленного активного угля КАД.

Из рис. IV-6 видно, что отрезок на оси ординат, который должен быть численно равен объему микропор, сокращается до небольшой величины и составляет лишь часть предельно-адсорбционного объема пор, а поверхность переходных пор, найденная как тангенс угла наклона прямой $aV^*—f(t)$ при адсорбции из растворов, оказывается значительно больше, чем при адсорбции паров [17, 18]. Эти расхождения в величинах, найденные t-методом по адсорбции растворенных веществ и адсорбции паров, обусловлены, по-видимому, разными способами заполнения пор адсорбента.

При адсорбции паров, т. е. при адсорбции из однокомпонентной системы весь объем микропор занят органическими молекулами. При адсорбции же из водных растворов, т. е. из двухкомпонентной системы, энергия адсорбционного взаимодействия молекул органического вещества с углеродными атомами активного угля значительно превышает энергию взаимодействия этих атомов с молекулами воды.

Вследствие этого при объемном заполнении микропор адсорбированные молекулы воды оказываются в центральной части пространства поры, тогда как молекулы органического вещества удерживаются у периферии вблизи углеродных атомов. При этом возможны две ситуации:

1) вблизи поверхности углеродных атомов располагаются только молекулы органических веществ (если энергия их адсорбции намного выше энергии адсорбции воды);

2) вблизи поверхности углеродных атомов располагается наряду с молекулами органических веществ и некоторое количество молекул воды (например, при адсорбции алифатических спиртов, катионов органических веществ, органических веществ, обладающих большим дипольным моментом).

При двухкомпонентном заполнении микропор количество адсорбированного органического компонента в таких порах пропорционально периметру сечения поры, как и при поверхностном заполнении переходных пор. В соответствии с этим поверхность пористого адсорбента, найденная по тангенсу угла наклона прямой $aV^*—f(t)$ представляет собой сумму удельных

поверхностей переходных пор и тех микропор, которые при адсорбции из растворов заполняются двухкомпонентно. Эту суммарную поверхность мы обозначаем через S_Σ. Только наиболее узкие поры при адсорбции из растворов оказываются заполненными объемно одним компонентом — веществом с наибольшей энергией адсорбции и потому только объем этой части микропор определяется отрезком, отсекаемым прямой $V_a(t)$ на оси V_a. Эту часть объема микропор, однокомпонентно заполненную, обозначим $V_{ок}$. Как показывает опыт, в промышленных активных углях $V_{ок} \ll V_{ми}$ ($V_{ми}$ — объем микропор).

Методом адсорбции *п*-хлоранилина из водных растворов мы определили величину V_a и S_Σ большого числа различных активных углей [19]. В табл. IV-1 приведены значения этих величин для активных антрацитов разной степени активации (обгара), рассчитанные из изотерм адсорбции *п*-хлоранилина и *t*-кривой *п*-хлоранилина на ацетиленовом активном углероде (саже). В таблице приведены также предельно-адсорбционные объемы, объемы микропор и поверхность переходных пор, рассчитанные *t*-методом по адсорбции паров бензола. Сравнение данных, полученных обоими методами, показывает, что объем однокомпонентно заполненных микропор активных антрацитов с оптимальным обгаром при активации 57—60% при адсорбции *п*-хлоранилина из водных растворов составляет лишь 36—42% всего объема микропор этих адсорбентов.

Таким образом, пористость углеродных адсорбентов, применяемых для адсорбции из водных растворов, мы рекомендуем характеризовать по адсорбции *п*-хлоранилина, выбранного в качестве стандартного вещества, поскольку его молекулы близки по размерам к молекулам извлекаемых углем органических веществ. Привлечение к расчетам *t*-метода де-Бура позволяет определить объем пор, заполняемых однокомпонентно $V_{ок}$ и суммарную поверхность переходных пор $S_{пер}$ и части микропор, заполняемых двухкомпонентно S_Σ. В пользу высказанных соображений о характере заполнения микропор двухкомпонентными смесями при большом различии энергии ад-

Таблица IV-1. Сравнение параметров пористой структуры, найденных по адсорбции п-хлоранилина из водных растворов и паров бензола

Номер образца активного антрацитового угля	Адсорбция *п*-хлоранилина			Адсорбция паров бензола		
	V_a, м³/кг	$V_{ок}$, м³/кг	$S_\Sigma \cdot 10^3$, м²/кг	V_a, м³/кг	$V_{ми}$, м³/кг	$S_{пер} \cdot 10^3$, м²/кг
1	0,131	0,02	200	0,093	0,065	40
2	0,145	0,03	300	0,176	0,130	80
3	0,210	0,07	400	0,278	0,170	50
4	0,213	0,09	500	0,285	0,232	53
5	0,250	0,09	470	0,305	0,240	80
6	0,228	0,025	720	0,272	0,215	45

Таблица IV-2. Сравнение величин предельной удельной адсорбции, рассчитанных по уравнениям Лэнгмюра a_m и Дубинина — Радушкевича a_∞

Адсорбент	Адсорбат	a_m, моль/кг	a_∞, моль/кг
КАД-иодный обеззоленный уголь	Нитробензол	3,85	3,85
	п-Нитроанилин	2,94	2,88
	п-Хлоранилин	3,45	3,46
Активный антрацитовый уголь			
1	*п*-Хлоранилин	1,36	1,33
2	»	1,43	1,41
3	»	1,66	1,74
4	»	1,82	1,82
5	»	1,95	1,93
6	»	2,0	1,95
7	»	2,22	2,29
8	»	2,4	2,3
9	»	2,50	2,46

сорбции компонентов (при адсорбции органических молекул из водных растворов) свидетельствует то обстоятельство, что предельное количество адсорбированного вещества, найденное по уравнению М. М. Дубинина и Л. В. Радушкевича a_∞, практически совпадает с величиной мономолекулярной предельной адсорбции a_m, определяемой по уравнению Лэнгмюра (IV-4) как котангенс угла наклона прямой в координатах C/a—C

$$\frac{C}{a} = \frac{1}{a_m K} + \frac{1}{a_m} C \qquad \text{(IV•4)}$$

где C и a — равновесная концентрация и удельная адсорбция; K — константа адсорбционного равновесия.

В табл. IV-2 сопоставлены величины предельной адсорбции *п*-хлоранилина a_m и a_∞ на активных антрацитах разной степени активации. Из таблицы видно, что значения a_m и a_∞ практически совпадают. Следовательно, обе величины могут быть использованы как для оценки удельной поверхности адсорбентов, так и для определения предельно-адсорбционного объема.

Совпадение величин a_m и a_∞, по-видимому, обусловлено очень малым объемом однокомпонентно заполненных пор при адсорбции из водных растворов ($V_{ок} \ll V_{ми}$) на исследованных углях.

2. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ИХ АДСОРБЦИЮ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

При адсорбции молекул органических веществ из водных растворов на границе раздела фаз твердое тело — жидкость удерживаются молекулы обоих компонентов раствора. При этом переход молекул растворенного вещества из объема раствора

на поверхность адсорбента определяется разностью энергий взаимодействия молекул растворенного вещества с адсорбентом и молекулами растворителя. Поэтому энергия адсорбции из водных растворов всегда меньше энергии адсорбции паров. Так, уменьшение энергии адсорбции бензола на угле КАД-иодный из водных растворов по сравнению с энергией адсорбции пара бензола составляет 9,65 кДж/моль [20]. Энергия взаимодействия молекул растворенного вещества с молекулами воды в значительной степени определяется структурой самой жидкой воды и теми изменениями ее структуры, которые возникают при растворении в воде органических веществ. Связь молекул растворенного вещества с растворителем прежде всего проявляется в величине растворимости.

Влияние минеральных солей и температуры на растворимость органических веществ в воде и на их адсорбцию. Величина растворимости определяет конечный итог взаимодействия молекул вещества с водой. Чем больше это взаимодействие, тем больше растворимость и, соответственно, тем меньшей величины адсорбции можно ожидать. В то же время в работах, посвященных влиянию растворимости на адсорбцию, обычно рассматриваются результаты совместного влияния нескольких факторов (увеличение размеров молекулы в гомологическом ряду и изменение растворимости или введение различных функциональных групп с разной адсорбируемостью и изменение растворимости). При выяснении количественного влияния собственно растворимости на адсорбцию необходимо проследить влияние изменения растворимости одного и того же вещества на величину его адсорбции.

Известно, что растворимость многих органических веществ изменяется в присутствии минеральных солей, а также и при изменении температуры раствора. Увеличение адсорбции фенола и бензойной кислоты на активном угле в присутствии солей описано П. П. Казакевичем и Н. А. Измайловым [21], которые связали этот эффект с повышением истинной концентрации раствора, вызванного уменьшением растворяющего объема воды, обусловленного гидратацией солей. Ими были рассчитаны числа гидратации солей на основании адсорбционных измерений.

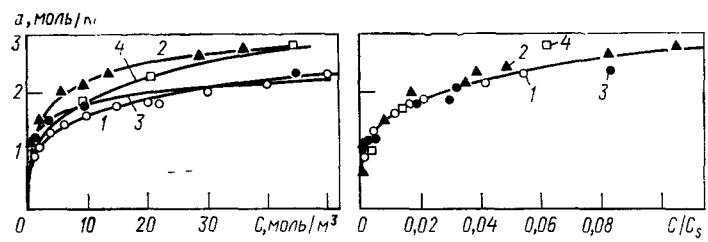


Рис. IV-7. Изотермы адсорбции фенола на обеззоленном угле КАД из водных растворов (*1*), 2*М* NaCl (*2*), 1*М* KCl (*3*), 0,5*М* $CaCl_2$ (*4*).

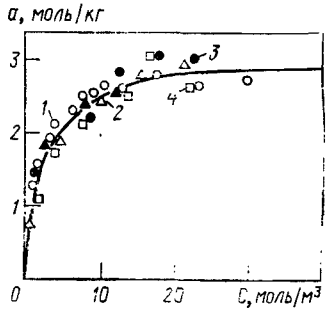


Рис. IV-8. **Изотермы адсорбции** *о*-аминобензойной кислоты на обеззоленном угле КАД из водных растворов (*1*), 1*M* KNO_3 (*2*), 1*M* $CaCl_2$ (*3*), 1*M* NaCl (*4*), 0,5*M* $MgSO_4$ (*5*).

Однако при более детальном рассмотрении это явление оказывается значительно сложнее.

Наши исследования показали, что не всегда адсорбция органических веществ в присутствии солей возрастает. Она возрастает для таких веществ, как фенол (рис. IV-7) и анилин, растворимость которых, как было показано, в присутствии солей падает. В том случае, когда в присутствии соли растворимость вещества не изменяется или почти не изменяется, не изменяется и величина адсорбции. На рис. IV-8 приведены изотермы адсорбции *о*-аминобензойной кислоты на угле КАД. Из рис. IV-8 видно, что все изотермы адсорбции, полученные в присутствии различных минеральных солей, сливаются в одну. Рассчитанные числа гидратации тех же солей оказываются равными нулю. Отсюда следует, что укрепление или разрушение структуры воды само по себе еще не определяет эффективности адсорбции. Необходимо при этом учитывать, прежде всего, особенности структуры молекул адсорбата, определяющие его поведение в растворе. В молекулах *о*-аминобензойной кислоты существуют внутримолекулярные водородные связи. Поэтому изменения в структуре воды, вызванные введением минеральных солей, очень мало влияют на растворимость кислоты, а следовательно, и на адсорбцию. Еще более несовместимые результаты с гидратационной теорией действия сильных электролитов на адсорбцию органических веществ из водных растворов получены при изучении влияния сульфата магния на адсорбцию *о*-оксибензойной кислоты из растворов (рис. IV-9). В этом случае наблюдается уменьшение адсорбции. Числа гидратации имеют отрицательные значения. Уменьшение адсорбции вызвано

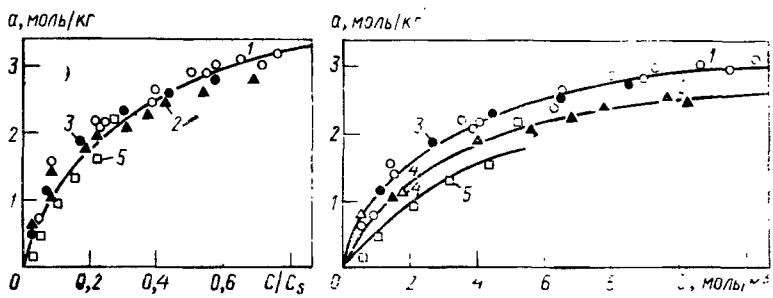


Рис. IV-9. Изотермы адсорбции *о*-оксибензойной кислоты на обеззоленном угле КАД из водных растворов (*1*), 1 *M* KNO_3 (*2*), 1 *M* KCl (*3*), 1 *M* NaCl (*4*), 0,5 *M* $MgSO_4$ (*5*).

увеличением растворимости *о*-оксибензойной кислоты в присутствии солей, которое можно объяснить ростом общей полярности раствора при введении солей. При этом ослабляются внутримолекулярные водородные связи и усиливаются водородные связи молекул растворенного вещества и растворителя.

На рис. IV-7 и IV-9 показаны изотермы адсорбции фенола и *о*-оксибензойной кислоты в функции от относительной равновесной концентрации (C/C_S), из которых видно, что после учета растворимости адсорбатов изотермы адсорбции каждого адсорбата из водных и водно-солевых растворов сильно сближаются или даже сливаются в одну.

Рассмотрим влияние изменения растворимости от температуры на адсорбцию. Поскольку адсорбция — экзотермический процесс, повышение температуры должно вызывать уменьшение адсорбции. Это действительно всегда наблюдается при адсорбции газов и паров. При адсорбции из растворов, однако, не меньшую роль играет и то, как температура влияет на растворимость вещества. Если растворимость адсорбтива с повышением температуры увеличивается, адсорбция должна уменьшаться. При падении растворимости с нагреванием раствора адсорбция будет увеличиваться. Наложение этих двух факторов (экзотермичности процесса адсорбции и изменения химического потенциала раствора с изменением растворимости избирательно адсорбирующегося компонента) определяет суммарное влияние температуры на равновесие при адсорбции из растворов.

Растворимость большинства молекулярно растворенных органических веществ с ростом температуры увеличивается, поскольку повышение температуры способствует разрушению структуры воды. Только для небольшого числа молекулярно растворенных веществ в определенном интервале температур

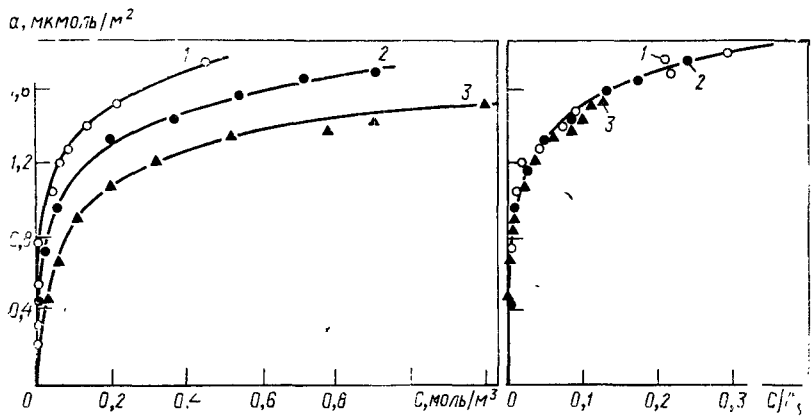


Рис. IV-10. Изотермы адсорбции *п*-нитроанилина на ацетиленовом техническом углероде при 5 °С (*1*), 25 °С (*2*) и 42 °С (*3*).

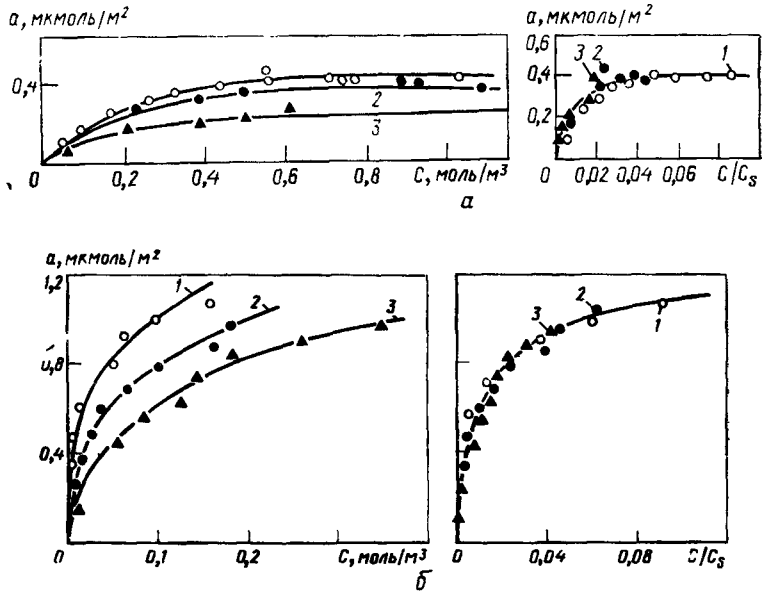


Рис. IV-11. Изотермы адсорбции *n*-хлоранилина (*а*) и *n*-нитроанилина (*б*) из их эквимолекулярной смеси на ацетиленовом техническом углероде при 5 °С (*1*), 25 °С (*2*), 42 °С (*3*).

растворимость уменьшается. Уменьшение растворимости с температурой характерно для алифатических спиртов. Эффект влияния растворимости проявляется более сильно, чем экзотермичность процесса адсорбции. На рис. IV-10 приведены изотермы адсорбции *n*-нитроанилина. Из рисунков видно, что изотермы адсорбции *n*-нитроанилина, измеренные при всех температурах, в координатах $a—C/C_S$ сливаются в одну.

При адсорбции из смеси веществ поправка на изменение растворимости приводит также к совмещению парциальных изотерм адсорбции. На рис. IV-11 приведены изотермы адсорбции *n*-хлоранилина и *n*-нитроанилина из их эквимолекулярной смеси в воде на ацетиленовом техническом углероде при разных температурах. Из рисунка видно, что повышение температуры заметно сказывается на адсорбции более сильно адсорбирующегося компонента (*n*-нитроанилина) и в меньшей мере на адсорбции слабее адсорбирующегося компонента (*n*-хлоранилина). В координатах $a—C/C_S$ изотермы адсорбции *n*-нитроанилина и его эквимолярной смеси с *n*-хлоранилином, измеренные при разных температурах, сливаются в одну.

Таким образом, эффект изменения адсорбции вследствие изменения растворимости вещества является доминирующим по сравнению с эффектом, обусловленным экзотермическим характером адсорбции.

3. ВЛИЯНИЕ ИОНИЗАЦИИ И АССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ НА ИХ АДСОРБЦИЮ

Многие органические вещества, содержащиеся в сточных водах, являются слабыми электролитами и в водных растворах частично ионизируются. К ним относятся фенолы, ароматические и алифатические карбоновые кислоты, ароматические и алифатические амины и многие гетероциклические соединения. Растворимость ионизированных молекул значительно выше, чем неионизированных. На рис. IV-12 представлены изотермы адсорбции ионов производных бензола из водных растворов на обеззоленном активном угле КАД [22]. Для сравнения на этом же рисунке штриховой линией показаны изотермы адсорбции соответствующих неионизированных молекул. Из рисунка видно, что во всех случаях адсорбция органических ионов растет с увеличением концентрации раствора медленнее, чем адсорбция неионизированных молекул того же вещества. Органические ароматические ионы адсорбируются активным углем независимо от знака их заряда. В основе их адсорбции лежит дисперсионное взаимодействие с атомами поверхности адсорбента.

Частичная ионизация слабых электролитов в растворах приводит в общем случае к появлению в растворе смеси ионизированных и неионизированных молекул, причем вследствие более слабой гидратации должны адсорбироваться преимущественно последние. Таким образом, в растворах слабых электролитов фактически существует как бы смесь двух адсорбатов с разной растворимостью. Будут ли адсорбироваться ионы в присутствии неионизированных молекул (т. е. будут ли адсорбироваться оба компонента «смеси») — зависит от энергии адсорб-

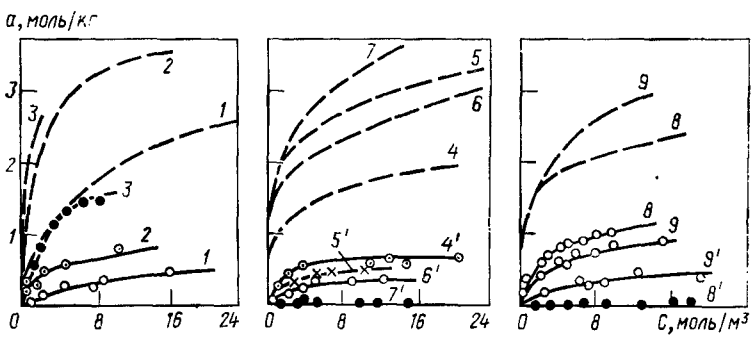


Рис. IV-12. Изотермы адсорбции на угле КАД катионов (*1—3, 8, 9*) и анионов (*4′, 5′, 6′, 7′, 8′, 9′*) производных бензола:

1 — анилина; *2* — *п*-хлоранилина; *3* — *п*-нитроанилина; *4* — фенола; *5* — *п*-нитрофенола; *6* — *п*-оксибензойной кислоты; *7* — *о*-оксибензойной кислоты; *8* — *п*-аминобензойной кислоты; *9* — *о*-аминобензойной кислоты (штриховые линии изотермы адсорбции неионизированных молекул).

ции неионизированных молекул и органических ионов и от их относительного содержания в растворе [23].

Относительное содержание неионизированных молекул в растворе определяется константой ионизации ($K_и^a$ и $K_и^b$) и экспериментально найденным значением pH раствора. Для веществ кислотного характера концентрацию неионизированных молекул $C_{н.н}$ рассчитывают по формуле [24, 25]

$$C_{н.н} = \frac{1}{1 + \frac{K_и^a}{[H^+]}} \qquad \text{(IV-5)}$$

Для веществ основного характера

$$C_{н.н} = \frac{1}{1 + \frac{K_и^b [H^+)]}{10^{-14}}} \qquad \text{(IV-6)}$$

Практически для определения $C_{н.н}$ удобно пользоваться кривыми ионизации слабых электролитов. Адсорбция веществ кислотного характера растет с понижением pH, адсорбция органических слабых оснований с уменьшением pH падает [26]. При изображении в координатах $a - C_{н.н}$ все изотермы адсорбции каждого вещества укладываются на одну изотерму, т. е. в случае адсорбции ароматических слабых электролитов ионы в присутствии неионизированных молекул не адсорбируются. Это позволяет определять константу ионизации слабых ароматических электролитов адсорбционным методом [27]. Совместная адсорбция неионизированных молекул и ионов возможна только в случае соизмеримости величин адсорбции ионизированных и неионизированных молекул.

Ван-дер-ваальсовская адсорбция ароматических ионов с конденсированными ароматическими ядрами (например, сульфокислот нафталина и его производных) значительно выше, чем ионов производных бензола, что обусловлено увеличением интенсивности дисперсионного взаимодействия углеродного скелета с поверхностью угля. При значениях констант ионизации порядка 10^{-1}—10^{-3}, характерных для сульфокислот нафталина и его производных в водных растворах, практически 95—99% всего растворенного вещества находится в ионизированном состоянии. В этом случае возможна совместная адсорбция молекул и ионов.

Одновременная адсорбция неионизированных молекул и ионов возможна также и при адсорбции алифатических кислот. Причиной в этом случае является сильная поляризация связи в ионогенных функциональных группах даже при подавлении ионизации. Гидратация таких высокополярных молекул вызывает уменьшение адсорбции неионизированных молекул и она становится соизмеримой с адсорбцией ионов [28, 29]. При ионизации веществ, молекулы которых содержат несколько функциональных групп, образуются ионы одного знака (иони-

зация оксибензойных кислот) или противоположных знаков (ионизация аминобензойных и аминосульфокислот). В первом случае концентрация неионизированных молекул в растворе определяется только наибольшей константой ионизации.

Концентрацию наименее ионизированных молекул при исследовании адсорбции ароматических соединений, образующих в результате ионизации смесь ионов противоположных знаков, сравнительно просто можно определить при pH, отвечающем изоэлектрической точке соединения. При таком значении pH содержание неионизированных молекул максимально и, следовательно, максимальна величина адсорбции [26].

Среди большого разнообразия растворенных органических веществ, загрязняющих промышленные сточные воды различных химических производств, особое место принадлежит поверхностно-активным веществам (ПАВ), так как их специфические коллоидно-химические свойства обусловливают иное по сравнению с другими растворенными веществами поведение на границе раздела фаз.

Принципиальной особенностью систем, содержащих ПАВ, является их способность к обратимым переходам в водных растворах из молекулярно-дисперсного состояния в мицеллярное, обусловленная дифильностью молекул или ионов ПАВ. Процессы адсорбции из мицеллярных растворов существенно отличаются от адсорбции из молекулярно-дисперсных растворов. Основные закономерности адсорбции из мицеллярных растворов характерны не только для ПАВ, но и для других коллоидных электролитов, а также для образующих сложные ассоциаты неэлектролитов.

Взаимодействие адсорбированных молекул на поверхности раздела фаз, приводящее к их ассоциации, — явление широко распространенное. Ассоциация ионов или молекул ПАВ в присутствии воды имеет существенные особенности по сравнению с ассоциацией газов и паров. Ассоциация ПАВ обусловлена увеличением химического потенциала, выражающего тенденцию выхода компонента из водного окружения в жидкую «псевдофазу». Стремление к уменьшению свободной энергии приводит к определенной ориентации ассоциированных молекул, уменьшающей разность полярностей, в результате чего ассоциат покрыт оболочкой из гидрофильных групп и имеет определенный конечный фактор ассоциации. Это одна из существенных особенностей ассоциации ПАВ. Вторая заключается в том, что ассоциация наступает при определенной критической концентрации раствора. Эти особенности позволяют построить следующую модель строения адсорбционного слоя ПАВ с учетом ассоциации.

Адсорбционный слой можно рассматривать как особый двумерный раствор, которому присущи основные свойства объемного раствора. Ассоциация молекул ПАВ в адсорбционном слое наступает при определенной критической концентрации в

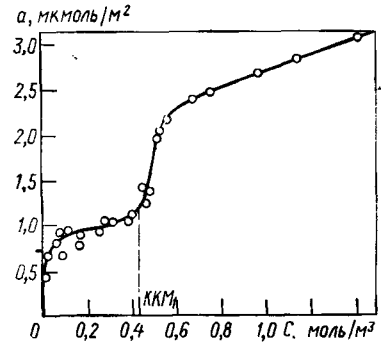


Рис. IV-13. Изотерма адсорбции тетрадецилсульфоната натрия из водного раствора на ацетиленовом техническом углероде при 298 К.

этом двумерном растворе. До достижения этой концентрации взаимодействие молекул ПАВ в адсорбционном слое определяется лишь ван-дер-ваальсовским притяжением. При наступлении критической концентрации двумерной ассоциации должны образовываться ассоциаты конечной формы (по аналогии с объемным раствором), окруженные оболочкой из гидрофильных групп. Вероятная форма таких ассоциатов — плоская розетка. Ядро такой розетки состоит из углеводородных радикалов. При наступлении ассоциации в качестве отдельных кинетических единиц на поверхности раздела фаз должны рассматриваться сформированные двумерные ассоциаты. Внутри таких ассоциатов молекулы ПАВ испытывают взаимное притяжение, но между ассоциатами возникает отталкивание.

Калориметрические измерения энтальпии, а соответственно и энтропии адсорбции, в области мономолекулярного заполнения адсорбционного слоя показали, что при степенях заполнения адсорбционного слоя $(\theta) \geqslant 0{,}6$ наблюдается резкое уменьшение энтальпии, а соответственно, и энтропии адсорбции, обусловленное уменьшением подвижности адсорбированных молекул вследствие их ассоциации [30].

При исследовании адсорбции неионогенных и анионных ПАВ из водных растворов в области концентраций, превышающих критическую концентрацию мицеллообразования ($ККМ_1$), установлено, что после завершения формирования плотноупакованного монослоя ионов или молекул ПАВ, ориентированных длинной осью параллельно поверхности адсорбента, наблюдается дальнейшее увеличение адсорбции (рис. IV-13). Причиной такого возрастания адсорбции может быть ассоциация углеводородных цепей молекул ПАВ, присутствующих в адсорбционном слое, сближенных или упакованных с той же плотностью, что и молекулы в объемной мицелле.

Справедливость таких модельных представлений о наличии трехмерных ассоциатов на поверхности раздела фаз показана также при исследовании адсорбции анионных ПАВ (додецилсульфата и октадецилсульфата Na) из водных растворов на углеродных сорбентах путем сопоставления экспериментальных и расчетных данных [31].

Основные представления об адсорбции из мицеллярных растворов должны быть присущи адсорбции не только ПАВ, но и других мицеллообразующих электролитов и неэлектроли-

тов, например водорастворимых красителей. Параллельные исследования ассоциации и адсорбции из водных растворов на ацетиленовом техническом углероде ряда азокрасителей показали, что резкое возрастание степени ассоциации красителей при равновесных концентрациях, равных C_{ass} (критической концентрации ассоциации) соответствует резкому увеличению адсорбции [32].

4. РАСЧЕТ ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛЯРНО-РАСТВОРЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА АКТИВНЫХ УГЛЯХ БЕЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

Одна из основных задач при определении технологического режима адсорбционной установки — это расчет условий адсорбционного равновесия, т. е. расчет изотермы адсорбции. Зависимость количества адсорбированного вещества от равновесной концентрации в растворе необходимо знать при расчете кинетики и динамики адсорбции, а также при расчете удельного расхода адсорбента при любом способе технологического оформления адсорбционного процесса.

Большой интерес представляет расчет изотермы адсорбции без экспериментальных измерений. В основу такого расчета положены следующие представления, вытекающие из рассмотренного выше материала:

адсорбция органических веществ (неэлектролитов и слабых электролитов) на углеродных адсорбентах, являющаяся физическим нелокализованным процессом, обусловлена дисперсионным взаимодействием молекул органических веществ с углеродными атомами поверхности, и поэтому поверхностные оксиды не влияют на адсорбционное равновесие и избирательность адсорбции;

общий объем всех адсорбированных компонентов раствора является величиной постоянной, не зависящей от структуры молекул, соотношения концентраций и их ориентации. Молярные объемы адсорбированных веществ приблизительно равны молярным объемам жидкостей (с учетом того, что радиусы максимального сближения практически такие, как в жидкой фазе);

равновесной концентрации в объемном растворе, равной растворимости, соответствует предельное значение коэффициента активности в уравнении парциальной изотермы адсорбции, величина которого пропорциональна произведению константы адсорбционного равновесия на растворимость;

при адсорбции из водного раствора сильнополярных молекул (с большим дипольным моментом) в адсорбционной фазе проявляется диполь — дипольное отталкивание вследствие навязанной полем адсорбента однообразной ориентации диполей на границе раздела фаз, что приводит к уменьшению предельной плотности вещества в адсорбционной фазе.

Остановимся подробнее на приведенных положениях.

Аддитивность величин стандартного уменьшения свободной энергии адсорбции. Для количественной термодинамической характеристики адсорбируемости применяют величину стандартного уменьшения свободной энергии адсорбции $-\Delta F^\circ$. Поскольку дисперсионные силы, обусловливающие физическую адсорбцию, аддитивны, А. В. Киселев и сотрудники свели расчет уменьшения свободной энергии адсорбции молекул к вычислению инкрементов стандартного уменьшения свободной энергии адсорбции, обусловленных отдельными структурными элементами молекул адсорбата [33].

При изучении адсорбции из растворов также можно было ожидать аддитивности энергий адсорбции, так как энергия сольватации (гидратации) аддитивно складывается из энергий сольватации отдельных элементов структуры молекулы.

Аддитивность изменения химических потенциалов при адсорбции из раствора была теоретически проанализирована в работе Осьцика и Ваксмундского [34]. Рассматривая изменение химического потенциала в результате адсорбции многоатомных молекул из раствора, они приняли в качестве исходной позиции, что общее изменение $\Delta\mu^\circ$ представляет собой сумму инкрементов, характеризующих изменение химического потенциала в результате адсорбции отдельных элементов структуры молекул таких, как группы $-CH_3$ и $=CH_2$, составляющие углеродный скелет органических молекул, или функциональные группы COOH, NO_2 и т. п. Так, при адсорбции из раствора пропионовой кислоты

$$\Delta\mu^0_{CH_3CH_2COOH} = \Delta\mu^0_{CH_3} + \Delta\mu^0_{CH_2} + \Delta\mu^0_{COOH} + \Delta\mu^0_x$$

где $\Delta\mu^\circ_x$ — величина адсорбционного сродства, связанная со строением адсорбированной молекулы.

Теоретическое вычисление уменьшения свободной энергии при адсорбции из растворов до сих пор практически невозможно, особенно для случая адсорбции веществ, растворенных в воде. Поэтому при адсорбции растворенных веществ термодинамические величины, характеризующие адсорбционное равновесие, определяют экспериментально. Экспериментальное определение величины $-\Delta F^\circ$ описано нами подробно в [35, 36].

Таким образом, поскольку физическая адсорбция органических неэлектролитов и слабых электролитов на углеродных материалах осуществляется, в основном, в результате дисперсионного взаимодействия, величина стандартного уменьшения свободной энергии адсорбции хорошо аппроксимируется суммой инкрементов, обусловленных вкладом отдельных структурных элементов и функциональных групп в это взаимодействие. На основе изучения адсорбции алифатических спиртов и кислот [28], алифатических аминов [37], хлорпроизводных [38], а также моно- и пара-дизамещенных производных бензола [39—41] и пиразолона [42] нами вычислены инкременты стандарт-

Таблица IV-3. Инкременты стандартного уменьшения свободной энергии адсорбции из водных растворов (адсорбент — активный уголь КАД)

структурный элемент или функциональная группа	$\delta(-\Delta F^\circ)$, кДж/моль	структурный элемент или функциональная группа	$\delta(-\Delta F^\circ)$, кДж/моль
В алифатических соединениях		$-NH_2$	1,05
$-CH_2-$; $-CH_3$	2,3	$-COOH$	1,63
$-OH$	1,47—1,59	$-NO_2$*	2,6
$-NH_2$	13,4	$-Cl$	1,38
$-COOH$	1,89	$-SO_3H$	1,09
В ароматических соединениях		$-CH_3$	0,48
$-C_6H_5$	21,2	C_4H_4 (второе кольцо нафталиина)	2,18
$-OH$	0,04—0,08		

* Значение инкремента $\delta(-\Delta F^\circ)$ NO_2-группы может превысить указанное при образовании активных комплексов с поверхностными карбонильными группами.

ного уменьшения свободной энергии адсорбции $[\delta(-\Delta F^\circ)]$, приходящиеся на отдельные структурные составляющие молекулы [43]. Величины их приведены в табл. IV-3.

Таким образом, стандартное мольное уменьшение свободной энергии адсорбции вещества $(-\Delta F^\circ)$ может быть представлено в виде суммы инкрементов

$$-\Delta F^0 = \sum \delta(-\Delta F^0)$$

т. е. величина стандартного уменьшения свободной энергии адсорбции отражает влияние химического строения молекулы на энергию адсорбционного взаимодействия и, следовательно, на константу адсорбционного взаимодействия.

Парциальная константа адсорбционного равновесия при адсорбции из водных растворов на пористых углеродных сорбентах. Парциальную константу адсорбционного равновесия K можно представить следующим уравнением [44]:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} f_i = \frac{a_i \cdot 10^3}{(V_a - a_i V_i^* + a_i V^*_{H_2O}) C_i} \qquad \text{(IV-7)}$$

где y_i и x_i — молярные доли растворенного вещества в адсорбционной фазе и равновесном растворе; a_i — удельная адсорбция растворенного вещества; V_a — предельно-адсорбционный объем пор адсорбента; V_i^* — молярный объем; f_i — парциальный коэффициент активности компонента; $V^*_{H_2O} C_{H_2O} = 10^3$.

Это — уравнение парциальной изотермы адсорбции, поскольку оно связывает равновесные величины адсорбции данного компонента с его равновесной концентрацией. Необходимые для расчетов величины молярных объемов компонентов раство-

ра могут быть вычислены из их плотности в жидком состоянии

$$V_i^* = \frac{M_i}{d_i}$$

где d_i — плотность жидкого компонента; M_i — его молекулярная масса.

Эти же величины можно найти как произведение ван-дер-ваальсовской площади проекции адсорбированной молекулы на ван-дер-ваальсовский размер ее, нормальный к плотности проекции (t), т. е. на так называемую толщину молекулы [45].

В уравнение парциальной изотермы адсорбции удобно ввести величину относительного заполнения объема адсорбционной фазы органическим компонентом θ. Поскольку $\theta = aV_2^*/V_a$, уравнение (IV-7) можно записать в следующем виде:

$$K_i = \frac{\theta \cdot 10^3}{\left[1 - \theta\left(\frac{V_i^* - V_{H_2O}^*}{V_i^*}\right)\right] V_i^* C} f_i \qquad \text{(IV-8)}$$

При вычислении константы адсорбционного равновесия в качестве стандартного выбрано состояние бесконечного разбавления в растворе в адсорбционной фазе, когда заполнение адсорбционной фазы стремится к нулю.

Поскольку коэффициент активности f_i в уравнении (IV-8) становится равным единице для стандартного состояния, т. е. при бесконечно малой величине θ, для нахождения числового значения константы адсорбционного равновесия экспериментальные данные, изображенные в координатах $\lg[y_i/x_i - f(\theta)]$, должны быть экстраполированы до значения θ=0 [44]. На рис. IV-14 показано графическое вычисление логарифма парциальной константы адсорбционного равновесия хлороформа, фенола, анилина, *n*-хлоранилина, нитробензола, *n*-нитрофенола и *n*-нитроанилина из водных растворов на угле КАД [по уравнениям (IV-7) и (IV-8)]. Из рис. IV-14 видно, что в подавляющем большинстве случаев существует линейная зависимость между $\lg(y_i/x_i)$ и θ, что облегчает экстраполяцию значения θ до θ=0. В этом методе используются только определяемые величины: предельно-адсорбционный объем пор адсорбента и молярный объем адсорбируемого вещества, что делает применение метода особенно удобным для практических вычислений.

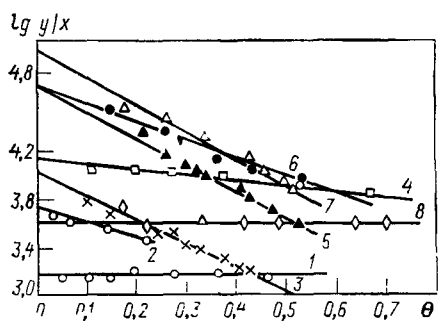


Рис. IV-14. Графическое вычисление парциальной константы адсорбционного равновесия хлороформа (*1*), фенола (*2*), анилина (*3*), *n*-хлоранилина (*4*), *n*-нитрофенола (*5*), нитробензола (*6*) и *n*-нитроанилина (*7*) на активном угле КАД и бензола (*8*) на ацетиленовом техническом углероде (саже).

Коэффициент активности. Предельное значение коэффициента активности. Из уравнения (IV-7) можно записать

$$\lg f_i = \lg K_i - \lg \frac{y_i}{x_i}$$

При исследовании адсорбции из растворов условием стандартного состояния является отсутствие взаимодействия между молекуламн растворенного вещества, а также с молекулами воды, которое нарушило бы ее структуру. Этому стандартному состоянию соответствует бесконечное разбавление органического компонента водой в равновесном растворе и адсорбционной фазе.

Рассмотрим предельное значение коэффициента активности при $\theta=1$. Подставив $\theta=1$ в уравнение (IV-8), получим:

$$f_{\text{пред}} = KCV^*_{H_2O}\cdot 10^{-3} \qquad \text{(IV-9)}$$

где C — равновесная концентрация, соответствующая плотиому заполнению адсорбционной фазы, т. е. $\theta=1$.

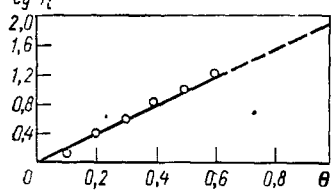
Наибольшему заполнению адсорбционной фазы соответствует равновесная концентрация, равная концентрации насыщенного раствора [45] C_S

$$f_{\text{пред}} = KC_SV^*_{H_2O}\cdot 10^{-3} \quad \text{при } \theta = 1 \qquad \text{(IV-10)}$$

Поскольку вид функции $\lg f$ от θ в общем случае выражается кривой, которая монотонно изменяется от $\lg f=0$ (при $\theta=0$) до $\lg f_{\text{пред}}$ (при $\theta=1$), для приближенного вычисления $\lg f$ при любом θ можно использовать широко распространенный в химической технологии прием «рабочей линии». Для этого на ординате при $\theta=1$ откладывают величину $\lg f_{\theta=1}$ и соединяют эту точку с началом координат. Тогда приближенное значение $\lg f$ при любом значении θ можно найти из соотношения

$$\lg f_\theta = \theta \lg f_{\substack{\text{пред}\\ \theta=1}} \qquad \text{(IV-11)}$$

На рис. IV-15 показано изменение $\lg f_i$ от θ для фенола, рассчитанное из экспериментальных данных. Штрихами показана «рабочая линия» изменения $\lg f_{i-\text{н}_2\text{о}}$ от θ, проведенная от $\lg f_i=0$ (при $\theta=0$) до значения $\lg f_i=1{,}938$, рассчитанного по



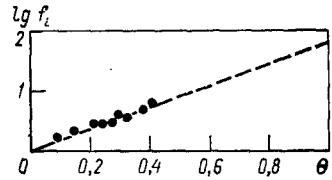


Рис. IV-15. Зависимость $\lg f$ от θ для фенола, адсорбированного на угле КАД (линия рассчитана по растворимости).

Рис. IV-16. Зависимость $\lg f_i$ от θ для молекул анилина, адсорбированных на угле КАД (линия рассчитана по растворимости).

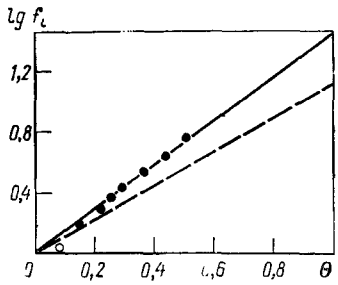


Рис. IV-17. Зависимость lg f_i от θ для молекул нитробензола, адсорбированного на угле КАД (штриховая линия рассчитана по растворимости).

растворимости. Эти величины приблизительно совпадают. Аналогичная картина наблюдается и для анилина (рис. IV-16). На рис. IV-17 показано изменение $\lg f_i$ от θ для нитробензола (дипольный момент равен 3,96 *D*). Штриховая прямая получена для значений f_i, рассчитанных по растворимости. Из рис. IV-17 видно, что до относительного заполнения $\theta \sim 0{,}5$ эти прямые не совпадают. Еще более сильное диполь — дипольное отталкивание наблюдается в случае адсорбции *п*-нитроанилина (дипольный момент равен 6,17 *D*).

Предельное значение коэффициента активности, таким образом, можно рассчитывать по константе адсорбционного равновесия и растворимости в тех случаях, когда диполь — дипольное отталкивание молекул в адсорбционной фазе отсутствует или незначительно (при малых дипольных моментах молекул).

Вычисление изотерм адсорбции органических веществ из водных растворов углеродными адсорбентами. Чтобы вычислить изотерму адсорбции, необходимо для разных значений заполнения адсорбционного объема $\theta\,(\theta = aV_2^*/V_a)$ рассчитать величины равновесной концентрации и удельной адсорбции. Значения равновесных концентраций (C, ммоль/л) вычисляют по формуле

$$C_i = \frac{\theta \cdot 10^{-3}}{\left[1 - \theta\left(\dfrac{V_i^* - V^*_{H_2O}}{V_i^*}\right)\right] V_i^* K_i} f_i \qquad \text{(IV-12)}$$

где θ — степень заполнения адсорбционного объема, задаваемая нами (0,1; 0,2; 0,3 и т. д.); V_i^* и $V_{H_2O}^*$ — молярные объемы извлекаемого органического вещества и воды.

Если известна структурная формула извлекаемого из воды вещества, то суммированием инкрементов ($-\Delta F^\circ$) для составных частей и структуры находят величину $-\Delta F^\circ$, а затем вычисляют константу адсорбционного равновесия по формуле

$$\lg K = \frac{-\Delta F^\circ}{2{,}301RT}$$

Удельную адсорбцию рассчитывают по формуле (в ммоль/г)

$$a = \theta a_\infty = \theta \frac{V_a}{V^*} \qquad \text{(IV-13)}$$

Поскольку предельный коэффициент активности определяет-

Таблица IV-4. Значения концентраций насыщенных растворов, для которых $f_i=1$, при разных значениях $-\Delta F^\circ$

$-\Delta F^\circ$, кДж/моль	K при 25 °С	C_S при 25 °С (рассчитанное), моль/м³
16,75	872	63,5
21	4800	11,5
23	11200	4,95
25,1	25700	2,16

ся соотношением $f_{\text{пред}}=KC_SV^*_{H_2O}\cdot 10^{-3}$, для разных значений констант адсорбционного равновесия K можно рассчитать те концентрации, при которых предельный коэффициент активности равен 1. Рассчитанные концентрации, соответствующие коэффициентам активности $f_i=1$ при разных значениях $-\Delta F^\circ$, приведены в табл. IV-4.

Расчет изотерм адсорбции только по константе адсорбционного равновесия K возможен для тех веществ, у которых соотношения между константами адсорбционного равновесия и величинами растворимости близки к указанным в табл. IV-4. В качестве примера в табл. IV-5 приведен расчет изотермы адсорбции стирола на активном угле с $V_a=0{,}2$ см³/г, произведенный только по константе адсорбционного равновесия стирола (13500) при 25 °С. Концентрация насыщенного раствора стирола, равная 2,98 ммоль/л при 25 °С, близка к рассчитанной концентрации (4,1 ммоль/л), обеспечивающей значение предельного коэффициента активности, равное единице

$$C_{S\ \text{расч. при}\ f=1}=\frac{10^3}{KV^*_{H_2O}}=\frac{10^3}{13\,500\cdot 0{,}018}=4{,}1\ \text{ммоль/л}$$

Удельную адсорбцию (a, ммоль/г) рассчитывали из соотношения (IV-13).

Таблица IV-5. Расчет изотермы адсорбции стирола из водных растворов на активном угле

θ	$\frac{\theta}{1-\theta\frac{V^*_i-V^*_{H_2O}}{V^*_i}}$	$C_{S\text{расч}}$ по (IV-12), моль/м³	$a_{\text{расч}}$ по (IV-13), моль/кг	$a_{\text{эксп}}$, моль/кг	$\frac{a_{\text{эксп}}-a_{\text{расч}}}{a_{\text{эксп}}}$, %
0,05	0,052	0,0335	0,087	0,08	+8,75
0,1	0,108	0,0695	0,174	0,17	+2,36
0,2	0,238	0,153	0,348	0,35	—0,6
0,4	0,597	0,384	0,696	0,7	—0,6
0,6	1,2	0,774	1,044	1,05	—0,6
0,7	1,7	1,1	1,22	1,2	+1,66
0,8	2,46	1,59	1,39	1,4	—0,71

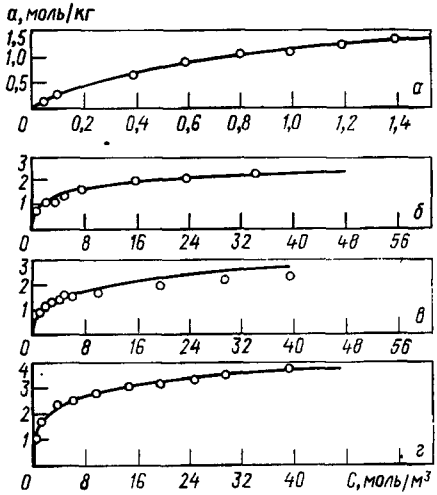


Рис. IV-18. Рассчитанные изотермы адсорбции стирола (*а*), анилина (*б*), фенола (*в*) и *п*-нитрофенола (*г*) на угле КАД.

Равновесную концентрацию C (в моль/м³) для заданной величины вычисляли по формуле (IV-12) при $f_i=1$, т. е.

$$C_i = \frac{\theta \cdot 10^{-3}}{\left[1-\theta\left(\frac{V_i^* - V^*_{H_2O}}{V_i^*}\right)\right] V_i^* K_i}$$

Отклонение рассчитанных значений адсорбции стирола от экспериментальных находится в пределах 1—2%. Результаты расчетов изотерм адсорбции стирола, анилина, фенола и *п*-нитрофенола приведены на рис. IV-18. Отклонения рассчитанных величин адсорбции от экспериментально измеренных не превышают 2—5%. В качестве примера приводим ход расчета изотерм адсорбции *п*-нитрофенола из водного раствора на угле КАД (табл. IV-6).

Аналогичные расчеты могут быть проведены и для поверхностно-активных веществ в области равновесных концентраций, не превышающих первую критическую концентрацию мицеллообразования. При этом коэффициент активности учитывает не только притяжение адсорбированных молекул между собой, но и взаимодействие образующихся двумерных ассоциатов [47—52]. В этом случае в формулы (IV-7), (IV-8) и (IV-10) вместо величины растворимости C_S подставляют критическую концентрацию мицеллообразования.

*Таблица IV-6. Расчет изотермы адсорбции п-нитрофенола из водного раствора на угле КАД (V_a=0,28 см³/г) по константе адсорбционного равновесия и растворимости**

θ	$\frac{\theta}{1-\theta\left(\frac{V^*_i - V^*_{H_2O}}{V^*_i}\right)}$	f	$C_{расч}$ по (IV-12), моль/м³	$a_{расч}$ по (IV-13), моль/кг	$a_{эксп}$, моль/кг	$\Delta a/a_{эксп}$, %
0,1	0,109	1,58	0,033	0,27	0,27	0
0,2	0,24	2,51	0,115	0,54	0,54	0
0,3	0,398	3,98	0,31	0,81	0,8	+1,25
0,4	0,597	6,31	0,73	1,09	1,05	+3,8
0,5	0,85	10	1,65	1,36	1,35	+0,7
0,6	1,185	15,9	3,66	1,63	1,6	+1,88
0,7	1,645	25,2	8,05	1,9	—	—

* t=25 °C; K=50 000; V^*=0,103·10⁻³ м³/моль; C_S=109,5 моль/м³; a_∞=0,28/0,103=2,72 моль/ кг; $\lg f_{\theta=1}$ =1,993.

5. РАСЧЕТ ПАРЦИАЛЬНЫХ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ КОМПОНЕНТОВ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ МОЛЕКУЛЯРНО-РАСТВОРЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Основной задачей теории адсорбции из смесей является вычисление адсорбционных равновесий компонентов смеси по данным адсорбции индивидуальных веществ без выполнения специальных, часто очень сложных экспериментов. Представляет интерес работа Радке и Прауснитца [5], в которой рассмотрен метод вычисления изотерм многокомпонентной адсорбции по данным индивидуальной адсорбции из разбавленных водных растворов. В ней использовано понятие о двумерном поверхностном давлении как разности между поверхностным натяжением поверхности раздела чистый растворитель — твердое тело и поверхностным натяжением раствор — твердое тело при той же температуре: $\pi = \sigma_{\text{чист. р-тель}} - \sigma_{\text{р-р-тв. тело}}$. Радке и Прауснитц считают, что для идеального поверхностного раствора активность при постоянной температуре и поверхностном давлении π пропорциональна молярной доле z.

$$f_i^{a}(T, \pi, z_i) = z_i f_i^{a_0}(T, \pi)$$

где $f_i^{a_0}$ — активность в индивидуальном растворе при тех же T и π, что и в смеси.

Поверхностное давление π они вычисляли по уравнению

$$\pi(C_i^0) = \frac{RT}{S_{\text{адс}}} \int_0^{C_0} \frac{n_i^{m_0}(C_i^0)\, dC_1^0}{C_i^0} \quad (T = \text{const}) \qquad \text{(IV-14)}$$

где $n_i^{m_0}$ — величина избыточной Гиббсовской адсорбции при некоторой равновесной концентрации C_i^0; $S_{\text{адс}}$ — поверхность адсорбента.

В основе предложенных ими расчетов лежат два соотношения для идеальных фаз. Первое соотношение связывает молярную долю в адсорбционной фазе z_i с суммарной адсорбцией **двух** компонентов n_T^m и индивидуальной адсорбцией $n_T^{m_0}$

$$\frac{1}{n_T^m} = \sum_i \frac{z_i}{n_T^{m_0}} \quad (T, \pi = \text{const}) \qquad \text{(IV-15)}$$

Второе соотношение для идеального разбавленного раствора связывает молярную долю растворенного вещества в растворе x_i и молярную долю в адсорбционной фазе z_i

$$C_T x_i = C_i^0(\pi)\, z_i \quad (T = \text{const}) \qquad \text{(IV-16)}$$

Радке и Прауснитц с целью проверки теории экспериментально измерили адсорбцию двух двухкомпонентных систем: ацетон — пропионитрил и *п*-крезол — *п*-хлорфенол из разбавленных водных растворов.

Для первой системы (слабо адсорбирующихся веществ) они получили хорошее совпадение с экспериментом, а для второй

системы отклонение теории от эксперимента достигало 25%. Индивидуальные изотермы адсорбции компонентов описывались Радке и Прауснитцем при помощи эмпирических параметров, причем, если для первой системы они вводили три эмпирических параметра, то для описания индивидуальных изотерм *n*-крезола и *n*-хлорфенола им пришлось привлечь пять эмпирических параметров.

Т. М. Левченко проверила применимость методики Радке и Прауснитца для расчета адсорбционных равновесий смесей нитробензол — *n*-нитрофенол, фенол — анилин, фенол — нитрофенол по индивидуальным изотермам адсорбции. Полученные экспериментальные данные не подтвердили основных соотношений Радке и Прауснитца. Кроме того, эти исследователи сами указывают, что метод непригоден для расчета адсорбции из многокомпонентных растворов при больших концентрациях [53].

Предлагаемый нами метод вычисления парциальных изотерм адсорбции основан на следующих допущениях, подтвержденных экспериментально:

коэффициент избирательности $A[A=(a_2/a_1)/(C_{02}/C_{01})]$ определяется отношением констант адсорбционного равновесия компонентов;

коэффициент избирательности A постоянен в широком интервале заполнения адсорбционной фазы.

Второе допущение позволяет сделать вывод о том, что относительная степень заполнения адсорбционной фазы каждым компонентом одинакова, т. е.

$$\theta_1 = \frac{a_1}{a_{1\infty}} = \theta_2 = \frac{a_2}{a_{2\infty}}$$

Для расчета парциальных изотерм адсорбции необходимы следующие исходные данные:

V_a — величина предельно-адсорбционного объема адсорбента, м³/кг;

константы адсорбционного равновесия K_1 и K_2 (которые находят либо по индивидуальным изотермам адсорбции, либо рассчитывают по инкрементам величин стандартного уменьшения свободной энергии адсорбции) $K=e^{-\Sigma\delta\Delta F^\circ}$;

молярные объемы компонентов V^*_1, V^*_2 и $V^*_{H_2O}$;

соотношение концентраций компонентов в исходном растворе до адсорбции C_{02}/C_{01}.

Проследим за последовательностью вычисления. По отношению констант адсорбционного равновесия индивидуальных веществ K_2/K_1 оцениваем величину коэффициента избирательности A

$$A = 1 + B\left(\frac{K_2}{K_1} - 1\right) \qquad \text{(IV-17)}$$

где B — константа, равная 0,15 [35].

Подсчитываем предельно-адсорбированные количества компонентов 1 и 2 по уравнениям

$$a^{см}{}_{2\infty} = Aa^{см}{}_{1\infty}\frac{C_{02}}{C_{01}} \qquad \text{(IV-18а)}$$

$$a^{см}{}_{1\infty} = \frac{V_a}{V_1^* + A\dfrac{C_{02}}{C_{01}}V_2^*} \qquad \text{(IV-18б)}$$

Задаваясь значениями θ, подсчитываем величины удельной адсорбции каждого компонента по уравнениям $a_1 = \theta a^{см}{}_{1\infty}$ и $a_2 = \theta a^{см}{}_{2\infty}$ и значения равновесных концентраций неионизированных молекул по уравнениям

$$C_{1ни} = \frac{\theta}{\left[1-\theta\left(\dfrac{V_2^* - V^*_{H_2O}}{V_2^*}\right)\right]}\cdot\frac{10^3 a^{см}{}_{1\infty}}{V_a K_1} f_1' \qquad \text{(IV-19а)}$$

$$C_{2ни} = \frac{\theta}{\left[1-\theta\left(\dfrac{V_1^* - V^*_{H_2O}}{V_1^*}\right)\right]}\cdot\frac{10^3 a^{см}{}_{2\infty}}{V_a K_2} f_2' \qquad \text{(IV-19б)}$$

где θ — степень заполнения адсорбционной фазы каждым компонентом.

Для каждого соотношения компонентов в исходном растворе до адсорбции величины $10^3 a^{см}{}_{1\infty}/V_a K_1$ и $10^3 a^{см}{}_{2\infty}/V_a K_2$ являются постоянными. Остановимся на вычислении коэффициентов активности компонентов f' из смеси.

Как было показано в разделе 4 этой главы, коэффициент активности в адсорбционной фазе при адсорбции индивидуальных веществ f можно оценить по константе адсорбционного равновесия и растворимости. Если при адсорбции индивидуального вещества коэффициент активности определяет взаимодействие молекул адсорбированного вещества между собой и с молекулами воды, то при адсорбции бинарной смеси органических веществ из водных растворов кроме перечисленных видов взаимодействия возникает еще взаимодействие между молекулами обоих компонентов. При однотипном взаимодействии адсорбированных молекул разность между коэффициентами активности для индивидуальных растворов и смеси будет определяться лишь разностью интенсивностей взаимодействия молекул раз-

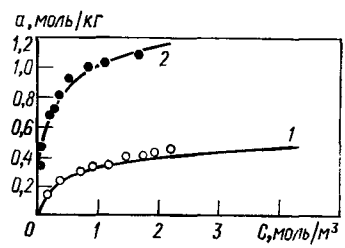


Рис. IV-19. Рассчитанные изотермы адсорбции анилина (*1*) и *п*-нитроанилина (*2*) при их совместной адсорбции из водных растворов при соотношении концентрации компонентов в растворе до адсорбции 1 : 1 (на рассчитанные кривые нанесены экспериментальные точки).

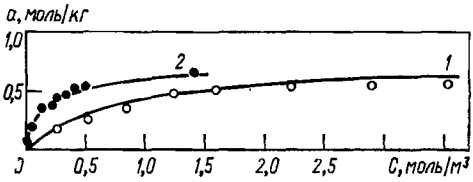


Рис. IV-20. Рассчитанные изотермы адсорбции фенола (*1*) и *п*-нитрофеиола (*2*) при их совместной адсорбции из водных растворов (соотношение концентраций компонентов в растворе до адсорбции 4 : 1; на рассчитанные кривые нанесены экспериментальные точки).

ных сортов. При расчете парциальных изотерм адсорбции компонентов смеси без большой погрешности можно заменить коэффициент активности f' значением его f, рассчитанным для индивидуальных изотерм адсорбции. В табл. IV-7—IV-10 в качестве примеров приведены расчеты парциальных изотерм адсорбции компонентов смесей анилина и *п*-нитроанилина при соотношениях концентраций компонентов в растворах до адсорбции, равных 1 : 1 (рис. IV-19); фенола и *п*-нитрофенола при соотношениях концентраций компонентов в растворах до адсорбции, равных 4 : 1 (рис. IV-20).

Условия, при которых подавляется адсорбция одного из компонентов смеси. При адсорбции бинарной смеси органических веществ возможна такая разность величин стандартного уменьшения свободной энергии адсорбции (или такое отношение констант адсорбционного равновесия), при которой практически полностью подавляется адсорбция одного компонента другим.

Примем для расчетов, что подавлению адсорбции одного из компонентов соответствует содержание его в адсорбционной фазе, равное $1/\alpha$ от содержания второго компонента, т. е. $a_1 = (1/\alpha)a_2$. Тогда разность $-\Delta F^\circ$ двух компонентов, соответствующую подавлению адсорбции менее адсорбирующегося компонента, можно подсчитать по уравнению

$$(-\Delta F_2^\circ) - (-\Delta F_1^\circ) = RT \ln \frac{\dfrac{a_2/a_1}{C_{02}/C_{01}} - 0{,}85}{0{,}15} = RT \ln \frac{\dfrac{\alpha}{C_{02}/C_{01}} - 0{,}85}{0{,}15} \quad \text{(IV-20)}$$

В табл. IV-11 приведены значения $(-\Delta F^\circ_2) - (-\Delta F^\circ_1)$, соответствующие подавлению адсорбции компонента 1, рассчитанные для разных соотношений компонентов в растворе до адсорбции и $\alpha = a_2/a_1 = 10$. При соотношении компонентов в растворе до адсорбции, равном 1, эта разность равна 10,2 кДж/моль. Нами рассчитаны парциальные изотермы адсорбции компонентов, разность значений $(-\Delta F^\circ)$ которых приблизительно равна указанному выше значению 12,6 кДж/моль (рис. IV-21) [54].

Адсорбция первого компонента при этом близка нулю. Расчеты, проведенные при разных значениях коэффициента активности (при $f = 1$ и значениях, соответствующих растворимости 10 и 100 ммоль/л) показывают, что изменение растворимости первого компонента незначительно сказывается на эффекте

*Таблица IV-7. Расчет парциальной изотермы адсорбции анилина из его смеси с п-нитроанилином при соотношении компонентов 1 : 1**

θ	f	C_1 по (IV-19), моль/м³	$a_{1расч}$ ($a_1 = \theta a_{1\infty}$), моль/кг	$a_{1эксп}$, моль/кг
0,05	1,24	0,018	0,0398	—
0,1	1,53	0,046	0,0777	—
0,15	1,89	0,09	0,116	—
0,2	2,33	0,156	0,155	0,15
0,25	2,89	0,256	0,194	0,2
0,3	3,57	0,4	0,233	0,23
0,4	5,45	0,92	0,311	0,32
0,5	8,35	2,02	0,388	0,4
0,6	12,7	4,26	0,466	—
0,7	19,5	9,35	0,544	—

* По величинам констант адсорбционного равновесия и растворимости; $V_a = 0{,}28 \cdot 10^{-3}$ м³/кг; $a_{1\infty} = 0{,}777$ моль/кг, $const_1 = \frac{0{,}777 \cdot 10^3}{0{,}28 \cdot 10000} = 0{,}278$.

*Таблица IV-8. Расчет парциальной изотермы п-нитроанилина из его смеси с анилином при соотношении компонентов 1 : 1**

θ	f	C_2 по (IV-19), моль/м³	$a_{2расч}$ ($a_2 = \theta a_{2\infty}$), моль/кг	$a_{эксп}$, моль/кг
0,05	1,275	0,00445	0,0895	0,1
0,1	1,62	0,0117	0,179	0,2
0,15	2,06	0,0236	0,269	0,25
0,20	2,63	0,0419	0,358	0,35
0,25	3,35	0,0705	0,0448	0,45
0,30	4,27	0,118	0,538	0,53
0,40	6,92	0,272	0,715	0,72
0,50	11,2	0,625	0,895	0,93
0,60	18,2	1,4	1,075	1,07
0,70	29,6	3,14	1,25	

* По величинам констант адсорбционного равновесия и растворимости; $a_{2\infty} = 1{,}79$ моль/кг, $const_2 = \frac{1{,}79 \cdot 10^3}{0{,}28 \cdot 9550} = 0{,}067$.

*Таблица IV-9. Расчет парциальной изотермы адсорбции фенола из его смеси с п-нитрофенолом при соотношении компонентов 4 : 1**

θ	f	C_1 по (IV-19), моль/м³	$a_{1расч}$, моль/кг	$a_{1эксп}$, моль/кг
0,1	1,56	0,218	0,189	0,17
0,2	2,44	0,753	0,38	0,35
0,3	3,8	1,945	0,56	0,52
0,4	5,95	4,58	0,75	—
0,5	9,25	10,1	0,94	—

* По величинам констант адсорбционного равновесия и растворимости; $V_a = 0{,}28 \cdot 10^{-3}$ м³/кг; $a_{1\infty} = 1{,}89$ моль/кг, $const_1 = \frac{1{,}89 \cdot 10^3}{0{,}28 \cdot 5250} = 1{,}285$.

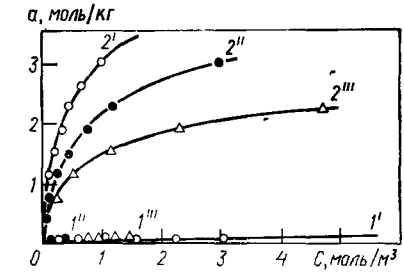


Рис. VI-21. Рассчитанные парциальные изотермы адсорбции компонентов смеси с разностью значений $(-\Delta F^0) = 12{,}6$ кДж/моль (*1*) и $-\Delta F^0{}_2 = 25{,}2$ кДж/моль (*2*) для разных величин растворимости (C_S):

1' — изотерма адсорбции компонента 1 при растворимости, соответствующей коэффициенту активности, равному единице; *1''* — то же, при $C_S = 10$ ммоль/г; *1'''* — то же, $C_S = 1000$ ммоль/г.

*Таблица IV-10. Расчет парциальной изотермы адсорбции п-нитрофенола из его смеси с фенолом при соотношении компонента 4 : 1**

θ	*l*	C_2, моль/м³	$a_{2\text{расч}}$, моль/кг	$a_{2\text{эксп}}$, моль/кг
0,1	1,58	0,01	0,108	0,1
0,2	2,51	0,044	0,22	0,2
0,3	3,98	0,122	0,33	0,37
0,4	6,31	0,587	0,43	0,42
0,5	10	0,645	0,54	0,55
0,6	15,9	1,415	0,65	—

* По величинам констант адсорбционного равновесия и растворимости; $a_{2\infty} = 1{,}085$ моль/кг; $\text{const}_2 = \dfrac{1{,}085 \cdot 10^8}{0{,}28 \cdot 50000} = 0{,}0775$.

Таблица IV-11. Зависимость разности величин стандартного уменьшения свободной энергии адсорбции, определяющей подавление адсорбции менее адсорбирующегося компонента $(-\Delta F^\circ_2) - (-\Delta F^\circ_1)$ (от соотношения компонентов в растворе до адсорбции C_{02}/C_{01} при $a_2/a_1 = 10$

C_{02}/C_{01}	$\lg(K_2/K_1)$	$[(-\Delta F^\circ_2)-(-\Delta F^\circ_1)]$ при $t = 25$ °С, кДж/моль
0,1	2,82	16,1
0,2	2,515	14,3
0,5	2,106	12,0
1	1,785	10,2
2	1,441	8,2
3	1,217	6,95
4	1,042	6,25
8	0,426	2,43

подавления его адсорбции. При фильтровании раствора, содержащего бинарную смесь таких компонентов ($a_2/a_1 \geqslant 10$), через неподвижный слой активного угля можно достичь разделения компонентов (при $L \gg L_0$). Адсорбция первого компонента полностью подавляется.

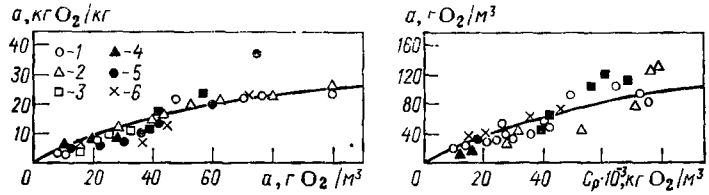


Рис. IV-22. Изотерма адсорбции органических веществ из биологически очищенных сточных вод (по ХПК) на активных углях разных марок:
1 — ОУ; *2* — СКТ; *3* — АГ-5; *4* — активный антрацит, V_a=0,2·10⁻³ м³/г, *5* — актнвный полуантрацит; *6* — актнвный антрацнт, V_a=0,27·10⁻³ м³/г.

6. МЕТОД «УСЛОВНОГО КОМПОНЕНТА» ДЛЯ РАСЧЕТА ИЗОТЕРМЫ СУММАРНОЙ АДСОРБЦИИ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ

На практике очень часто приходится сталкиваться с проблемой адсорбционной очистки сточных вод, содержащих смеси органических веществ, точный состав которых неизвестен. В этом случае всю сумму растворенных органических веществ можно считать одним «условным компонентом», концентрацию которого рационально характеризовать общим показателем. Таким общим показателем является химическое потребление кислорода (ХПК), рассмотренное нами в главе I.

Актуальной проблемой является адсорбционная доочистка биологически очищенных городских сточных вод. Точно идентифицировать находящиеся в них органические вещества затруднительно и не всегда возможно. Поэтому принято характеризовать их концентрацию величиной ХПК. Изотерма суммарной адсорбции смеси органических веществ, содержащихся в биологически очищенных промышленных сточных водах на активных углях разных марок приведена на рис. IV-22 [55, 56].

Для количественной характеристики адсорбции и в этом случае целесообразно использовать константы адсорбционного равновесия. Расчет проводится в единицах ХПК (гO_2 на 1 м³ адсорбционного объема). Аналогично описанному, можно записать уравнение (IV-7) в виде

$$K = \frac{y_2}{x_2} f = \frac{a_2}{C\,(V_a - a_2 V_2^{**} + a_2 V_1^{**})_2} f \qquad \text{(IV-21)}$$

где a_2 — колнчество адсорбированного вещества в мкг на 1 кг; C — равновесная концентрация в мкг/м³; V_a — предельно-адсорбционный объем, м³/кг; V_2^{**} — объем 1 мкг адсорбированного вещества, м³; V_1^{**} — объем 1 мкг воды, м³.

Это выражение можно упростить, поскольку $a_2V^{**}_2$ и $a_2V^{**}_1$ приблизительно равны

$$K = \frac{y_2}{x_2} f = \frac{a_2}{CV_a} \qquad \text{(IV-22)}$$

Если числитель и знаменатель выражения (IV-22) умножить на коэффициент пересчета мг вещества на единицы ХПК (φ), то значение константы адсорбционного равновесия не изменится.

Это уравнение можно представить для начального участка ($f \sim 1$) в следующем виде:

$$a = k_{\Gamma} C$$

где k_{Γ} — константа Генри;

$$k_{\Gamma} = \frac{KV_a}{10^3} \qquad \text{(IV-23)}$$

Для определения степени заполнения адсорбционной фазы необходимо оценить значение предельного заполнения ее. Рассчитанная предельная удельная адсорбция составляет для изотермы, приведенной на рис. IV-22, $244 \cdot 10^3$ кгО/м^3 на 1 м^3 адсорбционного объема [56].

Расчет константы адсорбционного равновесия суммы органических веществ биологически очищенных сточных вод показан в табл. IV-12.

Сопоставление $\lg K$ органических веществ известного строения с $\lg K$ «условного компонента», являющегося суммой органических веществ, содержащихся в биологически очищенных сточных водах, дает представление о возможном взаимном влиянии веществ при их адсорбции. Для практических целей такое сопоставление очень важно, так как позволяет определять, сточные воды каких производств могут проходить адсорбционную очистку совместно с биологически очищенными сточными водами. Оценка избирательности адсорбции и в этом случае может быть дана на основании уравнения (IV-17), с тем лишь различием, что концентрации компонентов в растворе до адсорбции должны быть выражены в единицах ХПК.

Метод «условного компонента» можно применять не только для характеристики адсорбционных параметров при доочистке биологически очищенных сточных вод, но и при осуществлении

*Таблица IV-12. Расчет константы адсорбционного равновесия при адсорбции органических веществ**

C_p, г/м^3	$\frac{a}{\text{кг } O_2/\text{м}^3}$ / кг	$\frac{y}{x} = \frac{a \cdot 1000}{0{,}26C}$	$\lg \frac{y}{x}$	$\theta = \frac{a}{a_\infty}$	$\lg K$
10	3,5	1340	3,128	0,05	3,18
20	7	1340	3,128	0,11	
30	9,5	1215	3,085	0,15	
40	12,0	1155	3,062	0,189	
50	14,5	1115	3,048	0,22	

* Биологически очищенная вода нефтехимического производства в г. Тольятти (V_a активного полуантрацита $\sim 0{,}26 \cdot 10^{-3}$ м^3/кг).

адсорбционной очистки как самостоятельного метода очистки общезаводских сточных вод ряда химических производств со сложным многокомпонентным составом органических загрязнений [57]. При расчете мы считаем целесообразным выражать дозу активного угля на очистку таких вод не в кг/м³ сточной воды, а в кг/кг ХПК. Такая форма выражения расхода активного угля, по нашему мнению, количественно более объективно характеризует процесс, так как концентрация органических веществ в сточных водах данного производства может изменяться в несколько раз. Таким образом, метод «условного компонента» находит в настоящее время самое широкое применение при изучении адсорбционных процессов.

7. МЕТОД ПРИБЛИЖЕННОЙ ОЦЕНКИ РАВНОВЕСНОГО РАСХОДА АДСОРБЕНТОВ

Рассмотренная в разделе 4 этой главы методика расчета изотермы адсорбции молекулярно растворенных веществ позволяет приближенно оценить равновесный расход адсорбента при разных способах осуществления адсорбционного процесса — при применении адсорберов с неподвижным слоем адсорбента или со взвешенным слоем адсорбента.

Адсорбция в неподвижном слое адсорбента. При фильтровании раствора через достаточно длинный слой адсорбента большая часть его насыщается извлекаемым компонентом почти до равновесия с концентрацией его на входе в слой. Если отношение длины «работающего» слоя к общей его длине в колонне менее 0,1, то с погрешностью менее 5% можно считать, что весь адсорбент в колонне в момент проскока органического вещества в фильтрат (т. е. при $C_{пр}$) находится в равновесии с раствором, поступающим в слой угля.

Таким образом, дозу адсорбента m, необходимую для извлечения органического вещества, можно рассчитать по формуле (в кг/м³)

$$m = \frac{C_{исх} - C_{пр}}{a_{пр}} \qquad \text{(IV-24)}$$

где $a_{пр}$ — удельная емкость адсорбента до проскока, моль/кг, может быть найдена из изотермы адсорбции при равновесной концентрации, равной исходной.

Для расчета $a_{пр}$ необходимы следующие величины: константа адсорбционного равновесия K, растворимость C_S, миллимолярный объем V^* и предельно-адсорбционный объем активного угля V_a.

Рассмотрим методику расчета равновесного расхода активного угля на примере работы локальной установки с плотным слоем адсорбента для извлечения бензойной кислоты, являющейся основным загрязняющим компонентом сточных вод, образующихся в производстве пероксида бензоила [58]. Концентрация бензойной кислоты в стоке составляет 10,65 моль/м³. Концентрация сопутствующих примесей (сульфонола) настолько невелика (0,0345 моль/м³), что при технологических расчетах их можно не учитывать. Значение константы адсорбционного равновесия вычисляем по уравнению

$$K = e^{-\sum \delta(-\Delta F^0)} \qquad \text{(IV-25)}$$

По данным табл. IV-3 рассчитываем величину $-\Delta F^\circ$

$$-\Delta F^0 = \delta(-\Delta F^0)\,C_6H_5 + \delta(-\Delta F^0)\,COOH = 21{,}2 + 1{,}63 = 22{,}83 \text{ кДж/моль}$$

откуда $K = 100000$.

Результаты расчета изотермы адсорбции бензойной кислоты на угле КАД приведены в табл. IV-13. Для расчета использованы уравнения (IV-17) и

Таблица IV-13. Расчет изотермы адсорбции бензойной кислоты на угле КАД при 25 °С*

θ	$\frac{\theta}{1-\theta\left(\frac{V^*-V^*_{H_2O}}{V^*}\right)}$	f	$\frac{\theta}{1-\theta\left(\frac{V^*-V^*_{H_2O}}{V^*}\right)}$	C, моль/м³	a, моль/кг
0,1	0,109	1,475	0,161	0,014	0,26
0,2	0,24	2,18	0,523	0,046	0,52
0,3	0,401	3,23	1,295	0,113	0,79
0,4	0,603	4,78	2,882	0,253	1,05
0,5	0,729	7,05	5,988	0,527	1,32
0,6	1,21	10,45	12,64	1,11	1,58
0,7	1,7	15,45	26,26	2,31	1,85
0,8	2,44	22,8	55,63	4,895	2,11
0,895	3,608	33,2	119,78	10,54	2,36
0,9	3,7	33,8	125,06	11,00	2,38

* $V_a = 0{,}3 \cdot 10^{-3}$ м³/кг, $V^* = 0{,}1135 \cdot 10^{-3}$ м³/моль, $C_S = 27{,}8$ моль/м³, $K = 100\,000$, $\rho_и = 340$ кг/м³.

(IV-18). Из этой таблицы видно, что равновесной концентрации 10,65 моль/м³ (равной исходной концентрации бензойной кислоты в сточной воде) соответствует удельная адсорбция $a_{пр} = 2{,}4$ моль/кг. При концентрации проскока, равно 0,1 моль/м³ равновесная доза угля m составит

$$m = \frac{10{,}65 - 0{,}1}{2{,}4} = 4{,}4 \text{ кг/м}^3$$

Равновесная доза является минимальной дозой адсорбента.

Чтобы облегчить подобные расчеты, т. е. чтобы в каждом конкретном случае не надо было рассчитывать изотермы адсорбции, мы рассчитали их для органических веществ с разными значениями стандартного уменьшения свободной энергии адсорбции $-\Delta F^\circ$ (16,8; 18,85, 21 и 25,2 кДж/моль), с различной растворимостью (от 10 до 1000 моль/м³) и предельно-адсорбционным объемом адсорбента от 0,15 до $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ м³/кг для веществ с $V^* = 0{,}09 \cdot 10^3$ м³/моль. Далее при использовании матрицы полного факторного эксперимента 2^4 получили обобщенное уравнение для дозы активного угля с известным значением предельно-адсорбционного объема V_a для извлечения органических веществ, отличающихся константой адсорбционного равновесия K, растворимостью C_S и исходной концентрацией $C_{исх}$ [59]

$$m = 0{,}47\gamma \frac{C_S^{0,178} C_{исх}^{0,677}}{K^{0,142} V_a^{0,991}} \qquad \text{(IV-26)}$$

γ — фактор, учитывающий объем ммоля адсорбата, $\gamma = V^*/0{,}09$.

Пользуясь приведенной формулой, можно проследить влияние каждого фактора. Так, расчеты показали, что увеличение $-\Delta F^\circ$ от 14,65 до 27,2 кДж/моль вызывает уменьшение дозы угля в 2 раза (при $C_S = 10$ моль/м³ и $C_{исх} = 1$ моль/м³), а повышение растворимости вещества в 100 раз (от 10 до 1000 моль/м³) при $C_{исх} = 1$ моль/м³ и $-\Delta F^\circ = 23$ кДж/моль приводит к ее увеличению в 2 раза. Полученная зависимость может быть использована для ориентировочных расчетов необходимой дозы адсорбента в случае плотного неподвижного слоя.

Адсорбция во взвешенном слое адсорбента. В аппаратах со взвешенным слоем адсорбента при расширении слоя $(h/h_0) \geqslant 2$ и $(h/d) < 8$ (где h — высота взвешенного слоя угля, h_0 — высота неподвижного слоя угля; h/h_0 — расширение слоя; d — диаметр аппарата) происходит полное перемешивание частиц угля [60, 61]. В этом случае данные о статической емкости угля тоже могут быть использованы для расчета необходимой равновесной дозы. Но

тогда вместо величин удельной адсорбции a, соответствующих равновесной исходной концентрации, подставляем удельную адсорбцию ($a_{пр}$), соответствующую концентрации проскока $C_{пр}$.

В качестве примера рассмотрим расчет равновесного расхода (статической емкости) для активных углей — активных антрацитов — с разной величиной предельно-адсорбционного объема при доочистке биологически очищенных сточных вод и сравним рассчитанные величины статической емкости с величинами динамической емкости.

Статическая емкость активного угля при значении ХПК 10—12 гO_2/м^3 для равновесного раствора составляют 18—20 гO_2/м^3 на 1 м^3 адсорбционного объема (a'). Удельную адсорбцию a можно рассчитать из выражения (в гO_2/м^3 на 1 кг адсорбента)

$$a = a'V_a$$

В табл. IV-12 приведены результаты адсорбционной доочистки во взвешенном слое активного угля биологически очищенных сточных вод химического комбината, одного из нефтехимических заводов и городских сточных вод г. Киева [56]. Из таблицы видно, что динамическая емкость адсорбентов, применяемых во взвешенном слое, практически совпадает со статической емкостью при концентрации проскока. Таким образом, без постановки эксперимента можно рассчитать удельный расход адсорбента m для доочистки биологически очищенных сточных вод в аппарате со взвешенным слоем периодического или непрерывного действия (в кг/м^3)

$$m = \frac{C_{исх} - C_{пр}}{a'V_a} \qquad \text{(IV-27)}$$

Предложенный метод определения удельного расхода активных углей может быть использован проектными организациями при расчете аппаратуры для доочистки биологически очищенных сточных вод во взвешенном слое адсорбента.

Таблица IV-14. Динамическая и статическая емкости активных антрацитов при фильтровании биологически очищенных сточных вод через взвешенный слой адсорбента

Удельный расход фильтрата до проскока, л/кг	$V_a \cdot 10^3$, м/кг	$C_{исх} \cdot 10^3$, кг O_2/м^3	$C_{пр} \cdot 10^3$, кг O_2/м^3	Динамическая емкость до проскока, кг O_2/м^3 на 1 кг	Статическая емкость*, кг O_2/м^2 на 1 кг
Химкомбинат					
66,6	0,22	74	11,2—12	4,15	4,0
58,3	0,22	66	11,6—12	3,15	4,0
116,7	0,22	48	12,2	4,18	4,0
80,7	0,22	58	9,6	3,9	4,0
104,0	0,3	72	12,0	6,0	5,4
77	0,2	58	11,2	3,62	3,6
Нефтехимический завод					
71	0,3	100	10,0	5,40	5,4
66	0,3	100	8,0	6,06	5,4
Станция биологической очистки городских сточных вод г. Киева					
200	0,22	30	10	4,0	4,0

* При $C_р = C_{пр}$.

ГЛАВА V

КИНЕТИКА И ДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

1. СТАДИИ МАССОПЕРЕНОСА И КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

Массоперенос при адсорбции независимо от условий контакта адсорбента с адсорбирующимся веществом состоит из следующих стадий: внешнего переноса молекул сорбируемого вещества из потока к поверхности частицы (массоотдача), внутренней диффузии молекул вещества от поверхности в глубь зерна по порам различного сечения (массопроводность) и стадии установления адсорбционного равновесия. Равновесие при адсорбции устанавливается практически мгновенно [1]. Поэтому общая скорость массопереноса при адсорбции зависит от скоростей внешнего и внутреннего переносов массы и определяется (лимитируется) наиболее медленной из этих стадий. Для технологических расчетов важно установить лимитирующую стадию и оценить ее количественно.

Перенос массы вещества возникает между областями с разными химическими потенциалами. В изотермических условиях разность химических потенциалов является однозначной функцией разности концентраций.

Рассмотрим основные закономерности стадий массопереноса при адсорбции растворенных веществ на активных углях (массоперенос в системе жидкость — твердое тело).

Внешнедиффузионный массоперенос. Массоотдача при адсорбции из растворов есть процесс переноса вещества в направлении поверхности частицы, связанный с неравномерностью распределения концентрации вещества в слое жидкости, прилегающем к поверхности твердого тела. Механизм внешнего переноса массы вещества связан с молекулярным и конвективным переносом [2—5]. Мера отношения массы вещества, перемещаемой молекулярным и конвективным механизмами, характеризуется критерием Пекле

$$\mathrm{Pe} = \frac{u_0 L}{D_м} \qquad \text{(V-1)}$$

где u_0 — характерная скорость потока; L — характерный размер системы (например, при обтекании сферического тела — его диаметр); $D_м$ — коэффициент молекулярной диффузии.

Критерий Прандтля представляет собой отношение критерия Пекле к критерию Рейнольдса:

$$\mathrm{Pr} = \frac{\mathrm{Pe}}{\mathrm{Re}} = \frac{u_0 L}{D_м} \Big/ \frac{u_0 L}{\nu} = \frac{\nu}{D_м} \qquad \text{(V-2)}$$

где ν — кинематическая вязкость жидкости.

Критерий Прандтля не зависит от скорости течения и характерных размером системы и определяется константами, ха-

рактеризующими только физические свойства среды (ν, $D_м$). Значения критериев Прандтля для газов и жидкостей различны. Для газов числовые значения коэффициентов диффузии и вязкости одного порядка, поэтому $Pr \approx 1$. Для жидкостей ($D_м \approx \approx 10^{-5}$ см^2/с, $\nu \approx 10^{-2}$ см^2/с) число Прандтля $Pr \approx 10^3$. Следовательно, даже при весьма малых скоростях потока конвективный перенос вещества в жидкости преобладает над переносом молекулярной диффузией.

В тонком слое у поверхности твердого тела пренебрегать молекулярной диффузией нельзя. Поэтому, согласно классическим представлениям (см., например, [2]), поток жидкости, соприкасающийся с твердой поверхностью, состоит из двух частей: основной массы потока с постоянной концентрацией вдали от поверхности, где молекулярным переносом можно пренебречь в сравнении с конвективным, и тонкого диффузионного пограничного слоя, в котором существует градиент концентрации и интенсивность молекулярного переноса сравнима с интенсивностью конвективного. С точностью до постоянного коэффициента толщину диффузионного пограничного слоя можно оценить по следующему соотношению [6]:

$$\delta_д = \frac{L}{\sqrt[3]{Pr}\sqrt{Re}} \qquad (V\text{-}3)$$

Толщина диффузионного пограничного слоя различна в различных участках поверхности, она зависит от природы вещества, т. е. каждому веществу отвечает свой пограничный диффузионный слой.

Отношение толщин гидродинамического и диффузионного пограничных слоев равно $Pr^{-1/3}$ [2]. Следовательно, для капельных жидкостей диффузионный пограничный слой полностью локализуется внутри гидродинамического пограничного слоя — области, где скорость жидкости изменяется от нулевого значения до скорости внешнего потока. Толщина диффузионного слоя мала в сравнении с размерами зерна и возрастает вдоль поверхности от нулевого значения в точке набегания по закону квадратичной параболы.

Течение у тел необтекаемой формы происходит с отрывом пограничного слоя. Оценка массоотдачи в зоне после точки отрыва производится по соотношениям для диффузионного потока при турбулентном обтекании поверхности. На шероховатых поверхностях локальная турбулизация системы приводит к увеличению общего диффузионного потока на такую поверхность.

Учитывая сложность структуры потока вблизи тел необтекаемой формы, внешнедиффузионный массоперенос сорбционных процессов обычно рассчитывают по упрощенным уравнениям массоотдачи, в основу которых положена концепция движущей силы процесса.

Приближенное уравнение внешнедиффузионной кинетики адсорбции должно отражать тот факт, что количество вещест-

ва, поглощенное зерном в единицу времени, рассчитанное на единицу объема зерна, равно количеству вещества, подводимого за единицу времени к поверхности зерна, т. е.

$$\frac{da}{dt} = S_0\beta_п (C - C_п) \qquad \text{(V-4)}$$

где da/dt — скорость адсорбции, т. е. изменение числа молей адсорбированного количества вещества в единице объема зерна за единицу времени; $C_п$ — концентрация вещества на поверхности гранулы; S_0 — удельная поверхность зерен активного угля; $\beta_п$ — коэффициент массоотдачи, рассчитанный на единицу поверхности гранулы.

Уравнение (V-4) задает поток вещества, переносимого из одной фазы в другую, как величину, пропорциональную первой степени разности концентраций в потоке на поверхности зерна. Поэтому для конкретных расчетов необходимы методы определения концентрации на поверхности раздела гранула — раствор. В настоящее время считается доказанным [7], что для разбавленных растворов поверхностная концентрация связана с концентрацией в твердой фазе уравнением изотермы адсорбции $C=\varphi(a)$. При этом учитывается, что большая скорость переноса поглощенных частиц приводит практически к постоянной концентрации в зерне. Тогда уравнение внешнедиффузионной кинетики адсорбции можно записать в следующем приближенном виде:

$$\frac{da}{dt} = \beta [C - \varphi (a)] \qquad \text{(V-5)}$$

где β — коэффициент внешней массоотдачи, имеющий размерность, обратную времени; характеризует скорость поглощения единицей объема адсорбента и связан с величиной $\beta_п$ зависимостью

$$\beta = \beta_п S_0$$

Уравнение (V-5) применялось для исследования внешнедиффузионной кинетики сорбционных процессов в ряде работ (например, в [1, 2, 7—11]).

При адсорбции из растворов точность и простота измерений величины адсорбции как функции времени достигается при условии переменной концентрации растворенного вещества в жидкости на границе раздела раствор — адсорбент в случае постоянного и ограниченного объема системы (аппараты с перемешиванием).

При рассмотрении системы уравнений внешнедиффузионной кинетики адсорбции из ограниченного объема исходят из того, что зерно обладает ограниченной емкостью, а скорость внутреннего переноса поглощаемых молекул адсорбата настолько велика, что концентрация их практически постоянна по всему зерну. Поэтому скорость адсорбции da/dt пропорциональна разности между концентрацией раствора в ограниченном объеме $C^*(t)$ и концентрацией $\varphi(a)$, находящейся в равновесии с

достигнутой величиной адсорбции

$$\frac{da}{dt} = \beta [C^* (t) - \varphi (a)] \qquad \text{(V-6)}$$

Так как процесс поглощения протекает в замкнутой системе (из постоянного и ограниченного объема), уравнение материального баланса имеет вид

$$C^* (t) = C_н - \frac{V_з}{V_р} a (t) \qquad \text{(V-7)}$$

где $C_н$ — начальная концентрация адсорбата в объеме аппарата; $V_р$ — объем раствора; $V_з$ — объем зерен адсорбента.

Рассмотрим расчетное соотношение внешнедиффузионной кинетики при изотерме адсорбции из растворов. Тогда зависимость между величинами $C_р$ и a можно приближенно задать в виде

$$C_р = \varphi (a) = \frac{a}{A - Ba} \qquad \text{(V-8)}$$

где $A = \frac{KV_a\rho_к}{10^3 f}$; $B = \frac{K (v^* - v_{H_2O})}{10^3 f}$; f—средиее значение коэффициента активности в рассматриваемом интервале концентраций.

Решение уравнений (V-6)—(V-8) при начальном условии $a(0) = 0$ дает возможность рассчитать изменение количества адсорбированного вещества во времени:

$$T = \left[A - \frac{\left(BC_н + \frac{V_з}{V_р} A + 1 \right) V_р}{2V_з} \right] \cdot \frac{1}{\sqrt{-\Delta}} \times$$

$$\ln \frac{\left[2\frac{V_з}{V_р} Ba - \left(BC_н + \frac{V_з}{V_р} A + 1 \right) - \sqrt{-\Delta} \right] \left[BC_н + \frac{V_з}{V_р} A + 1 - \sqrt{-\Delta} \right]}{\left[2\frac{V_з}{V_р} Ba - \left(BC_н + \frac{V_з}{V_р} A + 1 \right) + \sqrt{-\Delta} \right] \left[BC_н + \frac{V_з}{V_р} A + 1 + \sqrt{-\Delta} \right]} -$$

$$- \frac{V_з}{V_р} \ln \frac{\frac{V_з}{V_р} Ba^2 - \left(BC_н + \frac{V_з}{V_р} A + 1 \right) a + AC_н}{AC_н} \qquad \text{(V-9)}$$

где

$$T = \beta t, \quad \Delta = 4\frac{V_з}{V_р} C_н AB - \left(BC_н + \frac{V_з}{V_р} A + 1 \right)^2 \qquad \text{(V-10)}$$

Построив с помощью уравнения (V-9) зависимость $a(T)$, легко получить зависимость относительной величины адсорбции $\gamma = a/a_р$ от безразмерного времени T, показывающую степень использования емкости адсорбента к моменту T.

В случае линейной изотермы адсорбции $a = k_Г C$ имеем следующую зависимость для расчета относительной величины ад-

сорбции

$$\gamma(T) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{V_з}{V_р} + \frac{1}{k_Г}\right)T\right] \qquad \text{(V-11)}$$

Для расчета величин $a(t)$ и $\gamma(t)$ необходимы численные значения коэффициентов массоотдачи β. В работе [12] получено критериальное уравнение, связывающее диффузионные критерии Нуссельта Nu и Прандтля Pr с гидродинамическим критерием $\psi d^4/\nu^3$

$$\mathrm{Nu} = 0{,}504\left(\frac{\psi d^4}{\nu^3}\right)^{0{,}206}\mathrm{Pr}^{0{,}333} \qquad \text{(V-12)}$$

где $\mathrm{Nu}=\beta_п d/D_м$; $\mathrm{Pr}=\nu/D_м$; $\psi=N/\rho V_р$; d — эффективный диаметр частиц активного угля, ψ — локальная скорость рассеяния энергии, расходуемой на перемешивание жидкости; N — полезная мощность, затрачиваемая мешалкой при перемешивании жидкости объема $V_р$; ρ — плотность жидкости.

Из уравнения (V-12) при известных величинах d, ν, $D_м$, $V_р$, ρ, N можно рассчитать коэффициенты массоотдачи β. Коэффициент молекулярной диффузии растворенного вещества в воде можно найти по полуэмпирической зависимости Уилке — Чанга [13]. Величина S_0 определяется по методике, описанной в [14]. Соотношение (V-12) можно использовать для расчета коэффициентов массоотдачи при адсорбции смеси двух веществ из разбавленных растворов. Теоретическая модель внешнедиффузионной кинетики адсорбции смеси двух органических веществ из водных растворов рассмотрена в [15].

Кроме того, с помощью соотношения (V-12) и небольшого числа экспериментальных данных можно рассчитать коэффициент массоотдачи при адсорбции органических веществ из биологически очищенных сточных вод, т. е. для случая, представляющего особый интерес при очистке сточных вод с целью их повторного использования. Согласно данным, приведенным в монографии [16], при биохимическом разрушении различных классов веществ образуются часто одинаковые промежуточные продукты, в результате чего биологическая очистка способствует своеобразному выравниванию качественного состава стока. В таком случае можно ожидать, что процесс адсорбции растворенных веществ из биологически очищенных стоков будет протекать примерно так же, как и при поглощении индивидуальных веществ. Естественно, что величина коэффициента диффузии растворенных веществ в биологически очищенной сточной воде представляет собой некоторую эффективную величину для смеси веществ неизвестного, но практически постоянного состава, поэтому ее непосредственное вычисление не представляется возможным. Методика определения $D_м$ для такого случая разработана в [17]. Определив [18] на основании одного измерения внешнедиффузионной кинетики адсорбции (при достаточно низких числах оборотов мешалки) значение $\beta_п$ при сорбции органических веществ из биологически очищен-

ных сточных вод, можно найти значение $D_м$ по соотношению, вытекающему из (V-12)

$$D_м = \left[\frac{\beta_п d}{0{,}504\left(\frac{\psi d^4}{\nu^3}\right)^{0{,}206}\nu^{0{,}333}}\right]^{\frac{3}{2}} \qquad \text{(V-13)}$$

При известном $D_м$ можно рассчитать коэффициент массоотдачи при различных значениях ψ.

Внутридиффузионный массоперенос. При достаточно высокой турбулизации раствора скорость подвода растворенного вещества к внешней поверхности зерна адсорбента превосходит скорость его переноса внутри гранулы, следовательно, внутридиффузионный массоперенос будет определять общую скорость процесса уже на начальном его этапе.

Достижение адсорбционного равновесия при внутридиффузионном механизме массопереноса зависит от величины энергии взаимодействия системы адсорбат — адсорбент и ряда других факторов: размеров гранулы адсорбента, структуры зерна (пористости, геометрии пор, соотношения между размерами молекул вещества и радиусами пор), концентрационных условий проведения процесса.

При изучении внутридиффузионного процесса необходимо учитывать особенности пористой структуры сорбентов. В некоторых активных углях (КАД, АГ-3, СКТ) поры с различной энергией адсорбции образуют в грануле угля сплошные структуры, причем поры каждого вида выходят на поверхность зерна. Для углей с такой структурой развиты представления о параллельном массопереносе адсорбированных и неадсорбированных молекул внутри гранулы [19, 20]. Для расчета внутридиффузионной кинетики адсорбции в таких сорбентах может быть использована модель однородного адсорбента, учитывающая массоперенос во внутрипоровой жидкости, заполняющей транспортные каналы (макро- и мезопоры) и в адсорбционном пространстве угля (в микропорах). Хорошее согласование экспериментальных кинетических кривых с данными расчетов по такой модели свидетельствует о корректности ее применения к изучению кинетики адсорбции растворенных веществ на активных углях [19, 21—24].

Существуют другие адсорбенты (цеолиты, ионообменные смолы), в которых микропористые образования локализованы, как например кристаллы цеолита в формованной грануле. Зазоры между кристаллами образуют вторичную пористую структуру, которая является системой транспортных пор [25—27]. Уравнения макрокинетики адсорбции отдельных веществ и их смесей в таких бипористых адсорбентах предложены в работах [25, 28]. Было учтено, что изотермы адсорбции на внешней поверхности кристалликов и на поверхности крупных пор описываются различными уравнениями. Для расчетов внутридиффу-

зионной кинетики адсорбции на таких адсорбентах необходимо знать не только величины и формы гранулы, но и линейные размеры отдельных микропористых образований. Сложность применения модели бипористого адсорбента при исследовании внутридиффузионной кинетики адсорбции растворенных веществ на активных углях связана с тем, что в углях трудно выделить локализованные участки с микропористой структурой и оценить их линейный размер.

На основе модели однородного адсорбента показано, что при адсорбции органических веществ из водных растворов внутридиффузионный массоперенос определяется в основном миграцией адсорбированных молекул [19, 20, 29, 30]. Тогда плотность диффузионного потока вещества внутри гранулы J_a, согласно закону Фика, может быть задана следующим образом:

$$J_a = -D_a \operatorname{grad} a \qquad \text{(V-14)}$$

где D_a — коэффициент диффузии адсорбированных молекул.

При данных предположениях система дифференциальных уравнений внутридиффузионной кинетики адсорбции органических веществ из водных растворов на активных углях в случае сорбции из постоянного и ограниченного объема имеет для гранулы адсорбента с эквивалентным радиусом сферы R следующий вид:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial a}{\partial t} = D_a\left(\frac{\partial^2 a}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\,\frac{\partial a}{\partial r}\right) \\ &a(r,\,0) = 0, \quad r^2\,\frac{\partial a}{\partial r}\Big|_{r=0} = 0 \\ &\frac{S_a}{V_p} D_a \frac{\partial a}{\partial r}\Big|_{r=R} = -\frac{dC^*}{dt}, \quad C^*(0) = C_н, \quad C^* = \varphi(a) \end{aligned}\right\} \qquad \text{(V-15)}$$

где S_a — внешняя поверхность частиц адсорбента; $C^* = \varphi(a)$ — уравнение изотермы адсорбции.

Аналитическое решение уравнений (V-15) возможно только в случае линейных изотерм адсорбции $C^* = (1/k_г)a$. Для этих условий уравнение теоретической кривой кинетики адсорбции имеет вид [31]

$$\gamma(\tau) = 1 - \frac{2}{3\zeta}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{e^{-s_n^2\tau}}{1 + \dfrac{s_n^2}{9\zeta(1+\zeta)}} \qquad \text{(V-16)}$$

где

$$\zeta = \frac{V_з k_г}{V_p}, \qquad \tau = \frac{D_a t}{R^2}$$

s_n — корни уравнения

$$s\operatorname{ctg} s = 1 + \frac{s^2}{3\zeta}$$

Приближенное уравнение для расчета кинетических кривых, когда стадией, лимитирующей процесс, является внутренний массоперенос, для случая линейной изотермы адсорбции при $\tau \leqslant 0{,}1$ имеет вид [31, 32]

$$\gamma(\tau) = \left(1 + \frac{1}{\zeta}\right)\left\{1 - \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2}\left[\lambda_1 e^{\lambda_1^2 \tau}\left(\overline{1 + \operatorname{erf} \lambda_1 \sqrt{\tau}}\right) - \right.\right.$$

$$\left.\left. - \lambda_2 e^{\lambda_2^2 \tau}\left(1 + \operatorname{erf} \lambda_2 \sqrt{\tau}\right)\right]\right\} \qquad \text{(V-17)}$$

где λ_1 и λ_2—корни уравнения $x^2 + 3\zeta x - 3\zeta = 0$; λ_2—отрицательный корень;

$\operatorname{erf} \xi = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\xi} e^{-z^2} dz$—интеграл вероятности [33].

На рис. V-1 даны графики зависимости относительной величины адсорбции γ от безразмерного времени τ при линейной изотерме адсорбции [31]. Задаваясь величинами $V_з$, $V_р$, k , R, D_a, из рис. V-1 легко определить графически искомое время контакта адсорбента с очищаемой жидкостью при сорбции из ограниченного объема (аппараты с перемешиванием) и заданной степени использования сорбционной емкости γ.

Задача нахождения кинетической кривой в случае нелинейных изотерм адсорбции связана с численными методами решения и требует применения ЭВМ (см., например [30, 34]).

Практический интерес представляет возможность вычисления величины D_a на основе данных о физико-химическом строении адсорбата и концентрационных условиях проведения процесса. Особенности внутридиффузионной кинетики адсорбции органических веществ из водных растворов активными углями и метод расчета величины D_a по известному D_a стандартного вещества рассмотрены в работах [19, 21—24].

При адсорбции из растворов адсорбционное пространство всегда заполнено конденсированной фазой, состав которой отличается от состава равновесного раствора в соответствии с константой равновесия избирательной адсорбции. Плотность конденсированной фазы близка к плотности жидкости, поэтому диффузия адсорбированных молекул при адсорбции из растворов близка к диффузии компонента в жидкости, причем такая аналогия, видимо, существует при всех соотношениях количеств адсорбированного вещества.

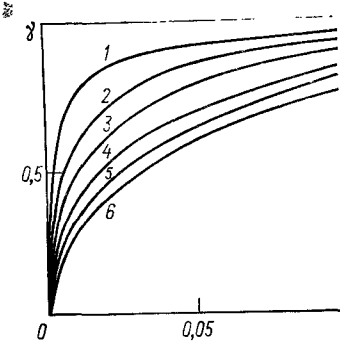


Рис. V-1. Безразмерные кривые внутридиффузионной кинетики адсорбции при линейной изотерме и различных значениях ζ:
1 — 0,015; *2* — 0,2; *3* — 0,5; *4* — 1,0; *5* — 2,0; *6* — 5,0.

Вследствие двухкомпонентного состава адсорбированного раствора элементарный акт миграции адсорбированной молекулы можно рассматривать как двухстадийный процесс. Первой стадией является образование вакансии в адсорбционном пространстве по соседству с адсорбированной молекулой. Вторая стадия — перемещение в эту вакансию органической молекулы, которая находится в поле действия адсорбционных сил. Миграция адсорбированных молекул должна зависеть от вероятности использования вакансий, возникающих в результате флуктуаций плотности упаковки адсорбированных молекул. Первая стадия характеризуется свободной энергией активации образования вакансии в адсорбционном пространстве $\Delta F°_h$, вторая — свободной энергией активации перехода адсорбированной молекулы в активированное состояние $\Delta F°_b$. Эффективный коэффициент диффузии адсорбированных молекул пропорционален

$$D_a \sim b^2 T_a \exp\left(-\frac{\Delta F_h° + \Delta F_b°}{T_a R_g}\right) \qquad \text{(V-18)}$$

где b — среднее расстояние между положениями центра адсорбированной молекулы до и после совершения элементарного акта миграции; R_g — универсальная газовая постоянная; T_a — абсолютная температура [29].

Коэффициент пропорциональности в соотношении (V-18) определяется строением системы пор адсорбента. Можно предположить, что в процессе элементарного акта миграции адсорбированной молекулы образование вакансии происходит вследствие смещения только одной молекулы растворителя. Из этого предположения следует, что свободная энергия активации образования вакансии $\Delta F°_h$ и расстояние между положениями центра адсорбированной молекулы до и после совершения элементарного акта миграции должны быть одинаковыми при диффузии органических веществ различного строения, и изменение величины D_a должно быть связано с различным значением $\Delta F°_b$.

На основании количественного исследования процесса активации адсорбированной молекулы показано [21], что значение $\Delta F°_b$ должно быть тем больше, чем сильнее взаимодействие адсорбент — адсорбат, и уменьшаться с увеличением растворимости органического соединения. Анализ данных [35, 36] показывает, что энергетические характеристики адсорбции органических соединений на углеродных адсорбентах изменяются пропорционально молекулярной рефракции адсорбата, а энтропия адсорбции слабо зависит от структуры органического вещества. Поэтому изменение энтропии при переходе адсорбированной органической молекулы в активированное состояние можно принять постоянным в случае диффузии ряда веществ, а изменение энтальпии при переходе адсорбированной молекулы в активированное состояние $\Delta H°_b$ пропорциональным молекулярной рефракции $[R]$ и логарифму растворимости органи-

ческого соединения $\lg C_S$

$$\Delta H_b^\circ = k_0 + k_R[R] - k_S \lg C_S \qquad \text{(V-19)}$$

где k_0, k_R, k_S — постоянные величины.

На базе изложенных представлений получено соотношение, связывающее величины D_a различных органических веществ с их физико-химическими характеристиками (молекулярной рефракцией и растворимостью) [21]:

$$\lg \frac{D_a}{D_{a,\text{ст}}} = -\frac{k_R([R]-[R]_{\text{ст}}) - k_S \lg \dfrac{C_S}{C_{S,\text{ст}}}}{2{,}3R_gT_a} + \lg \frac{\dfrac{\theta_0^* + \theta_p}{2} - \theta_0}{\left(\dfrac{\theta_0^* + \theta_p}{2} - \theta_0\right)_{\text{ст}}} \qquad \text{(V-20)}$$

где $\theta_0^* = a_0^*/a_\infty$ — равновесная степень заполнения адсорбционного пространства, соответствующая концентрации вещества в растворе в момент начала опыта; $\theta_p = a_p/a_\infty$ — степень заполнения адсорбционного пространства, соответствующая равновесной концентрации вещества в растворе; $\theta_0 = a_0/a_\infty$ — степень насыщения адсорбента к моменту начала опыта; a_0^* — величина адсорбции, соответствующая $t=0$; a_p соответствует достижению равновесия; a_∞ — величина предельной адсорбции; индекс «ст» в уравнении (V-20) относится к веществу, произвольно выбранному стандартным.

Величины D_a можно также рассчитать сопоставлением экспериментальной кинетической кривой с теоретически рассчитанной, являющейся решением исходной системы уравнений (V-15). Данные такого сопоставления, проведенного нами, свидетельствуют о том, что D^*_a в пределах одного кинетического опыта удовлетворительно описывается моделью с постоянной величиной D_a [уравнения (V-15)] вплоть до относительно высокой степени приближения к равновесию. Измерение кинетики адсорбции одного и того же вещества на данном адсорбенте при различных начальных и конечных состояниях системы, показало, что величина D^*_a несколько изменяется от опыта к опыту.

Рассмотрим методы расчета внутридиффузионной кинетики адсорбции органических загрязнений из биологически очищенных сточных вод. По нашим оценкам, величина эффективного уменьшения дифференциальной мольной свободной энергии адсорбции органических загрязнений из ряда бытовых и промышленных сточных вод равна 16,5 кДж/моль. Для веществ, которые адсорбируются активным углем с близкими к этой величине значениями $-\Delta F^\circ$, показано, что внутридиффузионная кинетика адсорбции в основном определяется миграцией адсорбированных молекул в микропорах активного угля [19]. При этом внутридиффузионную кинетику адсорбции такой сложной смеси можно рассчитывать по модели (V-15) для такого растворенного вещества, ХПК которого равно ХПК смеси органических загрязнений. Величина коэффициента D_a в этом случае имеет порядок 10^{-8} см^2/с [37].

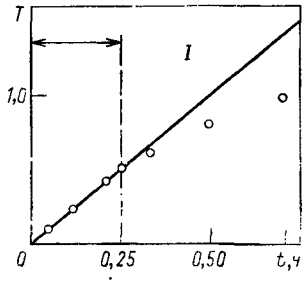


Рис. V-2. График зависимости $T(t)$:
I — внешнедиффузионная область.

Методы разграничения лимитирующих стадий. Для обоснования технологического режима работы адсорбционных установок с перемешиванием требуется, прежде всего, установить наиболее медленную стадию массопереноса, контролирующую общую скорость адсорбционного процесса. Существует несколько методов определения лимитирующей стадии.

Основным признаком того, что процесс определяется внешним переносом вещества, является зависимость скорости адсорбции от гидродинамического режима. При этом после прекращения процесса на некоторое время и возобновления контакта жидкости с адсорбентом в прежнем режиме его кинетика характеризуется теми же параметрами, что и без прекращения процесса [38—40]. Коэффициент массоотдачи практически не зависит от степени насыщения адсорбента. Такой метод разграничения лимитирующих стадий довольно трудоемок, поскольку требует определения кинетических кривых при различных гидродинамических условиях и сопоставления скоростей прерывающегося и непрерывного процессов.

Разграничения лимитирующих стадий на основе критерия Био [1, 38, 41, 42] или критерия H [43] имеют качественный характер, поскольку утверждение о том, какой перенос определяет процесс, выносится на основании предельно больших или предельно малых значений этих критериев.

Методика выявления области внешнего массопереноса основана на сопоставлении экспериментальной кинетической кривой с теоретически рассчитанной [например, по уравнению (V-9)] при одинаковых значениях относительной величины адсорбции γ [18]. График зависимости безмерного времени T от времени процесса t во внешнедиффузионной области должен укладываться на прямую, проходящую через начало координат. Отклонение значений $T(t)$ от прямой (рис. V-2) указывает на выход процесса из области внешнего массопереноса вследствие приближения его к равновесному. Другими словами, при фиксированной гидродинамической обстановке с ростом времени увеличивается внутридиффузионное сопротивление. Поскольку в некотором временном интервале величина β постоянна, для него характерен внешнедиффузионный массоперенос. При достаточно низкой турбулизации системы в аппарате с перемешиванием прямолинейная зависимость наблюдается вплоть до большой степени приближения к равновесию. Это позволяет утверждать, что при данном гидродинамическом режиме процесса находится во внешнедиффузионной области.

При проведении адсорбционной очистки сточных вод активными углями можно использовать ряд вариантов аппаратурного оформления процесса. Выбор варианта определяется оптимальными условиями применения адсорбента и зависит от метода его регенерации, требуемой производительности установки, наличия взвешенных веществ в очищаемой воде и т. д.

Дальнейшая интенсификация адсорбционной технологии связана с использованием высокодисперсных активных углей. Решение вопросов регенерации таких адсорбентов привело к заметному расширению использования порошкообразных активных углей в технологических схемах очистки сточных вод. Это объясняется рядом преимуществ пылевидных углей перед гранулированными: более низкой стоимостью пылевидных сорбентов, высокой скоростью поглощения, удобством гидравлической транспортировки водной суспензии пылевидного активного угля по трубопроводам. В разрабатываемых технологических схемах, как правило, адсорбционные процессы осуществляются в одиночном реакторе или каскаде аппаратов непрерывного действия с перемешиванием. Применение многоступенчатых адсорбционных установок непрерывного действия позволяет существенно снизить необходимый расход адсорбента, поскольку более полно используется адсорбционная емкость поглотителя.

По характеру движения адсорбента и очищаемой жидкости различают многоступенчатые установки с перекрестным и противоточным перемещением взаимодействующих фаз. Максимальное использование адсорбционной емкости поглотителя может быть достигнуто только в многоступенчатых противоточных установках [16, 44].

При противоточном движении жидкости и адсорбента свежий активный уголь подают в аппарат первой ступени, в который поступает очищенная на предыдущих ступенях сточная вода (рис. V-3). Отработанный на первой ступени адсорбент отделяется от жидкости и подается на вторую ступень каскада аппаратов, где отрабатывается до более высокой степени. Затем уголь снова отделяется от жидкости и направляется на следующую ступень, и так до аппарата n, стоящего первым по ходу движения жидкости, в который поступает вода с начальным содержанием органических загрязнений $C_н$ и расходом жидкой фазы Q. Таким образом можно повысить степень отработки выводимого из системы на регенерацию адсорбента и снизить его удельный расход.

Для технологических расчетов необходимы данные о требуемой дозе адсорбента q при заданной степени очистки сточной воды от органических веществ (т. е. для снижения концентрации загрязняющих веществ от $C_н$ до C_1 на выходе из каскада аппаратов) и различном числе ступеней очистки. Располагая такими сведениями, можно решать вопросы выбора оптималь-

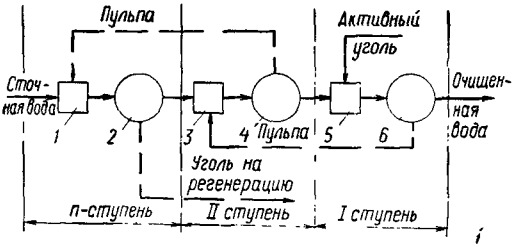


Рис. V-3. Ступенчато-противоточная схема очистки сточных вод порошкообразным активным углем:

1, 3, 5 — аппараты с перемешиванием; *2, 4, 6* — отстойники.

ного числа ступеней аппаратов при непрерывной противоточной очистке сточных вод.

При разработке технологических схем с применением таких установок необходимо учитывать, что (в отличие от периодического процесса) движение частиц адсорбента и время их пребывания в реакторе носит случайный характер. Рассмотрим вероятностные характеристики времени пребывания частиц в реакторе с перемешиванием.

При достаточно интенсивном перемешивании суспензии устойчивый турбулентный режим движения потока устанавливается практически во всем объеме реактора. Известно, что при турбулентном движении жидкости элементарные массы жидкости хаотически перемещаются в объеме реактора вследствие непрерывного возникновения беспорядочных пульсаций скорости, имеющих различные амплитуды. Движение отдельного элемента объема (частицы твердой фазы) носит сложный характер. Любой элемент объема за сравнительно короткий промежуток времени может оказаться в любой точке реактора. В реакторах с идеальным перемешиванием вновь введенные частицы мгновенно и равномерно распределяются по всему объему аппарата [45]. Любая из находящихся в реакторе твердых частиц с равной вероятностью может оказаться в любой точке системы, т. е. частица в рассматриваемый момент времени может покинуть реактор, причем это относится и к частицам, которые только что были введены в аппарат. При этом существуют частицы, которые находятся в аппарате очень продолжительное время. Следовательно, время пребывания частицы в реакторе будет случайной величиной, которая может принимать любые положительные значения.

При расчете реакторов непрерывного действия важной характеристикой является распределение частиц по времени пребывания в аппарате. Как показано в [45], для реактора идеального смешения плотность распределения вероятностей случайной величины t имеет вид

$$\Phi(t) = \frac{1}{\theta_п} e^{-\frac{t}{\theta_п}} \qquad \text{(V-21)}$$

где $\theta_п$ — средиее значение (математическое ожидание) времени пребывания частиц, представляющее собой отношение объема аппарата V к расходу жидкой фазы Q.

При использовании ступенчато-противоточной схемы очистки сточных вод порошкообразным активным углем, когда время пребывания частиц суспензии в отстойнике намного больше времени их пребывания в адсорбционном аппарате с перемешиванием, можно приближенно считать, что соотношение (V-21) справедливо для аппарата каждой ступени.

В монографии [45] показано, что для расчета непрерывного реактора недостаточно использовать только одну величину среднего времени пребывания $\theta_п$ и нельзя игнорировать существование плотности распределения величины t, поскольку неполная отработка частиц, связанная с недостаточным их временем пребывания в реакторе, не компенсируется дополнительным поглощением растворенных веществ частицами, находящимися в аппарате более длительное время. Это вызвано различием скоростей поглощения в начале и конце процесса.

При построении теоретической модели непрерывной адсорбции в многоступенчатых противоточных адсорбционных установках необходимо учитывать основные закономерности кинетики адсорбции растворенных веществ [46]. В аппаратах — смесителях высокая степень перемешивания адсорбента и очищаемой воды обеспечивает быстрый подвод растворенных веществ к поверхности зерен, поэтому кинетика адсорбции в них в большинстве случаев лимитируется внутридиффузионным процессом. Внутридиффузионную кинетику адсорбции органических веществ из водных растворов определяет в основном диффузия адсорбированных молекул. Рассмотрим уравнения, моделирующие процесс адсорбции в трехступенчатой противоточной схеме с учетом времени пребывания частиц в реакторах, причем первым будем считать реактор, стоящий по направлению перемещения адсорбента. Тогда при условии постоянства концентраций поглощаемых веществ на каждой ступени (динамическое равновесие) для каждой ступени справедливы следующие уравнения:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial a_1}{\partial t_1} = D_a\left(\frac{\partial^2 a_1}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\,\frac{\partial a_1}{\partial r}\right) \\ &a_1(r, 0) = 0, \quad r^2\,\frac{\partial a_1}{\partial r}\Big|_{r=0} = 0 \\ &a_1\big|_{r=R} = f(C_1), \quad a = f(C) \end{aligned}\right\} \qquad \text{(V-22)}$$

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial a_2}{\partial t_2} = D_a\left(\frac{\partial a_2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\,\frac{\partial a_2}{\partial r}\right) \\ &a_2(r, 0) = a_1^* = \frac{3}{R^3}\int_0^R r^2 \int_0^\infty a_1(r, t_1)\,\Phi_1(t_1)\,dt_1 dr \\ &r^2\,\frac{\partial a_2}{\partial r}\Big|_{r=0} = 0, \quad a_2\big|_{r=R} = f(C_2), \quad a = f(C) \end{aligned}\right\} \qquad \text{(V-23)}$$

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{\partial a_3}{dt_3} = D_a\left(\frac{\partial^2 a_3}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\,\frac{\partial a_3}{\partial r}\right)\\
&a_3(r,\,0) = a_2^* = \frac{3}{R^3}\int_0^R r^2 \int_0^\infty a_2(r,\,t_3)\,\Phi_2(t_2)\,dt_2 dr\\
&r^2\frac{\partial a_3}{\partial r}\bigg|_{r=0} = 0, \quad a_3\big|_{r=R} = f(C_3), \quad a = f(C)
\end{aligned}\right\} \qquad \text{(V-24)}$$

где $a_i(r,\,t)$ — концентрации веществ в зерне в адсорбированном состоянии; D_a — коэффициент диффузии адсорбированных молекул; $a=f(C)$ — уравнение изотермы адсорбции; R — эквивалентный радиус зерна сорбента; a_i^* — средняя по времени и по объему гранулы величина адсорбции на i-й ступени; C_i — концентрация веществ на ступени i в растворе, которая достигается в реакторе при динамическом равновесии; $\Phi_i(t_i)$ — плотности распределения случайной величины t_i на ступени i.

Начальные условия $a_i(r,\,0)$ в уравнениях (V-22)—(V-24) отображают тот факт, что в смеситель на ступени i поступает адсорбент при $t_i=0$, уже насыщенный до величины a^*_{i-1}. Значение a^*_{i-1} вычисляют в соответствии с временем пребывания адсорбента на ступени i—1. Поскольку перед входом в смеситель ступени i активный уголь достаточно долго находится в отстойнике, концентрация адсорбированного вещества во всем объеме гранулы успевает в значительной мере выравняться. Это позволяет считать величину a^*_{i-1} средней по объему гранулы величиной адсорбции на ступени i—1.

Концентрации веществ на всех ступенях C_i связаны с соответствующими величинами адсорбции уравнениями баланса массы, которые для трехступенчатой схемы можно записать в виде

$$\left.\begin{aligned}
C_2 - C_1 &= \frac{q}{Q}\cdot\frac{3}{R^3}\int_0^R r^2\overline{a_1}(r)\,dr\\
C_3 - C_2 &= \frac{q}{Q}\cdot\frac{3}{R^3}\int_0^R r^2\left[\overline{a_2}(r) - \overline{a_1}(r)\right]dr\\
C_\text{н} - C_3 &= \frac{q}{Q}\cdot\frac{3}{R^3}\int_0^R r^2\left[\overline{a_3}(r) - \overline{a_2}(r)\right]dr
\end{aligned}\right\} \qquad \text{(V-25)}$$

где q — расход твердой фазы; $C_\text{н}$ — входная концентрация.

Уравнения (V-21)—(V-25) и являются теоретической моделью трехступенчатой противоточной адсорбционной установки непрерывного действия, учитывающей время пребывания частиц в реакторе. Используя аналитическое решение уравнений (V-21)—(V-24), соотношения (V-25) можно свести к системе нелинейных алгебраических уравнений относительно неиз-

*Таблица V-1. Параметры непрерывной противоточной адсорбции при различном числе ступеней очистки и разном значении времени пребывания частиц в аппарате**

Число ступеней n	Среднее время пребывания $\theta_п$, с	Удельный расход адсорбента q, кг/м³	Концентрация веществ на промежуточных ступенях, г O_2/м³	
			C_2	C_3
2	600	3,798	32,753	—
2	1200	2,969	33,147	—
2	1800	2,619	33,403	—
2	∞	1,654	34,853	—
3	600	2,278	25,633	42,073
3	1200	1,824	26,144	42,607
3	1800	1,634	26,476	42,940
3	∞	1,113	28,369	44,138

* $C_н$=74 г O_2/м³, C_1=15 г O_2/м³, R=10^{-4} м.

вестного расхода адсорбента и концентраций веществ на всех ступенях очистки за исключением первой.

В качестве примера рассмотрен расчет противоточно-ступенчатой схемы адсорбционной доочистки биологически очищенных сточных вод производства сульфатной целлюлозы. В опытах применяли порошкообразный активный уголь, полученный из бурого угля активацией водяным паром при 800 °С. Коэффициент D_a определяли сопоставлением теоретических и экспериментальных кинетических кривых; D_a=0,39·10^{-12} м²/с. Данные расчетов дозы адсорбента и концентраций веществ на промежуточных ступенях при различных значениях представлены в табл. V-1.

В [47] приведен анализ противоточной адсорбции в случае нелинейных изотерм (выпуклых и вогнутых) при различном числе ступеней очистки и достаточно большой продолжительности пребывания частиц адсорбента в аппарате ($\theta_п \longrightarrow \infty$) на примере адсорбции органических веществ из биологически очищенных сточных вод химико-металлургического предприятия и завода органического синтеза активными углями различных марок. Анализ полученных в этой работе результатов позволяет сделать ряд общих выводов, которые следует учитывать при проектировании многоступенчатых адсорбционных установок.

Наиболее целесообразно применение противоточных схем при необходимости очистки воды до низких остаточных концентраций загрязняющих веществ, поскольку использование многосекционных аппаратов позволяет снизить требуемую дозу адсорбента в 5—7 раз по сравнению с дозой для односекционных аппаратов. Если допустимая остаточная концентрация загрязняющих веществ относительно высока, то снижение дозы активного угля в многоступенчатых установках по сравнению с

дозой, необходимой для очистки воды в одиночном аппарате, не столь велико.

При выпуклых изотермах адсорбции нет необходимости в большом числе ступеней адсорбционных аппаратов независимо от глубины очистки сточной воды. Как правило, в данном случае можно ограничиться двумя ступенями очистки. При вогнутых изотермах адсорбции органических загрязнений активными углями применение многоступенчатых установок особенно эффективно. Даже в случае слабо вогнутых изотерм адсорбции необходимая доза активного угля при малом числе ступеней очистки оказывается намного выше, чем в случае линейной изотермы адсорбции. С ростом числа ступеней величины удельного расхода активного угля на очистку сточных вод от органических веществ сближаются независимо от формы изотермы адсорбции.

При одинаковых конечных концентрациях вещества в очищенной воде (на последней ступени адсорбции) необходимые дозы активного угля оказываются практически одинаковыми несмотря на то, что адсорбционная емкость угля при высоких концентрациях вещества (в неочищенной воде) может отличаться в несколько раз.

3. ДИНАМИКА СОРБЦИИ В ПЛОТНОМ СЛОЕ И РАСЧЕТ АДСОРБЦИОННЫХ ФИЛЬТРОВ

Одними из первых адсорбционных аппаратов, освоенных в промышленных условиях, были адсорберы с неподвижным плотным слоем. Простота устройства и надежность работы обусловили широкое использование аппаратов этого типа и в настоящее время, несмотря на ряд недостатков. Принцип действия адсорберов с неподвижным слоем заключается в пропускании жидкости, содержащей органическое загрязнение, через неподвижный плотный зернистый слой, который адсорбирует растворенные вещества, переносимые потоком. Существуют также аппараты непрерывного действия с движущимся плотным слоем. В верхнюю часть их непрерывно подается адсорбент, который движется сверху вниз обычно без нарушения контакта между частицами, а снизу подается раствор с определенной начальной концентрацией раствора. В задачу расчета таких аппаратов входит определение времени работы аппарата до появления проскоковой концентрации (в аппаратах периодического действия), степени использования адсорбента, размеров аппарата и т. д.

Фронтальная обработка плотного слоя адсорбента. Общепринятой моделью динамики адсорбции в неподвижном слое является модель фронтальной отработки слоя адсорбента [2, 41, 48, 49]. Остановимся на принципиальных положениях этой модели. Рассмотрим случай, когда концентрация адсорбата в слое до начала процесса равна нулю, а на входе колонки под-

держивается постоянная концентрация раствора. При прохождении «лобового» слоя в начальный период времени концентрация вещества в потоке резко падает из-за поглощения его граничным (лобовым) слоем адсорбента. Вследствие непрерывного подвода вещества с потоком концентрация адсорбированного вещества в лобовом слое достигает равновесной величины и далее не изменяется на протяжении всего процесса. После насыщения лобового слоя адсорбция вещества из потока в нем прекращается, и поток проходит этот участок без изменения концентрации. Время работы слоя до насыщения лобового участка принято называть периодом формирования фронта адсорбции. По окончании периода формирования фронта сорбции начинается второй период, для которого характерна неизменная форма выходной кривой. Концентрационный фронт перемещается с постоянной скоростью вдоль слоя, что указывает на стационарный режим процесса (рис. V-4). При этом существует область, называемая работающим слоем или зоной массопередачи, в которой концентрация падает от начальной практически до нулевой. Наличие этой зоны свидетельствует о сопротивлении массопередаче; причем, чем больше сопротивление, тем больше длина зоны.

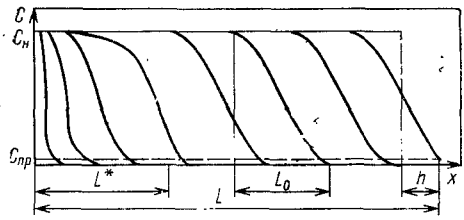


Рис. V-4. Формирование стационарного фронта адсорбции.

В тот момент, когда граница зоны массопередачи достигает выхода из слоя и появляется проскок растворенного вещества в фильтрат, весь слой адсорбента состоит из участка насыщенного до равновесия, и зоны массопередачи. Время работы адсорбционной колонны до проскока адсорбируемого вещества в фильтрат называют временем защитного действия слоя.

Стационарность процесса адсорбции можно считать экспериментально доказанной, если в пределах точности опытов соблюдаются два условия: равенство относительных концентраций адсорбата в подвижной и адсорбционных фазах системы и равенство скоростей движения концентрационных точек сорбционной волны.

Сопоставление длины зоны формирования фронта L^* с длиной зоны массопередачи L_0 при адсорбции растворенных веществ показало, что соотношение этих длин зависит от формы изотермы адсорбции. Для несильно выпуклых изотерм длина зоны формирования фронта в два и более раз больше длины зоны массопередачи. Для весьма выпуклых изотерм соотношением h^*/L_0 близко к единице и даже меньше ее [50].

Зависимость времени защитного действия слоя $t_{пр}$ от его

длины описывается уравнением Шилова [51]

$$t_{пр} = kL - t_0 \qquad \text{(V-26)}$$

где k — коэффициент защитного действия слоя; t_0 — потеря времени защитного действия; L — длина слоя.

Величина kL представляет собой время защитного действия слоя при бесконечно большой скорости адсорбции и предельно выпуклой изотерме. В этом случае момент проскока наступает при практически полном насыщении слоя, и величина k может быть рассчитана по соотношению

$$k = \frac{a_н + C_н}{vC_н} \qquad \text{(V-27)}$$

где $a_н$ — удельная адсорбция, равновесная с концентрацией раствора $C_н$ и отнесенная к единице объема слоя; найдена по изотерме адсорбции $a=f(C)$; v — средняя скорость потока, рассчитанная на полное сечение колонны с адсорбентом.

При бесконечно большой скорости адсорбции и предельно выпуклой изотерме зависимость $t_{пр}$ от L должна выражаться прямой линией, проходящей через начало координат (рис. V-5). Однако на практике этот случай не реализуется; и всегда существует распределение концентрации по длине слоя (см. рис. V-4). Следовательно, емкость адсорбента в пределах зоны массопередачи использована не полностью. Действительное время защитного действия слоя будет меньше, чем ожидаемое в случае бесконечно большой скорости адсорбции. Потеря времени защитного действия t_0 связана с длиной неиспользованного слоя h (см. рис. V-4) следующей зависимостью:

$$t_0 = kh$$

При изучении молекулярной и ионообменной адсорбции растворенных веществ показано, что выводы, полученные на основе модели фронтальной отработки слоя при адсорбции газов и паров, справедливы и при сорбции растворенных веществ. Следует отметить, что при адсорбции газов и паров коэффициент защитного действия слоя обычно определяют по приближенному соотношению

$$k = \frac{a_н}{vC_н}$$

поскольку в этом случае отношение $a_н/C_н$ имеет порядок 10^3—10^4. Для слабо адсорбирующихся растворенных веществ это отношение может быть небольшим ($a_н/C_н \sim 5$—10), и расчеты необходимо проводить по точной формуле (V-27).

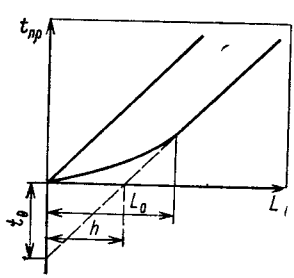


Рис. V-5. Зависимость времени защитного действия слоя от его длины

Рассмотрим способы вычисления

длины работающего слоя L_0 и длины неиспользованного слоя h. При проведении экспериментальных измерений в динамике адсорбции намного проще находить изменение концентрации во времени при фиксированной высоте слоя (выходную кривую), чем распределение концентрации по высоте слоя в данный момент времени. Величины L_0 и h могут быть определены с помощью выходной кривой по соотношениям

$$L_0 = L\frac{t_р - t_п}{t_р - (1-\varphi)(t_р - t_п)} \qquad \text{(V-28)}$$

$$h = L_0\varphi \qquad \text{(V-29)}$$

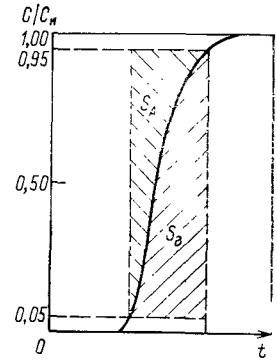


Рис. V-6. К определению фактора симметричности выходной кривой.

где $t_п$ — время появления за слоем проскоковой концентрации, равной $0{,}05C_н$; $t_р$ — продолжительность опыта до появления за слоем концентрации $0{,}95C_н$; φ — фактор симметричности выходной кривой [48, 52], определяется графически, как отношение площадей (рис. V-6)

$$\varphi = S_A/(S_A + S_B)$$

Формула Н. А. Шилова отражает влияние статического k и кинетического t_0 факторов на динамику поглощения слоем. При решении ряда технологических задач необходимо знать степень отработки адсорбционной емкости в данном сечении слоя в заданный момент времени, распределение концентрации вещества в подвижной фазе по высоте слоя, и т. д. Эти характеристики могут быть получены на основе теоретической модели неравновесной динамики адсорбции, позволяющей выявить влияние кинетики адсорбции на работу адсорбционной колонны.

Расчет динамики адсорбции растворенных веществ в неподвижном плотном слое активного угля. Теоретическая модель неравновесной динамики адсорбции в неподвижном плотном слое включает уравнения баланса массы, кинетики адсорбции, изотермы адсорбции и соответствующие краевые условия.

Уравнение баланса массы записывается в виде

$$\frac{\partial a}{\partial t} + \varepsilon_н \frac{\partial C}{\partial t} + v\frac{\partial C}{\partial x} = 0 \qquad \text{(V-30)}$$

где $a(x, t)$ — удельная адсорбция, отнесенная к единице объема слоя (с учетом насыпной плотности); $C(x, t)$ — концентрация вещества в жидкости; t — время; x — расстояние от входа в слой до уровня замера; $\varepsilon_н$ — порозность слоя, т. е. отношение объема пустот между зернами слоя к объему слоя.

В уравнении баланса массы (V-30) не учтен продольный перенос вещества в слое зерен адсорбента, обусловленный молекулярной диффузией вещества в растворе, а также флуктуациями скорости движения потока, вызванными недостаточно

упорядоченной упаковкой зерен в слое. Этот фактор играет заметную роль в случае поглощения паров из потока газа-носителя неподвижным слоем сорбента. При фильтровании же жидкостей роль продольного перемоса в динамике адсорбции не существенна, поэтому уравнение баланса массы для адсорбции вещества из растворов значительно упрощается.

Приближенное уравнение кинетики адсорбции, контролируемой внешнедиффузионным массопереносом, можно записать в виде

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \beta^g [C - \varphi(a)] \qquad \text{(V-31)}$$

где β^g — коэффициент внешнего массообмена, рассчитывается на единицу объема слоя.

Если динамика адсорбции контролируется внутридиффузионным массопереносом, то применяют приближенное уравнение, предложенное Глюкауфом, в котором движущая сила процесса записывается через разность концентраций в адсорбированном состоянии

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \beta^g_* [f(C) - a] \qquad \text{(V-32)}$$

где β^g_* — кинетический коэффициент внутреннего массопереноса.

Следует отметить, что коэффициент β^g_*, входящий в уравнение (V-32), практически не зависит от концентрационных факторов. В то же время использование уравнения (V-31) для количественного описания внутридиффузионной кинетики адсорбции связано с необходимостью учета зависимости коэффициента β^g от заполнения, что существенно осложняет теоретическую сторону исследования.

Исходные уравнения также включают уравнение изотермы адсорбции $C=\varphi(a)$ $[a=f(C)]$ и краевые условия, имеющие следующий физический смысл: в начальный момент колонна свободна от вещества

$$a(x, 0) = C(x, 0) = 0 \qquad \text{(V-33)}$$

а входная концентрации постоянна

$$C(0, t) = C_н \qquad \text{(V-34)}$$

Рассмотрим расчетные соотношения при линейной изотерме адсорбции

$$a = f(C) = k_Г C, \qquad C = \varphi(a) = \frac{1}{k_Г} a$$

При внешнедиффузионной динамике адсорбции решение уравнений (V-30), (V-31), (V-33) и (V-34) имеет относительно

функции $C(x, t)$ следующий вид:

$$C(x_1, t_1) = C_н e^{-x_1}\left\{e^{-t_1} I_0\left(2\sqrt{x_1 t_1}\right) + \frac{1}{x_1}\int_0^{x_1 t_1} I_0\left(2\sqrt{z}\right) e^{-\frac{z}{x_1}}\, dz\right\} \quad \text{(V-35)}$$

где $x_1 = \frac{x\beta g}{v}$; $t_1 = \frac{\beta g}{k_Г}\left(t - \frac{\varepsilon_н x}{v}\right)$; $I_0(\xi)$—модифицированная фуикция Бесселя первого порядка [33].

Решение в виде (V-35) получено в работе [53].

Расчетное соотношение для внутридиффузионной динамики адсорбции в случае линейной изотермы имеет также вид (V-35) с учетом замены x_1 и t_1 величинами x_2 и t_2 по формулам

$$x_2 = \frac{\beta g_* x k_Г}{v}, \qquad t_1 = \beta g_*\left(t - \frac{\varepsilon_н x}{v}\right)$$

Отметим, что кривые Шумана (см., например, монографию [43]), которые являются графиками решения уравнений (V-30)—(V-34), в последующем были для значений $x_t = 0 \div 3$ уточнены в [54] при расчете теплообмена в неподвижном слое, который описывается аналогичными уравнениями. В монографии [54] приведены удобные для расчетов графики, которые в параметрах динамики адсорбции в плотном слое представлены на рис. V-7. Графики на этом рис. позволяют в случае изотермы сорбции, близкой к прямолинейной, найти выходную кривую и распределение концентрации адсорбированного вещества вдоль слоя, необходимое для определения степени использования сорбента в динамических условиях при известных параметрах процесса как при внешне-, так и при внутридиффузионных механизмах массообмена.

При линейной изотерме адсорбции нет стационарного фронта адсорбционной волны. Фронт расширяется пропорционально $\sqrt{t}$ вследствие конечного значения кинетического коэффициента. В случае выпуклой изотермы адсорбции в стационарном режиме могут быть использованы следующие соотношения [7, 55, 56]:

$$t = \frac{\varepsilon_н x}{v} + \frac{a_н}{vC_н}\left\{x - \frac{v}{\beta g}\left[\frac{1}{p}\ln\left(\frac{C_н}{C} - 1\right) + \ln\frac{C_н}{C} - 1\right]\right\} \text{—внешнедиффузионный режим} \quad \text{(V-36)}$$

$$t = \frac{\varepsilon_п x}{v} + \frac{a_н}{vC_н}\left\{x - \frac{vC_н}{\beta g_* a_н}\left[\frac{1}{p}\ln\left(\frac{C_п}{C} - 1\right) + \ln\left(1 - \frac{C}{C_н}\right) + 1\right]\right\} \text{—внутридиффузионный режим} \quad \text{(V-37)}$$

где $p = C_н/C_{0,5}$; $C_{0,5}$ — содержание вещества в потоке, равновесное с количеством адсорбированного вещества, равным половине максимально адсорбируе-

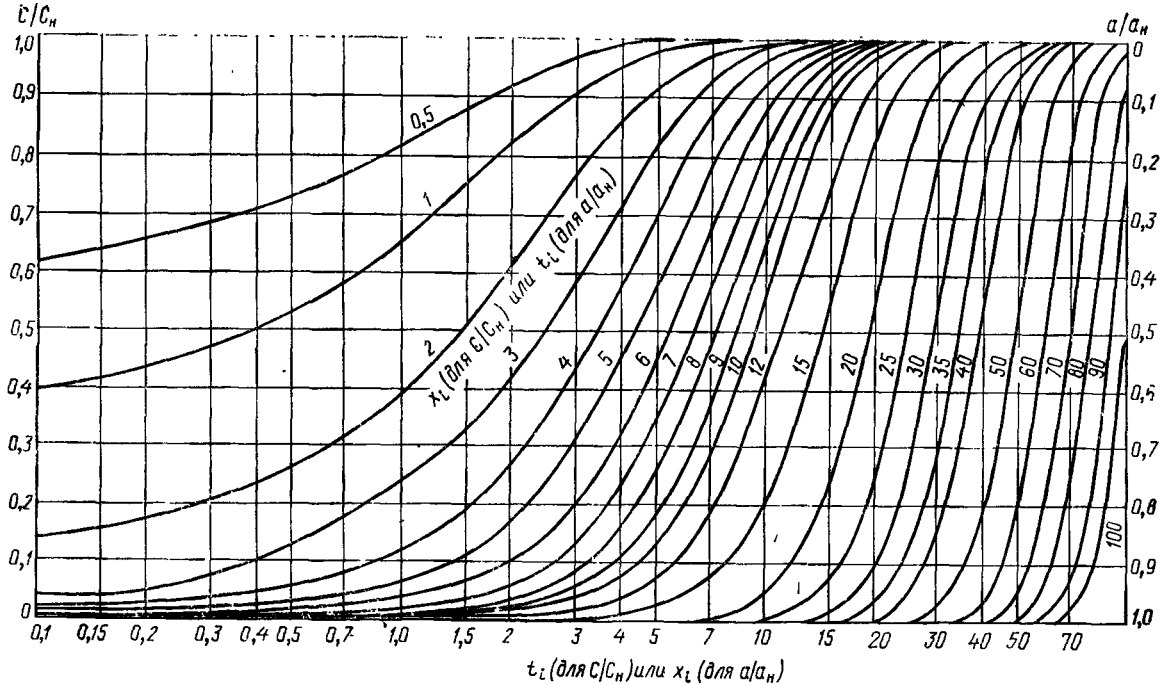


Рис. V-7. Расчетный график для определения выходной кривой и изменения концентрации адсорбированного вещества вдоль слоя при линейной изотерме адсорбции.

мого; кроме того, величины $a_н$ и p можно вычислить на основании представлений, изложенных в предыдущей главе

$$a_н = \frac{\frac{KV_a\rho_н C_н}{10^3 f}}{1+\frac{K(V^* - V_{H_2O})}{10^3 f}}, \qquad p = \frac{K(V^* - V_{H_2O})}{10^3 f} C_н$$

Для расчетов по соотношениям (V-35)—(V-37) необходимы численные значения коэффициентов массоотдачи β^g и внутреннего массопереноса β^g_* в условиях динамики адсорбции в плотном слое. В работе [57] получены критериальные уравнения для расчета величины β^g

$$Nu = 4{,}102Re^{0{,}714}\cdot Pr^{0{,}333} \quad (0{,}2 \leqslant Re < 1{,}0) \qquad (V\text{-}38)$$

$$Nu = 4{,}121Re^{0{,}478}\cdot Pr^{0{,}333} \quad (1{,}0 \leqslant Re \leqslant 4{,}0) \qquad (V\text{-}39)$$

где $Nu = \frac{\beta^g d^2}{D_м}$, $Re = \frac{vd}{\nu}$, $Pr = \frac{\nu}{D_м}$.

Там же показано, что внешнедиффузионный массообмен характерен для значений $Re < 1{,}0$. Для этой стадии наблюдается существенная зависимость коэффициента массоотдачи β^g от средней скорости потока v, рассчитанной на полное сечение колонны. Отметим, что при поглощении растворенных веществ область внешнего переноса массы смещена в сторону более низких чисел Рейнольдса по сравнению с числами Рейнольдса при адсорбции газов и паров. Причина этого, по-видимому, заключается в различии соотношений толщин диффузионного и гидродинамического пограничных слоев при обтекании тел газами и капельными жидкостями [2].

При $Re > 4$ величина Nu остается практически постоянной, что указывает на внутреннюю массопроводность как определяющую стадию процесса. Разграничив таким образом стадии массопереноса, можно выбрать расчетную формулу (V-36) или (V-37). При $Re > 4$ в расчетах по соотношению (V-37) необходимо оперировать коэффициентом β^g_*. В [58] показано, что величину β^g_* можно приближенно оценить по соотношению

$$\beta^g_* = \frac{\beta^g C_н}{a_н}$$

Значения β^g_* в этом случае необходимо вычислять из условия

$$Nu \cdot Pr^{-0{,}333} = 8$$

Величину β^g_* можно также найти по известному значению коэффициента диффузии адсорбированных молекул D_a [59]:

$$\beta^g_* = \frac{15D_a}{R^2}$$

На рис. V-8 представлены выходные кривые адсорбции *п*-нитроанилина углем КАД из водных растворов при различных

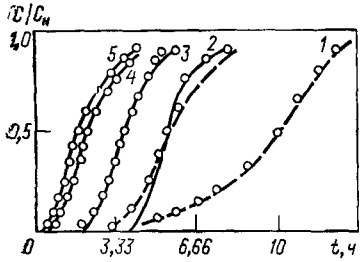


Рис. V-8. Выходные кривые динамики адсорбции *п*-нитроанилина из водных растворов ($C_н$=1,4 моль/м³) для плотного слоя угля КАД при различных скорости потока v и высоте слоя x:
1 — v=3,242 м/ч, x=0,07 м; *2* — v=13,2 м/ч, x=0,22 м; *3* — v=19,44 м/ч, x=0,16 м; *4* — v=30 м/ч, x=0,16 м; *5* — v=36 м/ч, x=0,16 м [точками обозначены экспериментальные данные; сплошные линии — выходные кривые, рассчитанные по формуле (V-37); штриховые — по уравнению (V-36)].

скоростях фильтрования жидкости через неподвижный слой. Как видно из сопоставления теоретически рассчитанных и экспериментальных выходных кривых, соотношения (V-36) и (V-37) хорошо описывают динамику адсорбции в плотном слое при соответственно малых и больших значениях v. Если процесс протекает в смешанно-диффузионной области, то часть выходной кривой (при малых степенях насыщения адсорбента) описывается уравнением (V-36) — штриховая кривая, а при большой степени насыщения — уравнением (V-37) — сплошная линия.

Динамика адсорбции при внутридиффузионном механизме массопереноса существенно зависит от размеров зерен. В шихте, состоящей из зерен различных размеров, в фиксированный момент времени процесс поглощения будет находиться на разных стадиях. Поэтому суммарная выходная кривая будет количественно отличаться от выходных кривых для монодисперсных фракций. Динамика адсорбции в этом случае будет зависеть от количества зерен каждой фракции. Методика расчета динамики адсорбции из растворов неподвижным слоем полидисперсной шихты рассмотрена в [60].

При расчете динамики адсорбции органических веществ из биологически очищенных сточных вод всю сумму органических загрязнений можно в первом приближении рассматривать как индивидуальное адсорбирующееся вещество [37].

Наиболее перспективным применением процесса адсорбции в неподвижном слое является использование каскада последовательно включенных колонн, поскольку при таком технологическом режиме можно добиться наибольшей степени использования емкости сорбента в колонне, выводимой на регенерацию. Динамика адсорбции в каскаде колонн с неподвижным слоем моделируется исходными уравнениями (V-30)—(V-32), однако начальные условия задачи в этом случае должны изменяться от цикла к циклу. Методика расчета динамики адсорбции в каскаде колонн с плотным слоем рассмотрена в [61].

Адсорбция в плотном движущемся слое. В аппарате с плотным движущимся слоем гранулированный адсорбент перемещается со скоростью w навстречу потоку жидкости, имеющему скорость v. Основы расчета такого аппарата предложены О. М. Тодесом [62]. В случае выпуклых изотерм адсорбции ско-

рость перемещения фронта адсорбции вдоль слоя, т. е. величина, обратная коэффициенту защитного действия, для аппаратов с плотным движущимся слоем рассчитывается по соотношению

$$U = \frac{v + w}{1 + \frac{C_н}{a_н}} - w = U_0 - \frac{w}{1 + \frac{C_н}{a_н}}$$

где

$$U_0 = \frac{v}{1 + \frac{a_н}{C_н}}$$

Из данных работы О. М. Тодеса следует, что для повышения степени отработки шихты в адсорбере с движущимся слоем необходимо поддерживать скорость его перемещения в несколько раз большую, чем скорость U_0 и применять длинные реакторы. Модель процесса сорбции в плотном движущемся слое при нелинейных изотермах предложена в [63].

4. ДИНАМИКА АДСОРБЦИИ РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ В АППАРАТАХ С ПСЕВДООЖИЖЕННЫМ СЛОЕМ СОРБЕНТА

Псевдоожиженный слой периодического действия. Анализ закономерностей динамики адсорбции растворенных веществ в аппаратах с псевдоожиженным слоем периодического действия проведен в [64, 65] на основе экспериментального изучения процесса поглощения веществ активными углями. В [65] отношение длины слоя $L_в$ к диаметру аппарата D взято примерно таким, какое принято в промышленных условиях.

Особенности адсорбции растворенных веществ в аппаратах периодического действия с псевдоожиженным слоем связаны с соотношением времени полного перемешивания частиц и времени насыщения адсорбента при различных степенях расширения слоя. На рис. V-9 представлены зависимости времени защитного действия слоя $t_{пр}$ от его длины $L_в$ при адсорбции *п*-нитроанилина из водных растворов углем КАД. Из рисунка видно, что характер этих зависимостей различный. При относительно низких скоростях потока, когда степень расширения слоя находится в пределах от 1,25 до 1,9, вполне четко наблюдается потеря времени защитного действия слоя (рис. V-9, *а*). При скоростях потока, обеспечивающих расширение слоя более двукратного, время защитного действия псевдоожиженного слоя периодического действия, начиная с некоторой длины слоя, изменяется прямо пропорционально длине слоя (рис. V-9, *б*), причем потеря времени защитного действия практически равна нулю.

Такая особенность работы псевдоожиженного слоя при малых степенях его расширения связана с тем, что при относительно низких скоростях потока насыщение адсорбента осу-

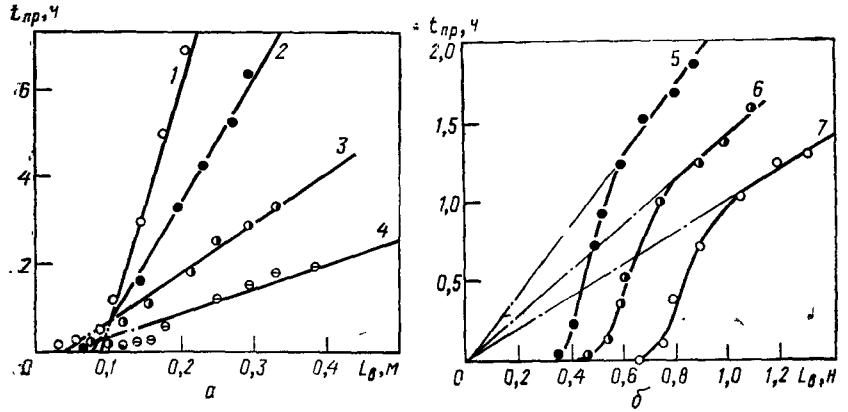


Рис. V-9. Зависимость времени защитного действия псевдоожиженного слоя периодического действия от его длины для адсорбции *п*-нитроанилина из водных растворов углем КАД при различном относительном расширении слоя $L_в/L$:

1 — 1,25; *2* — 1,35; *3* — 1,50; *4* — 1,75; *5* — 2,0; *6* — 2,5; *7* — 3,0.

ществляется быстрее, чем наступает полное перемешивание частиц. Результатом этого и является некоторое сходство с условиями адсорбции из потока плотным слоем гранул адсорбента, следовательно, и потеря времени защитного действия слоя. С ростом скорости потока интенсивность перемешивания частиц в слое возрастает, а время, необходимое для их полного перемешивания, сокращается. При этом величина $t_0 \approx 0$.

При изучении динамики адсорбции в таких аппаратах, когда ожижающим агентом служила паро-газовая смесь, установлено [66], что время защитного действия псевдоожиженного слоя периодического действия практически равно нулю. Коэффициент перемешивания частиц в псевдоожиженном слое, создаваемом газовым потоком, сильно отличается от соответствующего коэффициента в системе жидкость — твердое тело [41]. Хорошее перемешивание твердой фазы в этом случае приводит к тому, что частицы находятся примерно одинаковое время в любом участке реактора. Если стадией, определяющей процесс, является внешний перенос массы, то массообмен в такой системе заканчивается на небольшой высоте (примерно 5—10 диаметров зерна) от газораспределительной решетки. При адсорбции газов и паров характерны резкий экспоненциальный профиль распределения концентрации вещества по высоте слоя и постоянство величины адсорбции во всех точках слоя. Следствием этого и являются пренебрежимо малая потеря времени защитного действия слоя и линейная зависимость величины $t_{пр}$ от $L_в$ в системе газ — твердое тело.

Существуют различные теоретические модели гидродинамики и массообмена в аппаратах периодического действия с псевдо-

ожиженным слоем, детальный обзор которых приведен в монографиях [67, 68]. В инженерных расчетах нашла практическое применение модель, предложенная в работах [69, 70], разработанная в предположении, что слой твердых частиц идеально перемешан, а поток движется в режиме идеального вытеснения. При выходных концентрациях, равновесных с величиной адсорбции в слое, анализ процесса можно вести на основе уравнения материального баланса, записанного для слоя длины $L_в$

$$L_в \frac{da}{dt} = v\,[C_н - \varphi(a)] \qquad \text{(V-40)}$$

где v — линейная скорость потока; $C_н$ — входиая концентрация раствора.

При изотерме адсорбции, записанной в виде

$$a(c) = \frac{A_1 C}{1 + B_1 C},$$

и начальном условии $a(0) = 0$ решение уравнения (V-40) записывается следующим образом:

$$\frac{a}{a_н} - \frac{1}{BC_н} \ln\left(1 - \frac{a}{a_н}\right) = \frac{v(1 + BC_н)}{BL_в a_н} \qquad \text{(V-41)}$$

где $a_н = a(C_н)$.

На рис. V-10 сопоставлены выходные кривые при адсорбции n-нитроанилина из водных растворов углем КАД в псевдоожиженном слое периодического действия с теоретически рассчи-

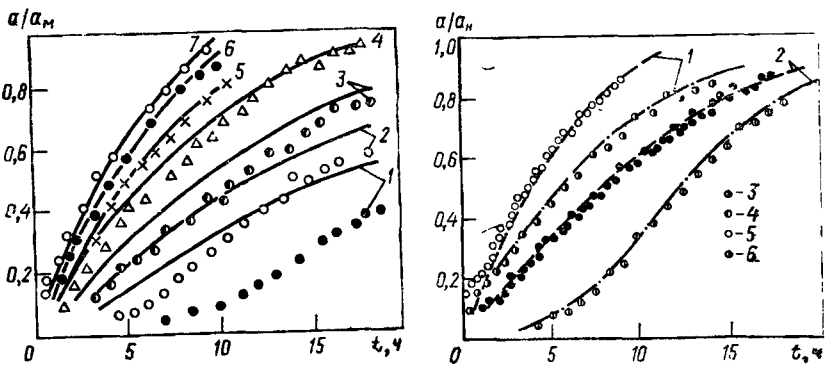


Рис. V-10. Зависимости отиосительиой величины адсорбции от времени при различном отиосительиом расширении псевдоожижениого слоя периодического действия $L_в/L$:

1 — 1,25; *2* — 1,35; *3* — 1,5; *4* — 1,75; *5* — 2,0; *6* — 2,5; *7* — 3,0 [точки — эксперимеитальные данные при адсорбции *n*-нитроанилина из водных растворов на угле КАД, сплошные линии — кривые, рассчитанные по соотношению (V-41)].

Рис. V-11. Зависимость относительиой величиины адсорбции *n*-нитроанилина неподвижиым и псевдоожижеиным слоем угля КАД ($L_в/L = 3{,}0$; $v = 45$ м/ч):

1 — $L_в = 0{,}66$ м; *2* — $L_в = 1{,}32$ м; *3, 4* — экспериментальные данные для неподвижного слоя; *5, 6* — эксперимеитальные данные для псевдоожиженного слоя.

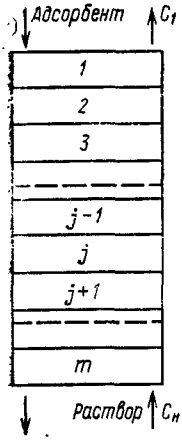


Рис. V-12. К расчету многоступенчатого адсорбера непрерывного действия с псевдоожиженным слоем.

танными по уравнению (V-41). Удовлетворительное согласование этих кривых получено при расширениях слоя более двухкратного, следовательно, это соотношение можно применять для расчета процесса при относительно высоких скоростях движения восходящего потока. Расхождение расчетных и экспериментальных кривых при низких степенях расширения слоя связано с отклонением реального процесса от режима идеального смешения.

Сопоставление выходных кривых для неподвижного и псевдоожиженного слоев при одинаковом зернении сорбента и равных массах загруженного в колонку угля, скоростях потока и начальных концентрациях вещества, проведенное на рис. V-11 показывает, что время работы неподвижного слоя до проскока адсорбируемого вещества в фильтрат всегда больше, чем время работы псевдоожиженного слоя периодического действия.

Адсорбция в аппаратах непрерывного действия с псевдоожиженным слоем. Отличительной особенностью аппарата для непрерывной адсорбции в псевдоожиженном слое по сравнению с аппаратом периодического действия является большая производительность. Как показано в монографии [41], по высоте псевдоожиженного слоя непрерывного действия при постоянной скорости подвода вещества устанавливается определенный стационарный профиль концентраций, несмотря на неравномерность отработки частиц в таком слое. В аппаратах непрерывного действия массообмен заканчивается на определенной высоте от входа в адсорбер. Необходимо отметить, что при адсорбции растворенных веществ длина участка массообмена больше, чем при адсорбции газов и паров. Это объясняется тем, что коэффициент массообмена в системе жидкость — твердое тело по крайней мере на порядок меньше соответствующего коэффициента в системе газ — твердое тело. Однако и в случае адсорбции из растворов выше некоторого участка слоя в потоке устанавливается постоянная концентрация вещества, равновесная со средней степенью отработки адсорбента. В таком случае расчет процесса адсорбции в аппарате непрерывного действия можно проводить [41], используя уравнение материального баланса

$$ua = v[C_н - \varphi(a)] \qquad \text{(V-42)}$$

где u и v — скорости подачи соответственно твердой и жидкой фаз.

Приближенный расчет многосекционного аппарата непрерывного действия с псевдоожиженным слоем можно выполнять по уравнениям материального баланса, полученным в [71].

Пусть в такой адсорбер, содержащий m ступеней, сверху подается со скоростью u чистый сорбент, а снизу со скоростью v раствор с концентрацией $C_н$. Тогда выходная концентрация ступени j будет входной для ступени $j-1$, а сорбент, поступающий со ступени j на ступень $j+1$, будет находиться в равновесии с составом жидкой фазы ступени j (рис. V-12). Система балансовых уравнений в этом случае имеет вид

$$\frac{u}{v}[f(C_j) - f(C_{j-1})] - C_{j+1} + C_j = 0 \quad (j = 1, 2, \ldots, m) \qquad \text{(V-43)}$$

Формулы (V-43) при заданных изотерме адсорбции и скорости подачи раствора позволяют определить скорость подачи адсорбента (следовательно, и расход адсорбента) при одинаковом значении выходной концентрации, но при различном числе ступеней.

ГЛАВА VI

АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ АДСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

При проведении адсорбционной очистки сточных вод активными углями выбор варианта определяется оптимальными условиями применения адсорбента и зависит от метода его регенерации, требуемой производительности установки, потерь активного угля в цикле адсорбция — регенерация, дисперсности твердой фазы, наличия взвешенных веществ в очищаемой сточной воде и т. д. Экономичность конструкции зависит от энергозатрат, расхода активного угля и его износа в аппарате, объема вспомогательного оборудования, сложности и трудоемкости обслуживания.

В этой главе рассмотрены конструкции адсорбционных аппаратов, получившие широкое распространение в отечественной и зарубежной практике при извлечении органических загрязнений активными углями, а также новые оригинальные разработки адсорберов, выполненные в последние годы у нас в стране и за рубежом. Из различных конструктивных решений сорбционных установок, используемых в промышленности, можно выделить три типа массообменных аппаратов, принципиально различающиеся по условиям контакта адсорбента и очищаемой жидкости: с плотным слоем, псевдоожиженным слоем и принудительным перемешиванием (механическим или пневматическим). Другие типы адсорбционных аппаратов по условиям массообмена между жидкостью и адсорбентом можно рассматривать в большинстве случаев как модификации указанных трех. Основываясь на такой классификации адсорберов, остановимся на приемах аппаратурного оформления адсорбционных процессов очистки сточных вод.

Аппараты с неподвижным слоем адсорбента. Принцип действия таких аппаратов заключается в фильтровании жидкости через неподвижный слой адсорбента до проскока в фильтрат извлекаемых веществ в количестве, превышающем заданный по технологическим условиям предел, например до появления в фильтрате концентрации вещества, превышающей его предельно-допустимую концентрацию (ПДК) в водоеме, либо допустимый уровень содержания органических веществ в технической воде в случае возврата очищенных стоков на предприятие. Они выполняются закрытыми (напорными) в виде стальных цилиндрических колонн (рис. VI-1), рассчитанных на работу под давлением, или открытыми (безнапорными) в виде резервуаров прямоугольного или круглого сечения (рис. VI-2). Каждый адсорбер оборудуется необходимым числом задвижек и вентилей для управления работой аппарата, отбора проб воды и выпуска воздуха или газов, попадающих в адсорбер вместе с очищаемой водой.

Основная контрольно-измерительная аппаратура адсорбционных колонн включает расходомер для замера мгновенной производительности адсорбера и суммирующий счетчик, показывающий общее количество очищенной воды. Напорные ад-

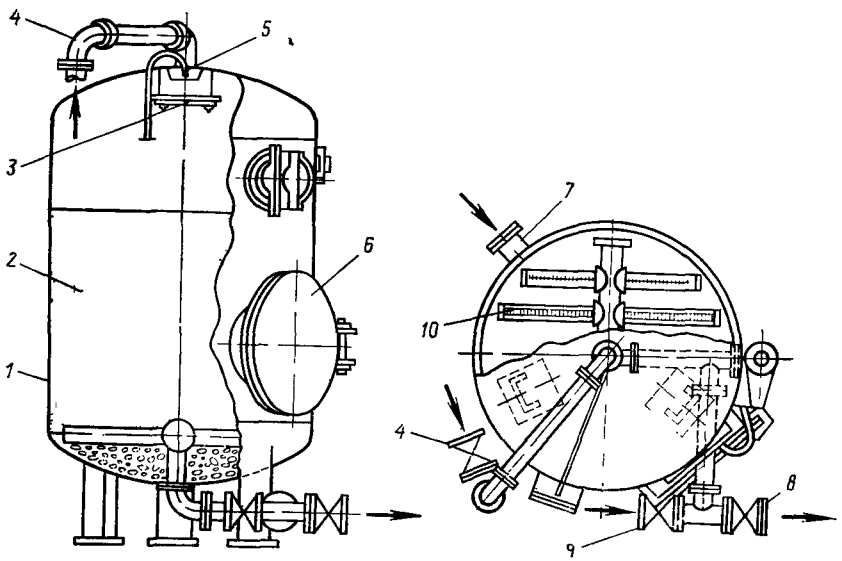


Рис. VI-1. Схема вертикального напорного адсорбера:

1 — корпус, *2* — неподвижный слой активного угля, *3* — отбойник, *4* — трубопровод подачи очищаемой сточной воды, *5* — трубка для сброса воздуха, *6* — люк, *7* — трубопровод гидровыгрузки активного угля, *8* — трубопровод отвода очищенной воды; *9* — трубопровод подачи взрыхляющей воды, *10* — распределительная система труб.

сорберы дополнительно оборудуют манометрами, регистрирующими давление до и после аппарата. В качестве материала корпусов напорных адсорбционных колонн большей частью применяют углеродистую сталь, защищенную от коррозии гуммирующим составом, полимерными пленками, перхлорвиниловым лаком или окраской. Если условия регенерации активного угля требуют нагревания до температуры, при которой эти покрытия неустойчивы, применяют для корпусов адсорберов нержавеющие стали. Следует заметить, что углеродистая сталь корродирует при контакте с активным углем даже в неагрессивных растворах, так как зерна угля со сталью образуют локальные гальванические пары.

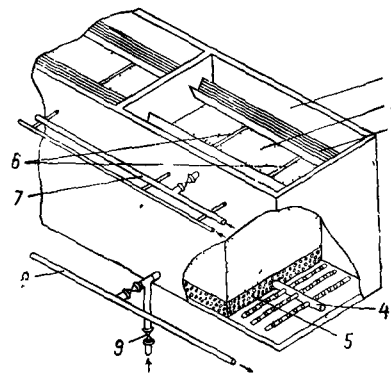


Рис. VI-2. Схема безнапорного железобетонного адсорбера:
1 — корпус; *2* — активный уголь; *3* — желоб для сбора очищенной воды; *4* — дренажная система; *5* — поддерживающие гравийные слои; *6* — трубопроводы поверхностной промывки слоя адсорбента; *7* — трубопровод подачи очищаемой сточной воды; *8* — трубопровод отвода очищенной воды; *9* — трубопровод подачи взрыхляющей воды.

Направление движения жидкости в адсорберах с неподвижным слоем может быть как сверху вниз, так и снизу вверх. При фильтровании воды сверху вниз верхний слой активного угля наряду с поглощением растворенных органических загрязнений задерживает высокодисперсные взвеси, если предварительно они не были удалены из сточной воды. Накопление осадка в слое загрузки является крайне нежелательным явлением, так как вследствие этого уменьшается свободный объем межзернового пространства слоя угля и увеличивается гидравлическое сопротивление загрузки.

В ряде случаев [1, 2] рост потери напора в слое происходит настолько быстро, что адсорбционную колонну приходится останавливать на промывку значительно раньше, чем наступает проскок адсорбируемого вещества в фильтрат. Поэтому в адсорбционных аппаратах, предназначенных для фильтрования воды сверху вниз, предусматривают возможность подачи воды для поверхностной промывки слоя адсорбента (см. рис. VI-2), т. е. для отмывки верхних слоев загрузки, где накапливается основная масса взвешенных веществ. В адсорберах с движением очищаемой жидкости снизу вверх приходится производить отмывку всего неподвижного слоя в случае его кольматации тонкодисперсной взвесью. Существенным недостатком такой промывки слоя адсорбента является нарушение упорядоченного размещения работающего и отработанного участков слоя, что в конечном итоге приводит к сокращению длительности работы слоя адсорбента до проскока. Наиболее надежно перед адсорбционной очисткой в аппаратах с неподвижным слоем активного

угля удалять взвешенные вещества, находящиеся в сточной воде, на фильтрах, загруженных песком, дробленым антрацитом или керамзитом.

Успешная работа аппарата с неподвижным слоем активного угля во многом зависит от равномерности распределения и сбора очищенной воды по площади адсорбера. Эта задача возлагается на распределительные (дренажные) системы. В простейшем случае распределительное устройство представляет собой решетку, загруженную слоем щебня или гравия, препятствующим провалу зерен активного угля через отверстия решетки. Малое сопротивление такой распределительной системы, однако, не обеспечивает равномерности распределения воды по сечению аппарата, что особенно ощутимо при больших размерах адсорбера. Поэтому рекомендуется применять распределительные системы большого сопротивления. На рис. VI-2 показана схема такой распределительной системы из стальных труб с отверстиями (при наличии поддерживающих гравийных слоев). Подобные распределительные системы одинаково успешно эксплуатируются в аппаратах с нижней и верхней подачей очищаемой сточной воды. Дренажные системы без поддерживающих слоев в виде щелевых колпачков или труб с фрезерованными щелями размером 0,2—0,5 мм (рис. VI-1) допускается применять лишь при подаче сточной воды в аппарат сверху вниз во избежание засорения щелей высокодисперсными взвесями.

В промышленных установках для извлечения органических загрязнений из воды обычно применяют вертикальные адсорберы, изготовляемые по индивидуальным проектам или выпускаемые серийно [3]. Использовать в установках для очистки воды горизонтальные или кольцевые адсорберы, применяемые для адсорбции газов и паров [4, 5], как правило, нецелесообразно, так как при адсорбции из растворов необходима значительная высота слоя активного угля.

Как было показано в главе V, в момент проскока растворенного вещества в фильтрат часть слоя активного угля (на участке зоны массообмена) не может быть насыщена до равновесия с концентрацией загрязнений в воде, поступающей на очистку. Для повышения степени использования адсорбента в большинстве случаев включают 2—4 аппарата последовательно таким образом, чтобы после проскока загрязнения в фильтрат за последней колонной блока лишь первая по движению воды колонна, в которой весь адсорбент практически насыщен до равновесия, отключалась на регенерацию.

Одновременно переключением задвижек на обвязывающих трубопроводах к последней колонне блока подключают колонну с ранее отрегенерированным активным углем. Таким образом, установки, состоящие из блока нескольких адсорбционных колонн периодического действия, работают по проточно-циклической схеме, обеспечивающей непрерывность процесса очистки сточной воды.

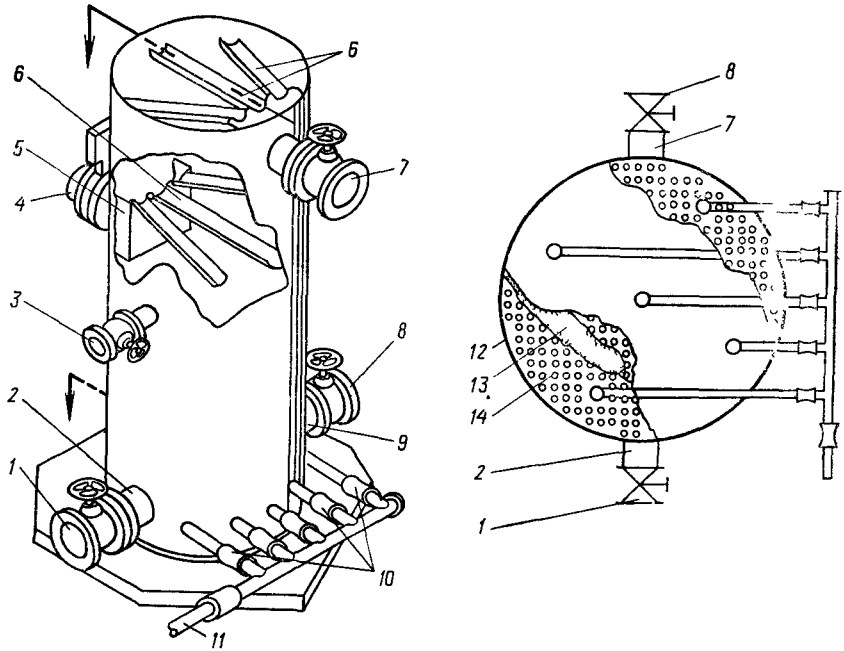


Рис. VI-3. Схема адсорбционного аппарата фирмы «Энвиротек»:
1, 8 — запорные клапаны; *2, 9* — патрубки подачи очищаемой сточной воды, *3* — патрубок для ввода свежего и отрегенерированного активного угля, *4, 7* — соответственно нижняя и верхняя системы отвода очищенной воды, *5* — сборник очищенной воды, *6* — желоба для сбора очищенной воды; *10* — система труб для отвода отработанного адсорбента, *11* — коллектор отвода отработанного активного угля; *12* — корпус, *13* — активный уголь, *14* — перфорированная плита

Следует отметить, что реализация подобной технологической схемы адсорбционной очистки стоков требует довольно сложной системы обвязки адсорберов, большого числа дорогостоящей запорно-регулировочной аппаратуры. Разработка американской фирмы «Энвиротек» [6] позволяет до некоторой степени упростить систему управления последовательно работающими колоннами при определенной модернизации адсорбционного аппарата. Предложенная фирмой «Энвиротек» колонна имеет особую систему ввода и вывода воды (рис. VI-3), обеспечивающую при соединении двух таких колонн в единую систему возможность проведения обработки стоков в последовательно-реверсивном режиме.

Аппарат имеет цилиндрический корпус *12*, загруженный слоем гранулированного активного угля *13*. Адсорбент засыпается на перфорированную плиту *14*, через которую жидкость проходит равномерным потоком вверх, а провал зерен активного угля предотвращается вставленными в ее отверстия насадками. Для подачи очищаемой воды в аппарат служат два патрубка *2* и *9*, оборудованные запорными клапанами *1* и *8*. Во время ра-

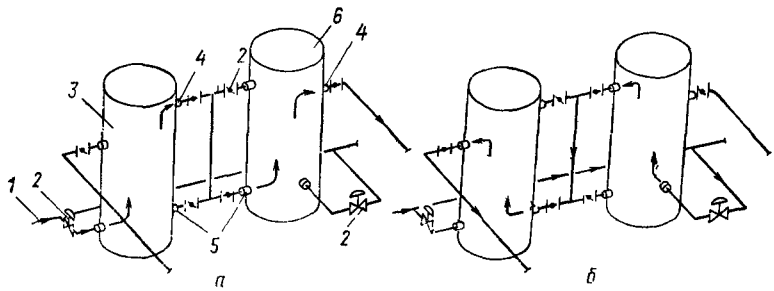


Рис. VI-4. Схема подключения адсорберов фирмы «Энвиротек»:
1 — трубопровод подачи сточных вод; *2* — запорные клапаны; *3, 6* — адсорбционные аппараты; *4* — патрубки отвода очищенной воды; *5* — патрубки подачи сточной воды в аппараты.

боты колонны патрубки открываются попеременно и соответственно изменяется точка ввода жидкости в колонну. Через патрубок *3* в аппарат поступает свежий и регенерированный активный уголь, а отработанный уголь выгружается через систему труб *10*. Системы отвода очищенной воды, расположенные над слоем угля, размещены в двух уровнях *4* и *7*. В конструктивном отношении они идентичны и состоят из желобов *6* и сборника *5*, смонтированного на боковой стенке корпуса. Очищенная вода выходит из аппарата либо через выходной патрубок *7* верхней дренажной системы, либо через патрубок *4* нижней отводной системы.

На рис. VI-4 показана схема работы двух последовательно соединенных колонн. Сточная вода подается по трубопроводу *1* и поступает в ту или иную колонну в зависимости от положения клапанов. Верхние выходные патрубки *4* соединены с входными патрубками *5*. На рис. VI-4, *а* приведена схема соединения, когда сточная вода подается сначала в адсорбер *3*, а затем в адсорбер *6*. Обратное движение потока очищаемой жидкости показано на рис. VI-4, *б*.

Простота и надежность работы адсорбционных аппаратов с неподвижным слоем обусловили их широкое применение в технологии очистки сточных вод. В СССР они, как правило, применяются на установках малой мощности для локальной очистки стоков с последующей утилизацией извлекаемых из воды ценных продуктов [7—9]. За рубежом (преимущественно, в США) аппараты с неподвижным слоем активного угля используются на установках большой производительности для очистки общезаводских промышленных сточных вод, а также для доочистки биологически очищенных стоков.

Эксплуатация очистных сооружений, оборудованных адсорберами с неподвижным слоем загрузки, выявила ряд существенных проблем: трудность транспортировки активного угля по отдельным технологическим стадиям, образование воздуш-

ных пустот в слое и в силу этого нарушение работы аппарата, бурный рост биопленки на поверхности зерен угля и развитие в слое нежелательных анаэробных процессов при доочистке биологически очищенных сточных вод [10]. К тому же, в промышленных условиях нередко оказывается необходимым использование батарей из трех и большего числа последовательно включенных колонн с активным углем, высота которых достигает 21,0 м [10, 11]. Недостатком адсорбционных аппаратов с неподвижным слоем является также необходимость одновременной перегрузки большой массы активного угля, значительная часть которого менее насыщена органическими веществами по сравнению с адсорбентом, находящимся в первом по ходу движения очищаемой сточной жидкости адсорбционном аппарате. Поэтому применять адсорбционные установки, состоящие из ряда последовательно работающих колонн с неподвижным слоем, оказывается экономически целесообразно лишь при возможности регенерации отработанного активного угля непосредственно в адсорбере (например, отгонкой поглощенного вещества с водяным паром или экстракцией растворителем), так как в этом случае сокращаются потери активного угля при его выгрузке, транспортировке на регенерацию и обратной загрузке в адсорбер.

Аппараты с движущимся слоем адсорбента. Существенно уменьшить объем требуемого количества активного угля позволяют аппараты непрерывного действия с плотным движущимся слоем адсорбента. Принцип действия аппаратов этого типа заключается в том, что очищаемая жидкость движется снизу вверх, а плотный слой адсорбента перемещается навстречу ей со скоростью, обеспечивающей неизменное по высоте колонны распределение адсорбированного вещества. При этом количество поступающего в аппарат свежего и отрегенерированного активного угля должно быть сбалансировано с массой отводимого на регенерацию адсорбента.

Аппараты с плотным движущимся слоем по принципу перемещения активного угля в колонне можно подразделить на две группы. К первой группе относятся адсорберы, в которых уголь перемещается навстречу потоку очищаемой сточной воды под действием силы тяжести. Ко второй группе относятся аппараты, в которых перемещение слоя адсорбента обеспечивается различными механическими устройствами. В аппаратах, относящихся к обеим группам, подача свежего и выгрузка отработанного адсорбента может осуществляться непрерывно или периодически отдельными порциями. Следует отметить, что в технологии очистки воды и сточных вод обычно применяют аппараты, в которых сорбент движется под действием силы тяжести. Конструкция одного из аппаратов этого типа, работающего в противоточном режиме с периодической подачей адсорбента, приведена на рис. VI-5. Адсорбер разработан и запатентован фирмой «Американ Поташ энд Кэмикэл Корпорейшн» [12] для про-

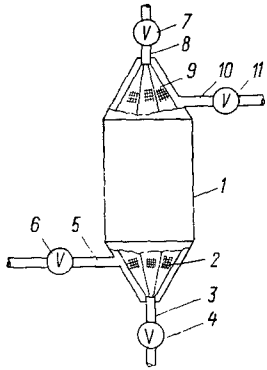


Рис. VI-5. Схема адсорбера с движущимся слоем адсорбента фирмы «Американ Поташ энд Кэмикэл Корпорейшн».

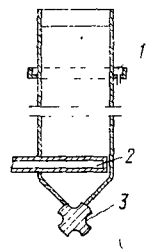


Рис. VI-6. Схема адсорбера с движущимся слоем фирмы «Американ Стандарт Ойл Инкорпорейшн».

цессов очистки разнообразных жидких и газообразных сред различными адсорбентами, в том числе активными углями.

Аппарат представляет собой колонну *1*, заполненную целиком плотным слоем адсорбента, с верхней и нижней конусными частями, снабженными распределительными решетками *2* и *9*. Очищаемая жидкость поступает в адсорбер снизу через входной патрубок *5* и, пройдя через слой активного угля, выходит сверху по трубопроводу *10*. Свежий адсорбент поступает в аппарат сверху через входной патрубок *8*, а отработанная часть активного угля отводится на регенерацию по патрубку *3*. Входные и выходные патрубки для потока жидкости и адсорбента снабжены соответственно регулирующими клапанами *6, 11, 7* и *4*. Для вывода части слоя активного угля, насыщенной адсорбируемым веществом, закрываются входной *6* и выходной *11* клапаны, прерывая движение обрабатываемого потока, и открывается клапан *4*. Одновременно открывается клапан *7*, через который в аппарат поступает свежий адсорбент. Регулируя частоту и продолжительность переключения клапанов, можно управлять процессом, добиваясь требуемой по технологическим условиям степени очистки сточных вод.

Другая конструкция адсорбера с движущимся слоем, запатентованная фирмой «Американ Стандарт Ойл Инкорпорейшн» [13], показана на рис. VI-6. Особенность этого аппарата заключается в том, что дренажное устройство для сбора и отвода очищенной воды *1* находится не в верхней части колонны, а в ее средней части, разделяя слой адсорбента на две зоны: нижнюю и верхнюю. Активный уголь, находящийся в верхней зоне, давит на нижележащие слои адсорбента, препятствуя их псевдоожижению. Поэтому скорость восходящего потока жидкости может намного превышать скорость стесненного осаждения используемых в аппарате гранул активного угля. Адсорбер рабо-

тает в противоточном режиме. Очищаемая сточная вода поступает в нижнюю часть колонны по трубопроводу *2*, а выводится сверху через дренажное устройство *1*. Активный уголь (свежий и регенерированный) поступает через открытую верхнюю часть аппарата, а отработанный адсорбент отводится через питатель *3* в нижней части колонны.

В отличие от аппаратов рассмотренных конструкций, в которых скорость движения восходящего потока жидкости может варьироваться в широких пределах, для очистки сточных вод применяют и адсорберы с ограниченной скоростью потока, которая должна быть меньше скорости стесненного осаждения частиц сорбента. В таких аппаратах используют активные угли с относительно крупными зернами (2—5 мм), поскольку использование адсорбента более мелкого зернения приводит к соответствующему снижению производительности аппарата.

Пример конструктивного решения адсорбера [14] с движущимся слоем активного угля, опускающимся навстречу потоку жидкости под действием силы тяжести, приведен на рис. VI-7. Гранулы свежего адсорбента вводятся в цилиндрический корпус аппарата *1* через загрузочное устройство *2*. Слой адсорбента опускается под действием собственного веса гранул, адсорбируя из восходящего навстречу потока жидкости растворенное вещество. В нижней части корпуса *1* имеется перфорированный цилиндр *3*, отверстия которого достаточно малы, чтобы

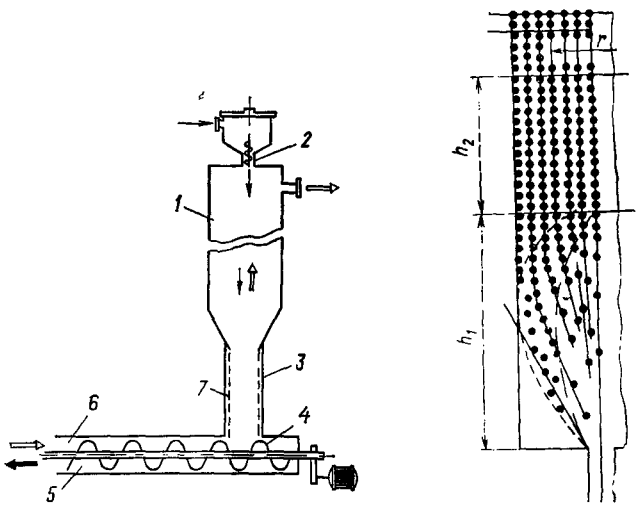


Рис. VI-7. Схема адсорбера с движущимся слоем фирмы «Торэ кабусики кайся».
Рис. VI-8. Схема движения частиц активного угля в аппарате с движущимся слоем.

через них зерна адсорбента не проходили. Опускающиеся вниз частицы адсорбента насыщаются органическими веществами и, пройдя внутри цилиндра, попадают на шнек *4*, а затем по линии *5* выводятся из аппарата. Очищаемая жидкость вводится в колонну по линии *6*, проходит через шнек *4*, винт которого перфорирован, и входит в промежуток между перфорированным цилиндром *3* и корпусом *1*, откуда жидкость поступает через отверстия *7* внутрь цилиндра *3* и далее движется вверх навстречу гранулам адсорбента. Очищенная вода отводится из верхней части колонны через штуцер.

Следует отметить, что работоспособность аппарата с движущимся плотным слоем в значительной мере зависит от эффективности работы разгрузочного устройства, выводящего отработанный адсорбент из аппарата. Поскольку структура слоя зернистого материала претерпевает значительное изменение при гравитационном перемещении угля в зону выгрузки, выгрузка отработанного адсорбента из одной точки допустима лишь в аппаратах относительно небольшого диаметра.

На рис. VI-8 показана схема движения частиц активного угля (d=2,0 мм) в модели цилиндрического аппарата [15]. По отклонению траектории движения частиц от вертикали аппарат условно можно разделить на две зоны — h_1 и h_2. В нижней зоне h_1 частицы движутся с неодинаковыми скоростями; здесь наблюдается и наиболее высокая порозность слоя. Это обстоятельство следует учитывать при определении рабочей длины зоны массообмена в подобных аппаратах.

В качестве разгрузочных устройств для вывода отработанного активного угля из аппарата кроме шнеков (см. рис. VI-7) применяют шлюзовые и пробковые питатели, шиберные затворы и двухклапанные объемные дозаторы (рис. VI-9). При их использовании адсорбер выполняют в виде цилиндра с конусным днищем, угол наклона образующей которого обеспечивает свободное сползание угля в зону выгрузки, а распределительное устройство для подачи очищаемой жидкости размещают на

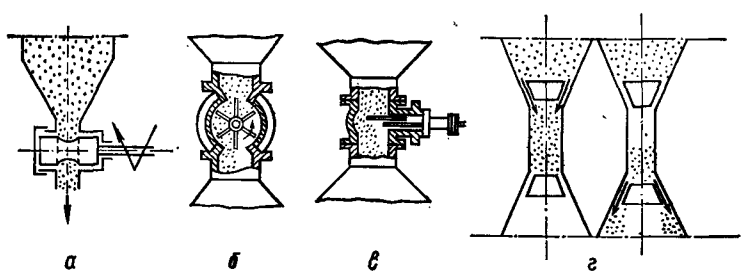


Рис. VI-9. Конструкции разгрузочных устройств для вывода отработанного активного угля из аппарата:
а — пробковый питатель; *б* — шлюзовый питатель; *в* — шиберный затвор; *г* — клапанный объемный дозатор.

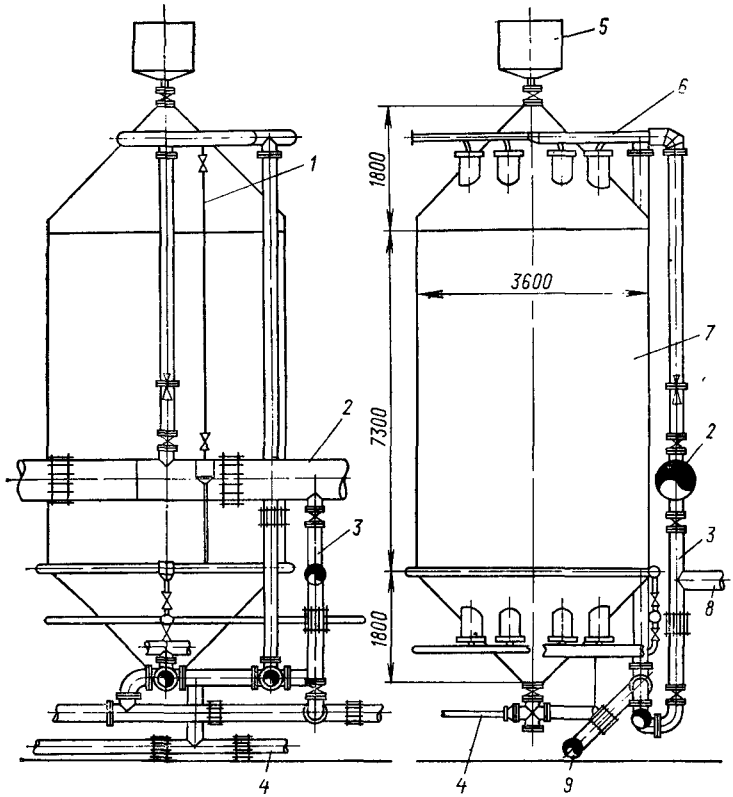


Рис. VI-10. Схема адсорбера, работающего на станции очистки сточных вод в округе Оранж (США);

1 — пробоотборник; *2* — коллектор очищенной воды; *3* — байпас *4* — трубопровод отвода адсорбента, *5* — бункер с активным углем; *6* — трубопровод очищенной воды, *7* — адсорбер, *8* — трубопровод подачи сточной воды, *9* — дренажный трубопровод.

уровне соединения конусного днища с цилиндрической частью колонны.

Пример выполнения подобного адсорбера, работающего на станции очистки сточных вод в округе Оранж (США), показан на рис. VI-10. Аналогичной конструкции аппараты, но с высотой цилиндрической части 3,66 м, работают на очистной станции глубокой доочистки биологически очищенных сточных вод г. Южное Тахо (США). Адсорбер работает по принципу противотока: очищаемая вода подается в нижнюю часть колонны, проходит через слой адсорбента снизу вверх и выводится через дренажное устройство в верхней части аппарата, а уголь перемещается в обратном направлении. Линия гидравлического напора в колонне лежит между верхом адсорбера и загрузочным бункером, что позволяет подавать свежий активный уголь в аппарат, не прекращая процесса очистки воды. Одновременно с загрузкой активного угля (непрерывной или периодической)

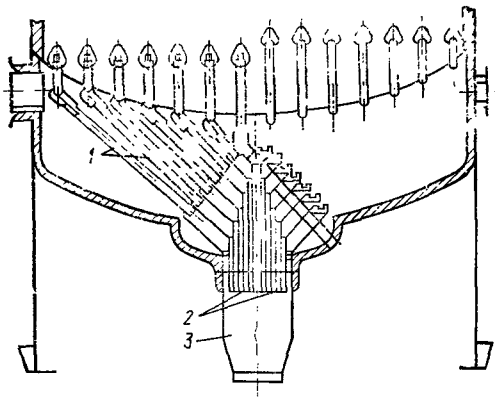


Рис. VI-11. Схема сборного разгрузочного устройства активного угля.

отводится отработанный адсорбент. При периодическом выводе отработанного активного угля обычно выгружают не более 5—10% его общего количества в аппарате (в одном таком адсорбере находится 76,4 м³ гранулированного активного угля с частицами размером 2,5×0,6 мм).

Для выгрузки угля из крупного промышленного аппарата нередко применяют сборные разгрузочные устройства. На рис. VI-11 показано устройство, состоящее из системы наклонных труб *1*, соединенных с концентрическими сборными трубами *2*, установленными в коллекторе *3*. Эти сборные устройства имеют относительно небольшие высоту и металлоемкость, однако даже при очень малом угле наклона образующей конуса к вертикали в контактном объеме возникает значительная неравномерность распределения скоростей в потоке зернистого материала [15]. Сложным является и метод расчета числа сборных труб для вывода сорбента из аппарата, числа ступеней сбора и размеров элементов коллектора.

Более надежным в работе является разгрузочное устройство [16], образованное двумя неподвижными *2*, *4* и одной подвижной *3* тарелками аппарата *5* (рис. VI-12). Каждая из тарелок выполнена в виде решеток с ввальцованными отрезками труб *6*. Принцип действия такого устройства заключается в заполнении адсорбентом части труб *6* подвижной тарелки *3* через совпадающие отверстия неподвижной тарелки *2* и одновременном опорожнении остальных труб подвижной тарелки *3* через совпадающие отверстия нижней неподвижной тарелки *4*. Подвижная тарелка *3* при помощи гидравлического привода *1* совершает возвратно - поступательное движение, поэтому режим работы патрубков постоянно изменяется при пе-

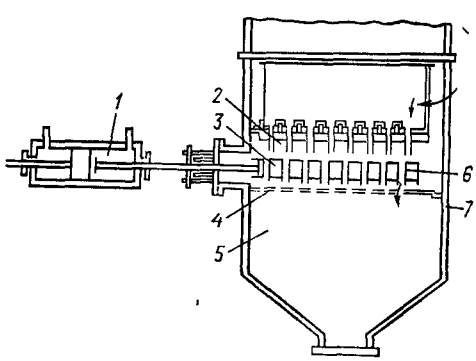


Рис. VI-12. Схема подвижного разгрузочного устройства активного угля.

ремещении тарелки *3*. Этим достигается непрерывный вывод отработанного адсорбента.

В некоторых аппаратах [17, 48] с противоточным движением взаимодействующих фаз сочетают плотный слой с псевдоожиженным (рис. VI-13), что достигается соответствующим подбором соотношения диаметров верхней и нижней части адсорбера. В таких аппаратах очень просто организовать удаление отработанного активного угля (например, при помощи эрлифта), что обусловливается высокой подвижностью частиц, находящихся во взвешенном состоянии.

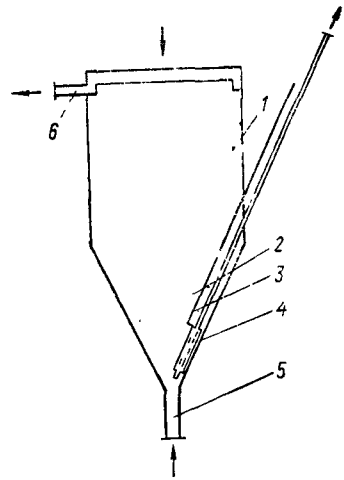


Рис. VI-13. Схема адсорбционного аппарата с плотным движущимся и псевдоожиженным слоем активного угля:
1 — цилиндрическая часть корпуса аппарата с плотным слоем адсорбента; *2* — коническая часть корпуса аппарата с псевдоожиженным слоем адсорбента; *3* — воздухопровод; *4* — эрлифт; *5* — патрубок подачи сточной воды; *6* — патрубок отвода очищенной воды.

Другим весьма важным элементом аппарата с движущимся слоем является устройство для загрузки адсорбента. В адсорберах, используемых для очистки сточных вод, конструкция загрузочного устройства должна обеспечивать не только подачу заданного по технологическим условиям количества адсорбента, но и осуществлять соответствующую подготовку активного угля к работе в аппарате. Необходимость в предварительной подготовке адсорбента обусловлена тем, что зерна сухого активного угля под воздействием воздуха, заключенного в порах, всплывают на поверхность воды при контакте с очищаемой жидкостью, нарушая тем самым технологический процесс адсорбции.

В простейшем случае адсорбент замачивают в течение нескольких часов в естественных условиях, а затем гидроэлеватором *8* подают в приемный бункер *1*, размещенный в верхней части аппарата *4* с движущимся зернистым слоем (рис. VI-14). Дозатор [19] рассчитан на прием строго определенного объема адсорбента, избыток которого через переливную трубу *2* возвращается в емкость *7*. При этом активный уголь в бункере покрыт минимальным слоем воды, предотвращающим контакт замоченного сорбента с воздухом и облегчающим выход угля в адсорбер. Система выгрузки адсорбента из бункера в аппарат позволяет поддерживать строго заданный уровень активного угля в адсорбере. С этой целью на выпускной трубе *3* установлен перемещающийся по вертикали телескопический патрубок *5*, снабженный фиксирующим механизмом *6* При фиксированной установке телескопического патрубка слой активного угля, находящегося в аппарате, перекрывает выход адсорбен-

та из патрубка до тех пор, пока часть отработанного угля не будет отведена из нижней части адсорбера.

Для интенсификации процесса замачивания активного угля на ряде действующих установок адсорбционной очистки сточных вод в США горячий активный уголь, выгруженный из печей регенерации, подают в воду (рис. VI-15), где происходит одновременно его охлаждение и подготовка к работе в адсорбере. В этом случае, однако, возможно повышенное разрушение гранул адсорбента в результате значительных температурных напряжений, поэтому на практике нередко используют обработку активного угля паром. На рис. VI-16 показано загрузочное устройство [20], в котором для ускорения подготовки адсорбента под бункером *1* размещен коллектор *2* с патрубками *3* для подвода пара и отвода конденсата. После подготовки адсорбента жидкость отделяют от адсорбента через сетки *4* в выпускной части *5* бункера через коллектор *2*. Сборное устройство *6* для отвода очищенной воды выполнено в виде кольца с перфорированной поверхностью, защищенной сеткой *7*, не пропускающей зерна активного угля. Внутри кольцевого коллектора установлен барботер для периодической подачи воздуха (воды) и очистки таким образом перфорированной поверхности от взвешенных веществ или мелких зерен угля. По такому же принципу выполнено дренажное устройство (рис. VI-17), которым оборудованы промышленные адсорбционные аппараты с движущимся слоем на станции очистки сточных вод г. Южное Тахо и в округе Оранж (США).

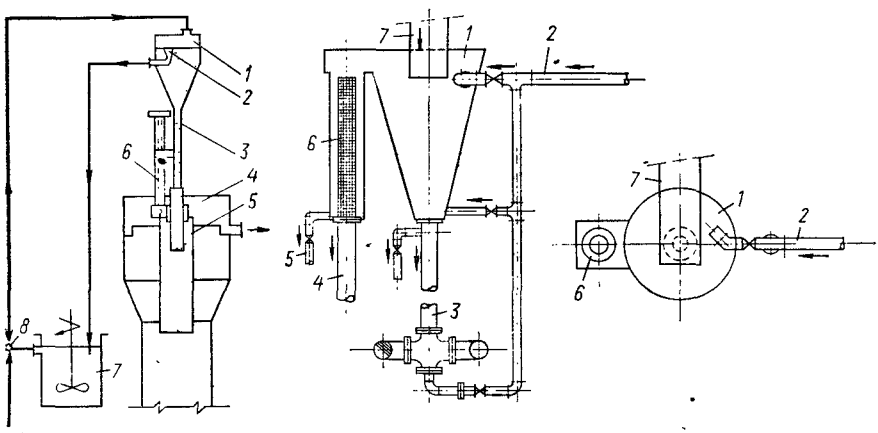
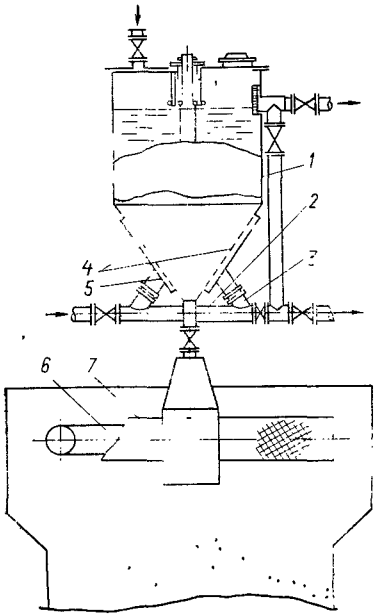


Рис. VI-14. Схема загрузочного устройства для подачи адсорбента в аппарат.

Рис. VI-15. Схема устройства для охлаждения регенерированного активного угля:

1 — приемный бункер регенерированного угля; *2* — трубопровод подачи охлаждающей воды; *3* — пульпопровод охлажденного угля; *4* — трубопровод сброса избытка охлаждающей воды; *5* — сливной трубопровод; *6* — дренажная сетка; *7* — трубопровод подачи горячего активного угля из печей регенерации.



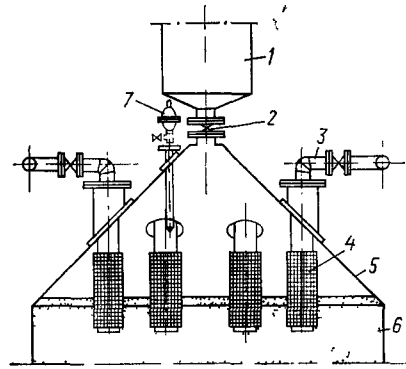


Рис. VI-17. Схема дренажиого устройства для сбора и отвода очищенной воды:

1 — загрузочный бункер активного угля; *2* — задвижка с электроприводом, *3* — трубопровод отвода очищенной воды; *4* — дренажная сетка, *5* — корпус адсорбера; *6* — слой активного угля в аппарате; *7* — устройство для удаления воздуха из адсорбера.

Рис. VI-16. Схема загрузочного устройства адсорбента.

Понятно, что нормальная эксплуатация аппарата с плотным слоем (неподвижным или движущимся) возможна только при условии правильного подбора насосного оборудования, обеспечивающего движение жидкости с заданной скоростью через слой зернистой загрузки, что связано с определением гидравлического сопротивления плотного слоя активного угля при движении через него жидкости.

Расчет гидравлического сопротивления плотного слоя активного угля. Предложено большое количество расчетных зависимостей для определения гидравлического сопротивления неподвижного слоя зернистого материала при прохождении через него потока жидкости или газа [21—24]. Это обусловлено отсутствием точного решения задачи движения жидкости (газа) в зернистом слое, а полученные зависимости, связывающие параметры неподвижной шихты и ее гидравлическое сопротивление, представляют собой результаты экспериментальных исследований, обработанные с использованием методов теории подобия

С феноменологической точки зрения течение жидкости через неподвижный слой адсорбента представляет собой смешанную задачу гидродинамики: поток, заполняющий свободное пространство между частицами слоя, обтекает зерна и движется внутри каналов неправильной формы и переменного поперечного сечения Однако при оценке перепадов давления в зернистом слое принимают в соответствии с выбранной моделью в качестве определяющего размера либо диаметр зерна загрузки d, либо эквивалентный диаметр порового канала $d_э$. Поэтому в инженерной практике для определения гидравлического сопротивления плотного слоя используют уравнения типа

$$\frac{\Delta p}{L} = Av + Bv^2 \qquad \text{(VI-1)}$$

или

$$\frac{\Delta p}{L} = \frac{v^2\mu}{2g\rho} \cdot \frac{a}{\varepsilon} \cdot f_э \qquad \text{(VI-2)}$$

где Δp — перепад давления в зернистом слое длиной L; A и B — некоторые коэффициенты пропорциональности; v — средняя скорость потока, рассчитанная на полное сечение слоя; μ — коэффициент динамической вязкости жидкости; ρ — плотность жидкости; ε — порозность слоя; g — ускорение свободного падения; a — поверхность зерен в единице объема слоя; $f_э$ — коэффициент трения.

Одно из наиболее известных уравнений первого типа представляет собой обобщенную зависимость С. Эргана [25]

$$\frac{\Delta p}{L} = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\mu v}{d^2} + 1{,}75 \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\rho v^2}{d} \qquad \text{(VI-3)}$$

Достоинством этого соотношения является то, что для расчетов достаточны минимальные сведения о физических параметрах зернистого слоя: d и ε. Порозность слоя ε выражает долю свободного пространства между частицами в единице объема, занятого слоем адсорбента, и ее нетрудно найти, имея табличные значения насыпной массы $\rho_н$ и кажущейся плотности $\rho_к$ активного угля

$$\varepsilon = 1 - \rho_н/\rho_к \qquad \text{(VI-4)}$$

Известные затруднения вызывает определение диаметра зерна слоя, поскольку частицы промышленных активных углей (дробленых или гранулированных) имеют форму, отличающуюся от сферической. К тому же адсорбент, загружаемый в аппараты с плотным слоем, как правило, представляет собой смесь частиц самого различного размера. По этой причине определяющий диаметр зерна загрузки d находят на основе условной замены реальной смеси зернистого материала широкого фракционного состава системой частиц правильной формы одинакового размера, используя для этого значения коэффициента формы частиц Φ и среднего диаметра d_c полидисперсной совокупности

$$d = \Phi d_c \qquad \text{(VI-5)}$$

Средний диаметр d_c, как было показано в [26], следует рассчитывать на основании ситового анализа по формуле

$$d = 1 \Big/ \sum \frac{\Delta i}{d_i}$$

где Δi — массовая доля в смеси частиц размера d_i; d_i — диаметр зерен, определяемый для частиц узкой фракции как среднеарифметическая величина между диаметром отверстий сита, через которое зерна данного размера проходят d_1, и диаметром отверстий сита d_2, на котором эти зерна задерживаются;

$$d_i = \frac{d_1 + d_2}{2}$$

Коэффициент формы частиц активных углей Φ, представляющий собой отношение поверхности шара, диаметр которого равен диаметру данного зерна (по ситовому анализу), к внешней поверхности этого зерна, является экспериментально определяемой величиной. В табл. VI-1 приведены значения Φ для ряда промышленных активных углей, которые получили наибольшее распространение в технологии адсорбционной очистки воды и промышленных сточных вод.

Расчет перепада давления в плотном слое по соотношению (VI-2) позволяет получить лучшую сходимость результатов расчета с данными экспериментальных измерений гидравлического сопротивления слоя [26], чем по урав-

Таблица VI-1. Физические характеристики неподвижного слоя промышленных активных углей

Марка угля	Форма частиц	Среднеситовой размер частиц d_i, мм	Коэффициент формы частиц Ф	Эквивалентный диаметр, мм		Удельная поверхность частиц a_0, м²/м³	Порозность ε
				частиц d	порового канала $d_э$		
КАД-иодный (монодисперсный слой)	Неправильная	0,75	0,891	0,670	0,240	8979	0,35
		1,5	0,880	1,320	0,539	4545	0,38
		2,5	0,852	2,130	0,987	2817	0,41
		4,0	0,789	3,156	1,524	1901	0,42
БАУ (монодисперсный слой)	»	2,5	0,793	1,983	0,648	3623	0,37
КАД-иодный (полидисперсный слой)	»	2,81	0,832	2,338	0,208	8650	0,31
АГ-3	Цилиндрическая	2,020	0,770	1,556	0,788	3111	0,38
АГ-5		1,23	0,789	0,97	0,477	4714	0,36

нению (VI-3). Однако при определении Δp по уравнению (VI-2) требуются дополнительные сведения о поверхности единицы объема слоя a, а также о коэффициенте гидравлического сопротивления $f_э$, который может быть найден по формуле [21]

$$f_э = \frac{8K}{Re_э} + K_и \qquad (VI\text{-}6)$$

где K — константа Козени — Кармана, принимаемая для слоя из частиц регулярной несферической формы (гранулированные угли АГ-3 и АГ-5) равной 4,8 и для частиц дробленых активных углей (КАД, БАУ) равной 5; $K_и$ — инерционная составляющая, равная 0,75 и 0,585 соответственно для слоя адсорбента из частиц неправильной формы и в виде гранул; $Re_э = v_э d_э \rho/\mu$ — эквивалентный критерий Рейнольдса, отражающий режим течения жидкости; $d_э$ — эквивалентный диаметр порового канала; $v_э$ — средняя скорость потока в межзерновом пространстве слоя, определяемая из зависимости $v_э = v/\varepsilon$

Данные о физических характеристиках неподвижного слоя ряда промышленных активных углей, приведенные в табл. VI-1, позволяют с удовлетворительной точностью рассчитывать гидравлическое сопротивление неподвижного слоя при адсорбционной очистке сточных вод, предварительно освобожденных от взвешенных веществ. Предварительное удаление взвеси из очищаемой воды, как указывалось ранее, является непременным условием нормальной эксплуатации аппаратов с неподвижным слоем угля.

Движущийся слой адсорбента, осуществляемый без существенного нарушения контакта между зернами (в отношении концентрации частиц, а следовательно, и характера движения жидкости в межзерновом пространстве), является аналогом неподвижного слоя. Поэтому гидравлическое сопротивление в движущемся слое подчиняется тем же закономерностям, что и в стационарном. Однако подвижность твердой фазы обусловливает несколько повышенную порозность движущегося слоя по сравнению с долей свободного объема в неподвижном слое, и в силу этого меньшую величину гидравлического сопротивления при прочих равных условиях. Для расчета перепада давления в движущемся слое можно пользоваться уравнением (VI-3), учитывая, что порозность ε движущегося слоя на 10—20% выше, чем неподвижного.

2. АППАРАТЫ С ПСЕВДООЖИЖЕННЫМ СЛОЕМ АКТИВНОГО УГЛЯ

Для адсорбционного удаления растворенных органических загрязнений из воды на очистных станциях большой производительности у нас в стране и за рубежом используются аппараты с псевдоожиженным слоем активного угля. Их применение на крупных установках деструктивной очистки промышленных сточных вод, а в последние годы для глубокой доочистки биологически очищенных стоков обусловлено рядом достоинств, присущих методу псевдоожижения. Внедрению аппаратов с псевдоожиженным слоем в технологию очистки сточных вод способствовали следующие достоинства:

возможность использования зерен адсорбента относительно малых размеров (0,20—1,0 мм), т. е. частиц активных углей с развитой внешней поверхностью;

небольшое гидравлическое сопротивление слоя;

высокая подвижность частиц в псевдоожиженном слое, позволяющая без особых затруднений вести непрерывный процесс адсорбции;

возможность создания аппаратов большой производительности, сравнительно простых в конструктивном отношении и надежных в эксплуатации.

Первые адсорбционные аппараты с псевдоожиженным слоем активного угля были освоены у нас в стране в начале 60-х годов на станции очистки промышленных сточных вод Шосткинского завода химреактивов производительностью 2000 м³/сут. Адсорбер представляет собой колонну диаметром 2,0 м и высотой 4,0 м, несколько расширенную в верхней части (рис. VI-8). Активный уголь с размером зерен 0,2—3,0 мм в сухом виде из бункера *1* дозируется шлюзовым питателем *2* в смеситель *3*, в который подается и очищаемая сточная вода для замачивания и подготовки угля к работе в аппарате. Смеситель *3*, рассчитанный на 10-минутное пребывание в нем жидкости, оборудован двухлопастной мешалкой для гомогенизации угольной суспензии и ускорения процесса замачивания адсорбента. Из смесителя сточная вода с активным углем насосом *4* подается в нижнюю конусную часть адсорбера *5* и после очистки через кольцевой желоб *6* в верхней части колонны отводится из аппарата. Высота псевдоожиженного слоя в адсорбере поддерживается постоянной, что достигается отводом отработанного активного угля через переливную трубу *7*. Отработанный адсорбент собирается в

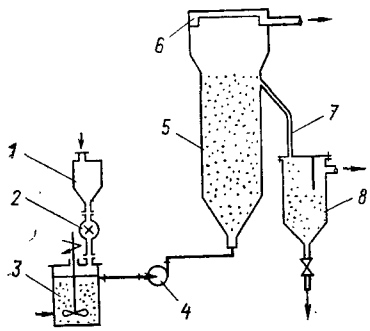


Рис. VI-18. Схема односекционного адсорбера с псевдоожиженным слоем активного угля.

углеуплотнителе *8*, откуда он после обезвоживания на ленточном вакуум-фильтре направляется на регенерацию.

Примерно по такому же принципу работают адсорбционные аппараты на станции деструктивной очистки сточных вод Рубежанского химкомбината производительностью 10000 м^3/сут, освоенные в середине 60-х годов. Особенность аппарата заключается в том, что его рабочая часть выполнена в виде пирамиды с возрастающим снизу вверх сечением, установленной внутри бака квадратного сечения, выполняющего роль углеуплотнителя [27].

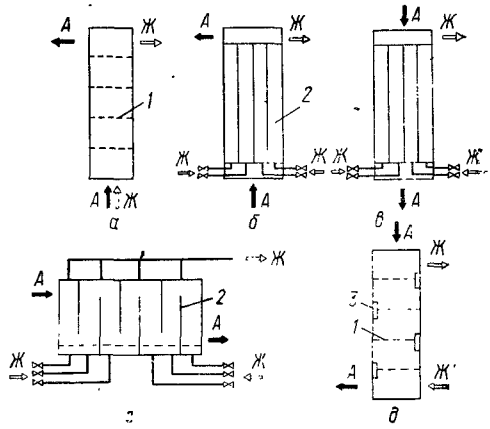


Рис. VI-19. Схемы секционирования аппаратов с псевдоожиженным слоем адсорбента (А — адсорбент; Ж — жидкость):
а — последовательное секционирование; *б* и *в* — параллельное секционирование; *г* — перекрестное движение взаимодействующих фаз; *д* — ступенчатый противоток жидкой и твердой фаз; *1* — секционирующие тарелки; *2* — глухие перегородки; *3* — переточные устройства.

Первые освоенные в промышленности аппараты с псевдоожиженным слоем активного угля были, естественно, далеки от совершенства и имели ряд существенных недостатков. Прежде всего, отсутствовал противоток взаимодействующих фаз, поэтому не полностью использовалась адсорбционная емкость активного угля, выводимого из аппарата на регенерацию. Циркуляция твердой фазы во всем объеме аппарата приводила, с одной стороны, к снижению движущей силы процесса, а с другой — к неравномерности времени пребывания частиц адсорбента и отсюда к различной степени отработки активного угля. Для устранения отмеченных недостатков, свойственных в наибольшей степени однокамерным аппаратам, прибегают к секционированию псевдоожиженного слоя, преследуя при этом две основные цели: приблизить характер протекания процесса к условиям идеального вытеснения очищаемой жидкости и адсорбента и устранить неравномерность времени пребывания частиц в слое. Принципиальные схемы секционирования аппаратов с псевдоожиженным слоем, образованным паро- или газообразным ожижающим агентом, приведены в [28]. На рис. VI-19 показаны некоторые варианты секционирования адсорберов.

На рис. VI-20 приведена конструкция аппарата с параллельно секционированным псевдоожиженным слоем. Адсорбер выполнен кольцевым в плане; внутри корпуса *7* непрерывно перемещаются вертикальные перегородки *3*, вынуждающие зернистый материал двигаться с заданной скоростью от зоны загрузки свежего адсорбента в аппарат до места его выгруз-

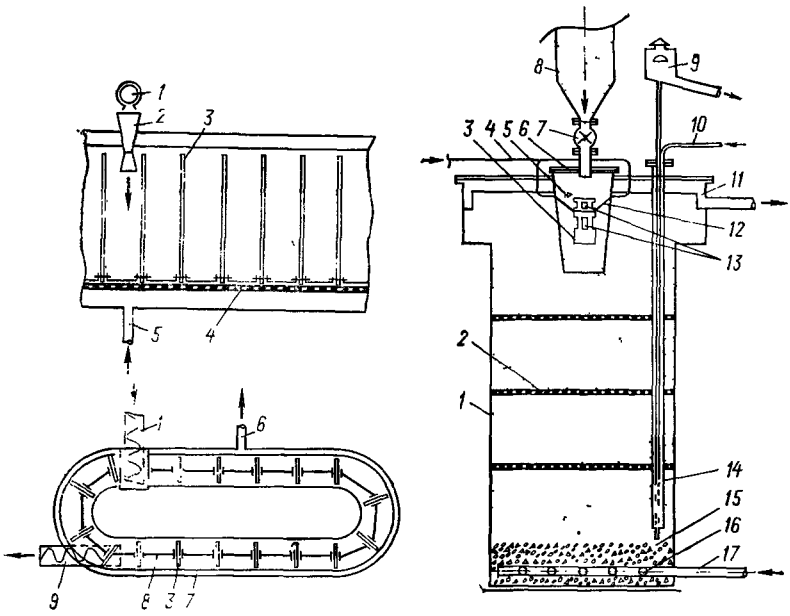


Рис. VI-20 Схема аппарата с параллельно секционированным псевдоожиженным слоем

1 — шнек для подачи свежего адсорбента; *2* — воронка загрузочного устройства; *3* — вертикальные перегородки, *4* — решетка; *5* — трубопровод подачи сточной воды, *6* — отвод очищенной воды, *7* — кольцевой корпус; *8* — тяги; *9* — шнек для вывода отработанного адсорбента.

Рис. VI-21. Схема адсорбера, секционированного провальными тарелками:

1 — корпус, *2* — провальные тарелки; *3* — цилиндр с окнами, *4* — трубопровод подачи воды для замачивания адсорбента, *5* — сопла, *6* — загрузочная воронка; *7* — шлюзовой питатель, *8* — бункер с активным углем, *9* — воздухоотделитель, *10* — воздухопровод, *11* — кольцевой желоб для сбора очищенной воды, *12* — экран, *13* — окна, *14* — эрлифт; *15* — поддерживающие гравийные слои, *16* — трубы распределительной системы; *17* — коллектор подачи сточной воды в адсорбер.

ки. Задаваясь скоростью перемещения вертикальных перегородок, можно варьировать время пребывания частиц активного угля в аппарате. Фактором, ухудшающим эффективность работы этого адсорбера, является различная степень извлечения органических загрязнений в различных точках по длине аппарата. Это объясняется тем, что в зоне загрузки свежий активный уголь адсорбирует загрязнения практически полностью, однако по мере насыщения способность адсорбента извлекать растворенные вещества падает и соответственно снижается степень очистки сточной воды.

Поэтому в большинстве конструкций адсорбционных аппаратов с псевдоожиженным слоем, работающих на промышленных установках очистки стоков, заложен принцип последовательного секционирования с противоточным движением жидкой и твердой фаз. Устройство одного из аппаратов, в котором ис-

пользован этот принцип, показано на рис. VI-21. Адсорбер представляет собой колонну, разделенную по высоте на секции провальными перфорированными тарелками *2*. Очищаемая сточная вода подается в нижнюю часть аппарата по трубчатой системе *16* большого сопротивления, уложенной в слое гравия *15*, а очищенная вода отводится через кольцевое дренажное устройство *11* в верхней части адсорбера. Активный уголь в сухом виде непрерывно дозируется с помощью шлюзового питателя *7* в загрузочную воронку *6*, где происходит замачивание адсорбента и подготовка его к работе в аппарате. Для выгрузки отработанного адсорбента из аппарата служит эрлифт *14*, нижний конец которого установлен вблизи гравийных поддерживающих слоев. Перфорированные тарелки в аппарате выполняют две функции: служат для равномерного распределения жидкости по сечению адсорбера и обеспечивают переток материала из вышерасположенной секции на нижележащую.

В зависимости от диаметра отверстий d_0 и доли живого сечения φ провальная тарелка может частично или полностью предотвращать циркуляцию твердой фазы в объеме аппарата. В первом случае (при больших d_0 и φ) тарелка выполняет роль тормозящего устройства, лишь до некоторой степени ослабляющего продольное перемешивание адсорбента в соседних секциях. Провальные решетки второго типа рассчитывают на определенный, заданный по технологическим условиям, расход адсорбента, движущегося в аппарате противотоком очищаемой жидкости, не допускают прямоточного перемещения жидкой и твердой фаз и позволяют добиться более высокой эффективности работы массообменного аппарата. Следует, однако, отметить, что устойчивая работа адсорбера, оборудованного такого типа провальными тарелками, сохраняется в очень узком интервале изменения расходов твердой и жидкой фаз, а малейшее отклонение тарелки от горизонтального положения при ее монтаже приводит к циркуляции твердой фазы между секциями.

Повысить надежность адсорбционного аппарата и в то же время использовать тарелки с большими размерами отверстий позволяют пульсационные колонны с насадкой КРИМЗ (рис. VI-22), особенностью работы которых является чередование периодов подачи восходящего потока жидкости и транспортировки адсорбента. Во время подачи очищаемой жидкости в колонну скорость ее движе-

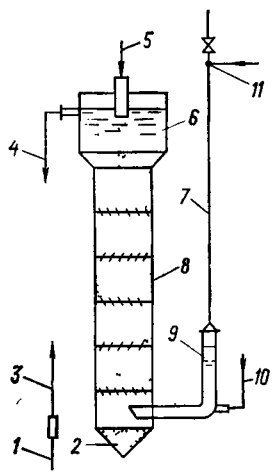
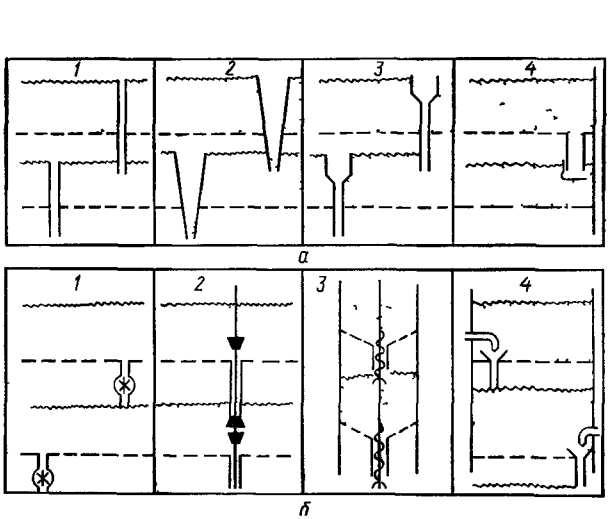


Рис. VI-22. Схема пульсационной колонны с насадкой КРИМЗ:
1 — подача воздуха; *2* — эрлифт, *3* — вывод адсорбента, *4, 10* — отвод и подача жидкости, *5* — подача адсорбента, *6* — зона разделения, *7* — подача пульсации; *8* — корпус, *9* — пульсационная камера, *11* — система транспортной пульсации.



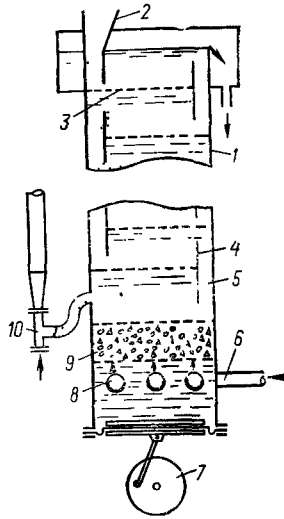


Рис VI-23 Конструкции переточных устройств:
а — саморегулируемые, *1* — постоянного сечения, *2, 3* — переменного сечения *4* — с дисковым затвором, *б* — принудительно регулируемые, *1* — со шлюзовым затвором, *2* — с золотниковым затвором *3* — со шнеками *4* — эжекционное

Рис. VI-24 Схема адсорбера с саморегулируемыми переточными устройствами:
1 — корпус, *2* — загрузочное устройство *3* — беспровальные тарелки, *4* — вертикальные перегородки, *5* — сливные отсеки, *6* — трубопровод подачи очищаемой жидкости, *7* — приводной механизм, *8* — трубы распределительной системы, *9* — поддерживающие гравийные слои, *10* — гидроэлеватор для вывода отработанного адсорбента.

ния в отверстиях тарелок больше скорости осаждения дисперсной фазы, поэтому частицы адсорбента не могут проникнуть вниз и задерживаются в пределах секции до тех пор, пока не наступит период транспорта адсорбента. Для передачи адсорбента с тарелки на тарелку воздух из пульсационной камеры быстро выпускают через управляемый клапан, жидкость при этом в колонне опускается и адсорбент вместе с ней перетекает через отверстия в тарелке вниз. Изменяя частоту транспортирующих импульсов и их амплитуду, можно управлять временем пребывания адсорбента и его потоком [28].

В ряде конструкций многосекционных аппаратов с псевдоожиженным слоем и непрерывной подачей очищаемой жидкости применяют беспровальные тарелки, оборудованные специальными переточными устройствами, позволяющими передавать зернистый материал из зоны низкого давления в зону высокого давления. Разработано большое число различных типов переточных устройств [29, 30], которые по принципу действия условно можно разделить на саморегулируемые и принудительно регулируемые (рис. VI-23). Саморегулируемые переточные устройства в аппаратах для систем жидкость — твердое тело работают неустойчиво вследствие малой разности плотностей твер-

дых частиц и жидкости. Их удается использовать лишь в аппаратах с пульсирующей подачей жидкости.

На рис. VI-24 изображен адсорбер с саморегулируемыми переточными устройствами [31], в котором роль пульсатора выполняет подвижное днище колонны, совершающее возвратно-поступательные перемещения. В момент, когда достигается максимальная скорость потока, слои адсорбента на тарелках переходят во взвешенное состояние, высота слоя увеличивается, а его порозность уменьшается. При этом часть адсорбента переливается через перегородки *4* в сливные отсеки *5*, и таким образом происходит движение адсорбента от верхней тарелки до нижней, откуда он попадает в гидроэлеватор *10* и выводится на регенерацию. Высота слоя адсорбента на тарелках регулируется перегородками *4*. Для того, чтобы жидкость не поднималась по сливным отсекам *5*, в тех местах секционирующих тарелок *3*, над которыми они расположены, делается меньше отверстий.

Высокой надежностью отличаются устройства эжекторного типа с принудительным регулированием расхода твердой фазы. Они не имеют движущихся частей, просты в управлении и по этим причинам широко применяются в многосекционных аппаратах при непрерывной подаче очищаемой жидкости.

В общем случае производительность эжекторного устройства по твердой фазе зависит от его конструктивных размеров, расхода эжектирующей (рабочей) жидкости, гидродинамического режима в аппарате, плотности и размера частиц твердой фазы, физических свойств (плотности и вязкости) жидкости. Исследования работы переточного устройства, проведенные в [32] для системы активный уголь — вода, позволили найти эмпирическое выражение, позволяющее рассчитывать эжекторные устройства

$$K_э = 1{,}064 K_c^{0{,}4} \cdot K_п^{0{,}252} \cdot K_р^{-1{,}295}$$

при условии

$$K_у = 4; \qquad K_р = 1{,}25 \div 1{,}75; \qquad K_п = 5 \div 24$$

где $K_э = q_т/q_ж$ — коэффициент эжекции, представляющий собой отношение расхода зернистого материала через переточную трубу $q_т$ к расходу эжектирующей жидкости $q_ж$; $K_р = L_п/L$ — относительное расширение псевдоожиженного слоя; $L_п$ — высота псевдоожиженного слоя, образованного из неподвижного высотой L; $K_c = d_п/d_c$; $K_п = l_п/d_п$; $K_у = h_c/d_п$ — коистанты геометрического подобия; $d_п$ и d_c — соответственно диаметр переточной трубы и сопла; $l_п$ — длина переточной трубы; h_c — высота установки сопла над устьем переточной трубы.

Следует, однако, отметить, что независимо от типа переточного устройства, числа этих устройств и расположения в многоступенчатом адсорбционном аппарате с псевдоожиженным слоем, они лишь частично позволяют устранить неравномерность степени отработки активного угля, выгружаемого из аппарата на регенерацию. Это вызвано интенсивным перемешива-

нием твердой фазы в псевдоожиженном слое и невозможностью управления перемешиванием частиц адсорбента в пределах секции аппарата. В результате этого некоторые частицы из порции, введенной в псевдоожиженный слой, находятся в слое малое время до попадания в переточное устройство, тогда как другие задерживаются на время, значительно превышающее необходимое для насыщения их адсорбируемыми веществами. Эффективность работы аппарата, оборудованного переточными устройствами, снижается в еще большей степени при использовании активных углей широкого фракционного состава, поскольку сепарация частиц по размерам в слое существенно затрудняет их переток по секциям.

Недостатки, присущие многосекционным аппаратам с провальными тарелками, а также с переточными устройствами, обусловили поиск более рациональной конструкции адсорбера. В последние годы разработаны адсорбционные аппараты со сменноциклическим перемещением адсорбента, в которых сочетаются достоинства псевдоожиженного слоя с противоточным движением взаимодействующих фаз в последовательно секционированной колонне. На рис. VI·25 показана схема такого адсорбера [33, 34]. Аппарат представляет собой колонну *1*, состоящую из отдельных секций с упорами *2*. Колонна снабжена горизонтальными беспровальными перфорированными тарелками *3*, каждая из которых может поворачиваться вокруг горизонтальной оси *4*, проходящей через середину полки. Повороты осуществляются при помощи рычагов с противовесами *7* автоматическим приводом. Для подачи зернистого материала в аппарат сверху и вывода материала из него предусмотрены питатели. Очищаемая жидкость вводится снизу через распределительный слой *6*, состоящий из неподвижной инертной насадки. Проходя через слой зернистого материала на полках, жидкость псевдоожижает адсорбент и контактирует с ним. Отвод очищенной жидкости осуществляется через сборный лоток в расширенной части колонны.

В этом аппарате активный уголь пребывает в пределах одной секции строго заданное время, необходимое для его насыщения, а затем при повороте тарелки передается на нижележащую секцию, где контактирует с более загрязненной сточной водой и таким образом донасыщается. Последовательно переходя с полки на полку, адсорбент насыщается все в большей степени и удаляется из аппарата полностью отработанным. Цикл частичной смены его начинается удалением зерен с самой нижней полки путем поворота ее с последующим возвращением в исходное горизонтальное положение. Кинематически связанный с нижней полкой поворотный перфорированный щиток *5* при наклоне полки открывает канал выхода и помогает направить зернистый материал из аппарата. Затем поворотом второй полки (считая снизу) адсорбент передается на нижнюю полку. Аналогичные операции производят последовательно со всеми

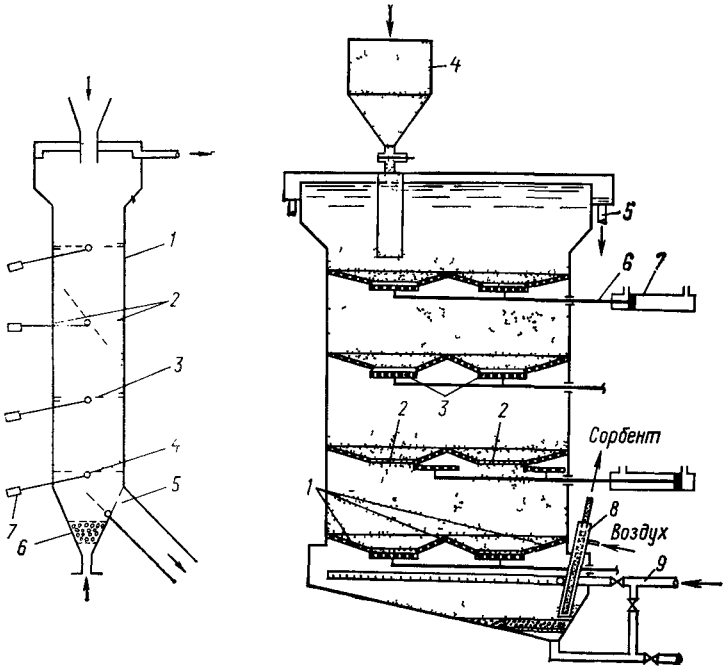


Рис. VI-25. Схема адсорбционного аппарата с поворотными тарелками.

Рис VI-26 Схема адсорбционного аппарата с подвижными секционирующими тарелками·

1 — неподвижные перфорированные тарелки, *2* — окна, *3* — подвижные перфорированные пластины, *4* — бункер с активным углем, *5* — отвод очищенной воды, *6* — тяга, *7* — привод, *8* — эрлифт, *9* — коллектор подачи сточной воды

тарелками. После опорожнения верхней тарелки на нее питателем подается свежий активный уголь, и затем весь цикл повторяется.

Условием, ограничивающим применение аппаратов с поворотными тарелками на крупных станциях адсорбционной очистки сточных вод, является относительно небольшой диаметр колонны Это вызвано конструктивными осложнениями, возникающими при проектировании системы привода для поворота тарелки, а также нарушением гидродинамического режима в псевдоожиженных слоях при передаче адсорбента по секциям колонны, поскольку при повороте тарелки поток жидкости устремляется в просвет между колонной и тарелкой без равномерного распределения по сечению адсорбера.

Особенность аппарата большой производительности [35], схема которого приведена на рис. VI-26, заключается в том, что перфорированные тарелки *1*, разделяющие корпус аппарата на ряд контактных зон, имеют окна *2*, под которыми расположены подвижные перфорированные пластины *3*, связанные тяга-

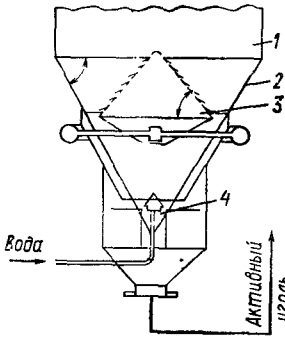


Рис. VI-27. Схема конструкции распределительного устройства фирмы «Бергверксфербанд».

ми *6* с приводами *7* возвратно-поступательного движения. В этом адсорбере передача активного угля с тарелки на тарелку происходит через окна *2*; для этого при помощи привода *7* и тяги *6* перемещают горизонтальные перфорированные элементы, открывая таким образом окна в секционирующей тарелке. После завершения передачи сорбента с верхней секции на нижнюю окна верхней секционирующей тарелки закрывают, возвращая перфорированные пластины в исходное положение.

Естественно, эффективность любого адсорбционного аппарата зависит от надежности и работоспособности отдельных его узлов и устройств, поэтому ниже остановимся на конструктивных решениях важнейших элементов многосекционных аппаратов с псевдоожиженным слоем.

Распределительное устройство для подачи очищаемой жидкости в аппарат. В простейшем случае эту роль может выполнять коническое днище адсорбера с углом при вершине от 30 до 90° (см. рис. VI-18). Для более равномерного распределения потока по сечению аппарата устанавливают в месте примыкания конического днища к цилиндрическому корпусу перфорированную решетку, на которую укладывают поддерживающие слои щебня или гравия с тем, чтобы предотвратить проваливание зернистого материала в коническую часть при прекращении подачи очищаемой жидкости [36]. Усовершенствованная конструкция распределительного устройства, предложенного фирмой «Бергверксфербанд» [37], показана на рис. VI-27. Особенность этого устройства заключается в том, что в коническом днище *2* аппарата размещен дополнительно распределительный конус *3* со множеством отверстий, через которые в аппарат *1* поступает очищаемая сточная вода. Отработанный адсорбент удаляется из аппарата при открытии донного клапана *4* через кольцевой зазор между коническим днищем и распределительным конусом. Таким образом решается проблема распределения жидкости и отвода адсорбента на регенерацию.

Для уменьшения строительной высоты аппарата вместо конусного днища применяют трубчатые распределительные системы большого сопротивления, размещаемые в гравийных или щебеночных поддерживающих слоях (см. рис. VI-21). Диаметр отверстий в трубах обычно предусматривают не менее 10 мм, чтобы исключить засорение перфорации грубодисперсными взвесями, поступающими в аппарат с очищаемой сточной водой. Располагают отверстия по обе стороны трубы в шахматном порядке, направляя их вниз под углом 45° к оси трубы. Расстояние между осями отверстий принимают с таким расчетом,

чтобы общая площадь отверстий не превышала 0,3% рабочей площади адсорбера.

Устройство для отвода очищенной воды из аппарата выполняют в виде сборного периферийного желоба (см. рис. VI-18) или кольцевого перфорированного дренажа (см. рис. VI-21). Специальных мер для защиты сборных устройств от попадания в них мелких частиц активного угля, как правило, не предусматривают, поскольку взвешенные вещества удаляют из сточной воды на очистных установках после адсорбционных аппаратов с псевдоожиженным слоем.

Распределительные тарелки. В адсорберах, используемых для очистки стоков, провальные или беспровальные распределительные тарелки обычно выполняют плоскими с круглой перфорацией, что обусловлено простотой изготовления, монтажа и обслуживания. При проектировании провальных секционирующих тарелок долю живого сечения φ решетки принимают в пределах 15—30% при диаметре d_0 отверстия 10—20 мм. Опыт эксплуатации адсорберов, оборудованных такими тарелками, показал их высокую надежность при любой концентрации взвешенных веществ в воде [36].

Необходимо иметь в виду, однако, что провальные тарелки не обеспечивают фиксированного противодавления псевдоожиженного слоя и фактически выполняют роль не секционирующего распределительного устройства, а тормозящего — ограничивающего до некоторой степени циркуляцию твердой фазы по всему аппарату. Поэтому в большинстве адсорбционных аппаратов с псевдоожиженным слоем предусматривают беспровальные секционирующие тарелки. При их проектировании возникает необходимость в определении таких конструктивных параметров, как диаметр отверстия d_0 и доля живого сечения тарелки φ. Наличие в очищаемой сточной воде грубых взвесей, а также опасность обрастания отверстий решеток требуют максимально возможного увеличения диаметра отверстий, что ограничивается условиями, при которых обеспечивается беспровальность распределительного устройства, как при работе аппарата, так и его остановках.

Максимальный диаметр отверстий d_0, обеспечивающий беспровальность распределительной тарелки при прекращении подачи ожижающего агента в аппарат, можно определить по эмпирической зависимости [38]

$$d_0 = 0{,}75 + 2{,}95d$$

где d — эквивалентный диаметр частиц активного угля.

Значительно большие значения d_0 могут быть приняты при проектировании беспровальной решетки в случае движения жидкости с определенной скоростью через отверстия распределительной решетки, т. е. при работе аппарата. Теоретически скорость истечения жидкости из отверстия, предотвращающая

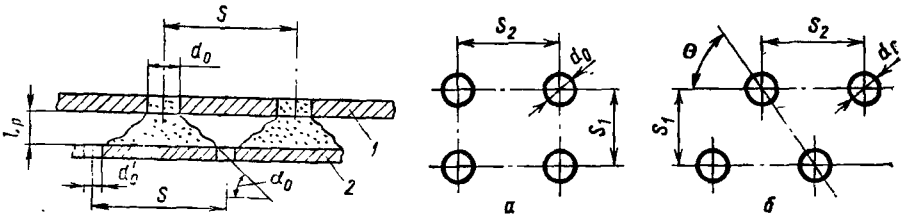


Рис. VI-28. Конструкция двойной беспровальной тарелки:
1 — провальная распределительная решетка; *2* — провальная запирающая решетка.

Рис. VI-29. Разбивка отверстий распределительных решеток:
а — коридорное расположение отверстий; *б* — шахматное расположение отверстий.

движение материала в обратном направлении, должна быть не менее скорости витания (уноса) одиночной частицы. Однако на практике вследствие неравномерности распределения потока в аппарате флуктуации давления и пульсации частиц в псевдоожиженном слое при расчете беспровальных тарелок рекомендуется принимать скорость потока в отверстиях в 7—10 раз выше скорости витания зернистого материала [29, 39].

Кроме одинарных распределительных решеток в аппаратах с псевдоожиженным слоем применяют двойные беспровальные тарелки (рис. VI-28), в которых нижняя решетка выполняет роль «запирающего» устройства, препятствующего провалу материала при внезапной остановке аппарата и прекращении подачи очищаемой жидкости. Отверстия в нижней решетке расположены в том же порядке, что и в верхней, но смещены на полшага. Зная угол естественного откоса зернистого материала α, можно определить расстояние между распределительной и запирающей решетками [29]

$$l_p = \frac{S - (d_o + d_o')}{2 \operatorname{tg} \alpha}$$

где d_o и d'_o — диаметры отверстий распределительной и запирающей решеток; S — шаг между отверстиями.

Интересно отметить, что адсорберы, предназначенные для очистки сточных вод и оборудованные тарелками такого типа, были предложены фирмой «Курита Уотер» и запатентованы в Японии, США и ФРГ [40] только в 1974—1977 гг., в то время как в отечественной литературе они были описаны уже в 1967 г. [29].

При конструировании распределительных решеток используют коридорное и шахматное расположение отверстий (рис. VI-29). Число отверстий N_o в решетке общей площадью F_p с долей живого сечения φ и диаметром отверстия d_o можно рассчитать по формуле

$$N_o = \frac{1{,}27 \varphi F_p}{d_o^2}$$

В табл. VI-2 приведены соотношения, которые могут оказаться полезными при разбивке отверстий распределительных тарелок с круглой перфорацией.

Устройство для вывода отработаиного активного угля. Выбор типа устройства для вывода отработанного активного угля из аппарата зависит от технологической схемы установки (связи между адсорбером и сооружением для регенерации адсорбента) и высоты, на которую приходится подавать адсорбент, направляемый на регенерацию. При выгрузке активного угля под действием гидростатического напора жидкости в нижней части аппарата могут быть использованы шнековые, шлюзовые или пробковые питатели, шиберные затворы и двухклапанные объемные дозаторы (см. рис. VI-9), переточные трубы (см. рис. VI-18) или специальные устройства (см. рис. VI-27). Недостаток выгрузки адсорбента из нижней точки заключается в том, что в дальнейшем уголь необходимо подавать на некоторую высоту в загрузочный бункер установки регенерации, используя для этого сложное и дорогостоящее подъемное оборудование. Применение гидротранспорта для перемещеиия активного угля нежелательно, поскольку при движении угольной пульпы по трубопроводам происходит сильное измельчение зерен адсорбента.

Уменьшить потери угля от истирания и в то же время поднять адсорбент из нижней точки аппарата на значительную высоту позволяют эрлифты (см. рис. VI-21). Они просты в конструктивном отношении, надежны в работе и дают возможность выгружать из аппарата угольную пульпу с отношением Т : Ж = =1 : 2—1 : 3, что приводит к снижению иагрузки иа вакуум-

Таблица VI-2. Соотношения для разбивки отверстий в распределительной тарелке

Продольный шаг	Поперечный шаг	Симметричиое расположение отверстий
Коридорная разбивка		
$S_1 = \frac{0{,}785 d_0^2}{S_2 \varphi}$	$S_2 = \frac{0{,}785 d_0^2}{S_1 \varphi}$	$S_1 = S_2 = S$ $S = \frac{0{,}89 d_0}{\sqrt{\varphi}}$
Шахматная разбивка		
$S_1 = \frac{0{,}63 d_0 \sqrt{\operatorname{tg}\theta}}{\sqrt{\varphi}}$	$S_2 = \frac{1{,}25 d_0}{\sqrt{\varphi \operatorname{tg}\theta}}$	$S_1 = \frac{0{,}82 d_0}{\sqrt{\varphi}}$ $S_2 = \frac{0{,}95 d_0}{\sqrt{\varphi}}$

Примечание. 1. При $S_1 = S_2$ в случае шахматного расположения отверстнй расчет шага аналогичен расчету при коридорном расположеиии (формула для S). 2. При расчете $S_1(S_2)$ для коридориого расположения отверстий иеобходимо задаться велнчиной $S_1(S_2)$.

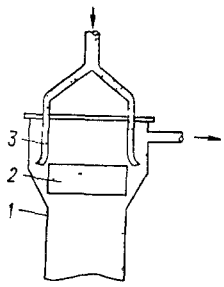


Рис. VI-30. Схема загрузочного устройства при мокром дозировании активного угля

фильтры для обезвоживания угля перед подачей в печь регенерации. Достоинство эрлифта заключается также в том, что с его помощью можно в широком интервале изменять количество выгружаемого из аппарата активного угля. Так, эрлифт с водоподъемной трубой диаметром 40 мм, используемый в промышленном аппарате на установке для доочистки сточных вод Первомайского промузла, позволяет варьировать количество выгружаемого адсорбента в интервале 50—1200 кг/ч при изменении расхода подаваемого воздуха от 3 до 20 $м^3$/ч [36].

Загрузочные устройства для подачи свежего активного угля. Известно, что активный уголь, попавший в воду, содержит значительное количество воздуха, заключенного в порах адсорбента. Нередко это является причиной всплывания зерен активного угля и уноса адсорбента из аппарата. По этой причине наряду с подачей заданного по технологическим условиям количества адсорбента в аппарат загрузочные устройства выполняют функции подготовки активного угля к работе в водной среде. При этом замачивание и подготовка адсорбента к работе может проводиться вне или внутри загрузочного устройства. В первом случае активный уголь предварительно выдерживают в воде в течение нескольких часов, а затем направляют в аппарат (мокрый способ дозирования). В другом случае адсорбент подают в загрузочное устройство аппарата без предварительной подготовки (сухой метод дозирования).

Одна из разновидностей конструкции загрузочного устройства при мокром способе дозирования описана нами ранее (см. рис. VI-14). Другой вариант устройства [41] показан на рис. VI-30. Принцип его действия основан на саморегулировании количества подаваемого материала. Для этого в расширенной части *1* аппарата размещена вертикальная перегородка *2*, выполненная в виде открытого с обеих сторон цилиндра, а загрузочные патрубки *3* установлены в пространстве между перегородкой и корпусом аппарата. При работе аппарата в зоне между перегородкой и корпусом сорбент не псевдоожижается, образуя плотный слой, который перекрывает загрузочные патрубки. По мере выгрузки из адсорбера отработанного активного угля снижается уровень псевдоожиженного слоя, и зернистый материал под действием силы тяжести опускается в аппарат, освобождая загрузочные патрубки. В этот период происходит догрузка нужного количества адсорбента пока вновь не образуется плотный слой, запирающий загрузочные патрубки.

При сухом дозировании активного угля хорошо зарекомендовало себя [36] загрузочное устройство, изображенное на рис.

VI-21. Свежий адсорбент подается в сухом состоянии в воронку *6*, где вступает в контакт с жидкостью. При работе перемешивающего устройства в виде двух тангенциально установленных сопел *5* происходит подсос внутрь цилиндра *3* плавающих сверху зерен адсорбента, а через окна *13* — частиц угля, осевших на ограничительную сетку *12*. Та часть зерен твердого материала, которая прошла через цилиндр, но оказалась еще не подготовленной к работе в аппарате и всплыла, задерживается под ограничительной сеткой. Повторно эта часть адсорбента попадает в цилиндр через окна *13* — ниже сетки *12*.

В главе V были изложены принципы расчета аппаратов с псевдоожиженным слоем, которые позволяют определить необходимый расход активного угля, обеспечивающий требуемую по технологическим условиям степень удаления органических загрязнений. Вместе с тем, для успешной работы адсорбера необходимо создать соответствующие условия, при которых образуется псевдоожиженный слой с заданными параметрами. Поэтому гидродинамику слоя и метод расчета основных его характеристик следует рассмотреть несколько подробнее.

Гидродинамика псевдоожиженного слоя и расчет основных его характеристик. Поток жидкости, проходя отдельными струями по каналам между твердыми частицами, образующими неподвижный слой, оказывает динамическое воздействие на зерна твердого материала. Величина этого гидродинамического воздействия растет с увеличением скорости движения жидкости при ее подаче снизу вверх через слой зернистой загрузки вплоть до того момента, когда силы гидродинамического давления восходящего потока станут равны весу погруженного в жидкость слоя загрузки. При таком гидродинамическом равновесии твердые частицы получают возможность взаимного пульсационного перемещения, интенсивность которого зависит от скорости движения жидкости. С увеличением скорости восходящего потока слой теряет свое первоначальное устойчивое положение и начинает расширяться, переходя во взвешенное состояние. Расширение слоя загрузки сопровождается уменьшением концентрации твердой фазы в единице объема слоя, однако перепад давления в случае псевдоожижения мелкозернистого материала в цилиндрических аппаратах остается постоянным до тех пор, пока силы гидродинамического давления не станут больше веса единичной твердой частицы. Дальнейшее увеличение скорости жидкости приводит к уносу твердых частиц из слоя, что нежелательно для адсорбционных аппаратов с псевдоожиженным слоем.

Типичные диаграммы псевдоожижения монодисперсного слоя в аппарате с постоянным по высоте поперечным сечением приведены на рис. VI-31, на котором удельный перепад давления в слое и изменение его относительного расширения представлены в зависимости от средней скорости потока v, рассчитанной на полное сечение аппарата. Восходящая ветвь AB

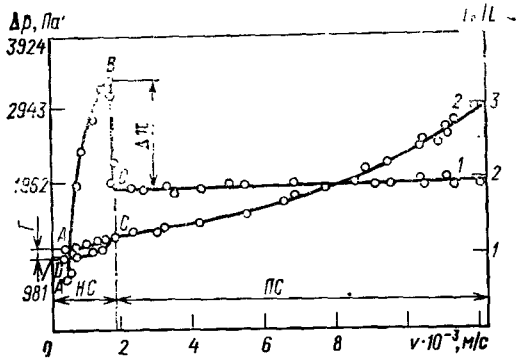


Рис. VI-31. Диаграмма псевдоожиженного слоя частиц активного угля узкого фракционного состава:

1 — зависимость изменения перепада давления в слое от скорости потока жидкости $\Delta p = f(v)$; *2* — зависимость относительного расширения слоя от скорости потока жидкости $L_в/L = f(v)$; *НС* — неподвижный слой; *ПС* — псевдоожиженный слой; *Г* — гистерезис.

графика псевдоожижения отражает постепенный рост перепада давления в неподвижном слое при увеличении скорости движения потока жидкости. Наблюдаемая на графике прямопропорциональная зависимость между потерей напора и скоростью потока свидетельствует о ламинарном режиме фильтрования жидкости через слой, что характерно для псевдоожижения мелкозернистого материала, обычно используемого в технологии очистки сточных вод.

Переход неподвижного слоя в псевдоожиженное состояние в реальных условиях связан с необходимостью затраты дополнительной энергии на преодоление сил инерции частиц и сцепления между ними. Величину этих дополнительных затрат энергии отражает пик давления $\Delta п$ в точке *C*, соответствующей началу псевдоожижения. Скорость потока v в этой точке определяет нижний предел существования псевдоожиженного слоя и носит название первой критической скорости. При увеличении скорости жидкости сверх значения $v_к$ начинает постепенно расти высота псевдоожиженного слоя, концентрация твердых частиц на единицу объема слоя уменьшается, и частицы приобретают все большую подвижность.

В то же время во всем интервале существования псевдоожиженного слоя (т. е. до уноса твердых частиц) соблюдается постоянство перепада давления Δp. Если скорость потока медленно уменьшать (ниже величины $v_к$), то образующийся при этом неподвижный слой получается менее плотным, порозность его будет соответственно выше, а перепад давления — меньше, чем до перехода слоя в псевдоожиженное состояние (кривая *DC* на рис. VI-31). Этим и объясняется характерный гистерезис на диаграммах псевдоожижения, причем величина этого гистерезиса зависит от первоначальной плотности упаковки неподвижного слоя.

При проектировании промышленных адсорбционных аппаратов для выбора требуемого насосного оборудования необходимо знать перепад давления в псевдоожиженном слое, скорость движения очищаемой жидкости при заданной порозности

псевдоожиженного слоя или величине его относительного расширения.

Для расчета перепада давления в псевдоожижением слое непористых частиц, взвешенных восходящим потоком жидкости или газа в аппарате постоянного поперечного сечения, пользуются уравнением [21, 22]

$$\Delta p = g(\rho_и - \rho)(1 - \varepsilon) L \qquad \text{(VI-7)}$$

где Δp — перепад давления в кипящем слое, образованном из неподвижного высотой L; ε — порозность неподвижного слоя; $\rho_и$ и ρ — плотность соответственно твердых частиц и среды; g — ускорение свободного падения.

Эта расчетная формула выражает основное условие перехода неподвижного слоя в псевдоожиженное состояние, т. е. равенство градиента сопротивления в слое насыпной массы последнего с учетом закона Архимеда.

Для пористых тел, к которым относятся активные угли, различают кажущуюся $\rho_к$ и истинную $\rho_и$ плотности. Истинная плотность $\rho_и$ углеродных материалов представляет собой отношение массы материала к его объему, исключая объем пор. Кажущаяся плотность $\rho_к$ активных углей есть отношение массы образца к его объему, включая поры. Оперируя этими физическими характеристиками пористых углеродных материалов, выразим силу, действующую на пористую частицу в жидкости, с учетом закона Архимеда при условии заполнения пор зерна жидкостью [42]:

$$F = g(V_з - V_\Sigma)(\rho_и - \rho) \qquad \text{(VI-8)}$$

где $V_з$ — объем зерна сорбента без учета пор; $V\Sigma$ — объем пор адсорбента.

Уравнение (VI-8) можно преобразовать, учитывая, что $V\Sigma = V_з P$

$$F = gV_з(1 - P)(\rho_и - \rho)$$

где $P = 1 - \rho_к/\rho_и$ — пористость зерна адсорбента.

Тогда для определения перепада давления в псевдоожиженном слое пористых частиц получаем [42]

$$\Delta p = g(\rho_и - \rho)(1 - P)(1 - \varepsilon) L \qquad \text{(VI-9)}$$

Другой важной гидродинамической характеристикой псевдоожиженного слоя, играющей большую роль в инженерных расчетах и исследованиях, является скорость начала псевдоожижения зернистого материала $v_к$. В ряде работ при решении этой задачи авторами предлагалось принимать за основной расчетный параметр псевдоожиженного слоя гидравлическую крупность частиц (т. е. скорость свободного осаждения частиц в неподвижной среде). Естественно, скорость осаждения позволяет учитывать физические свойства жидкой и твердой фаз, включая пористость частиц и их форму, однако для получения достаточно надежных результатов гидравлическую крупность зернистого материала следует определить для каждого конкретного случая. Это условие резко снижает ценность полученных расчетных уравнений и является практически неприемлемым для проектировщиков адсорбционной аппаратуры. Поэтому более целесообразным следует признать подход, продемонстрированный при исследовании гидродинамики псевдоожиженного слоя в монографии М. Э. Аэрова и О. М. Тодеса [21]. В этой работе использовано уравнение (VI-3) для перепада давления в неподвижном слое зернистого материала и получено соотношение

$$\frac{\Delta p}{L} = f(v) = g(\rho_и - \rho)(1 - \varepsilon) =$$

$$= 150\,\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\mu v}{d^2} + 1{,}75\,\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\rho v}{d} \qquad \text{(VI-10)}$$

Путем ряда математических преобразований уравнение (VI-10) приводится к безразмерному виду

$$Ar = 150\,\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3}\,Re_к + 1{,}75\,\frac{1}{\varepsilon^3}\,Re_к^2 \qquad \text{(VI-11)}$$

Учитывая что $Re_к = v_к d\rho/\mu$, нетрудно рассчитать скорость начала псевдоожижения, подставив в уравнение (VI-11) значения критерия Архимеда. Для кипящего слоя пористых частиц, взвешенных потоком жидкости, критерий Ar следует вычислять, как было показано в [42], по формуле

$$Ar = \frac{gd^2\rho}{\mu^2} \cdot \frac{\rho_и - \rho}{\rho} (1 - P)$$

При увеличении скорости восходящего потока жидкости, превышающем критическую скорость псевдоожижения $v_к$, слой начинает расширяться и его порозность $\varepsilon_п$ возрастает по сравнению с первоначальной ε. Вместе с изменением порозности $\varepsilon_п$ псевдоожиженного слоя увеличивается и его высота $L_п$. В расчетах адсорбционных аппаратов особый интерес представляет вычисление требуемой скорости потока v при заданной величине $L_п$ или $\varepsilon_п$ или решение обратной задачи — определение $L_п$ и $\varepsilon_п$ при заданном значении v. Расширение псевдоожиженного слоя рассмотрено в ряде теоретических и экспериментальных исследований, поэтому в литературе имеется достаточно большое количество зависимостей по расширению твердой зернистой загрузки в восходящем потоке газа или жидкости [21, 22, 29].

Порозность кипящего слоя адсорбента в зависимости от скорости восходящего потока жидкости с удовлетворительной для практики точностью можно рассчитать по уравнению

$$\varepsilon_п = \left(\frac{18Re + 0{,}36Re^2}{Ar}\right)^{0{,}21} \qquad (VI\text{-}12)$$

Следует отметить, что уравнение (VI-12) получено для случая округлых частиц, когда порозность неподвижного слоя $\varepsilon = 0{,}4$ [21]. Реальные зерна активных углей в большинстве случаев отличны от сферичных, а порозность неподвижного слоя, состоящего из частиц неправильной формы, может отличаться от 0,4. Поэтому в расчетах в качестве определяющего размера системы принимают диаметр сферы, имеющей ту же поверхность, что и частицы адсорбента.

3. АППАРАТУРА ДЛЯ АДСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПОРОШКООБРАЗНЫМИ АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ

Применение порошкообразных активных углей для извлечения растворенных органических загрязнений из сточных вод до недавнего времени было ограниченным, поскольку отсутствовала экономически выгодная технология регенерации тонкодисперсного адсорбента. С решением этой технической задачи в начале 70-х годов наметилось заметное расширение использования порошкообразных активных углей на промышленных установках очистки сточных вод. Это объясняется рядом преимуществ порошкообразных углей перед гранулированными адсорбентами, в частности, более низкой стоимостью порошкообразных активных углей, составляющей от $^1/_4$ до $^1/_3$ стоимости гранулированных, а также более быстрой скоростью поглощения растворенных веществ, что обусловлено сокращением пути внутренней диффузии органических молекул и увеличением внешней поверхности адсорбента; следует отметить и удобство гидравлической транспортировки водной суспензии порошкообразных углей в системах очистки сточных вод.

В технологических схемах адсорбционной очистки сточных вод мелкозернистыми активными углями для интенсификации

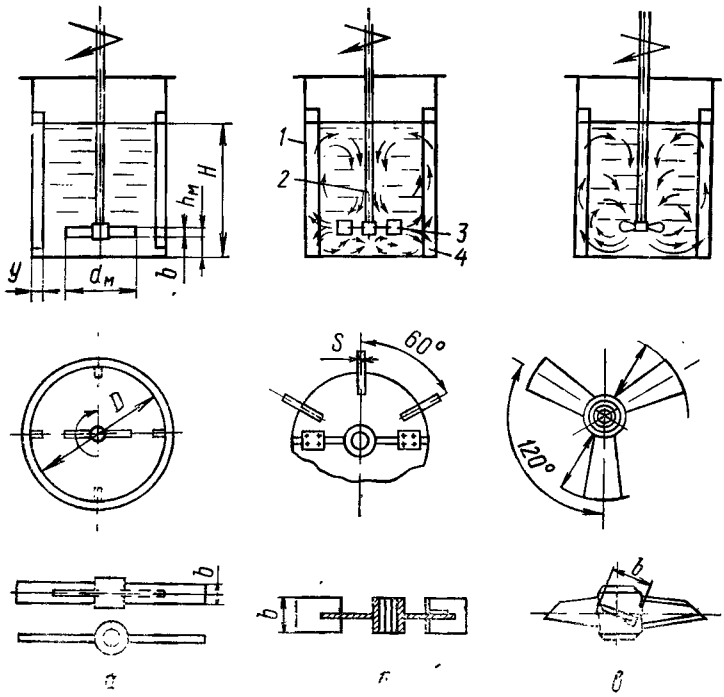


Рис. VI-32. Схемы аппаратов, оборудованных лопастиой (*а*), турбиной (*б*) и пропеллерной (*в*) мешалками:
1 — корпус аппарата; *2* — вал; *3* — мешалка; *4* — отражательные перегородки.

процесса поглощения органических загрязнений применяют механическое, гидравлическое или пневматическое перемешивание адсорбента с жидкостью. Разработано большое число реакторов с механическим перемешиванием. Выбор реактора определяется необходимым объемом аппарата, реологическими свойствами перемешиваемой среды и эффективностью использования того или иного типа перемешивающего устройства. Адсорбционная очистка сточных вод активными углями производится при относительно невысоких концентрациях твердой фазы, поэтому, как показывает практика, целесообразно в этих условиях применение лопастных, турбинных или пропеллерных мешалок (рис. VI-32). Наиболее просты в конструктивном отношении лопастные мешалки, представляющие собой устройства из двух или большего числа лопастей прямоугольного сечения, закрепленных на вертикальном или наклонном валу. Такие мешалки вызывают преимущественно круговое вращательное движение жидкости в аппарате и создают незначительный осевой поток, который необходим для поддержания частиц адсорбента во взвешенном состоянии. По этой причине на стенках аппарата, в котором производится перемешивание лопастной мешалкой, устанавливают отражательные перегородки (рис.

VI-32, *а*). Увеличение осевого потока достигается также при установке лопастей мешалки наклонно под углом 30—45° к оси вала.

При проектировании аппаратов, оборудованных лопастными мешалками, принимают следующие соотношения между отдельными конструктивными элементами: диаметр лопастей мешалки $d_м = (0{,}3—0{,}8)D$; ширина лопасти мешалки $b = (0{,}05—0{,}4)d_м$; высота уровня жидкости в сосуде $H = (0{,}8—1{,}3)D$; расстояние между дном аппарата и краем лопасти $h_м = (0{,}2—0{,}4)d_м$.

Турбинные мешалки представляют собой один или два диска с укрепленными на них плоскими, наклонными или криволинейными лопатками (рис. VI-32, *б*). Они бывают открытые и закрытые (имеющие лопастное колесо с каналами). Турбинные мешалки по существу являются усовершенствованной конструкцией лопастных мешалок и в аппарате они создают радиальные потоки с тангенциальным (круговым) движением жидкости и адсорбента. Для уменьшения кругового движения жидкости и повышения турбулентности системы на стенках корпуса аппарата рекомендуется устанавливать отражательные перегородки. Обычно достаточно четырех симметрично расположенных перегородок, однако в крупных аппаратах их число может достигать шести — восьми. Оптимальная ширина перегородки y составляет от 0,08 до 0,1 диаметра реактора, минимальная высота перегородки должна равняться двум диаметрам мешалки, но как правило принимается равной высоте жидкости в аппарате. Если перегородки установлены на некотором расстоянии от стенок аппарата, то ширина перегородок должна составлять $0{,}08D$ при расстоянии между стенкой и перегородкой, равном 0,2 ширины перегородки.

Для аппаратов с турбинными мешалками соотношения между отдельными конструктивными элементами принимают в интервале: $d_м = (0{,}15—0{,}6)D$; $b = (0{,}1—0{,}2)d_м$; $H = (0{,}8—1{,}5)D$; $h_м = (0{,}3—0{,}8)d_м$.

Пропеллерные мешалки создают наибольшее осевое движение жидкости в аппарате, поскольку лопасти этих мешалок выполнены наподобие корабельного винта (постепенно изменяющимся по длине лопасти наклоном от 0 у оси до 90° на конце). Число лопастей пропеллерной мешалки составляет две или три. Мешалки этого типа наряду с образованием радиально-осевых потоков сообщают жидкости в аппарате вращательное движение, в результате которого в центре создается зона пониженного давления. Это приводит к появлению в центральной части аппарата воронки, глубина которой зависит от частоты вращения мешалки. Чтобы уменьшить вращение жидкости в аппаратах, оборудованных пропеллерными мешалками, также рекомендуется устанавливать отражательные перегородки (рис. VI-32, *в*). В некоторых случаях для создания интенсивных осиальных (осевых потоков, способствующих суспендированию твердых частиц) пропеллерную мешалку помещают в диффу-

зор. Мешалка и диффузор в этом случае работают как осевой насос. Пропеллерные мешалки являются наиболее быстроходными, поэтому их не следует применять при концентрации твердой фазы более 10% и размере частиц свыше 0,25 мм. Для пропеллерных мешалок принимают следующие соотношения основных размеров: диаметр мешалки $d_м = (0{,}2—0{,}5)\ D$; шаг винта $S = (1{,}0—3{,}0)\ D$; расстояние мешалки от дна сосуда $h_м = (0{,}5—1{,}0)\ d_м$; высота уровня жидкости в сосуде $H = (0{,}8—1{,}2)\ D$.

Все аппараты с механическими перемешивающими устройствами изготовляют согласно ГОСТ 20680—75. Действующим стандартом предусматривается изготовление вертикальных цилиндрических стальных аппаратов без покрытий, с полимерными и другими покрытиями объемом от 0,01 до 100 м^3. Материал корпуса аппарата и самого перемешивающего устройства необходимо выбирать с учетом коррозионных свойств очищаемых стоков. При использовании аппаратов с механическим перемешиванием для доочистки биологически очищенных сточных вод реактор и мешалка могут быть изготовлены из Ст3. ГОСТом предусмотрено выполнение аппаратов с эллиптическим, коническим и плоским днищем. Последние наиболее просты в изготовлении и дешевы, поэтому могут быть рекомендованы для использования в технологических схемах адсорбционной очистки сточных вод. Следует отметить, что на крупных адсорбционных установках необходимый объем аппарата, который выбирают, исходя из требуемого времени пребывания в нем очищаемой жидкости, может намного превышать объем стальных аппаратов, выпускаемых промышленностью (т. е. 100 м^3). В таких случаях аппарат выполняют в виде железобетонного резервуара требуемого объема, разделенного перегородками на отдельные секции по 100 м^3 каждая, оборудованные мешалками, либо в одном резервуаре устанавливают несколько мешалок.

Процессы адсорбции в аппаратах с перемешиванием, как правило, проводят при скоростях вращения мешалки, обеспечивающих полное суспендирование частиц твердой фазы, поскольку при этом вся поверхность зерен адсорбента участвует в массообмене. Взвешивание зерен твердого материала, находящихся на дне аппарата, происходит под действием подъемной силы, обусловленной разностью скоростей обтекания частицы на нижней и верхней ее гранях. После отрыва от дна частицы увлекаются потоками жидкости и находятся в объеме аппарата во взвешенном состоянии. Важным условием нормальной работы аппаратов непрерывного действия с перемешиванием является равномерное распределение частиц твердой фазы в жидкости, так как только в этом случае зерна адсорбента пребывают в аппарате заданное по технологическим условиям время. В результате обработки многочисленных экспериментальных данных установлено, что существует оптимальная частота вра-

щения мешалки n_0, при которой осевая составляющая скорости потока жидкости становится равной или несколько больше скорости осаждения частицы и распределение твердых частиц в объеме аппарата оказывается наиболее равномерным [43]. Ее можно определить из критериальной зависимости

$$Re_0 = \frac{n_0 d_м^2 \rho}{\mu} = c_1 Ar \left(\frac{d}{d_м}\right)^{0,5} \left(\frac{D}{d_м}\right)^k \qquad (VI\text{-}13)$$

где Ar — критерий Архимеда, который для частиц адсорбента, обладающих внутренней пористостью [42], следует рассчитывать по формуле

$$Ar = g \frac{d}{\nu^2} \cdot \frac{\rho_и - \rho}{\rho} (1 - P)$$

d — средний диаметр частиц; ν — кинематическая вязкость жидкости; $\rho_и$ — истинная плотность адсорбента; ρ — плотность жидкости; P — пористость адсорбента.

Значение постоянных величин c_1 и k, зависящих от типа мешалки, приведены ниже:

	$D/d_м$	c_1	k
Турбинная закрытая	1,5—4,0	4,7	1,0
Пропеллерная . . .	1,5—5,0	6,6	1,0
Лопастная	1,33—1,5	14,8	0,0

Применение уравнения (VI-13) ограничено условиями: $Re_0 = 5 \cdot 10^2 — 1{,}3 \cdot 10^5$; $Ar = 2{,}4 \cdot 10^4 — 4{,}1 \cdot 10^{11}$; $d/d_м = 2{,}33 \cdot 10^{-4} — 1{,}2 \cdot 10^{-2}$.

При вращении лопастей мешалки в объеме жидкости затрачивается определенная энергия, которая расходуется на преодоление трения сплошной фазы о стенки аппарата и мешалки, а также на образование и срыв вихрей. В связи со сложной структурой потоков в аппаратах с мешалками процесс перемешивания исследуют на моделях, а результаты исследований обобщают в виде эмпирических уравнений с использованием критериев подобия. Поскольку мощность N, затрачиваемая на перемешивание, зависит от режима течения жидкости в аппарате, конструкции мешалки, и внутреннего устройства аппарата, обобщенное уравнение гидродинамики для процессов перемешивания в аппаратах с отражательными перегородками записывают в виде [43—46]

$$Eu_м = f(Re_м; \Gamma_1; \Gamma_2 \ldots) \qquad (VI\text{-}14)$$

где $Eu_м = N/n^3 d^5 \rho$ — критерий Эйлера; $Re_м = nd^2_м \rho/\mu$ — критерий Рейнольдса; Γ_1, Γ_2... — симплексы геометрического подобия; $d_м$ — диаметр мешалки; n — число оборотов мешалки; ρ и μ — соответственно плотность и вязкость перемешиваемой жидкости.

Для геометрически подобных аппаратов зависимость (VI-14) упрощается

$$Eu_м = C Re^i_м \qquad (VI\text{-}15)$$

Использование этого уравнения для расчета мощности N, потребляемой мешалкой, осложняется тем, что коэффициенты C и i являются постоянными величинами только в области турбулентного режима движения жидкости в аппарате. Поэтому на практике предпочитают пользоваться зависимостями $Eu_м =$

$=f(Re_м)$, представленными в виде графиков. На рис. VI-33 приведен график зависимости $Eu_м$ от $Re_м$ для трех типов мешалок (лопастной, турбинной и пропеллерной) в аппарате, оборудованном отражательными перегородками. Для других типов перемешивающих устройств и конструкций аппаратов аналогичные графики приведены в специальной литературе [45—47].

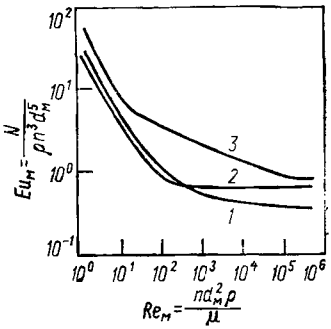


Рис. VI-33. **Зависимость $Eu_м$ от $Re_м$:**

1 — аппарат с лопастной мешалкой и четырьмя отражательными перегородками ($d_м/D_а=0{,}66$; $b/D_м=0{,}1$); *2* — аппарат с пропеллерной мешалкой и четырьмя отражательными перегородками ($d_м/D_а=0{,}33$; $\alpha=40°$); *3* — аппарат с открытой турбинной мешалкой и четырьмя отражательными перегородками ($d_м/D_а=0{,}33$; $b/D_м=0{,}2$).

Адсорбционные установки с гидравлическим перемешиванием порошкообразного активного угля и сточной воды чаще всего выполняют в виде вертикальнотрубчатых адсорберов или прямоточных систем с горизонтальным транспортом очищаемой воды и угля. Схема вертикальнотрубчатой адсорбционной установки показана на рис. VI-34. Свежий адсорбент через дозатор *1* непрерывно поступает в гидроэлеватор *2*, использующий в качестве рабочей жидкости очищаемую сточную воду, которая подается насосом *3*. Процесс поглощения органических загрязнений из стока происходит при совместном движении жидкости и адсорбента по трубопроводу *4*, представляющему собой ряд последовательно соединенных вертикальных труб. Скорость движения угольной взвеси в вертикальнотрубчатом адсорбере должна превышать скорость осаждения наиболее крупных частиц сорбента для их перемещения во взвешенном состоянии и предотвращения закупорки ими нижних ко-

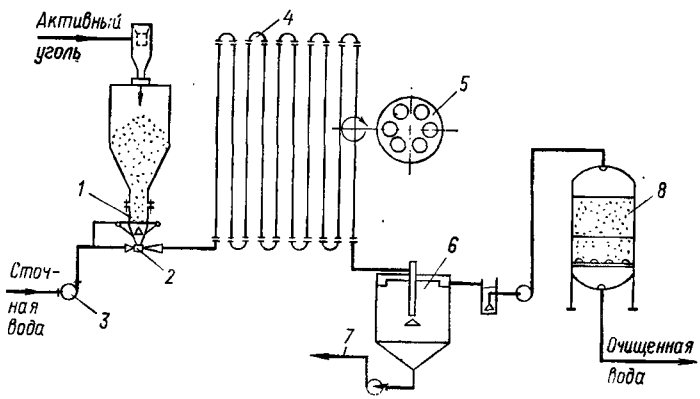


Рис. VI-34. Схема вертикальнотрубчатой установки.

лен. Протяженность трубопровода *4* принимают с учетом кинетики поглощения органических загрязнений и скорости движения гидросмеси, достаточной для обеспечения заданного времени контакта с очищаемой жидкостью.

При гидротранспорте адсорбента перемешивание дисперсной и сплошной фаз обеспечивается турбулентными пульсациями потока. Для интенсификации процесса перемешивания и ускорения поглощения растворенных веществ активными углями нередко в трубопроводах устанавливают специальные вставки или устройства *5*, вызывающие дополнительное развитие турбулентности в потоке при изменении скорости жидкости по величине и направлению. Их выполняют в виде конусов, решеток, чередующихся вертикальных перегородок различной конфигурации, винтообразно закрученных элементов [44]. Сточная вода, прошедшая очистку, подвергается частичному осветлению от угольной взвеси в отстойниках или открытых многоярусных гидроциклонах *6*. Отработанный уголь, задержанный в отстойниках, по пульпопроводу *7* направляется на регенерацию. Окончательное освобождение очищенной воды от угольной пыли производится на скорых грубозернистых фильтрах *8*.

Применение адсорбционных установок с горизонтальным транспортом очищаемой воды и угля целесообразно при доочистке биологически очищенных сточных вод для их повторного использования в замкнутых системах оборотного водоснабжения, когда площадка биологических очистных сооружений и территория предприятия, потребляющего оборотную воду, находятся на значительном удалении. При этом состав, взаимное расположение и увязка очистных сооружений, входящих в технологическую схему установки, остаются неизменными (см. рис. VI-34).

Одним из основных параметров адсорбционной установки горизонтального гидротранспортирования является скорость движения потока гидросмеси. Нижний ее предел ограничен минимальной критической скоростью гидротранспортирования $v_к$, при которой не образуется слоя твердых частиц, скользящих по дну трубы в направлении движения потока [48]. Расчет $v_к$ может быть произведен по формуле

$$v_к = 3{,}25 \sqrt{\frac{\rho_и - \rho}{\rho} g D_{тр}} \sqrt[9]{\sigma\psi^*} \qquad \text{(VI-16)}$$

где $D_{тр}$ — диаметр трубопровода; σ — объемная концентрация твердой фазы; $\psi^* = \Sigma\psi_i p_i / 100$ — параметр, зависящий от фракционного состава материала; p_i — процентное содержание отдельной фракции твердого материала в смеси полифракционного состава [49]; величина ψ_i принимается в зависимости от размера транспортируемых частиц твердой фазы:

Фракция, мм . .	0,05—0,1	0,1—0,25	0,25—0,5	0,5—1,0
Ψ_i	0,02	0,20	0,40	0,80

Следует отметить, что на практике скорость гидротранспортирования принимают значительно больше $v_к$. Это связано с

асимметрией в распределении осредненных скоростей, концентрации и крупности твердой фазы по сечению трубопровода [48]. Максимальная скорость потока смещена в верхнюю часть сечения трубопровода, в то время как концентрация твердой фазы в этой области наименьшая. При этом чем ниже скорость гидротранспортирования, тем больше концентрация твердой фазы у дна трубопровода. Таким образом, при относительно малых скоростях потока часть сточной жидкости, содержащей органические загрязнения, может проноситься по трубе не вступая во взаимодействие с активным углем. Для предотвращения этого нежелательного явления увеличивают скорость взвесенесущего потока либо по длине трубопровода устанавливают вставки, способствующие выравниванию концентрации частиц твердого материала и повышению степени турбулизации системы подобно тому, как это делается в вертикальнотрубчатых установках.

В адсорбционных аппаратах с пневматическим перемешиванием вынужденное движение жидкости и порошкообразного активного угля вызывается подводом энергии с потоком воздуха, вводимым в аппарат через распределительное устройство. Физической причиной обмена энергией между пузырьками воздуха и жидкостью является вязкое трение поверхности контакта газовой и жидкой фаз. Пузырьки воздуха, подаваемого через распределительное устройство, всплывают вместе с увлекаемой ими жидкостью, образуя восходящий газо-жидкостный факел, называемый ядром струи. По мере подъема эта струя расширяется вследствие инжектирования жидкости, а также в результате увеличения объема пузырей при их всплывании [50], однако угол расширения струи невелик и составляет около 10—12° [51]. Поэтому непосредственное контактирование воздуха и жидкости происходит в относительно малых областях объема аппарата [51]. По-видимому, это является основной причиной того, что перемешивание газом считается малоинтенсивным процессом, требующим большего расхода энергии, чем при механическом перемешивании [43].

В химической промышленности пневматическое перемешивание сжатым воздухом рекомендуется в тех случаях, когда перемешиваемая жидкость отличается большой химической активностью и быстро разрушает механические мешалки. В технологии адсорбционной очистки сточных вод пневматическое перемешивание широко используется при проведении так называемой биоадсорбционной очистки стоков. Сущность этого метода заключается в том, что порошкообразный активный уголь вводят в аэротенк, где происходит совмещение биохимического окисления с адсорбцией органических загрязнений из воды. При этом применение воздуха (или кислорода) в качестве перемешивающего агента обусловлено, прежде всего, необходимостью обеспечения нормальных условий жизнедеятельности микроорганизмов.

Не останавливаясь на процессах, протекающих при биоадсорбционной очистке сточных вод, заметим, что для этих целей используют стандартные сооружения биологической очистки стоков — аэротенки, расчет, проектирование и эксплуатация которых достаточно подробно изложены в литературе [50—54].

Характерной особенностью адсорбционных аппаратов для очистки сточных вод порошкообразным активным углем (независимо от типа перемешивающего устройства) является интенсивное перемешивание двух взаимодействующих фаз без разделения жидкости и адсорбента в самом аппарате. Отделение очищенной воды от отработанного активного угля производится на отдельных специально предназначенных сооружениях, входящих в состав адсорбционной установки, что позволяет изменять характер движения жидкости и адсорбента в пределах принятой технологической схемы установки.

Техиологические схемы адсорбционных установок с использованием поршкообразных активных углей. В зависимости от состава и взаимной увязки сооружений, входящих в технологическую схему адсорбционной установки доочистки сточных вод, направление движения сорбента и очищаемой жидкости может быть прямоточным, противоточным или перекрестным.

Пример технологической схемы с прямоточным движением взаимодействующих фаз приведен на рис. VI-34. Эта схема проста, не требует больших капитальных затрат на строительство, однако ее недостаток — высокий расход адсорбента, который в этом случае является функцией остаточной равновесной концентрации органических загрязнений на выходе из аппарата. Таким образом, в прямоточной схеме адсорбционная способ-

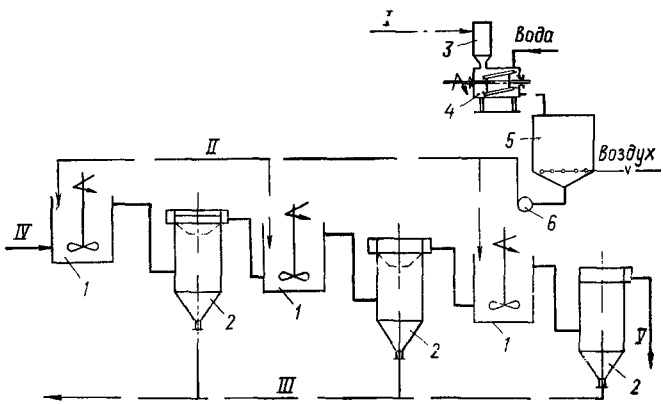


Рис. VI-35. **Технологическая схема адсорбционной установки при перекрестном движении активного угля и очищаемой жидкости:**

I — активный уголь; *II* — пульпа активного угля; *III* — отработанный активный уголь на регенерацию; *IV* — сточная вода; *V* — очищенная вода; *1* — аппараты с мешалкой; *2* — открытые гидроциклоны; *3* — загрузочный бункер; *4* — смеситель; *5* — расходная емкость; *6* — насос-дозатор.

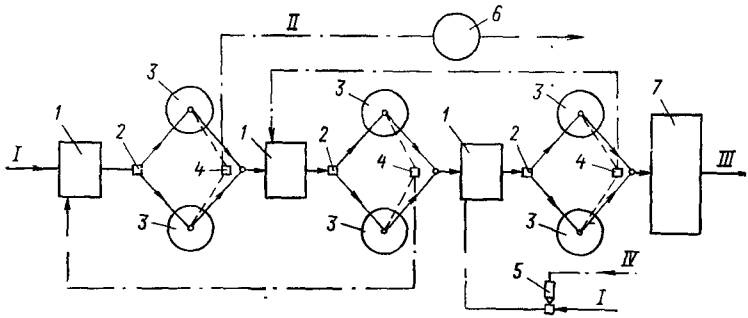


Рис. VI-36. Ступенчато-противоточная схема очистки сточных вод порошкообразным активным углем:

I — сточная вода; *II* — отработанный активный уголь в печь регенерации; *III* — очищенная вода; *IV* — активный уголь; *1* — адсорбционный аппарат с перемешиванием; *2* — распределительная чаша; *3* — отстойник; *4* — насос-дозатор; *5* — дозирующее устройство активного угля; *6* — углеуплотнитель; *7* — скорый фильтр.

ность активного угля используется лишь частично, причем процент ее использования тем ниже, чем ниже допустимая остаточная концентрация загрязнения в воде.

Более экономичной в отношении необходимого количества адсорбента для очистки сточной воды до требуемой по технологическим условиям степени извлечения органических загрязнений является схема с перекрестным движением адсорбента и очищаемой жидкости (рис. VI-35). В таких технологических схемах вода последовательно проходит через каскад аппаратов с перемешиванием, а сорбент (в одинаковых или различных количествах) непрерывно дозируется в каждый из адсорберов. При этом на каждой ступени очистки адсорбент отрабатывается в различной степени (в соответствии с остаточной концентрацией загрязнения на выходе из аппарата) и после отделения от воды в отстойниках (гидроциклонах или сгустителях) направляется на регенерацию. Естественно, что наиболее полно адсорбционная емкость активного угля используется в результате контакта его с очищаемой жидкостью в первом по ходу движения сточной воды аппарате и в наименьшей степени отработан выводимый на регенерацию уголь после последней ступени реакторов, остаточная концентрация загрязнения в которой достигает ПДК (предельно допустимой концентрации).

Практически полностью адсорбционную емкость порошкообразного активного угля удается использовать в технологических схемах ступенчато-противоточной очистки сточных вод (рис. VI-36). Активный уголь дозатором *5* подается в аппарат *1* последней (3-й) ступени очистки сточных вод. Туда же поступает сточная вода из отстойников *3* второй ступени очистки. Свежий адсорбент в реакторе *1* вступает в контакт с водой, прошедшей уже частичную адсорбционную очистку на первой и второй ступенях, и доочищает воду до заданного качества. Из аппарата *1*

активный уголь и очищенная вода поступают в отстойники *3* последней третьей ступени очистки, где происходит частичное осветление воды от угля. Обычно отстойник или гидроциклоны рассчитывают на 90—95%-ную степень задержания в них активного угля. Окончательное отделение выносимой из отстойников угольной пыли от очищенной воды происходит на фильтрах. Для этого используют скорые фильтры с крупнозернистой загрузкой, патронные, листовые и другие типы фильтров.

Активный уголь из отстойников *3* третьей ступени в виде концентрированной пульпы подается в реакторы *1* второй ступени, где сорбент отрабатывается до более высокого уровня в соответствии с концентрацией загрязнений в сточной воде, выходящей из аппарата *1*. Отделение отработанного на второй ступени очистки угля от воды производится в отстойниках *3*, откуда осветленная вода поступает в реакторы *1*, а задержанный уголь по пульпопроводу подается в аппараты первой ступени очистки. Таким образом, очищаемая сточная вода последовательно проходит три ступени очистки, а адсорбент движется в обратном направлении, достигая при выводе его на регенерацию высокой степени отработки, равновесной с концентрацией загрязнений на первой ступени очистки сточных вод.

При использовании ступенчато-противоточной технологической схемы очистки стоков достигается значительная экономия активного угля по сравнению с одноступенчатой схемой, однако капитальные и эксплуатационные затраты возрастают пропорционально числу ступеней очистки. Тем не менее, расчеты показывают, что в большинстве случаев в экономическом отношении предпочтительнее ступенчато-противоточные схемы, поскольку затраты на регенерацию и восполнение потерь активного угля оказывают доминирующее влияние при технико-экономическом сравнении вариантов технологических схем очистки сточных вод.

ГЛАВА VII

МЕТОДЫ РЕГЕНЕРАЦИИ АДСОРБЕНТОВ ПОСЛЕ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

1. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ РЕГЕНЕРАЦИИ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

Адсорбционные методы очистки промышленных сточных вод могут быть экономически целесообразными лишь при условии многократного использования адсорбентов. Поэтому необходимым элементом любой технологической схемы адсорбционной очистки сточных вод является регенерация адсорбента после насыщения его веществами, извлеченными из сточных вод.

Все методы регенерации адсорбентов можно подразделить на две большие группы. К первой группе относятся методы, позволяющие выделить из отработанных адсорбентов погло-

щенные вещества в виде продуктов, представляющих техническую ценность. В этом случае восстановление активности адсорбента сочетается с уменьшением потерь ценного сырья и продуктов производства либо с получением вторичной товарной продукции, стоимость которой в большей или меньшей мере окупает затраты на очистку сточных вод.

Ко второй группе относятся методы регенерации адсорбентов, основанные на возможно полной деструкции адсорбированных соединений и окислении их до конечных продуктов — CO_2, H_2O, N_2 и т. д. Применение этих методов оправданно во всех случаях, когда из многокомпонентных сточных вод (обычно из смеси сточных вод многих производств) или из сточных вод, подвергшихся предварительной биологической очистке, выделение поглощенных веществ не приводит к получению товарной продукции, а разделение сложных смесей является технически трудно осуществимым и экономически нецелесообразным.

Мы начнем рассмотрение технологии регенерации адсорбентов с методов, отнесенных к первой группе. Все они могут быть объединены в группу рекуперативных методов регенерации адсорбентов. Существуют три основных способа рекуперативной регенерации адсорбентов — перевод адсорбированных соединений в ионизированное состояние, в котором молекулы органических веществ из водных растворов адсорбируются очень слабо, отгонка адсорбированных молекул с водяным паром или испарение их в поток инертного газа-теплоносителя и экстракция адсорбированных веществ органическими растворителями с последующим удалением этих растворителей из адсорбента одним из перечисленных выше приемов.

2. РЕКУПЕРАТИВНЫЕ МЕТОДЫ РЕГЕНЕРАЦИИ АДСОРБЕНТОВ

Десорбция органических веществ методом их ионизации. Мы уже указывали ранее, что ионизация молекул в водном растворе приводит к резкому усилению их гидратации в результате ориентации диполей воды вокруг органического иона. Поэтому стандартное уменьшение мольной свободной энергии адсорбции ионизированных молекул из водного раствора меньше, чем стандартное уменьшение мольной свободной энергии адсорбции неионизированных молекул того же вещества на разность стандартных величин мольной свободной энергии гидратации ионов и неионизированных молекул

$$(-\Delta F^0_{а(н.и)}) - (-\Delta F^0_{(и)}) = \Delta F^0_{г(н.и)} - \Delta F^0_{г(и)}$$

Поскольку константа адсорбционного равновесия и $(-\Delta F^\circ)$ связаны экспоненциальной зависимостью

$$K = e^{-\frac{\Delta F^0}{RT}}$$

даже относительно небольшое уменьшение ΔF^0 приводит к

существенному падению константы адсорбционного равновесия и к десорбции избытка вещества.

Напомним, что адсорбционное равновесие при адсорбции молекул и их ионов из водного раствора (т. е. при степени ионизации $\alpha<1$) можно рассматривать как адсорбцию смеси двух веществ с индивидуальными константами адсорбционного равновесия $K_{н.и}$ и $K_и$ (индекс н.и относится к неионизированным молекулам, индекс «и» — к ионам того же вещества). Примем во внимание, что сумма объемов всех адсорбированных компонентов раствора, включая и воду, равна объему адсорбционного пространства пор адсорбента. Тогда для константы изотермы избирательной адсорбции $K_{sel}=K_и/K_{н.и}$ можно записать

$$\frac{a_и V^*_и (C_и V^*_и + C_{H_2O} V^*_{H_2O} + C_{н.и} V^*_{н.и}) f_и}{(a_и V^*_и + a_{H_2O} V^*_{H_2O} + a_{н.и} V^*_{н.и}) C_и V^*_н} :$$

$$: \frac{a_{н.и} V^*_{н.и} (C_и V^*_и + C_{H_2O} V^*_{H_2O} + C_{и.и} V^*_{н.и}) f_{н.и}}{(a_и V^*_и + a_{H_2O} V^*_{H_2O} + a_{и.и} V^*_{н.и}) C_{и.и} V^*_{и.и}} = \frac{K_и}{K_{н.и}}$$

где $a_и$, $a_{н.и}$ — удельная адсорбция ионизированных и неионизированных молекул растворенного вещества; $C_и$, $C_{н.и}$ — равновесные концентрации неионизированных и неионизированных молекул вещества в растворе; $V_и^*$, $V_{н.и}^*$ — молярные объемы ионизированных и неионизированных молекул адсорбированного вещества; $V^*_{H_2O}$ — молярный объем воды; C_{H_2O} — равновесная моляльная концентрация воды в растворе; $f_и$, $f_{н.и}$ — коэффициенты активности ионизированных и неионизированных молекул.

Произведя необходимые сокращения и учтя, что отношение $f_и/f_{н.и}$ мало изменяется с ростом концентрации, несмотря на то, что $f_и$ и $f_{н.и}$ зависит от C весьма сильно, можно приведенное выше выражение представить в виде простого соотношения

$$\frac{a_и}{a_{н.и}} = \frac{K_и}{K_{н.и}} \cdot \frac{C_и}{C_{н.и}} \cdot \frac{f_{н.и}}{f_и} = \frac{K_и}{K_{н.и}} \cdot \frac{C_и}{C_{н.и}} \qquad \text{(VII-1)}$$

Поскольку отношение $C_и/C_{н.и}=\alpha/(1-\alpha)$ (где α — степень ионизации молекул), выражение (VII-1) можно записать как

$$\frac{a_и}{a_{н.и}} = \frac{K_и}{K_{н.и}} \cdot \frac{\alpha}{1-\alpha} \qquad \text{(VII-2)}$$

При $\alpha=0{,}999$ отношение $\alpha/(1-\alpha) \approx 1000$.

Тогда $a_н/a_{н.н}=1000$ ($K_и/K_{н.и}$), т. е. при этих условиях создаются наиболее выгодные условия для перевода всего адсорбированного вещества в ионизированную форму.

Рассмотрим, насколько эффективен метод регенерации активного угля ионизацией адсорбированного вещества и десорбцией его избытка на примере десорбции из угля салициловой кислоты раствором щелочи.

Стандартное уменьшение мольной свободной энергии адсорбции из водного раствора неионизированных молекул салициловой (*о*-оксибензойной) кислоты на активном угле равно 25 кДж/моль, стандартное уменьшение мольной свободной энергии ее ионов 18,1 кДж/моль. Найденное из этих данных отно-

Таблица VII-1. Равновесные количества десорбированной салициловой кислоты при регенерации активного угля водным раствором щелочи

C, ммоль/л	$a_{н.и}$ при $C = C_{н.и}$, ммоль/г	$a_и$ при $C = C_и$, ммоль/г	$a_{н.и} - a_и$	
			ммоль/л	%
4	2,8	0,15	2,65	94,5
8	3,1	0,25	2,85	92,0
12	3,4	0,30	3,10	91,2
16	3,5	0,35	3,15	90,0

шение $K_и/K_{н.и}$ равно 0,0617. Следовательно, при pH, обеспечивающем α салициловой кислоты 0,999, отношение $a_и/a_{н.н}$ на активном угле должно быть равно 61,7 : 1, т. е. лишь около 1,6% всего адсорбированного вещества находится при этих условиях в неионизированной форме. Поэтому величину удельной адсорбции ионов салицилата для заданной концентрации салицилата в щелочном растворе можно без заметной погрешности рассчитать из индивидуальной изотермы адсорбции ионов салицилата. В результате щелочной экстракции адсорбированной салициловой кислоты в раствор перейдет количество адсорбированного вещества, равное разности величин $a_{н.и}$ при $C_{н.и}=C$ и $a_и$ при $C_и=C$, где C — суммарная аналитическая концентрация салициловой кислоты в растворе. Как видно из табл. VII-1, эта разность достаточно велика, чтобы щелочная экстракция салициловой кислоты обеспечила по крайней мере 90%-ную регенерацию адсорбента.

В динамических условиях при фильтровании раствора щелочи через слой активного угля глубина экстракции при сохранении постоянного соотношения $a_и/a_{н.и}$ возрастет, но концентрация салицилата в щелочи, разумеется, будет понижаться в соответствии с уменьшением оставшегося количества салицилата в адсорбированном состоянии.

Оптимальное значение pH раствора к концу десорбции органических кислот и фенолов щелочью не должно быть ниже величины $pH=pK_a+3$. Этим предотвращается гидролиз анионов слабой кислоты и образование неионизированных молекул. При десорбции органических оснований растворами кислот оптимальные условия ($\alpha=0{,}999$) создаются при $pH=pK_a-3$.

Равновесие ионизации в растворе устанавливается мгновенно, однако процесс десорбции ионизированных молекул требует значительного времени, особенно при экстракции вещества из крупных гранул микропористых активных углей. Скорость процесса определяется скоростями диффузии гидроксильных ионов в адсорбционно-активные поры угля и диффузии образовавшихся органических ионов из пор к внешней поверхности зерна. Следовательно, скорость экстракции контролируется преимущественно внутридиффузионным массопереносом [1].

Повышение температуры раствора при экстракции ускоряет десорбцию как вследствие увеличения коэффициента диффузии органических молекул, так и, в основном, вследствие понижения вязкости раствора. По этой же причине после пропитки адсорбента раствором реагента более эффективно отмывать десорбированное вещество водой (при pH, отвечающем приведенным выше условиям), так как вязкость воды меньше вязкости концентрированных растворов реагентов.

Регенерация активного угля растворами щелочи после адсорбции из промышленных сточных вод фенолов, крезолов и их производных используется в химической промышленности как в СССР, так и за рубежом [2—8]. В СССР этот метод применялся для десорбции из активного угля трихлорфенола, нитрофенола и динитрофенола [2, 7, 8]. За рубежом метод нашел применение, прежде всего, для десорбции крезолов из активного угля после очистки сточных вод соответствующих производств [9].

Рассмотрим несколько подробнее технологию регенерации плотного слоя гранулированного активного угля методом ионизации адсорбированных молекул на примерах регенерации адсорбционных фильтров после насыщения угля трихлорфенолом и после очистки сточных вод от динитрохлорбензола [8].

Установка для очистки сточных вод от 2,4,5-трихлорфенола состоит из двух стальных колонн высотой 8,4 м, работающих поочередно. Снаружи колонны теплоизолированы; внутри они футерованы устойчивыми к щелочи и разбавленной серной кислоте плитками на арзамитовой замазке. В каждой колонне находится слой активного угля КАД-иодный высотой около 5 м, зажатый сверху и снизу деревянными решетками и дренирующими слоями кокса. При очистке сточная вода, подкисленная до $pH \approx 3$, подается в колонну снизу и отводится сверху. После проскока в фильтрат 80 мг/л трихлорфенола подачу сточной воды переключают на вторую колонну и отключают отработавшую колонну на регенерацию.

Перед регенерацией из адсорбционной колонны откачивают всю жидкость. Затем через колонну рециркулируют нагретый в теплообменнике до 80—90 °С 4—6%-ный раствор NaOH. Рециркуляцию щелочного раствора через активный уголь и теплообменник продолжают до тех пор, пока концентрация трихлорфенолята не достигнет ~ 30 кг/м^3. Затем раствор перекачивают в сборник, откуда его направляют в производство для утилизации, а активный уголь отмывают от трихлорфенолята двумя порциями нагретой до 80—90 °С воды. Первую порцию рециркулируют через колонну и теплообменник до концентрации трихлорфенолята ~ 10 г/л, после чего ее вместе с основным щелочным раствором трихлорфенолята утилизируют. Вторую порцию промывной воды после насыщения трихлорфенолятом применяют в новом цикле для приготовления раствора щелочи.

Отмытую колонну освобождают от жидкости, заполняют 5%-ным раствором серной кислоты, который рециркулируют через уголь в течение часа для того, чтобы в кислой среде трихлорфенолят, оставшийся в порах зерен адсорбента и в межзерновых пустотах слоя, перешел в неионизированное состояние и в виде трихлорфенола вновь адсорбировался активным углем. Без этой операции трихлорфенолят попадает в сточную воду в следующем цикле очистки и ухудшает общий эффект очистки сточных вод.

За рабочую часть первого цикла свежий активный уголь КАД-иодный, загруженный в колонну, поглощал около 190 кг трихлорфенола. Однако принятый режим регенерации угля позволял извлекать из отработавшей колонны лишь 175 кг трихлорфенола. Это количество и является многоцикловой рабочей емкостью адсорбционной колонны, так как в каждом последующем цикле из сточных вод поглощается только такое количество растворенного вещества, какое в предыдущем цикле удается из угля десорбировать.

В каждую колонну установки было загружено около 740 кг активного угля КАД-иодный. Следовательно, многоцикловая емкость активного угля составляла 23,6% (масс.) или 91,5 кг трихлорфенола на 1 м³ угля КАД.

Воспользовавшись этими данными, оценим рациональность принятого на предприятии режима регенерации адсорбционных колонн установки. Для осуществления рециркуляции раствора щелочи через адсорбционную колонну и теплообменник общий объем раствора должен быть не меньше суммы объемов свободного пространства в колонне, загруженной адсорбентом, теплообменника и связывающих их коммуникаций.

Объем свободного пространства колонны состоит из объема межзерновых пустот слоя активного угля и дренирующих слоев кокса, а также из пустого пространства под нижней (опорной) и над верхней (запирающей слой) решетками. Объем межзерновых пустот $V_п$ в слое частиц шарообразной и неправильной форм, независимо от размера частиц, составляет приблизительно 0,4 объема слоя

$$V_п = \left(H_{а.у} + \sum H_к\right) S_с \cdot 0,4 = 6 \cdot 0,385 \cdot 0,4 = 0,924 \text{ м}^3$$

где $H_{а.у}$ — высота слоя угля; $\Sigma H_к$ — сумма высот верхнего и нижнего дренирующих слоев кокса; $S_с$ — площадь сечения слоя адсорбента, равная внутренней площади сечения колонны.

Объем свободного пространства колонны под слоем и над слоем загрузки $V_{с.п}$ равен

$$V_{с.п} = \left(H_{ап} - H_{а.у} - \sum H_к\right) S_с = (8,4 - 6) \cdot 0,385 = 0,924 \text{ м}^3$$

где $H_{ап}$ — высота адсорбционной колонны.

Таким образом, для заполнения колонны необходим объем раствора щелочи (или порции промывной воды)

$$0,924 \text{ м}^3 + 0,924 \text{ м}^3 \approx 1,85 \approx 1,9 \text{ м}^3$$

Из распределения трихлорфенола между регенерационным щелочным раствором и промывной водой видно, что в раствор переходит 75% от общего количества десорбированного продукта или $175 \cdot 0,75 = 131,2$ кг. (Содержанием трихлорфеиола во второй порции промывной воды, очень незначительным по сравнению с содержанием в первой промывной воде, можно в приближенных расчетах пренебречь.)

Так как концентрация трихлорфеиолята в отработанном растворе щелочи была равна 30 кг/м³, отсюда следует, что на промышленной установке рециркулировал объем щелочи $131,2/30 = 4,4$ м³ или в 2,3 раза больше действительно необходимого. Этот избыточный объем раствора заполнял коммуникации и теплообменник установки.

Общее количество NaOH, затрачиваемое на приготовление 4%-ного регенерационного раствора, составляло $40 \text{ кг} \cdot 4,4 = 176$ кг, тогда как для превращения 190 кг трихлорфенола, содержащегося в активном угле стехиометрически необходимое количество NaOH равно всего 38,7 ~ 40 кг. Следовательно, расход щелочи в промышленной установке составлял 440% от стехиометрического и нерациональные затраты гидроксида натрия достигали 77%.

При рациональной конструкции адсорбционной установки, как видно из приведенных данных, следовало бы прежде всего свести к минимуму свободный объем адсорбционной колонны над слоем и под слоем загрузки (в промышленной колонне этот объем составляет 50% всего свободного объема). Так, при размещении опорных решеток на расстоянии 0,5 м, от крышки и дна адсорбционной колонны ее высота могла быть уменьшена на 1,4 м. В результате избыточный свободный объем колонны сократился бы от 0,924 м³ до 0,4 м³, а общий объем раствора, заключенного в колонне, составил бы только ~1,3 м³. При объеме теплообменника 20% от объема нагреваемой жидкости количество рециркулируемого раствора, находящегося вне колонны, было бы равно 0,26 м³ или с учетом объема коммуникаций установки ~0,4 м³.

Таким образом, рациональный рабочий объем регенерационного растворя должен быть 1,3 м³+0,4 м³=1,7 м³. Прн этом расход щелочи сократился бы до 68 кг NaOH, т. е. снизился бы от 440% стехиометрического количества до 170%, что вполне достаточно для практически полного подавления гидролиза ионов трихлорфенолята. (Расчетный избыток NaOH, необходимый для этой цели, составляет всего около 7 кг.)

Рационально смонтированная и эксплуатируемая устаиовка позволила бы сократить расход щелочи на 108 кг за цикл или на 61% и повысить концентрацию трихлорфенолята в утилизируемом растворе до 94,3 кг/м³ или более, чем в 3 раза Соответственно возросла бы до 30 кг/м³ и концентрация трихлорфенолята в первой порции промывной воды.

Рассмотренный пример показывает, что расчет оптимального режима регенерации активного угля позволяет избежать значительного неоправданного расхода реагентов и выбрать наиболее рациональное соотношение общего объема колонны и объема слоя адсорбента, объемов теплообменника, емкостей и других аппаратов и коммуникаций, входящих в комплект адсорбционной установки.

Полнота десорбции слабых электролитов растворами щелочи (или кислоты в случае насыщения угля органическими основаниями) в большой мере зависит от времени контакта регенерационного раствора с активным углем. Эта особенность десорбционной регенерации отражена, например, в патенте [4], в котором указано, что активный уголь выдерживают с раствором реагента (NaOH или HCl) в течение 6—24 ч, перемешивая уголь с раствором сжатым воздухом каждые 30 мин в течение нескольких секунд. В соответствии с этим патентом процесс осуществляют в две ступени и при затрате раствора около 10% от объема очищенной воды достигают степени регенерации угля 97—98% при потерях угля от истирания менее 1%.

Регенерация адсорбентов экстракцией органическими растворителями. Применение органических растворителей для экстракции адсорбированных веществ позволяет добиться высокой степени регенерации адсорбентов — активных углей и макропористых полимерных смол (полисорбов); однако, стоимость такой регенерации относительно высока, поскольку после экстракции необходимо затратить тепло (а часто и пар) для удаления органического растворителя из зерен адсорбента после завершения экстракции, а также компенсировать потери растворителя в цикле, величина которых не может быть сведена к нулю. Все эти затраты должны компенсироваться стоимостью рекуперированных продуктов, что и определяет целесообразность применения экстракционной регенерации адсорбентов в каждом конкретном случае очистки промышленных сточных вод химических или химико-фармацевтических производств.

Экстракция адсорбированных веществ зависит не только от растворимости извлекаемого вещества в органическом растворителе — экстрагенте. Адсорбент после очистки сточных вод влажный, и, следовательно, условия контакта воды и органической жидкости в порах адсорбента играют при экстракционной регенерации адсорбентов весьма существенную роль.

Проникновение экстрагента в систему пор зерна адсорбента зависит также от кривизны мениска жидкости в порах и в межзерновых пустотах слоя адсорбента. Следовательно, органический растворитель должен достаточно хорошо смачивать поверхность влажного активного угля (или полисорба) и обладать к тому же низкой вязкостью.

Помимо собственно экстракции, равновесие которой определяется разностью величин уменьшения мольной свободной энергии адсорбции и сольватации извлекаемых молекул выбранным растворителем, при извлечении адсорбированных веществ может сыграть важную роль и вытеснение адсорбированных молекул извлекаемого продукта молекулами растворителя, т. е. разность $(\Delta F^0_п - \Delta F^0_р)$, где индекс "п" — относится к извлекаемому продукту, а индекс "р" — к растворителю. Чем меньше эта разность, тем меньше результирующая величина $(-\Delta F^0)$ и, следовательно, тем меньше константа равновесия при адсорбции из данного растворителя. Как и в случае десорбции щелочью, отношение констант равновесия при адсорбции из водных растворов и из растворов в экстрагенте определяет переход избытка вещества из адсорбированного состояния в экстрагент.

Важными технологическими характеристиками экстрагента являются температура кипения, теплота испарения, образование азеотропных смесей с водой, а также температура вспышки его паров, от которой зависит пожароопасность установки. Низкая температура кипения и небольшая теплота испарения

Таблица VII-2. Температуры кипения органических растворителей и их азеотропных смесей с водой, температуры вспышки их паров и растворимость экстрагентов в воде

Растворитель	Температура кипения, °С		Температура вспышки паров, °С	Растворимость в воде, при 20 °С, кг/м³
	растворителя	азеотропа		
Метиловый спирт	64,7	—	0	∞
Этиловый спирт	78,3	—	+12	∞
Изобутиловый спирт	108,0	89,9	+22	95,0
Изоамиловый спирт	137,8	96,0	+40	26,0
Ацетон	56,5	—	—20	∞
Метилизобутилкетон	115,9	87,9	—10	—
Дихлорэтан	83,5	72,0	+12	8,7
Хлороформ	61,7	56,1	Не воспламеняется	8,0
Четыреххлористый углерод	76,8	—	То же	0,8
Трихлорэтилен	87,1	73,6	»	1,0
Диизопропиловый эфир	68,4	61,4	—	—
Изобутилацетат	118,0	87,5	+14	5—6
Изоамилацетат	142,0	94,5	+25	2,0

Таблица VII-3. Пределы взрываемости смеси паров с воздухом и температуры самовоспламенения паров органических растворителей

Растворитель	Пределы взрываемости				Содержание паров в насыщенном воздухе при 20 °С и p = =100 кПа % (об.)	Температура самовоспламенения, паров, °С
	% (об.)		г/м³			
	низший	высший	низший	высший		
Дихлорэтан	6,2	15,9	256	680	—	413
Ацетон	2,0	13,0	48,5	315	23,7	~500
н-Бутиловый спирт	3,7	10,2	114	314	0,6	366
Метиловый спирт	5,5	37	73,4	493	12,5	475
Этиловый спирт	3,3	19	67	364	5,9	404

уменьшают затраты тепла на отгонку растворителя из экстракта после регенерации и из пор отрегенерированного адсорбента.

Несмотря на приведенные выше ограничения, экстракционный метод регенерации адсорбентов получает в последние годы заметное распространение за рубежом и запроектирован для регенерации активного угля на ряде установок для очистки сточных вод в химической и нефтехимической промышленности. В качестве растворителей в этих проектах предусмотрено использование ацетона, хлороформа и некоторых других растворителей с низкой температурой кипения.

В табл. VII-2 приведены температуры кипения ряда органических растворителей и их азеотропных смесей с водой, температуры вспышки паров и растворимости в воде. В табл. VII-3 представлены пределы взрываемости взрывоопасных смесей паров растворителей с воздухом и температуры самовоспламенения паров растворителей.

Технология экстракционной регенерации активного угля включает следующие операции:

1) освобождение адсорбционной колонны от остатка сточной воды;

2) рециркуляция нескольких порций органического растворителя через колонну с адсорбентом в течение времени, достаточного для практического установления динамического равновесия. При этом каждая порция растворителя после рециркуляции в замкнутом контуре, исключающем потери от испарения в атмосферу, собирается в отдельном приемнике, что позволяет направлять на отгонку растворителя только наиболее концентрированные по извлекаемому продукту растворы, а остальные использовать в новом цикле повторно. (В качестве возможного варианта вместо рециркуляции растворителя допустимо применять фильтрование его через адсорбент с малой скоростью; однако, при этом концентрация продукта в экстракте меньше и соответственно расход экстрагента больше);

3) освобождение колонны после окончания экстракции от жидкости, которую присоединяют к последней порции экстракта;

4) отгонка паром растворителя, заключенного в порах зерен адсорбента, и конденсация паров в теплообменнике. Конденсат органического растворителя (в случае применения слабо растворимых в воде жидкостей, например, хлороформа) отделяют от водного слоя и присоединяют к последней порции экстракта. Водный слой, являющийся насыщенным водным раствором экстрагента, направляют на вакуумную отгонку растворителя, а кубовый остаток (воду) присоединяют к сточной воде, поступающей на адсорбционную очистку.

В японских и американских патентах предлагается для регенерации активного угля применять в качестве экстрагентов спирты, кетоны, эфиры, алифатические и ароматические углеводороды и другие растворители [10, 11].

Для очистки сточных вод производства тринитротолуола в США рекомендуется адсорбция растворенных органических веществ битуминозными активными углями или макропористой полимерной смолой ХАД-2 с регенерацией этих адсорбентов теплым толуолом [12, 13].

В СССР разработана технология регенерации активных углей после очистки сточных вод от дихлорбутадиена и других хлорпроизводных непредельных углеводородов экстракцией этих соединений ацетоном. В ряде случаев замечено, что смешанные растворители более эффективны при экстракционной регенерации адсорбентов, чем индивидуальные жидкости. Так, для регенерации активного угля, насыщенного анионными поверхностно-активными веществами, наиболее эффективна водно-метанольная смесь; для регенерации угля, насыщенного нитроанилином, эффективной оказалась азеотропная смесь *н*-пропилового спирта и воды [14]. В японском патенте для регенерации активного угля после очистки сточных вод производства хлоропренового каучука предложено применять смесь метанола или ацетона с бензолом, циклогексаном или дихлорэтаном [15].

Иногда в такой смешанный экстрагент вводят небольшое количество антиоксидантов, что особенно важно при десорбции ароматических аминов и аминофенолов, легко осмоляющихся в присутствии активного угля. Так, в японском патенте [16] предусмотрено введение в экстрагент для десорбции фенолов из активного угля таких антиоксидантов как гидрохинон, 2,6-ди-*трет*-бутил-3-метилфенол, N,N′-ди-*втор*-бутилфенол или трифенилфосфат в количествах около 1 мг/л. В патенте утверждается, что в результате этого степень регенерации угля, насыщенного фенолами, достигает 90—95%.

При регенерации углей, насыщенных органическими слабыми электролитами (кислотами, фенолами и их производными), особенно эффективно применение щелочей в органических растворителях или в водно-органических смесях. При экстракции

органических оснований применение кислот в органическом растворителе также более эффективно, чем применение их водных растворов. Это использовано в патенте известной французской фирмы «Дегремон» [17]. Процесс регенерации активного угля в соответствии с этими патентами состоит из пяти последовательных операций: первоначальной обработки угля в течение часа 1—2%-ной соляной кислотой для вымывания неорганических загрязнений из слоя адсорбента (0,5—1 объем 1%-ной HCl на один объем активного угля); нагревания угля паром до 100—110 °С и экстракции загрязнений из угля при этой температуре в течение часа 10%-ным раствором NaOH (1,25 объема раствора щелочи на 1 объем угля); медленного фильтрования сверху вниз через слой угля смеси воды и изопропилового спирта (1 : 1), нагретой до 80 °С (эта стадия длится 3—4 ч и на всю операцию затрачивают не более 0,5 объема спирто-водной смеси на 1 объем угля); отгонки из горячего активного угля изопропилового спирта водяным паром при 120—140 °С (отгонка длится около 1 ч при удельном расходе пара 0,75—1,0 кг/1 кг угля); подкисления отрегенерированного угля 1%-ным раствором соляной кислоты.

Из спирто-водных экстрактов спирт отгоняют, а кубовый остаток и щелочной экстракт, если они не содержат ценных веществ, нагревают до 500 °С. При этом органические вещества подвергаются пиролизу. Твердые частицы кокса осаждаются, а газы сжигаются в специальной топке. Потери активного угля очень невелики (примерно в 4 раза меньше, чем при термической регенерации). Капитальные затраты, по данным фирмы, меньше, чем при термической регенерации угля в 2 раза, а эксплуатационные затраты уменьшаются почти на 30%, особенно при регенерации угля непосредственно в адсорбционной аппаратуре.

Отгонка адсорбированных веществ из активного угля водяным паром. Отгонка адсорбированных веществ из активного угля с водяным паром применяется при относительно невысокой (менее 200 °С) температуре кипения адсорбированных соединений и их устойчивости к разложению и окислению при этой температуре в присутствии активного угля и пара. Она особенно экономична при отгонке веществ мало растворимых в воде и образующих при этом азеотропно-кипящую смесь с высоким содержанием органического компонента, так как эти условия облегчают разделение органического продукта и водной фазы конденсата и уменьшают затраты тепла на процесс.

Данные о составе азеотропных смесей, образующихся при отгонке адсорбированных веществ с водяным паром приведены в табл. VII-4. Как видно из таблицы, наиболее выгодно использовать азеотропную отгонку при десорбции из активного угля углеводородов и хлорпроизводных, так как при этом сочетаются такие важные показатели эффективности, как низкая растворимость органического продукта в воде, высокое содержание

Таблица VII-4. Состав азеотропных смесей паров органических веществ и воды, их температуры кипения и растворимость в воде чистых продуктов

Вещество	Температура кипения, °С		Содержание органического компонента в парах, %	Растворимость в воде, кг/м³
	чистого вещества	азеотропа		
Углеводороды				
циклогексан	80,7	68,95	91,0	н.р.
бензол	80,1	69,25	91,2	1,9—2,0
толуол	110,6	84,1	80,4	0,5—0,6
Хлорпроизводные				
дихлорметан	39,8	38,1	98,5	22,0
хлороформ	61,7	56,1	97,5	8,2
четыреххлористый углерод	76,6	66,0	95,9	0,8
1,2-дихлорэтан	83,5	72,0	91,6	9,0
трихлорэтилен	87,1	73,6	94,6	1,0
1,2-дихлорпропан	96,4	78,0	88,0	2,8
хлорбензол	131,7	90,2	71,6	1,8
Нитропроизводные				
нитрометан	101,2	83,6	76,4	10,0
нитробензол	210,8	98,6	14,2	2,04
Спирты				
пентанол-1	137,8	99,95	46,0	22,1
2-метил-бутанол-3	132,1	95,2	50,4	26,2
гексанол-1	157,0	97,8	25,0	6,0
циклогексанол	161,0	97,8	20,0	36,0
гептанол	175,8	98,7	17,0	1,75

органического компонента в азеотропной смеси паров и значительное снижение температуры кипения азеотропа по сравнению с температурой кипения чистого органического продукта.

Проницаемость газов в тонкие поры адсорбентов растет с увеличением давления. Поэтому отгонка адсорбированных веществ из активного угля водяным паром проводится под небольшим избыточным давлением 0,3—0,6 МПа. Водяной пар расходуется не только на отгонку адсорбированного вещества, но и на нагрев адсорбента до температуры кипения азеотропной смеси. Поэтому общий расход пара подразделяют по назначению на греющий пар и на динамический пар.

Адсорбционная установка, в которой регенерация активного угля предусмотрена водяным паром, состоит из двух колонн, работающих поочередно, или трех колонн, которые связаны коммуникациями так, что любые две из них могут фильтровать сточную воду последовательно и каждая колонна может отсоединяться для регенерации адсорбента. Все адсорбционные колонны снаружи теплоизолированы.

Регенерация начинается с возможно полного удаления остатка воды из адсорбционной колонны. Затем в колонну обычно сверху вниз подают сухой водяной пар, имеющий температуру, несколько превышающую температуру кипения отгоняемого про-

дукта (или его азеотропа). До тех пор, пока уголь в колонне не нагреется до 100 °С, конденсирующуюся влагу из колонны удаляют из нижней (подрешеточной) части колонны через специальный патрубок в днище. На этом этапе регенерации для нагрева угля используется тепло конденсации водяного пара. Для нагрева угля от 100 °С до температуры отгонки адсорбированного вещества используют только разность температур грсющего пара и адсорбента. Ясно, что с увеличением температуры греющего пара снижается его расход

$$Q_{г.п} = \frac{(t_к - t_0)(q_{H_2O}c_{H_2O} + m_у c_у)}{\lambda + c_п(t_п - t_к)} + \\ + \frac{q_{H_2O}\lambda + (t_п - t_к)(q_п c_п + m_у c_у)}{c_п(t_п - t_к)} + Q_к \qquad \text{(VII-3)}$$

где $t_к$ — температура кипения воды при давлении, существующем в адсорбционной колонне; t_0 — температура угля до начала нагрева; q_{H_2O} — количество воды, оставшееся в порах зерен адсорбента после удаления жидкости из адсорбционной колонны; $q_п$ — количество пара, образовавшееся из воды в порах зерен десорбента; c_{H_2O}, $c_п$ — теплоемкости воды и водяного пара при давлении в колонне; $t_п$ — температура греющего пара; λ — теплота испарения воды; $m_у$ и $c_у$ — соответственно масса активного угля в колонне и теплоемкость активного угля $c_у = 1{,}173$ кДж/(кг·К); $Q_к$ — расход греющего пара на компенсацию теплопотерь через стенки адсорбционной колонны; $Q_к$ составляет около 10% общего расхода греющего пара.

Расход динамического пара зависит от температуры кипения и теплоты испарения отгоняемого из угля адсорбированного вещества. Для низкокипящих веществ расход динамического пара составляет 2,5—3,0 кг на 1 кг отогнанного продукта; для отгонки высококипящих веществ расход динамического пара может достигать 15—25 кг на 1 кг продукта. Удельный расход пара на отгонку 1 кг органического вещества при регенерации

Таблица VII-5. Расход динамического пара на отгонку 1 кг органического продукта из активного угля КАД-иодный

Вещество	Температура, °С		Расход пара на отгонку 1 кг вещества из угля, кг
	кипения	пара	
Хлороформ	61,7	105—110	3—10
Азеотроп (97,5% $CHCl_3$)	56,1	105—110	3—5
Бензол	80,1	105—110	5—10
Азеотроп (91,2% C_6H_6)	69,2	105—110	3—5
Трихлорэтилен	87,1	105—110	5—10
Хлорбензол	131,7	110—135	10
Азеотроп (75% C_6H_5Cl)	90,2	110—135	5—10
Нитробензол	210,8	180—210	40—50
Азеотроп (14,2% $C_6H_5NO_2$)	98,6	120—150	40—50
Фенол	181,8	130—180	20—30
Азеотроп (90,8% C_6H_5OH)	99,6	120—150	20
Трихлорфенол	244,5	240—250	40—50

адсорбционной колонны, загруженной активным углем КАД-иодный, приведен в табл. VII-5.

Водяной пар для отгонки адсорбированных веществ может быть заменен нагретым выше температуры их кипения инертным газом (азотом, диоксидом углерода), а в случае отгонки веществ, не образующих взрывчатых смесей, и нагретым воздухом [3, 20]. Эта замена целесообразна прежде всего для отгонки веществ, обладающих высокой растворимостью в воде (например, при отгонке из угля уксусной кислоты).

Динамический газ, насыщенный парами десорбированного продукта, подвергают глубокому охлаждению и выделяют сконденсировавшиеся продукты. Перед сбросом в атмосферу охлажденный газ пропускают через колонну с адсорбентом для очистки от остаточных органических продуктов.

Наиболее дешевый способ получения смеси инертных газов (азота и диоксида углерода) заключается в сжигании природного газа без избытка воздуха (с последующим отделением влаги в виде конденсата в тех немногих случаях, когда это необходимо).

Если температура конденсации органических продуктов выше температуры конденсации паров воды, то конденсатор продуктов помещают в схеме первым, а конденсатор влаги — вторым. В тех случаях, когда температура конденсации паров органического продукта существенно ниже 100 °С, сперва конденсируют из газа-носителя влагу, а во втором конденсаторе выделяют органический компонент смеси. После выделения из газа-носителя целевого продукта газ целесообразно рециркулировать, смешивая его с продуктами горения топлива для снижения температуры газов перед подачей их в адсорбционную колонну до оптимальной величины.

Регенерация активного угля отгонкой адсорбированных веществ с водяным паром после очистки сточных вод от хлорорганических продуктов, нитробензола, ароматических углеводородов нашла применение на ряде адсорбционных установок в СССР и за рубежом [3, 8, 11, 19, 21 и др.].

3. ДЕСТРУКТИВНАЯ РЕГЕНЕРАЦИЯ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ ПОСЛЕ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Высокотемпературная термическая регенерация активного угля. Практически все адсорбированные вещества разлагаются при нагревании до 700—1000 °С. В зависимости от состава атмосферы, в которой осуществляют прокаливание насыщенного органическими загрязнениями активного угля, происходит образование низкокипящих органических соединений или конечных продуктов окисления — диоксида углерода, водяного пара, азота и т. п.

Окислителем газообразных продуктов разложения сложных

молекул адсорбированных соединений может быть кислород (при содержании его в газе-носителе менее 5%) либо водяной пар, который окисляет большинство органических веществ при температуре выше 600—800 °С.

Температура, при которой начинается распад адсорбированных веществ, зависит от их строения. Так, для термической регенерации активного угля после адсорбционной очистки бытовых сточных вод достаточно нагреть адсорбент до 400—450 °С [22]. Многоядерные ароматические соединения при прокаливании до 700—800 °С образуют наряду с газообразными продуктами тонкую углеродную пленку. При регенерации активного угля в присутствии водяного пара эта пленка окисляется по реакции $C+2H_2O \longrightarrow CO_2+2H_2$, освобождая поверхность пор адсорбента. Более детальное исследование процессов, происходящих при высокотемпературной регенерации активного угля, показало, что адсорбированные соединения можно подразделить на три группы. К первой группе относятся вещества с низкой температурой кипения. При термической регенерации угля они испаряются из пор зерен адсорбента уже в начальной стадии нагрева обычно вместе с водой, оставшейся в порах отработанного активного угля после отделения его от основной массы жидкости. Молекулы веществ, объединенных во вторую группу, относительно легко разлагаются. К третьей группе отнесены многоядерные ароматические соединения (например, нафтол), лигнин и другие высокомолекулярные природные и синтетические продукты. При нагревании до 800 °С эти вещества наряду с газообразными продуктами образуют в порах угля значительный углеродистый остаток [23]. Кинетика регенерации угля, насыщенного веществами I группы, определяется кинетикой десорбции. Скорость регенерации угля, насыщенного веществами II и III групп, определяется кинетикой химических реакций распада адсорбированных веществ.

Кинетика неизотермической десорбции органических веществ при регенерации активного угля прокаливанием была исследована на примерах десорбции бензола и фенола из активных углей с различной пористой структурой [24] с распределением пор угля по размерам.

Необходимо обратить внимание на то, что при термической регенерации активного угля в присутствии водяного пара или примеси кислорода одновременно с деструктивным окислением адсорбированных веществ и продуктов их распада окисляется также сам активный уголь. Потери активного угля от окисления или от так называемого обгара растут при увеличении длительности процесса и повышении температуры прокаливания адсорбента и в большинстве промышленных установок составляют от 5—6 до 10—15% за операцию. Несмотря на относительно большие потери адсорбента и затраты топлива (обычно природного газа, реже жидкого топлива) метод термической высокотемпературной регенерации активного угля получил наи-

большее распространение как в СССР, так и особенно за рубежом вследствие своей универсальности [3, 22, 24—30, 31—33].

Относительно редко в промышленных установках для термической регенерации активного угля применяют чистый перегретый до 600—800 °С водяной пар [25]. Обычно же используют в качестве теплоносителя реакционную смесь продуктов горения газообразного или карбюрированного жидкого топлива с водяным паром, содержащую пар в количестве 45—60%. Расход такой смеси определяется, прежде всего, ее теплосодержанием и потому значительно превышает количество пара, расходуемого собственно на окисление адсорбированных продуктов. Вследствие этого продукты деструкции и окисления десорбированных соединений в отходящих газах установок настолько разбавлены дымовыми газами и непрореагировавшим паром, что они негорючи, несмотря на то, что содержат среди продуктов реакции CO и H_2. Поэтому отходящие газы из регенерационных установок не могут использоваться в качестве вторичного топлива в котлах-утилизаторах. Тем не менее, непосредственный выброс дымовых газов в атмосферу недопустим из-за опасности загрязнений окружающей атмосферы. В зарубежных установках, как правило, ограничиваются рассеиванием отходящих газов при помощи высоких труб. В СССР такие газы из печей термической регенерации активного угля разбавляются воздухом и при 300 °С дожигаются над катализатором (диоксидом марганца и др.) [3].

При регенерации активного угля, насыщенного хлорорганическими высококипящими соединениями, сульфокислотами или органическими сульфидами в отходящих газах установок содержатся соответственно хлористый водород или диоксид серы. Кислые компоненты из отходящих газов отмывают перед выбросом в атмосферу в скрубберах, орошаемых разбавленным известковым молоком или разбавленными растворами щелочи либо аммиака. В последнем случае возможно направление отработанных растворов скрубберов на биологические очистные сооружения.

Осуществляют высокотемпературную регенерацию активных углей в шахтных однокамерных или многоподовых печах в плотном, движущемся (оседающем) или кипящем слое [33—35], а также во вращающихся печах [26, 32]. Длительность регенерации гранулированных активных углей составляет от 15—20 мин до 1 ч.

Порошкообразные активные угли регенерируют в установках с пневмотранспортированием газовой суспензии угля через трубчатый или вихревой реактор при 800—1000 °С в течение 3—5 с, либо в установках с кипящим слоем инертного зернистого материала (например, кварцевого песка), причем угольную суспензию вводят в нижнюю часть слоя (рис. VII-1). В установках обоих типов отрегенерированный уголь выделяют в циклонах или мокрых скрубберах [33, 36].

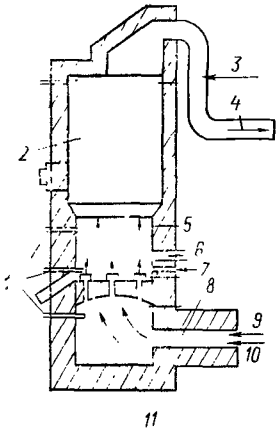


Рис. VII-1. Печь для регенерации угля в кипящем слое:

1 — термопары; *2* — свободное пространство, *3* — инжектирование воды, *4* — отходящие газы с регенерированным углем в мокрый скруббер; *5* — слой песка, d=0,5—1,0 мм, *6* — подача отработанного угля на регенерацию, *7*, *9* — подача природного газа; *8* — горелка; *10* — подача воздуха, *11* — топка.

Потери порошкообразных активных углей при термической регенерации на установках США составляют 17—20%. В опытных условиях как в США, так и в СССР их удалось снизить до 15%.

Печь для регенерации зерен угля в кипящем слое представляет собой цилиндрическую шахту высотой около 2 м, отделенную от топки жаропрочной решеткой, в отверстия которой вставлены конические фурмы. Живое сечение газораспределительной решетки с фурмами — около 2%. В топке размещена горелка для сжигания природного газа при избытке кислорода не более 0,3%. В туннель горелки подводится пар, за счет которого температура реакционной смеси продуктов горения снижается до 700—750 °С. В шахту печи сверху шнеком непрерывно подается отработанный уголь с влажностью не более 25% (выгруженный из адсорбционной колонны уголь отделяется от избытка воды на ленточном вакуум-фильтре или вибросите). Попадая в массу раскаленного кипящего слоя, уголь практически мгновенно высушивается и нагревается до общей температуры слоя. Избыток слоя через специальный перелив попадает в трубу, по которой удаляется из шахты в теплообменник, а затем в бункер-приемник отрегенерированного адсорбента. Регенерация угля в кипящем слое при 700—750 °С продолжается около 20 мин. В соответствии с этим загрузку отработанного и выгрузку отрегенерированного активного угля ведут с такой интенсивностью, чтобы среднее время пребывания частиц адсорбента в слое было не менее 20—30 мин. Потери активного угля от истирания и обгара составляют 5—10% (для угля КАД — 10—15%).

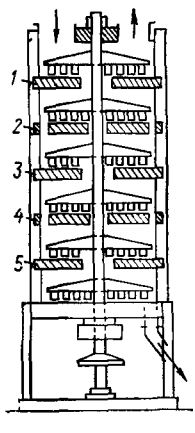
Газы, уходящие из камеры регенерации, сильно запылены и потому проходят через циклон, после этого эжектируются воздухом, нагретым до 300—320 °С, в трубчатый реактор, загруженный катализатором окисления (гранулированным или кусковым природным пиролюзитом). Если в газах после катализатора содержатся кислотные оксиды или хлористый водород, то их отмывают в скруббере слабым известковым молоком. Целесообразно вводить аммиак непосредственно в газовый поток после реактора с катализатором.

В некоторых промышленных установках горячие дымовые газы после циклона направлялись в теплообменник котлов-утилизаторов, но опыт эксплуатации таких установок показал, что

трубки теплообменников часто забиваются угольной пылью в тех случаях, когда из-за остановки камеры регенерации температура теплообменных поверхностей падает ниже 100 °С.

Для создания оптимального режима псевдоожижения скорость парогазовой смеси, рассчитанная на все сечение шахты камеры регенерации, должна составлять 0,4—0,5 м/с, при содержании в шихте зерен угля 0,25—1,0 мм не менее 60—70%. Для фракции активного угля диаметром 1,5—4 мм (например, для угля КАД-иодный) скорость парогазового потока повышают до 1—1,5 м/с. Производительность описанной установки 3—5 т активного угля в сутки на 1 м² площади газораспределительной донной решетки камеры регенерации.

В США для регенерации гранулированного активного угля наибольшее распространение получила многоподовая печь с гребками, насаженными на полый вал, охлаждаемый изнутри воздухом, который нагнетается специальным вентилятором (рис. VII-2). Установка для регенерации гранулированного угля (рис. VII-3) состоит из следующих основных узлов: удаления активного угля в виде концентрированной водной пульпы из адсорбционных колонн *1* при помощи гидроэлеватора *2*, отделения угля от избытка воды в бункере *3* с дренирующими устройствами в конической части, подачи влажного угля при помощи шнека *4* в верхнюю часть шахтной многоподовой печи *5*. Уголь, перемещаемый гребками сверху вниз навстречу дымовым газам, постепенно нагревается до 820—930 °С. При этом десорбированные вещества и продукты их разложения постепенно окисляются. Дымовые газы из печи отводятся через цик-



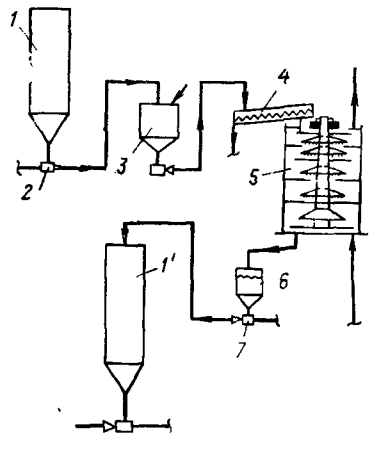


Рис. VII-2. Многоподовая печь для регенерации гранулированного активного угля (*1—5* — подины с гребками).

Рис. VII-3. Схема установки для регенерации гранулированного угля.

лон (на схеме не показан), а отрегенерированный уголь выгружается в приемник *6* с водой для охлаждения и возвращается в адсорбционную систему гидроэлеватором *7*.

Общее время пребывания активного угля в многоподовой печи — 30 мин из которых высушивание угля занимает около 15 мин, пиролиз и десорбция органических загрязнений около 5 мин и около 10 мин — окисление твердого органического остатка в порах угля и его активация. Средняя производительность многоподовой печи составляет 196 кг гранулированного активного угля на 1 м^2 сечения в сутки. Расход пара составляет 1 т на тонну отрегенерированного сухого активного угля. Потери активного угля при регенерации в этих печах составляют от 7 до 10%.

Сравнение стоимостей термической регенерации гранулированного и порошкообразных активных углей по данным эксплуатации установок в США показывает, что эти величины довольно близки. Около 30% всех затрат составляют эксплуатационные, а остальное — аммортизационные расходы, которые, по-видимому, довольно значительны, что обусловлено абразивным действием транспортируемого по трубам угля.

Низкотемпературная термическая регенерация активного угля. Понижение температуры деструктивного окисления адсорбированных веществ до пределов, позволяющих регенерировать активный уголь в той же аппаратуре, где осуществляется процесс адсорбции растворенных веществ, представляет для технологии адсорбционной очистки значительный интерес, так как при этом уменьшаются затраты тепла на процесс и открывается возможность сокращения потерь активного угля от истирания при выгрузке и транспортировании его в печи для регенерации и в бункеры для отрегенерированного адсорбента.

Одним из методов понижения температуры деструктивной регенерации активного угля является осаждение в порах зерен адсорбента катализаторов деструктивного окисления органических веществ, обладающих достаточно широким спектром действия и устойчивых к водяному пару и к отравлению сернистыми соединениями и хлористым водородом. В качестве таких катализаторов могут быть использованы высокодисперсные металлы, например палладий [37], или оксиды некоторых металлов переменной валентности — диоксид марганца, оксид меди и др., либо смеси этих оксидов.

Наиболее эффективные комбинации оксидов для термической регенерации активного угля защищены авторскими свидетельствами СССР и патентами. Содержание оксидов в активном угле очень невелико и обычно не превышает 5% в пересчете на металл. Регенерация активного угля с внесенными добавками катализаторов протекает при 220—300 °С в атмосфере, содержащей около 5% кислорода. При бо́льшем содержании кислорода в реакционной газовой смеси (обычно в продуктах горения природного газа или жидкого топлива) процесс окисления ад-

сорбированных веществ протекает настолько интенсивно, что за счет тепла реакции возникают местные перегревы слоя адсорбента, приводящие к вспышке активного угля.

Регенерация активного угля в кипящем слое может производиться и при несколько большем содержании кислорода в газе-теплоносителе, так как в таком слое создаются наиболее выгодные условия теплоотвода. Сам процесс регенерации продолжается 30—60 мин. Однако низкая температура теплоносителя приводит к значительным затратам времени на высушивание угля после сброса жидкости из адсорбционной колонны.

В кипящем слое значительно ускоряется и сушка угля, так как в результате перемешивания зерен во всей массе слоя поддерживается постоянная температура, что позволяет использовать газ-теплоноситель на стадии сушки угля с более высокой температурой, чем на стадии окисления адсорбированных веществ.

Регенерация активных углей, в порах которых осажден диоксид марганца, исследована довольно детально [38]. На угле с этим катализатором в интервале температур 250—300 °С полностью окисляются красители, поверхностно-активные вещества, как ионогенные, так и неионогенные, гумусовые вещества, а также органические соединения, адсорбированные из биологически очищенных сточных вод. Попытки регенерировать в этих условиях уголь после адсорбции дихлорбутадиена и ряда других хлорпроизводных удовлетворительного результата не дали.

Технология нанесения оксидов металлов на активный уголь довольно проста. Уголь пропитывают раствором соли металла, а затем раствором осадителя — обычно водным раствором аммиака или карбоната аммония. Далее уголь высушивают и нагревают в токе воздуха до 200—250 °С до разложения карбоната аммония и удаления аммиака. При этом осажденные в порах гидроксиды частично или полностью дегидратируются и закрепляются на поверхности пор угля. После охлаждения уголь отмывают водой от растворимых солей (сульфата или хлорида аммония) и загружают в адсорбционную колонну. Потери активного угля при низкотемпературной каталитической регенерации в среднем составляют 1,5—2%. Следовательно, уголь может быть использован 50—65 циклов и в течение всего этого периода сохраняет внесенный в поры катализатор.

Наряду с каталитической регенерацией активного угля в газовой атмосфере, т. е. после высушивания, за рубежом, особенно в Японии и США, в последние годы получает все большее распространение окисление адсорбированных соединений непосредственно в водной пульпе угля. Этот процесс, так называемое влажное окисление [33] осуществляют под давлением, достаточным для того, чтобы необходимая температура процесса была достигнута без испарения воды. Окисление осуществляется растворенным кислородом, растворимость которого при 5—

15 МПа соответственно возрастает по сравнению с растворимостью при атмосферном давлении в 50—150 раз.

В патенте фирмы «Асахи» [39] предложен способ регенерации активного угля после очистки сточных вод, основанный на контакте водной суспензии угля с молекулярным кислородом, воздухом (или другими кислородсодержащими газами) при высоком давлении и температуре 200—300 °С. В воде растворяют сульфат меди (0,1—10 г/л) либо смесь сульфата меди и сульфата аммония. Ионы меди являются катализатором окисления. В патенте указано, что суспензию активного угля с содержанием твердой фазы от 5 до 30% (масс.) в присутствии солей меди окисляют воздухом при 150—300 °С и давлении 1,5—15 МПа (вероятно, в действительности при давлении около 10 МПа) в течение 15—120 мин при pH$\leqslant$5. Эффективность регенерации порошкообразного активного угля составляет 98—99%. Потери угля за операцию — менее 1%.

Аналогичный процесс без катализатора также запатентован фирмой «Асахи». Регенерацию активного угля по этому патенту осуществляют в специальном реакторе при 100—300 °С (предпочтительно при давлении 0,5—6 МПа). Процесс длится до 120 мин. Уголь отделяют после регенерации от воды при 100—300 °С, т. е. при температуре основного процесса. При этом способе регенерации потери активного угля практически отсутствуют, эффективность регенерации не ниже 98%, а эксплуатационные расходы намного ниже, чем при обычной термической регенерации [40].

Методы регенерации активного угля в виде водной суспензии при повышенном давлении заслуживают внимания и для условий работы отечественных адсорбционных установок и, вероятно, в ближайшее время займут свое место в системе методов регенерации активных углей после очистки как промышленных, так и бытовых сточных вод.

Из других методов, имеющих более ограниченные перспективы применения, пожалуй, заслуживают упоминания нагрев угля электрическим током [41, 42] и электрохимическая регенерация угля путем катодной обработки в 1—2-молярном растворе хлорида натрия [43].

ГЛАВА VIII

КОРРЕКТИРОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ВОД ИОНООБМЕННЫМИ СМОЛАМИ

1. ИОНООБМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКА

Для умягчения и обессоливания воды применяют почти исключительно синтетические материалы, получаемые полимеризацией или поликонденсацией низкомолекулярных органических веществ. После получения полимерного сетчатого каркаса в по-

лимер вводят функциональные ионогенные группы, придающие материалу ионообменные свойства. В зависимости от константы ионизации этих функциональных групп ионообменные материалы могут быть сильными, средними или слабыми электролитами. В технологии водоподготовки преимущественно применяют в качестве катионообменников сильнокислотные смолы, содержащие сульфогруппы, и слабокислотные смолы, содержащие карбоксильные группы. В качестве анионообменников наибольшее распространение получили сильноосновные смолы, содержащие четвертичные аммониевые основания или третичные аминогруппы, и слабоосновные смолы, функциональными группами которых являются первичные и вторичные аминогруппы.

Избыток кислоты в растворе должен смещать равновесие ионизации катионообменных смол. Константы ионизации сульфогрупп сильно кислотных катионитов, однако, настолько велики ($pK_a \approx 0{,}3—1{,}0$), что даже при pH 0,3—1,0 около 50% всех сульфогрупп ионизированы, а при $pH = pK_a + 2$ (т. е. pH=2,3—3,0) ионизировано более 99% всех сульфогрупп. Следовательно в области $pH \geqslant 2$ ионообменная емкость сильнокислотных катионитов практически не зависит от pH.

Величины pK_a ионогенных функциональных групп сильноосновных анионитов (pK_a третичных аминогрупп и четвертичных аммониевых оснований) находятся в пределах 9,8—10,6. Таким образом, при pH 9,8—10,6 около 50% этих групп ионизировано, а при $pH = pK_a - 2$ (pH 7,8—8,5) ионизировано до 99% функциональных групп и поэтому во всей области $pH < 8$ ионообменная емкость сильноосновных анионитов в OH-форме остается почти постоянной [1, 2].

Константы ионизации карбоксильных групп слабокислотного катионита КБ-4 находятся в пределах $10^{-4}—10^{-6}$. Следовательно при pH 4—6 лишь половина функциональных групп смолы ионизирована, а практически полная обменная емкость катионита может быть использована лишь при $pH > 7$. Слабокислотные же смолы отличаются высокой избирательностью поглощения многозарядных катионов и используются преимущественно для умягчения воды, т. е. для обмена ионов Na^+ на катионы Ca^{2+} и Mg^{2+}.

Полная обменная емкость слабоосновных анионитов определяется ионизацией первичных и вторичных аминогрупп ($pK_a \approx \approx 5—6$) и достигается лишь при pH воды $\leqslant 3$. Поэтому условия работы OH-фильтров, загруженных слабоосновными смолами в большой степени зависят от глубины H-катионирования воды. По этой же причине слабоосновные смолы не поглощают анионов очень слабых кислот $HSiO_3^-$ и HCO_3^-, а также более устойчивы к «отравлению» (необратимой сорбции) органическими веществами.

Основное достоинство сильнокислотных и сильноосновных ионообменных смол—постоянство их обменной емкости в широком интервале pH — является причиной и их существенного не-

достатка: для смещения ионообменного равновесия в сторону поглощения ионов H^+ катионитами или OH^- анионитами необходим очень большой избыток этих ионов в растворе. Поэтому регенерация сильнокислотных и сильноосновных ионитов требует гораздо большего расхода реагентов, чем регенерация слабокислотных и слабоосновных ионообменных смол.

Так, для регенерации слабоосновных анионитов группы АН расход щелочи превышает стехиометрически необходимый всего в 1,5 раза, тогда как для регенерации сильноосновного анионита АВ-17 этот расход по крайней мере в 3 раза больше стехиометрического. Соответственно и расход воды на отмывку избытка ионов после регенерации слабоосновных смол почти в 10 раз меньше, чем на отмывку отрегенерированных сильноосновных смол.

Для осуществления ионообменного процесса водоподготовки, позволяющего полностью утилизировать отработанные регенерационные растворы, слабоосновные аниониты удобны и тем, что могут регенерироваться такими слабыми основаниями, как водные растворы аммиака, что позволяет соли аммония, содержащиеся в использованных для регенерации анионитов растворах применять в качестве азотных удобрений. Сильноосновные и промежуточные смолы растворами аммиака не регенерируются, так как необходимый избыток ионов OH^- может быть создан только в растворах сильных щелочей.

Высокомолекулярная основа ионообменных смол, так называемая «матрица ионита», может существенно различаться не только по химической, но и по физической структуре в зависимости от метода синтеза. Трехмерная полимеризация или поликонденсация приводит к получению непористых смол. В такие смолы ионы диффундируют лишь по системе молекулярных промежутков между связанными в объемную сетку цепеобразными остатками мономеров, образовавших полимер. Иониты, в трехмерном полимере которых функциональные ионогенные группы размещены неравномерно, получили название «гелевых». Гелевыми участками смолы при этом называют области с наибольшей концентрацией ионизированных функциональных групп. Микроучастки же смолы, практически лишенные ионообменных групп, называют межгелевыми.

Иониты с относительно равномерным распределением гелевых и межгелевых областей в объеме смолы получили название изопористых, хотя следует подчеркнуть, что собственно пор сверхмолекулярных размеров они не содержат так же, как и обычные гелевые смолы. Расстояние между ближайшими межгелевыми участками в таких полимерах приблизительно в два раза превышает расстояние между ближайшими гелевыми участками.

Существенным преимуществом изопористых ионитов перед гелевыми является их значительная устойчивость к отравлению органическими веществами, т. е. к необратимому экранированию ионогенных функциональных групп молекулами адсорбированных органических соединений, приводящему к постепенному уменьшению ионообменной способности смол

Ионообменные смолы, полученные полимеризацией в среде инертного растворителя, например бензина, в отличие от гелевых и изопористых ионитов содержат поры, эффективный раднус которых находится в пределах 8—20000 нм, т. е. во много раз превышает молекулярные размеры. Такие материалы получили название макропористых ионитов. Каналы макропор охватывают беспорядочно упакованные участки гелевой структуры. Это придает макропористым ионитам повышенную механическую, осмотическую, а в ряде слу-

чаев и химическую устойчивость и является причиной быстрой кинетики обмена ионов.

К недостаткам макропористых ионитов следует отнести их невысокую ионообменную емкость в расчете на единицу объема смолы по сравнению с более плотными гелевыми смолами.

В табл. VIII-1 приведены свойства сильнокислотных и слабокислотных катионитов, получивших наибольшее распространение на ионообменных установках водоподготовительных цехов промышленных предприятий в СССР. Аналогичные данные о свойствах анионитов приведены в табл. VIII-2.

Следует особо остановиться на химической стойкости наиболее распространенных ионообменных смол, так как она в значительной степени определяет возможность использования концентрированных растворов реагентов при регенерации ионитов и экономически целесообразной утилизации отработанных регенерационных растворов.

Сильнокислотный сульфостирольный катионит КУ-2 обладает довольно высокой устойчивостью как по отношению к кислотам и щелочам, так и по отношению к окислителям. Так, после обработки смолы КУ-2 5 н раствором NaOH и H_2SO_4, 1 н раствором HNO_3 и 10%-ным пероксидом водорода обменная емкость катионита снижается не более, чем на 1—3%. Даже после многократной обработки катионита КУ-2 4—5 н раствором HNO_3 емкость его практически остается неизменной. Лишь нагревание катионита в 40%-ной HNO_3 приводит к разрушению смолы. В отсутствие же окислителей катионит КУ-2 в воде можно нагревать до кипения. Термический гидролиз катионита с отщеплением H_2SO_4 наступает при температуре, превышающей 150 °С.

Слабокислотный карбоксильный катионит КБ-4 также может быть отнесен к химически- и термически устойчивым ионообменным смолам. Кипячение катионита КБ-4 в 5 н растворе H_2SO_4 приводит к изменению его обменной емкости не более, чем на 3%. В щелочи катионит КБ-4 несколько менее устойчив, но и при кипячении в 5 н растворе NaOH обменная емкость смолы падает всего на 10%.

Применяемые в технике водоподготовки аниониты АВ-17, АН-22 и АН-31 обладают химической и термической устойчивостью, особенно в солевой форме. Так, сушить анионит АВ-17 в OH^- форме при температуре более 60 °С, нельзя, в солевой же форме смола выдерживает сушку при 100—110 °С. Следует заметить, что повышение содержания в смоле сшивающего агента — дивинилбензола — приводит к увеличению химической стойкости анионита, но делает смолу менее термоустойчивой. Длительность кипячения анионита АВ-17 в воде (в течение 10 суток) вызывает снижение обменной емкости на 30—35%. Практически анионит АВ-17 на установках для обескремнивания котловой воды следует применять при температуре не выше 40—45 °С [3]. Слабоосновные аниониты более термоустойчивы.

Таблица VIII-1. Характеристика основных марок катионитов, выпускаемых в СССР для нужд водоподготовки

Марка смолы	Тип смолы	Основа матрицы	Сшивающий агент	Функциональная группа	Применяется в ионной форме	Кислотность	Полная обменная емкость СОЕ		Насыпная плотность, т/м³	Влажность, %	Максимальная рабочая температура, °С	Зернение, мм
							г-экв/т	г-экв/м³				
КУ-2	Полимеризационный	Полистирол	Дивинилбензол 8—10%	SO_3H	H^+, Na^+	Сильнокислотный	4700—5100	1300—1800	0,7—0,9	50—60	120—130	0,3—1,5
КУ-2×8	»	»	Дивинилбензол 8%	SO_3H	H^+, Na^+	»	5100	1800	0,7—0,9	50—60	120—130	0,3—1,5
КУ-2-12П	Полимеризационный макропористый	Полистирол	Дивинилбензол 12%	SO_3H	H^+, Na^+	Сильнокислотный	4950	1500	—	—	—	0,5—1,5
КУ-1	Конденсационный	Фенолоформальдегид	—	SO_3H	H^+	»	4000	1400	0,6—0,75	30—50	90	0,3—2,0
КФ-1	Полимеризационный	Полистирол	—	$PO(OH)_2$	Na^+	Среднекислотный ($pK_1=3,5$; $pK_2=7$)	5000	1900	0,7	—	—	—
КФ-2	»	»	—	$CH_2—PO(OH)_2$	Na^+	То же	7000	2600	0,7	—	—	—
КБ-1	»	Метакриловая кислота	—	COOH	Na^+	Слабокислотный	10000	3800	0,55—0,6	30	—	0,3—1,5
КБ-4	»	Метакриловая кислота	Дивинилбензол 10%	COOH	Na^+	Слабокислотный	8500	4200	0,55—0,6	50	150—180	0,3—2,0
КБ-4-10П	Полимеризационный макропористый	»	То же	COOH	Na^+	»	7500	—	0,68—0,82	75	—	0,25—1,0

Таблица VIII-2. Характеристика основных марок анионитов, выпускаемых в СССР для нужд водоподготовки

Марка анионита	Тип смолы	Основа матрицы	Сшивающий агент	Функциональная группа	Основность анионита	Полная обменная емкость		Насыпная плотность, т/м³	Насыпная плотность набухшего в воде, т/м³	Влажность, %	Зернение, мм
						г-экв/т	г-экв/м³				
АВ-17 (АВ-17×8)	Полимеризационный	Полистирол	Дивинилбензол—8%	$-N^{+}(CH_3)_3$	Сильноосновный	3800—4500	1300—1500	0,66—0,74	0,33—0,35	40—65	0,4—1,2
ЭДЭ-10П	»	Эпоксиполиамин	—	>NH; ≡N $-N^{+}R_3$ (10—12%)	Промежуточно основный	9000—10000	—	0,6—0,72	—	10—15	0,4—1,8
АВ-16	»	—	—	>NH; ≡N $\overset{+}{N}R_3$	»	9800—10500	2300	0,68—0,82	—	60	0,3—1,8
АН-22	»	Полистирол	Дивинилбензол	$-NH_2$; >NH	Слабоосновный ($pK_в = 3—4$)	7000	2100—2500	0,6—0,8	0,36	40—60	0,25—1,0
АН-31	Конденсационный	Полиэтиленполиамин	Эпихлоргидрин	>NH; ≡N	То же ($pK_в = 3—5,5$)	9000—9900	4050—4550	0,66	0,45	15	0,3—2,0
АН-2Ф		»	—	>NH; ≡N	Слабоосновный	9000—10500	3700	0,7—0,9	—	15	0,3—2,0

Особенно высокой термоустойчивостью обладает анионит АН-22. Этот анионит также отличается устойчивостью к кислотам и щелочам и может применяться в концентрированных растворах кислот и щелочей даже при 100 °С.

Следует подчеркнуть, что среди слабоосновных анионитов смола АН-22 является наиболее устойчивой и по отношению к большинству органических растворителей и поэтому особенно пригодна для извлечения из сточных вод органических кислот с последующей десорбцией их из ионита растворами щелочи в органических растворителях или в водно-органических смесях.

О химической устойчивости слабоосновного анионита АН-31 сведений в литературе мало. По аналогии со смолами близкой структуры можно ожидать удовлетворительной устойчивости этого аниоиита к кислотам и щелочам в отсутствие окислителей.

Вследствие гидрофильности ионизированных функциональных групп ионообменные смолы в воде набухают. При этом объем смол увеличивается, что обусловлено выпрямлением полимерных цепей, образующих матрицу смолы, и увеличением расстояния между ними [3, 4]. Поперечносшивающие цепи полимера (мостики, образованные дивинилбензолом или эпихлоргидрином), повышая жесткость структуры смолы, препятствуют ее набуханию. Поэтому с увеличением содержания в смоле сшивающего агента ее способность к набуханию уменьшается [5]. Чем больше ионный радиус катиона солевой формы катионита, т. е. чем меньше гидратация противоиона функциональной группы ионообменника, тем меньше набухание солевой формы смолы. Та же закономерность справедлива и для набухания анионообменных смол. Поэтому набухание катионита КУ-2 максимально в H^+-форме, а аниоиита АВ-17 в OH^--форме.

Набухание ионообменных смол в воде и сжатие набухших зерен ионитов, помещенных в концентрированный раствор электролита, существенно влияет на прочность ионитов в ряде последовательных циклов обессоливания воды и регенерации ионообменных фильтров. Влияние набухания и сжатия ионообменных смол на прочность зерен особенно сильно проявляется в тех случаях, когда для регенерации ионообменных материалов применяют растворы кислот и щелочей более высокой концентрации, чем обычно, с целью повышения экономичности утилизации отработанных реагентов. Поэтому на взаимосвязи набухания и сжатия ионитов и их прочности следует остановиться более подробно.

Набухание ионитов зависит от разности осмотических давлений в растворе, окружающем зерна ионообменной смолы, и в растворе, заключенном между цепями полимера в матрице ионита. Равновесие набухания достигается тогда, когда силы упругости полимерного каркаса ионита компенсируют эту разность осмотических давлений растворов внутри и вне зерна смолы.

Поэтому наибольшее набухание зерна ионита достигается в контакте с обессоленной водой. По мере увеличения концентрации электролитов во внешнем растворе часть воды из набухших зерен смолы диффундирует во внешний раствор и одновременно электролит из раствора диффундирует в зерно. Оба процесса ведут к понижению концентрации внешнего раствора до тех пор, пока не наступит новое состояние равновесия. Объем зерен большинства промышленных ионитов при набухании увеличивается в 1,5—3 раза и при этом ширина ячеек между цепями полимера в матрице ионита достигает 0,6—1,2 нм, а в случае смол с низким содержанием сшивающего агента может достигать 3 нм.

Состояние воды, находящейся в набухшем зерне ионита, до сих пор исследовано слабо. Часть ее несомненно входит в состав гидратов функциональных групп и противоионов [6]. Остальная вода удерживается в зерне вследствие разности осмотического давления раствора, заключенного в зерне (так называемого «раствора набухания»), и раствора, окружающего ионит.

По данным Глюкауфа и Китта [6], анион сульфогруппы катионита гидратирован одной молекулой воды. В других работах исследователи пришли к выводу, что анион сульфогруппы в катионите связывает три молекулы воды [7]. По-видимому, различие результатов в большой мере зависит от различия методов оценки величины гидратации ионизированных групп в ионообменной смоле. Во всяком случае, достаточно точно установлено, что сульфокатиониты в H^+-форме набухают сильнее, чем в солевых формах, тогда как слабокислотные катиониты, которые в H^+-форме практически не ионизированы, набухают преимущественно в солевых формах. Слабоосновные аниониты по той же причине набухают в солевых формах также значительно сильнее, чем в OH^--форме [8]. Неионообменный перенос электролитов навстречу диффузии воды при установлении осмотического равновесия зерен ионита с внешним раствором в разбавленных растворах не оказывает сколько-нибудь существенного влияния на поведение ионообменных смол при обессоливании воды или регенерации ионообменных фильтров. С увеличением концентрации кислот и щелочей в регенерационных растворах этот неионообменный перенос электролитов оказывается настолько значительным, что им пренебречь нельзя.

Параллельное исследование равновесия набухания сульфокатионита КУ-2×8 в H^+-форме и неионообменного перераспределения кислоты между зерном ионита и 2—6 н растворами азотной кислоты было выполнено в работах [9].

Зависимость распределения азотной кислоты и воды между катионитом КУ-2×8 в H^+-форме и раствором азотной кислоты иллюстрируется данными приведенными в табл. VIII-3 и VIII-4. Эти данные показывают, что равновесие набухания устанавливается тогда, когда содержание воды, не гидратирующей

Таблица VIII-3. Равновесное распределение воды и HNO_3 при набухании катионита КУ-2×8 в растворах азотной кислоты (внешний равновесный раствор)

Концентрация HNO_3 до начала опыта, г-экв/л	Концентрация HNO_3 при равновесии набухания		Парциальный объем в растворе $см^3/дм^3$		Количество воды в растворе, г/кг	
	г-экв/л	г-экв/кг H_2O	HNO_3	воды	связанной в $HNO_3 \cdot 5H_2O$	свободной
2,00	2,40	2,66	99,94	900,06	239,4	760,6
3,00	3,36	3,99	139,91	860,09	351,0	649,0
4,00	4,38	5,35	182,58	817,62	481,5	518,5

Таблица VIII-4. Равновесное распределение воды и HNO_3 при набухании катионита КУ-2×8 в растворах азотной кислоты (равновесный раствор набухания в зерне катионита)

Концентрация HNO_3 во внешнем растворе до опыта, г-экв/дм³	Коэффициент набухания КУ-2×8 $k_н = \frac{V_н}{V_с}$	Равновесная концентрация HNO_3 г-экв/дм³	Равновесная концентрация HNO_3 г-экв/кг H_2O	Парциальный объем, $см^3/дм^3$ HNO_3	Парциальный объем, $см^3/дм^3$ воды	Концентрация SO_3H-групп г-экв/кг H_2O	Количество воды в растворе набухания, г/кг связанной в $HNO_3 \cdot 5H_2O$	Количество воды в растворе набухания, г/кг связанной в $SO_3H \cdot H_2O$	Количество воды в растворе набухания, г/кг свободной
2,00	1,96	1,04	1,08	43,3	956,7	4,45	97,2	80,1	822,7
3,00	1,85	2,12	2,32	88,27	911,73	5,35	208,8	96,3	694,9
4,00	1,78	3,46	4,04	144,07	855,93	6,41	363,6	115,4	521,0

SO_3H-группы ионита и не входящей в состав гидратов азотной кислоты, оказывается одинаковым в растворе набухания (т. е. в зерне смолы), и во внешнем растворе. Таким образом, эти данные позволяют заключить, что осмотически активной является вода, не входящая в состав гидратированных ионов.

При переносе зерен ионита из равновесного раствора кислоты в воду практически вся необменно поглощенная кислота переходит из смолы во внешний раствор, из которого в зерно диффундирует вода до нового состояния равновесия. Поэтому использование концентрированных растворов реагентов для регенерации ионообменных смол требует рационального режима отмывки отрегенерированных зерен ионита для предотвращения значительных потерь реагентов вначале процесса, вызванных изменением условий осмотического равновесия.

Многократное изменение объема зерен в процессе регенерации ионита концентрированными растворами реагентов и отмывки необменно поглощенного электролита водой обусловливает возникновение значительных напряжений в матрице полимера, приводящих в конце концов к разрушению его зерен.

Скорость изменения объема зерен при набухании и сжатии ионообменных смол сказывается на интенсивности их разруше-

ния не менее сильно, чем амплитуда сжатия и расширения смолы. В табл. VIII-5 приведены результаты опытов, показывающие зависимость относительного количества разрушенных зерен катионита КУ-2×8 от величины сжатия в растворах минеральных кислот и последующего набухания смолы в воде при отмывке кислоты [10]. Испытания проводили по стандартной методике [11]. Изменение объема зерен при набухании и сжатии выражено по отношению к объему зерен сухой смолы при помощи коэффициента набухания $k_и = V_н/V_с$ (где $V_н$ — объем набухших зерен смолы; $V_с$ — объем сухих зерен смолы). Из таблицы видно, что осмотическое разрушение катионита КУ-2×8 становится значительным, если изменение объема зерен при набухании и сжатии превышает 30%. При этом резко возрастает от 10 до 50% и более количество разрушенных зерен. Данные, приведенные в этой таблице, показывают также, что максимальная скорость изменения объема зерен вначале процессов сжатия и набухания также существенно влияет на разрушение катионита. Эту скорость можно оценить по величине производной $(dk_н/d\tau)_{max}$, где τ — время от момента контакта зерна смолы с внешним раствором, с. При отношении, выражаемом $(dk_и/d\tau)_{max} \geqslant 10^{-2}$, интенсивность растрескивания зерен смолы резко возрастает.

Таким образом, замедление процессов набухания и сжатия зерен ионообменных смол является методом уменьшения интенсивности осмотического разрушения зерен ионитов при использовании концентрированных растворов реагентов для регенерации ионообменных фильтров. Поскольку скорость изменения объема зерна ионита зависит от разности осмотических давлений в зерне и во внешнем растворе, следует применять ступенчатое повышение концентрации раствора в начале регенерации смолы и постепенное уменьшение концентрации раствора в кон-

Таблица VIII-5. Зависимость разрушения катионита КУ-2×8 от амплитуды и скорости сжатия и набухания смолы

Концентрация раствора, г-экв/дм³	Реагент	$k_и$	$\Delta k_н$	$\left(\frac{dk_н}{d\tau}\right)_{max} \cdot 10^3$, с⁻¹		Относительное количество разрушенных зерен, %
				набухание	сжатие	
2	HNO_3	1,96	0,105	4,2	10,0	7,5
3	»	1,85	0,215	6,8	15,2	8,4
4	»	1,78	0,285	10,0	19,8	10,0
5	»	1,73	0,335	16,0	24,5	50,0
2	H_2SO_4	1,92	0,145	5,0	8,8	7,9
3	»	1,84	0,225	8,1	15,7	8,7
4	»	1,78	0,285	28,5	11,3	10,0
2	HCl	1,98	0,085	4,0	5,0	7,4
3	»	1,89	0,175	5,6	8,7	7,7
4	»	1,80	0,265	12,5	12,5	9,0

це операции регенерации, причем разность концентраций растворов на соседних ступенях процесса должна быть меньше критической, т. е. не превышать 1,5—2 г-экв/дм^3.

2. ВЫБОР ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ ДЛЯ БЕЗОТХОДНОГО ОБЕССОЛИВАНИЯ И УМЯГЧЕНИЯ СТОЧНЫХ ВОД

Обессоливание и умягчение очищенных сточных вод позволяет многократно использовать их в качестве технической воды в большинстве технологических и теплообменных процессов и энергетике. Наряду с сокращением потребления свежей пресной воды предприятием при этом создается реальная возможность организации замкнутого цикла промышленного водоснабжения, исключающего сброс сточных вод в водоемы и полностью отвечающего требованиям экологической безопасности. Применение ионного обмена для этих целей требует, однако, изменения технологии регенерации ионообменных смол, так как на обычных ионообменных установках количество солей (а также кислот и щелочей), сбрасываемых в отходы с отработанными реагентами и промывными водами, по крайней мере, в три раза превышает количество солей, извлеченных при ее обессоливании.

Очевидно, что ионообменная технология деминерализации воды может стать безотходной лишь при условии экономически целесообразной утилизации всех отработанных растворов и загрязненных промывных вод. Решение этой задачи требует, прежде всего, применения таких реагентов для регенерации ионитов, которые в итоге вытеснения из смолы поглощенных ею ионов превращаются в ценные для народного хозяйства продукты. Такими продуктами могут быть нитрат кальция, сульфат аммония, фосфаты, т. е. минеральные удобрения, сульфат натрия, находящий довольно широкое применение в стекольной, целлюлозно-бумажной, химической промышленности, чистый хлорид натрия, пригодный для производства хлора и щелочи, и ряд других солей. Непременным условием при этом, однако, является достаточная чистота продукта и возможность получения его в товарной форме (гранулы для удобрений, сухие соли либо насыщенные растворы, например хлорида натрия, направляемого на электролиз).

Разделение катионов щелочноземельных и щелочных металлов достигается легко как на сильнокислотных, так и на слабокислотных катионитах, однако сильнокислотные катиониты в системе обессоливания воды позволяют в результате обмена на H^+-ионы осуществлять глубокое извлечение катионов металлов из воды, содержащей соли сильных и слабых кислот, тогда как слабокислотные смолы пригодны лишь для умягчения воды. Регенерация сильнокислотных сульфокатионитов также проще, чем регенерация слабокислотных карбоксильных катионитов, которые приходится сперва обрабатывать кислотой, а затем щелочью или содой, чтобы перевести в рабочую Na^+-форму.

Все это заставляет рекомендовать в установках для умягчения и обессоливания сточных вод сульфокатионит КУ-2 (или его макропористый вариант).

Выбор анионитов для систем безотходной деминерализации сточных вод более ограничен. Анионообменные смолы должны регенерироваться как сильными щелочами, так и растворами слабых оснований, в частности, водным раствором аммиака или карбоната аммония. В последнем случае возможна утилизация вытесненных из анионита анионов в виде аммонийных солей — азотных удобрений. К тому же применение слабоосновных анионитов позволяет значительно сократить расход обессоленной воды на собственные нужды установки (т. е. на приготовление регенерационных растворов и отмывку ионита после регенерации).

При обессоливании сточных вод, предварительно очищенных от органических загрязнений, часто необходимая степень такой очистки диктуется не столько требованиями к качеству технической воды (например, в целлюлозно-бумажной промышленности), сколько необходимостью предохранить ионообменные смолы от отравления. Применение в системах обессоливания сточных вод слабоосновных смол, относительно мало чувствительных к присутствию небольших количеств органических веществ в воде, позволяет ограничиваться в ряде случаев менее глубокой очисткой сточных вод перед обессоливанием, чем при использовании крайне чувствительных к отравлению смол АВ-17 и ЭДЭ-10П.

Наиболее эффективно в ОН-фильтрах установок для безотходного обессоливания сточных вод использование поликонденсационной смолы АН-31 и полимеризационной смолы АН-22, поскольку эти аниониты обладают наряду с химической и термической устойчивостью и достаточно высокой обменной емкостью.

Химическая устойчивость анионитов позволяет применять для регенерации этих смол концентрированные растворы аммиака и щелочей, а, следовательно, уменьшить затраты на выпаривание воды при получении из отработанных растворов твердых продуктов. Термическая устойчивость ионитов делает возможным резкое сокращение расхода промывных вод, поскольку повышается их температура. В отдельных случаях при получении технической воды из сточных вод необходимо помимо обессоливания ее обескремнивание. Процесс этот требует применения сильноосновного анионита на заключительной стадии ионообменной подготовки воды. Однако, поскольку содержание кремнекислоты в сточных водах обычно невелико, регенерация фильтра со смолой АВ-17 производится относительно редко. Поэтому существенных затруднений сброс отработанных растворов в систему общезаводской канализации не вызывает и не препятствует организации замкнутого цикла водоснабжения в масштабе всего предприятия.

3. ИОНООБМЕННОЕ РАВНОВЕСИЕ, КИНЕТИКА И ДИНАМИКА ИОННОГО ОБМЕНА

Ионообменное равновесие. Ионный обмен представляет собой обратимый процесс, и состояние равновесия ионного обмена устанавливается в соответствии с законом действия масс. На основе этого Б. П. Никольским [3] предложено уравнение ионообменного равновесия:

$$\frac{a_{R,i}^{1/z_i}}{a_{R,j}^{1/z_j}} = K_{a,ij}\frac{a_{L,i}^{1/z_i}}{a_{L,j}^{1/z_j}} \qquad \text{(VIII-1)}$$

где a_R — активность обменнвающихся ионов i и j в ионообменной смоле; a_L — активность этих же ионов в растворе; z — валентность иона; $K_{a.\,ij}$ — термодинамическая константа изотермического равновесия ионного обмена.

Практическое использование этого уравнения затрудняется тем, что до сих пор отсутствуют надежные методы определения активности ионов в ионите, особенно в том случае, когда ионит содержит оба обменивающихся иона. Это заставляет применять для оценки ионообменного равновесия приближенное концентрационное уравнение, в котором изменение коэффициентов активности ионов при обмене не учитывается

$$\frac{a_i^{1/z_i}}{a_j^{1/z_j}} = K_{ij}\frac{C_i^{1/z_i}}{C_j^{1/z_j}} \qquad \text{(VIII-2)}$$

где a — концентрация иона в ионите; C — концентрация иона в растворе.

Ясно, что в этом случае концентрационная константа не равна термодинамической и при сравнении концентрационных констант, измеренных в различных концентрационных областях, обнаруживается их несовпадение. Можно выразить концентрации обменивающихся ионов в смоле и в равновесном растворе в безразмерных относительных единицах для простого случая, когда в обмене участвуют только два иона [12]

$$\frac{a_i}{a_0} = V_i; \qquad \frac{C_i}{C_0} = U_i \qquad \text{(VIII-3)}$$

где $a_0 = a_i + a_j$, $C_0 = C_i + C_j$.

Тогда уравнение ионообменного равновесия примет вид

$$\frac{V}{(1-V)^{\nu_i/\nu_j}} = \tilde{K}_{ij}\frac{U}{(1-U)^{\nu_i/\nu_j}} \qquad \text{(VIII-4)}$$

При обмене равнозарядных ионов, например при удалении из воды ионов Na^+ на H^+-катионитовом фильтре $\nu_j/\nu_i = 1$, тогда

$$U = f(V) = \frac{V}{K_{21} - (K_{21} - 1)V} \qquad \text{(VIII-5)}$$

При обмене одновалентных ионов на двухвалентные (при умягчении воды на H^+- или Na^+-катионитовых фильтрах или при извлечении из воды анионов SO_4^{2-} OH^--формой анионита) $\nu_i/\nu_j=2$. В этом случае уравнение (VIII-4) принимает вид

$$U=f(V)=\frac{2V+\widetilde{K}_{21}(1-V)^2-\sqrt{4V^2(1-V)^2\widetilde{K}_{12}+(1-V)^4\widetilde{K}_{12}^2}}{2V^2} \qquad \text{(VIII-6)}$$

Случаи обмена одновалентных ионов на трехвалентные в практике ионообменной очистки сточных вод встречаются редко, так как регенерация ионообменных смол, насыщенных трехвалентными ионами, требует очень большого избытка регенерирующего реагента.

Легко видеть, что при $K_{ij}=1$ изотерма ионного обмена линейна и $U=V$. При $K_{ij}>1$ изотерма ионного обмена выпуклая, при $K_{ij}<1$ изотерма ионообменного равновесия вогнута; при $K_{ij}\longrightarrow\infty$ выпуклая изотерма превращается практически в прямоугольную.

Величины безразмерных концентрационных констант обмена катионов Na^+ и K^+ на ионы H^+ при декатионировании воды на H^+-фильтрах, загруженных смолой КУ-2, равны 1,2 и 1,5 соответственно; безразмерная константа обмена анионов Cl^- на OH^--смоле АВ-17 равна 2,0, т. е. значения констант обмена равновалентных ионов на сильно диссоциированных ионообменных смолах невелики. Поэтому избирательность обмена на сильнокислотном катионите также невелика и существенно проявляется лишь при обмене ионов различной валентности.

Кинетика ионного обмена. Основными стадиями, которые характерны для ионообменного процесса, являются следующие:

а) перенос ионов из раствора к внешней поверхности зерна ионита;

б) перенос ионов внутри зерна к ионогенным функциональным группам;

в) химическая реакция ионного обмена;

г) перенос вытесняемых противоионов функциональных групп к поверхности зерен ионита;

д) перенос вытесняемых ионов от поверхности ионита в раствор.

Как и в случае кинетики адсорбционного процесса, при исследовании кинетики ионного обмена обычно используется принцип лимитирующей стадии, утверждающий, что общую скорость гетерогенного процесса определяет скорость наиболее медленной стадии. Поскольку стадия реакции ионного обмена протекает весьма быстро [13, 14], при исследовании кинетики ионного обмена обычно разделяют стадии массоотдачи (стадии а, д) и массопроводности (стадии б, г).

Внешний перенос массы (массоотдача) обычно характерен при низком содержании солей в воде, внутридиффузионный массоперенос — для концентрированных растворов. В пятой главе

рассмотрены методы разграничения лимитирующих стадий при адсорбции органических веществ из водных растворов. В основном они пригодны также и при изучении ионообменных процессов.

Следует отметить, что хотя переход от разбавленных растворов к концентрированным при ионном обмене должен привести к внутридиффузионному процессу и при регенерации ионитов следовало бы ожидать независимости скорости процесса от скорости фильтрования раствора. Однако опыт показывает, что некоторое влияние скорости фильтрования на регенерацию катионита остается даже при применении 4—6 н растворов кислот и щелочей.

Приближенное уравнение внешнедиффузионной кинетики ионного обмена задается уравнением (V-31). При формулировке теоретической модели внутридиффузионной кинетики ионного обмена необходимо задаваться соотношениями для плотностей диффузионных потоков ионов. С учетом условий электронейтральности и отсутствия электрического тока такое соотношение может быть задано в виде первого закона Фика [14]. При этом коэффициент пропорциональности, являющийся коэффициентом взаимодиффузии ионов, зависит от коэффициентов диффузии ионов, концентраций ионов и их зарядов. Это существенно усложняет моделирование внутридиффузионных процессов ионного обмена. Поэтому обычно при исследовании таких процессов используют приближенное уравнение Глюкауфа (V-32).

Динамика ионного обмена. При формулировке теоретической модели динамики ионного обмена, как и в случае динамики адсорбции растворенных веществ, необходимо задаваться уравнениями материального баланса, кинетики и изотермы ионного обмена.

Пренебрегая переносом вещества, обусловленным продольной диффузией, что вполне оправдано для большинства случаев динамики ионного обмена [12], систему уравнений динамики ионного обмена можно представить в виде

$$\frac{\partial a}{\partial t} + \varepsilon_{\text{н}} \frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \qquad \text{(VIII-7)}$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \beta^{g} [C - \varphi(a)] \quad \text{или} \quad \frac{\partial a}{\partial t} = \beta_{*}^{g} [a - f(C)] \qquad \text{(VIII-8)}$$

$$\frac{a_i^{1/z_i}}{a_j^{1/z_j}} = K_{ij} \frac{C_i^{1/z_i}}{C_j^{1/z_j}}; \quad a_i + a_j = a_0; \quad C_i + C_j = C_0 \qquad \text{(VIII-9)}$$

где $a(x, t)$ — концентрация ионов в ионите (с учетом насыпной плотности); $C(x, t)$ — концентрация ионов в растворе; t — время; x — расстояние от входа в слой; $\varepsilon_{\text{н}}$ — порозность слоя; β^{g} и β_{*}^{g} — кинетические коэффициенты соответственно массоотдачи и массопроводности; $a=f(C)$ и $C=\varphi(a)$ — уравнения изотермы ионного обмена.

Каждый цикл работы ионообменного фильтра состоит из стадии обмена противоионов отрегенерированного (свежего) ио-

нита на ионы, извлекаемые из воды, т. е. из разбавленного раствора электролитов, и стадии регенерации ионообменного фильтра после проскока иона через слой. Поэтому краевые условия системы уравнений (VIII-7)—(VIII-9) имеют вид

$$a(x, 0) = C(x, 0) = 0, \qquad C(0, t) = C_{\text{н}} \text{ (для сорбции)} \qquad \text{(VIII-10)}$$

$$a(x, 0) = f_1(x), \quad C(x, 0) = f_2(x), \quad C(0, t) = 0 \text{ (для регенерации)} \qquad \text{(VIII-11)}$$

где $f_1(x)$ — начальное распределение по слою концентрации ионов в ионите; $f_2(x)$ — начальное распределение концентрации ионов в растворе.

Уравнения динамики ионного обмена на основных стадиях ионообменного цикла рассмотрены в монографии [15], где показано, что для кинетики обмена при деионизации воды на раздельных слоях катионита и анионита характерен внешнедиффузионный механизм массообмена, а для кинетики при регенерации колонны — внутридиффузионный.

В общем случае для решения системы уравнений (VIII-7)—(VIII-11) необходимо привлекать численные методы расчета с использованием ЭВМ. В частном случае линейной изотермы ионного обмена стадию сорбции можно рассчитывать по соотношению (V-35), а также по рис. V-7. При выпуклой изотерме обмена, эквивалентной изотерме Лэнгмюра (VIII-5), образуется стационарный фронт сорбции, и процесс обмена можно рассчитывать по соотношению типа (V-36).

Для расчетов по этим формулам необходимы значения коэффициента массоотдачи β^g. Для расчета этого коэффициента рекомендуется формула [12]

$$\beta^g = 9 \cdot 10^{-3} \alpha \frac{v^{0,53}}{d^{1,47}} \qquad \text{(VIII-12)}$$

где α — коэффициент, характеризующий обменивающиеся ионы (при обмене иона натрия на ион водорода $\alpha = 1$). Экспериментально найденные значения α приведены в монографии [12], v — скорость фильтрования раствора; d — диаметр зерна ионита.

Следует признать, что в настоящее время отсутствует надежное обобщение данных в виде критериальных уравнений по коэффициенту массоотдачи при обмене ионов.

Методы расчета динамики обмена смесей в плотном слое с использованием ЭВМ рассмотрены в монографиях [12, 13]. В практических расчетах процесс обмена смесей часто сводят к задаче о проскоке наименее сорбируемого иона в фильтрат. Смесь ионов, извлекаемых из воды, распределяется вдоль колонны таким образом, что первым движется фронт сорбции наименее слабо сорбирующегося иона и этот ион проходит в фильтрат до того, как начнут проходить в фильтрат остальные компоненты смеси. При обессоливании сточных вод ионообменный фильтр отключают на регенерацию уже после проскока первого иона (Na^+ через H^+-катионитовый фильтр или Cl^- через OH^--анионитовый фильтр). Динамика обмена при этом приближенно может быть рассчитана как динамика обмена противоионов смолы на ионы Na^+ (или Cl^-).

4. ИОНООБМЕННОЕ ОБЕССОЛИВАНИЕ И УМЯГЧЕНИЕ СТОЧНЫХ ВОД, ОЧИЩЕННЫХ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Использование очищенных сточных вод для промышленного водоснабжения предприятия в зависимости от назначения технической воды связано с более или менее глубоким умягчением воды, снижением ее минерализации до определенного уровня либо практически с полным обессоливанием воды.

Для подпитки оборотных систем теплообменного водоснабжения иногда достаточно устранить карбонатную жесткость воды. В общем же случае следует скорректировать их ионный состав так, чтобы не только предотвратить образование карбонатных отложений, но также исключить отложения гипса и накопление растворимых солей в оборотной воде, не прибегая к так называемому стабилизационному сбросу части оборотной воды из системы для замены ее менее минерализованной.

Такие системы, в которых поддерживается длительное время постоянный состав циркулирующей воды, получили название замкнутых водооборотных циклов. Подпитка их свежей водой производится лишь в количествах, необходимых для компенсации потерь от испарения, уноса мелких капель с ветром на градирнях и других неизбежных производственных потерь. Сумма всех этих потерь обычно не превышает 1—2%, тогда как в виде стабилизационного сброса из обычных оборотных систем выводится от 6 до 10% оборотной воды, и следовательно, для компенсации потерь воды необходимо вводить в систему ежесуточно от 8 до 12% воды, циркулирующей в системе.

Определение необходимого уровня обессоливания воды производится на основании материального баланса потерь солей от испарения и капельного уноса, потерь оборотной воды при этих процессах и поступления соли с водой, вводимой в систему для компенсации потерь оборотной воды.

Для решения задачи умягчения очищенной сточной воды используется Na^+-катионирование. Частичная или глубокая деминерализация воды достигается последовательным ионным обменом на катионите в H^+-форме и аниените в OH^--форме.

В промышленных ионообменных фильтрах ионообменные смолы загружены на дренаж слоем от 1—1,5 м (в аппаратах малого диаметра) и до 2,5 м (в аппаратах диаметром от 2 до 3,4 м). Фильтрование воды ведут сверху вниз. После появления в фильтрате извлекаемых из воды ионов в количестве, превышающем допустимый предел, т. е. после проскока, фильтр останавливают на регенерацию.

Внешний массообмен при работе ионитовых фильтров играет довольно существенную роль и поэтому на динамическую обменную емкость слоя ионообменной смолы заметно влияет скорость фильтрования воды. В нормах проектирования ионообменных установок рекомендуется при выборе скорости фильтрова-

ния воды через Na^+-катионитовый фильтр пользоваться формулой (в м/ч)

$$v^{Na^+} = \frac{E_{раб}^{Na^+} H}{T_м C_{Ca^{2+}+Mg^{2+}} + 0{,}02 E_{раб}^{Na^+} d_{80}^2 [\ln C_{(Ca^{2+}+Mg^{2+})_0} - \ln C_{(Ca^{2+}+Mg^{2+})ф}]} \qquad \text{(VIII-13)}$$

где $E_{раб}^{Na^+}$ — рабочая емкость катионита в Na^+-форме; H — высота слоя катионита в ионообменном фильтре, м; $T_м$ — продолжительность межрегенерационного периода работы фильтра, ч; $C_{(Ca^{2+}+Mg^{2+})_0}$ — жесткость воды, поступающей на фильтр; $C_{(Ca^{2+}+Mg^{2+})ф}$ — жесткость фильтрата*.

При подготовке воды для систем теплообменного водоснабжения значение $C_{(Ca^{2+}+Mg^{2+})ф}$ должно быть менее 0,2 г-экв/м³. Значение $E^{Na^+}{}_{раб}$ для подстановки в формулу (VIII-13) рекомендуется определять по уравнению (в г-экв/м³)

$$E_{раб}^{Na^+} = \alpha_э \beta_{Na} E_{полн} - 0{,}5 Q_y C_{(Ca^{2+}+Mg^{2+})_0} \qquad \text{(VIII-14)}$$

где Q_y — удельный расход воды на отмывку катионита, м³/м³ смолы, который обычно принимают равным 4—5 м³/м³ катионита; β_{Na} — коэффициент уменьшения обменной способности катионита, оценивается по содержанию суммы ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}, г-экв/м³; $\alpha_э$ — коэффициент эффективности регенерации ионитового фильтра.

В соответствии с нормами проектирования (СНиП II-Г 3—70), коэффициент эффективности регенерации ионитового фильтра растет с увеличением расхода хлорида натрия на регенерацию катионита. Для катионита КУ-2 эта зависимость следующая:

Удельный расход NaCl, г/г-экв рабочей емкости КУ-2	100	150	200	250	300
$\alpha_э$	0,62	0,74	0,81	0,86	0,90

На большинстве действующих ионообменных установок удельный расход NaCl на регенерацию Na^+-катионитового фильтра, загруженного смолой КУ-2, составляет 120—150 г/г-экв емкости катионита, т. е. $\alpha_э$ равно 0,65—0,70.

Величина β_{Na} зависит от соотношения концентраций ионов Na^+ и катионов жесткости в умягчаемой воде:

$C_{Na,0}/C_{(Ca^{2+}+Mg^{2+})_0}$	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0	5,0	10,0
β_{Na}	0,93	0,88	0,83	0,70	0,65	0,54	0,50

Следует иметь в виду, что скорость фильтрования воды, вычисленная по формуле (VIII-13), не может быть меньше 3 м/ч и не должна превышать 25 м/ч при жесткости умягчаемой воды до 5 г-экв/м³. При жесткости воды 5—10 г-экв/м³ максимальную скорость фильтрования воды через катионит КУ-2 ре-

* В СНиП II-Г 3—75 жесткость воды обозначается буквой Ж.

комендуется уменьшить до 15 м/ч, а при более высокой жесткости воды ограничить пределом 10 м/ч.

Продолжительность межрегенерационного периода работы Na^+-катионитового фильтра должна быть не меньше величины

$$T_м = \frac{T}{n} - (t_{взр} + t_{рег} + t_{отм}) \qquad \text{(VIII-15)}$$

где T — продолжительность работы фильтра в сутки, ч; n — число регенераций фильтра в сутки (n должно быть не более трех); $t_{взр}$ — продолжительность взрыхления слоя смолы в фильтре восходящим потоком воды перед регенерацией (обычно 0,25 ч); $t_{рег}$ — продолжительность фильтрования через катионит раствора NaCl (обычно 0,4—0,5 ч); $t_{отм}$ — продолжительность отмывки фильтра после регенерации от избытка хлорида натрия (как правило, около 0,8—1 ч).

Допустимое содержание катионов жесткости в умягченной технической воде, используемой для различных целей, может колебаться в довольно широких пределах от 0,5—0,1 до 0,005 г-экв/м³. При допустимой жесткости фильтрата 0,1 г-экв/м³ Na^+-катионирование ведут, фильтруя воду через один Na^+-катионитовый фильтр (Na^+-фильтр I ступени). При допустимой жесткости фильтрата не более 0,02 г-экв/м³ воду пропускают последовательно через два Na^+-фильтра. На первой ступени снижают жесткость до 0,1—0,2 г-экв/м³, а на второй ступени — до заданного предела. Так как жесткость воды на входе в Na^+-фильтр II ступени очень мала, длина зоны массопереноса в слое катионита существенно меньше длины этой зоны в фильтрах I ступени. Поэтому общая высота слоя катионита в фильтрах II ступени уменьшена от 2—2,5 до 1,5 м, допустимая скорость фильтрования воды повышена до 40—50 м/ч.

Рабочая обменная емкость катионита КУ-2 в Na^+-фильтрах II ступени может быть найдена по формуле (в г-экв/м³)

$$E_{раб}^{Na^+,II} = \alpha_э^{II}\beta_{Na} + E_{полн} \qquad \text{(VIII-16)}$$

Зависимость $\alpha_э^{II}$ от удельного расхода NaCl приведена ниже:

Удельный расход NaCl, г/г-экв рабочей емкости смолы КУ-2	100	150	200	250	300	400
$\alpha_э^{II}$	0,60	0,75	0,80	0,85	0,87	0,90

Жесткость фильтрата менее 0,01 экв/м³ достигается при $\alpha_э^{II}=0{,}90$, т. е. при удельном расходе NaCl на регенерацию Na^+-фильтра II ступени 400 г/г-экв $E_{раб}^{Na^+,II}$. Величина β_{Na}^{II} должна быть не менее 0,93.

Если наряду с умягчением необходимо и уменьшение общего солесодержания воды, то вместо Na^+-катионирования или совместно с ним применяют H^+-катионирование воды. При H^+-катионировании воды на ионы H^+ обмениваются как катионы жесткости, так и катионы щелочных металлов, содержащиеся в

воде. Поэтому после H^+-катионирования анионы бикарбоната гидролизуются с образованием диоксида углерода по схеме

$$H^+ + HCO_3^- \longrightarrow H_2O + CO_2$$

Диоксид углерода удаляется из воды воздухом в колоннах-декарбонизаторах, а в воде остаются кислоты (соляная, серная) с концентрацией, эквивалентной содержанию хлоридов и сульфатов в воде, поступающей на H^+-катионитовый фильтр.

H^+-катионированная вода может смешиваться с Na^+-катионированной водой в соотношениях, обеспечивающих нейтрализацию кислот бикарбонатом натрия. В этом случае получают умягченную воду, солесодержание которой меньше солесодержания исходной воды на величину содержания бикарбонатов, поскольку при смешении Na^+-катионированной с H^+-катионированной водой происходит удаление CO_2, например по схеме

$$NaHCO_3 + HCl \longrightarrow NaCl + H_2O + CO_2$$

Более полная деминерализация воды достигается ее последовательным H^+-катионированием и OH^--анионированием.

При работе H^+-катионитового фильтра не до проскока катионов Na^+, а до проскока катионов жесткости, ионный обмен протекает в две последовательные стадии. На первой стадии, продолжающейся до появления в фильтрате катионов натрия, в воду переходит количество H^+-ионов, эквивалентное количеству поглощенных катионов. На второй стадии, продолжающейся до проскока катионов жесткости в фильтрат, ранее поглощенные катионы натрия вытесняются в фильтрат двухвалентными катионами жесткости и, следовательно, протекает Na^+-катионирование воды. На этой стадии кислотность фильтрата быстро уменьшается и сменяется щелочностью, эквивалентной содержанию бикарбонатов в исходной воде. Это иллюстрируется данными, приведенными в табл. VIII-6.

*Таблица VIII-6. Изменение кислотности, содержания катионов жесткости и натрия при фильтровании очищенной от органических загрязнений сточной воды хлорного производства через слой катионита КУ-2 в H^+-форме**

Объем фильтрата, м³/т КУ-2	Концентрация в фильтрате, г/м³				Динамическая емкость КУ-2 до проскока 1 г-экв/м³ в фильтрат, г-экв/т	
	$Ca^{2+}+Mg^{2+}$	Na^+	H^+	HCO_3^-	$E_{Ca^{2+}+Mg^{2+}}$	E_{Na}
25	0	0,5	51,8	0		
50	0	7,0	45,3	0		
100	0	54,0	0	1,5		
125	0	54,2	0	1,7	2050	1220
250	0	54,5	0	2,0		
300	0	54,5	0	2,0		
325	1,0	53,5	0	2,0		

*$C_{Na^+,\,o}$ = 49 г-экв/м³; $C_{(Ca^{2+}+Mg^{2+})\,o}$ = 6,6 г-экв/м³; C_{HCO_3} = 3,3 г-экв/м³.

Удаление анионов хлора и сульфата из H^+-катионированной воды достигается в результате обмена на OH^--ионы при фильтровании через слой анионообменной смолы.

При неполном H^+-катионировании воды в фильтрате содержится смесь кислот и солей натрия, а так как слабоосновные аниониты могут обменивать OH^--ионы только на анионы свободных кислот, то при неполном H^+-катионировании в первой же порции воды, профильтрованной через OH^--фильтр, загруженный слабоосновной смолой (например, АН-22 или АН-31), содержится количество анионов, эквивалентное количеству ионов Na^+, прошедших в фильтрат H^+-катионитового фильтра.

Для получения обессоленной воды содержание ионов Na^+ в воде, поступающей на OH^--фильтр, загруженный слабоосновной смолой, должно быть менее 0,2 г-экв/м³. Слабоосновные смолы поглощают двухзарядные ионы SO_4^{2-} значительно сильнее, чем однозарядные анионы хлора. Поэтому при работе анионитового фильтра до проскока анионов SO_4^{2-} в слое анионита последовательно протекают два процесса. На первой стадии, завершающейся проскоком анионов хлора в фильтрат, в смоле осуществляется обмен OH^--ионов на анионы SO_4^{2-} и Cl^-. На второй стадии, начинающейся после проскока анионов Cl^-, фронт сорбции ионов SO_4^{2-} перемещается по слою ионита в результате вытеснения ранее сорбированных ионов хлора, т. е. на этой стадии протекает обмен между ионами SO_4^{2-} и Cl^-. В результате ионы H^+, находящиеся в H^+-катионированной воде, не нейтрализуются и фильтрат содержит свободную соляную кислоту. Таким образом, H^+-катионированную воду можно фильтровать через анионит только до завершения стадии OH^--обмена, т. е. до тех пор, пока pH фильтрата не начнет падать. При работе двух последовательно включенных OH^--фильтров, фильтр I ступени может работать до проскока ионов SO_4^{2-}, а фильтр II ступени — до проскока Cl^--ионов, т. е. до тех пор, пока фильтрат остается нейтральным. Такое разделение смеси анионов SO_4^{2-} и Cl^- целесообразно, так как позволяет использовать более высокую обменную емкость анионообменных смол при поглощении сульфатов и при регенерации анионитовых фильтров создает возможность утилизации отработанных растворов, содержащих практически индивидуальные соли — сульфат аммония (или натрия) и хлорид, которые более выгодны для утилизации.

5. РЕГЕНЕРАЦИЯ ИОНООБМЕННЫХ ФИЛЬТРОВ И УТИЛИЗАЦИЯ ОТРАБОТАННЫХ РЕГЕНЕРАЦИОННЫХ РАСТВОРОВ

Регенерация ионообменных смол заключается в восстановлении первоначальной ионной формы смолы. При этом ионы с большей энергией связи с функциональными группами ионита должны быть вытеснены из смолы ионами, энергия взаимодействия которых с ионитом значительно меньше. Поэтому равно-

весие реакций обмена может быть сдвинуто в сторону образования регенерированных форм ионитов RH и ROH только при большом избытке реагентов против стехиометрических соотношений. Так, для превращения Ca^{2+}-формы катионита КУ-2 в H^+-форму на 95—97% необходимо израсходовать 6 кг-экв кислоты на 1 кг-экв полной обменной емкости смолы. Для такой же регенерации катионита, находящегося в Na^+-форме, достаточно затратить 2,5 кг-экв кислоты на 1 кг-экв полной обменной емкости смолы. Чем избирательнее поглощаются ионы, извлекаемые из воды при ее обессоливании, тем выше должна быть концентрация вытесняющих их ионов в регенерационном растворе. Так, для регенерации КУ-2 в Ca^{2+}-форме оптимальная концентрация соляной кислоты равна 2 кг-экв/м³, а для регенерации смолы КУ-2 в Na^+-форме оптимальная концентрация раствора HCl составляет всего 0,5—0,7 кг-экв/м³ [3].

Следует обратить внимание на то, что при регенерации ионообменного фильтра каждый г-экв реагента вытесняет из слоя ионита одну и ту же долю противоионов, сорбированных смолой, независимо от их абсолютного содержания в смоле

$$\alpha = 1 - (1 - \alpha_0)^{\mu} \qquad \text{(VIII-17)}$$

где α — степень регенерации ионита; α_0 — степень регенерации ионита при стехиометрическом соотношении ионов в смоле и профильтрованном объеме регенерационного раствора оптимальной концентрации при постоянной скорости фильтрования 1—3 м/ч; μ — расход реагента на 1 г-экв полной обменной емкости ионита, г-экв.

При глубокой регенерации ионообменного фильтра величина μ входит в уравнение в степени k, зависящей от значения α

$$\alpha = 1 - (1 - \alpha_0)^{\mu^k} \qquad \text{(VIII-18)}$$

где

$$\mu = \left[\frac{\ln(1-\alpha)}{\ln(1-\alpha_0)}\right]^{\frac{1}{k}} \qquad \text{(VIII-19)}$$

Значения k и α_0 для катионита КУ-2×8 и слабоосновного анионита АН-31 приведены в табл. VIII-7.

На ионообменных установках для регенерации катионитовых фильтров I ступени, насыщенных катионами жесткости и

Таблица VIII-7. Величины α_0 и k в уравнении (VIII-18) при регенерации катионита КУ-2×8 кислотой и анионита АН-31 щелочью

Ионит	Вытесняемый ион	α_0	k
КУ-2×8	Ca^{2+}	0,60	0,67
	Na^+	0,67	1,20
АН-31	Cl^-	0,83	2,0

натрия, обычно расходуют около 1 г-экв H_2SO_4 на 1 г-экв полной обменной емкости смолы КУ-2 (около 100 кг H_2SO_4 на 1 м³ КУ-2) или 2 г-экв H_2SO_4 на 1 г-экв динамической (рабочей) емкости катионита и при этих условиях достигают глубины регенерации около 60% от полной обменной емкости (т. е. ~800 г-экв/м³ смолы КУ-2). Оставшаяся неотрегенерированной часть емкости катионита обусловлена невытесненными из смолы катионами кальция и магния. В этих условиях в фильтрате до проскока при работе отрегенерированного фильтра содержание катионов жесткости составляет всего 1 мг/л [15].

Регенерацию H^+-катионитовых фильтров I ступени на станциях водоподготовки производят разбавленным (1—1,5%-ным) раствором серной кислоты, чтобы предотвратить отложение гипса на зернах катионита, причем фильтруют этот раствор со скоростью не менее 10 м/ч. Возможно применение и более концентрированных растворов серной кислоты при условии, что общее время контакта катионита с регенерационным раствором будет значительно меньше времени существования пересыщенного раствора сульфата кальция [16]. Поскольку длительность удерживания сульфата кальция в пересыщенном растворе зависит от очень многих факторов, это время надо на каждой промышленной установке определять опытным путем, что ограничивает использование приема в промышленной практике.

Степень регенерации $\alpha_н$ катионита КУ-2 в H^+-форме зависит от расхода кислоты следующим образом:

Удельный расход H_2SO_4, кг-экв/кг-экв рабочей емкости КУ-2	1	2	3	4
$\alpha_н$	0,68	0,85	0,91	0,92

Применение разбавленных растворов серной кислоты для регенерации H^+-катионитового фильтра практически делает невозможной утилизацию отработанных растворов, представляющих собой смесь насыщенного раствора сульфата кальция и серной кислоты с общей концентрацией 5—10 г/л. Поэтому для регенерации H^+-катионитовых фильтров в установках для получения технической воды из сточных вод, которые предназначены в основном для эксплуатации в замкнутых системах водоснабжения, не имеющих сбросов в водоемы, использование разбавленных растворов серной кислоты непригодно. Регенерация H^+-катионитового (как и Na^+-катионитового) фильтра должна сопровождаться получением технически ценных солей в виде достаточно концентрированных растворов для того, чтобы выделение из них твердых продуктов было экономически оправданно. Это же условие, разумеется, относится и к регенерации OH^--анионитовых фильтров.

Один из путей практически безотходной регенерации катионитовых фильтров, насыщенных катионами жесткости (преимущественно катионами кальция) заключается в осаждении ка-

Таблица VIII-8. Осаждение катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} из отработанных регенерационных растворов хлорида натрия при расходе NaOH 1,3 г-экв/г-экв Mg^{2+} и Na_2CO_3 1 г-экв/г-экв Ca^{2+} (концентрация содово-щелочной смеси в растворе-осадителе 200 кг/м³)

Концентрация NaCl в регенерационном растворе, кг/м³	Содержание катионов жесткости, г-экв/м³		Объем осадка, % к объему раствора	pH фильтрата
	до осаждения	после осаждения		
88,3	200	1,15	5,9	11,5
114,9	600	0,96	7,9	11,5
141,5	1000	0,86	10,2	11,6

тионов жесткости из отработанного регенерационного раствора и восстановлении первоначального состава этого раствора, что позволяет его использовать многократно.

При регенерации Na^+-катионитовых фильтров раствором хлорида натрия в отработанном растворе образуется смесь солей $CaCl_2$, $MgCl_2$ и NaCl. Восстановление первоначального состава раствора достигается осаждением катионов кальция содой и катионов магния едким натром. Осаждение $CaCO_3$ происходит при pH$\geqslant$8,5—10. Осаждение $Mg(OH)_2$ завершается при pH около 11,5—12. Поэтому после осаждения катионов жесткости раствор необходимо нейтрализовать добавкой небольшого количества соляной кислоты либо рециркуляцией небольшой его доли через H^+-катионитовый фильтр и смешением ее с основной массой раствора.

Наиболее удобно глубокую регенерацию Na^+-катионитового фильтра вести раствором, содержащим около 150 г/л NaCl. При этом достаточно профильтровать через катионит до четырех объемов раствора на 1 объем набухшей смолы при скорости фильтрования 2—3 м/ч.

Зависимость полноты осаждения катионов жесткости от соотношения концентраций NaOH и Na_2CO_3 в осаждающей смеси иллюстрируется данными [17], приведенными в табл. VIII-8. Оптимальное соотношение количеств соды и щелочи в растворе-осадителе должно быть почти эквивалентным соотношению концентраций катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в отработанном регенерационном растворе. Избыток щелочи по сравнению с содержанием ионов Mg^{2+} может не превышать 20—30%, а избыток соды по отношению к содержанию катионов Ca^{2+} — 10%.

При регенерации H^+-катионитовых фильтров, насыщенных катионами жесткости, целесообразно вести процесс в два этапа. На первом этапе фильтр переводится в Na^+-форму раствором NaCl. Умягчение этого раствора содово-щелочной смесью позволяет его использовать, как мы видели, многократно. На второй стадии процесса для регенерации смолы, находящейся

в Na^+-форме, в большинстве случаев целесообразно применять 20%-ную серную кислоту. При этом отработанный раствор содержит смесь сульфата натрия (почти насыщенный раствор) и серной кислоты, либо бисульфат натрия, из которого выделение кристаллического сульфата натрия при определенных условиях становится экономически целесообразным.

На предприятиях азотной промышленности для первой стадии регенерации катионитовых фильтров, насыщенных катионами жесткости, рационально применять вместо хлорида натрия хлорид или нитрат аммония, а вместо содово-щелочной смеси использовать раствор смеси карбоната аммония с аммиаком (либо водный раствор аммиака, наполовину карбонизованный диоксидом углерода дымовых газов или содержащимся в воздухе, использованном в декарбонизационных колоннах ионообменных установок). В результате обработки катионита раствором соли аммония на первой стадии регенерации он переходит в NH_4^+-форму. На второй стадии регенерации катионита 20%-ным раствором серной кислоты отработанный раствор содержит сульфат аммония и после нейтрализации остаточной кислоты аммиаком может быть направлен в производство сульфата аммония непосредственно или в смеси с отработанным раствором после регенерации OH^--фильтров I ступени (находящихся в SO_4^{2-}-форме). Возможно также получение твердого кристаллического или гранулированного сульфата аммония в распылительных сушилках-грануляторах кипящего слоя.

Осаждение $Mg(OH)_2$ из 15—20%-ного раствора NaCl аммиаком протекает медленнее и не столь полно, как осаждение $Mg(OH)_2$ едким натром из раствора NaCl, что объясняется буферным действием смеси аммиака и хлорида аммония. Все же при совместном осаждении смесь карбоната кальция и гидроксида магния после 6—7 ч отстаивания выпадает достаточно полно и в растворе остается лишь около 20 г-экв/м^3 ионов Mg^{2+}, что позволяет применять умягченный раствор NH_4Cl повторно с достаточной эффективностью.

Регенерация H^+-катионитовых фильтров II ступени, насыщенных только ионами Na^+, разумеется, ведется в одну стадию — раствором серной кислоты.

На предприятиях хлорной промышленности для регенерации катионита, находящегося в Na^+-форме, удобно применять 15%-ную соляную кислоту из скрубберов для промывки кислых отходящих газов, содержащих HCl, которая является отходом производства.

На предприятиях фосфорных удобрений регенерацию катионита в Na^+-форме можно осуществлять фосфорной кислотой, так как продукт регенерации фосфат натрия представляет довольно значительную ценность.

Для регенерации H^+-катионитовых фильтров I ступени, насыщенных преимущественно катионами жесткости, в ряде случаев наиболее целесообразна регенерация 4 н (20—25%-ной)

азотной кислотой*. Полученные при этом растворы после нейтрализации известью содержат нитрат кальция, являющийся высококачественным азотным удобрением, а при нейтрализации избытка кислоты аммиаком представляет собой еще более ценную смесь кальциевой и аммониевой селитр. Из такого раствора твердый продукт может быть получен испарением воды в распылительных сушилках и затем подвергнут грануляции.

Поскольку необходимая полнота регенерации ионообменных смол требует значительного избытка реагента сверх стехиометрически необходимого количества, в отработанных растворах содержатся большие количества неиспользованных кислоты и аммиака (или щелочи). Необходимость нейтрализации этого избытка реагентов приводит к повышению стоимости утилизируемых продуктов и во многих случаях делает утилизацию отработанных регенерационных растворов вообще экономически нецелесообразной. Выход из этого затруднения заключается в противоточном или многопорционном режиме регенерации. При этом весь необходимый объем возможно более концентрированного регенерационного раствора делится на несколько порций (обычно три или четыре), которые фильтруют через ионообменный фильтр последовательно и принимают в раздельные сборники. На утилизацию отводят лишь ту порцию раствора, в которой соотношение концентрации вытесненного из смолы и регенерирующего ионов максимально, а, следовательно, минимальны затраты на нейтрализацию избыточного реагента. Все же остальные порции регенерационного раствора используются в новом цикле для регенерации ионита в порядке, соответствующем нарастанию в растворе избытка неиспользованного реагента. Поэтому свежий реагент расходуется только на приготовление одной порции раствора, которую используют для завершения регенерации фильтра.

Отмывка ионообменного фильтра после регенерации производится также двумя-тремя порциями воды такого же объема, что и порции регенерационного раствора. Первая порция использованной промывной воды имеет довольно высокую концентрацию реагента и потому используется для приготовления заключительной порции регенерационного раствора в следующем цикле. Вторая порция промывной воды в новом цикле используется для первой промывки ионообменного фильтра; если промывка — трехпорционная, то третья порция промывной воды

---

* Следует иметь в виду, что регенерация H^+-катионитовых фильтров 20%-ным раствором азотной кислоты возможна только тогда, когда вся аппаратура и трубопроводы, контактирующие с азотной кислотой, изготовлены из сортов нержавеющей стали, достаточно устойчивых к кислоте. При монтаже все виды сварочных работ должны выполняться электродами также из нержавеющей стали. При использовании для регенерации катионита растворов серной и соляной кислот наиболее пригодны фильтры из углеродистой стали (гуммированные), поскольку нержавеющая сталь в растворах этих кислот неустойчива.

в новом цикле используется для второй промывки, и обычно эта вода загрязнена очень мало. В большинстве случаев ограничиваются двухпорционной промывкой для уменьшения числа сборников на ионообменной установке, а при необходимости более тщательной отмывки отрегенерированных смол загрязненные промывные воды обессоливают, фильтруя через специальную группу H^+- и OH^--фильтров и направляют вместе с основной умягченной или обессоленной водой в систему водоснабжения предприятия.

В табл. VIII-9 показано, как распределяются катионы кальция между порциями регенерационного раствора азотной кислоты (C_{HNO_3}=4 кг-экв/м^3) после регенерации H^+-фильтра I ступени, работавшего до проскока катионов Ca^{2+} в фильтрат [18]. Из таблицы видно, что в порции раствора № 2 достигается наиболее высокая концентрация вытесненных из смолы КУ-2 ионов Ca^{2+} при почти равных количествах кислоты и нитрата кальция (1,76 и 1,95 кг-экв/м^3 соответственно). В порции № 1 избыток кислоты очень мал, но и концентрация нитрата кальция в 1,5 раза ниже, чем в порции № 2, которую и следует выводить из цикла для утилизации. В первой использованной порции промывной воды содержание кислоты достигает 2,5 кг-экв/м^3, а содержание ионов Ca^{2+} составляет всего 0,4 кг-экв/м^3. Следовательно, применение этой порции промывной воды для приготовления регенерационного раствора позволит сократить расход свежего реагента на 2,5 кг-экв/м^3 ($\sim$ на 150—155 кг HNO_3/м^3) за счет устранения непроизводительных потерь кислоты.

Общий объем всех порций регенерационного раствора может быть принят от 1,4 до 2,1 м^3/м^3 смолы. Минимальный объем каждой порции раствора определяется суммой объемов пустот между зернами ионита в слое (0,3—0,35 м^3/м^3 слоя), объема свободного пространства в ионообменном фильтре и емкостью коммуникаций, связывающих емкости с реагентами и ионообменные фильтры. Последняя величина зависит от компактности размещения всей ионообменной установки. На действующей установке Первомайского химического завода, например сум-

Таблица VIII-9. Распределение HNO_3 и $Ca(NO_3)_2$ в отработанных растворах азотной кислоты после регенерации смолы КУ-2 в фильтре I ступени, насыщенной ионами кальция до проскока 0,5 г-экв/м^3 в фильтрат

Номер порции раствора	Концентрация HNO_3		Концентрация $Ca(NO_3)_2$		Содержание ионов Ca^{2+}, % к общему количеству десорбированных ионов Ca^{2+}	Содержание HNO_3, % к общему содержанию в отработанном растворе
	кг/м^3	кг-экв/м^3	кг/м^3	кг-экв/м^3		
1	7,5	0,12	115	1,40	23,6	1,2
2	111,0	1,76	160	1,95	32,8	18,2
3	176,9	2,81	104	1,27	21,4	27,3
4	198,3	3,15	77	0,34	15,7	30,6

Таблица VIII-10. Распределение ионов Na^+ и H^+ при регенерации блока двух H^+-фильтров с катионитом КУ-2 в Na^+-форме

Номер порции раствора	Суммарный расход раствора, $м^3/м^3$ КУ-2	Концентрация, кг-экв/$м^3$				Извлечение Na^+ из катионита после двух фильтров, %	Отношение концентраций Na^+ и H^+ в порции раствора после двух фильтров
		Na^+		H_2SO_4			
		после фильтра № 1	после фильтра № 2	после фильтра № 1	после фильтра № 2		
1	0,34	2,023	1,522	0,81	0,34	28,3	5,64
2	0,68	0,744	2,305	3,72	1,26	71,3	1,83
3	1,02	0,038	1,283	4,47	3,28	96,6	0,39
4	1,36	0,001	0,26	4,60	4,23	100	0,06

марный объем одной порции регенерационного раствора составляет около 0,5 $м^3/м^3$ ионообменной смолы. Для более рационального использования регенерационных растворов целесообразно производить регенерацию двух ионообменных фильтров, включенных последовательно. При этом объем каждой порции раствора сокращается вдвое и составляет 0,35—0,4 $м^3/м^3$ смолы.

В табл. VIII-10 приведены данные, иллюстрирующие регенерацию 20%-ной серной кислотой блока двух H^+-катионитовых фильтров, насыщенных ионами Na^+ до проскока в фильтрат 0,1 мг-экв/л Na^+. Регенерация блока H^+-фильтров II ступени позволила сократить объем порции раствора кислоты до 0,34 $м^3/м^3$ КУ-2 и в связи с этим уменьшить общий объем регенерационного раствора до 1,36 $м^3/м^3$ КУ-2 вместо 2—2,1 $м^3/м^3$ КУ-2 при регенерации одиночного фильтра. Общее количество ионов Na^+ в первой порции раствора составило 28% всего вытесненного из смолы натрия, а соотношение концентраций ионов Na^+ и H^+, характеризующее использование раствора кислоты, достигло 5,64 : 1, т. е. очень высокой величины. Эти преимущества регенерации блока ионообменных фильтров полностью компенсируют увеличение длительности процесса регенерации, неизбежное при увеличении суммарной длины слоя ионита в блоке фильтров по сравнению с высотой загрузки ионита в одиночном фильтре.

При перекачивании каждой порции регенерационного раствора в ионообменный фильтр важно предотвратить смешение ее с предыдущей порцией, находящейся в фильтре. С этой целью растворы из ионообменных фильтров выпускают через уравнительный бачок, установленный на уровне слоя ионита в фильтре; поэтому свободное пространство над слоем смолы при поступлении порции регенерационного раствора остается неиспользованным.

Недостатком ионообменных фильтров периодического действия, особенно чувствительным при регенерации блоков нескольких фильтров, является необходимость выключения их для регенерации на довольно длительное время (в случае многопор-

ционной регенерации достигающее 4—5 ч). Нерабочее время ионообменных фильтров можно сократить, применяя выносную регенерацию ионита. Такая регенерация ионита производится и при работе ионообменных аппаратов непрерывного действия. Во всех схемах выносной регенерации ионитов предусматривается непрерывная или периодическая выгрузка отработавшей смолы в специальную емкость-регенератор и заполнение аппарата ранее отрегенерированной смолой из специального бункера. Наличие в схеме промежуточной емкости, в которой накапливается отрегенерированный ионит, обеспечивает непрерывность работы всей ионообменной установки независимо от того, осуществляется процесс регенерации непрерывно или периодически. Широкое распространение установок ионного обмена с выносной регенерацией ограничивается повышенными потерями ионитов от истирания при транспортировании по системе коммуникаций гидроэлеваторами, эрлифтами, насосами, шнеками или другими механическими приспособлениями.

6. ИОННЫЙ ОБМЕН В АППАРАТАХ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ

Использование аппаратов, в которых ионит по мере его насыщения извлекаемыми из воды ионами удаляется из рабочей зоны в зону регенерации и в эквивалентном количестве заменяется ранее отрегенерированной смолой, позволяет устранить простои ионообменных фильтров и, следовательно, сократить общее число фильтров и количество смолы, заключенной в аппаратах ионообменной установки. Известно много конструкций ионообменных установок непрерывного действия, разработанных в СССР и за рубежом. Однако вследствие повышенного разрушения ионитов от истирания и сложности обслуживания многих из них все конструкции получили до сих пор лишь ограниченное применение в практике промышленного водоснабжения.

В установках непрерывного действия ионит применяется в плотном, слабо расширенном или в псевдоожиженном слое. В первом случае длина зоны массопереноса наименьшая и соответственно относительно невелика общая высота слоя ионита (не превышающая 3—5 м). В псевдоожиженном слое длина зоны массопереноса в 8—10 раз превышает длину зоны массопереноса в плотном слое и соответственно общая высота псевдоожиженного слоя ионита в аппарате должна быть больше в несколько раз, чем в аппаратах с плотным слоем смолы. Скорость восходящего потока воды в аппаратах с псевдоожиженным слоем ионитов не может превышать скорость псевдоожижения при минимальном относительном расширении слоя ($h/h_0 \leqslant 1{,}5$, т. е. 8—12 м/ч).

Противоток воды и плотного или несколько расширенного слоя ионита достигается осаждением слоя зерен в восходящем потоке при скорости фильтрования, меньшей скорости псевдоожижения; при фильтровании потока сверху вниз через слой

ионита противоток создается путем периодического расширения слоя и отведения избыточного наиболее насыщенного участка слоя ионита через переливное приспособление в приемник, откуда ионит транспортируется в устройство для регенерации. В момент расширения слоя в нижний участок его вводится эквивалентное количество отрегенерированного ионита. В аппаратах с псевдоожиженным слоем ионита противоток смолы и жидкости осуществляется путем секционирования слоя рядом решеток. В таких аппаратах слой перемещается навстречу потоку жидкости по системе переточных труб, в которых восходящая скорость потока ниже критической скорости псевдоожижения.

Аппараты с поочередным противоточным движением жидкости и ионита наиболее эффективны. Жидкость в таких аппаратах фильтруется сверху вниз со скоростью до 150 м/ч. Рабочее время колонны меньше общего времени, так как из последнего необходимо вычесть затраты времени на перемещение слоя, в течение которого подача воды в аппарат прекращается. Коэффициент использования времени работы равен

$$\gamma = \frac{\tau_{\text{воды}}}{\tau_{\text{воды}} + \tau_{\text{слоя}}}$$

и поэтому часовая производительность установки связана со скоростью фильтрования воды соотношением (в м³/ч)

$$Q = vF_{\text{ап}}\gamma$$

где v — скорость фильтрования воды, м³/(м²·ч); $F_{\text{ап}}$ — площадь сечения колонны, м².

С учетом коэффициента γ средняя эффективная скорость подачи воды, отнесенная к единице времени работы установки, не превышает 40—50 м/ч, а часто составляет всего 20—30 м/ч. Тем не менее, непрерывность работы аппарата делает его более производительным по сравнению с фильтром периодического действия того же сечения. Поэтому использование аппаратов непрерывного действия позволяет сократить капитальные затраты на строительство и монтаж ионообменных установок на 20—50% и снизить на 20—40% эксплуатационные расходы [19].

В каждой ионообменной установке непрерывного действия существуют три зоны — рабочая, в которой осуществляется сорбция ионов из воды ионитом, регенерационная и отмывочная. В большинстве конструкций эти зоны размещены в отдельных колоннах, через которые последовательно перемещается ионит. Эти установки снабжены различными механическими или гидравлическими устройствами для транспортирования ионита и отделения ионита от жидкости в каждой зоне.

Во многих конструкциях предусмотрен лишь непрерывный отвод отработанной смолы из аппарата в накопительную емкость и ввод в аппарат отрегенерированного ионита. Сам процесс регенерации может быть периодическим с многопорцион-

ным использованием регенерационных растворов, т. е. представляет собой один из вариантов выносной регенерации ионообменных смол. В тех же установках, где предусмотрена непрерывная регенерация ионита, зерна смолы опускаются в регенерационной и отмывочной колоннах навстречу движущемуся с небольшой скоростью восходящему потоку жидкости [20].

Расход регенерационных растворов и воды на отмывку отрегенерированного ионита от избытка реагентов при этом превышает расход растворов и воды в установках с периодической регенерацией ионита. В последнее время предложены конструкции ионообменных установок непрерывного действия, в которых рабочая, регенерационная и отмывочная зоны размещены в одном корпусе. Одна из таких установок для умягчения воды [21], с успехом прошедшая промышленную проверку в цехе водоподготовки химического предприятия, состоит из корпуса, имеющего вид расширяющегося к низу усеченного конуса, внутри которого размещена открытая с обоих коицов трубчатая вставка. Вода в аппарат поступает снизу и при помощи распределительного клапана делится на два неравных потока. Меньший поток поднимается по трубчатой вставке, бо́льший обтекает вставку снаружи и фильтруется через слой ионита. При этом вода умягчается и отводится из аппарата через патрубок в верхней части аппарата. В нижней зоне слоя катионита, где площадь сечения аппарата максимальна, скорость восходящего потока воды составляет около 8 м/ч и относительное расширение слоя h/h_0 не превышает 1,2—1,25.

При этих условиях длина зоны массопереноса невелика и вода умягчается на относительно коротком участке слоя. По мере уменьшения площади сечения конического корпуса аппарата, часть которого к тому же занимает трубчатая вставка, скорость восходящего потока воды возрастает до 20 м/ч, увеличивается относительное расширение слоя. У верхнего среза вставки скорость резко падает, и зерна смолы осаждаются внутри вставки. Скорость восходящего потока воды внутри трубчатой вставки значительно меньше критической скорости псевдоожижения слоя катионита и потому не препятствует осаждению зерен смолы. На расстоянии одной трети высоты вставки в нее по специальному патрубку непрерывно поступает 10—30%-ный раствор регенерирующего реагента (кислоты или поваренной соли). Этот раствор разбавляется восходящим потоком воды, и, проходя через слой осаждающегося катионита, регенерирует его, причем смола сперва встречается с наиболее разбавленным раствором и лишь частично отрегенерированная контактирует с раствором более высокой концентрации. Отрегенерированный катионит, опустившись ниже места ввода реагента, встречается с чистой водой и в противотоке с ней отмывается от избытка реагента. У нижнего среза трубчатой вставки по наклонным плоскостям регулирующего клапана зерна ионита соскальзывают в нижнюю зону внешнего корпуса аппарата и таким обра-

зом вновь возвращаются в рабочий слой ионита. Отработанный разбавленный регенерационный раствор выводится через специальную трубу из верхней части трубчатой вставки.

Показатели работы этого аппарата лучше показателей работы фильтров периодического действия. Общий сброс сточных вод при работе этой установки несколько меньше, чем при регенерации ионообменных фильтров; несколько сокращается и удельный расход реагентов на регенерацию смолы. Однако в существующем виде эта установка, как и другие конструкции аппаратов ионного обмена с непрерывной регенерацией смолы, не позволяет утилизировать отработанные растворы и потому непригодна для использования в системе безотходной водоподготовки с целью деминерализации и умягчения очищенных сточных вод.

Таким образом, в установках для ионообменного безотходного умягчения и обессоливания сточных вод в настоящее время могут быть использованы лишь аппараты, связанные с устройствами для противоточной многопорционной регенерации смол, несмотря на длительность такой регенерации и относительную сложность их эксплуатации.

ГЛАВА IX

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПОДГОТОВКИ СТОЧНЫХ ВОД ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

1. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Использование сточных вод для производства технической воды позволяет значительно сократить потребность предприятия в свежей пресной воде и наиболее надежно и экономично решить задачу защиты водного бассейна от загрязнения. Поэтому в последнее время особенно интенсивно разрабатываются технологические схемы очистки сточных вод, обеспечивающие необходимое качество получаемой воды в соответствии с нормами, принятыми в данном производстве.

Наиболее распространена биологическая очистка промышленных и бытовых (городских) сточных вод, однако качество воды после такой очистки позволяет ее использовать без дальнейшей обработки лишь для немногих целей и при непременном условии отсутствия контакта воды с людьми. В большинстве же случаев биологически очищенные сточные воды являются лишь исходным сырьем для подготовки технической воды на установках, в которых используются в различных сочетаниях физико-химические методы удаления из воды органических веществ, корректировки солевого состава, и более или менее, глубокого обессоливания.

Сточные воды многих, преимущественно химических и нефтехимических производств, не могут, однако, направляться непосредственно на биологическую очистку, так как содержат компоненты, токсичные для микроорганизмов «активного ила» биологических очистных сооружений либо устойчивые к воздействию ферментов этих микроорганизмов. Такие сточные воды подвергаются предварительной обработке для удаления токсичных и биохимически устойчивых веществ, после этого они могут поступать в общую систему биологической очистки стоков. Если физико-химическая обработка таких промышленных сточных вод обеспечивает необходимый уровень очистки для их использования, разумеется, биологическая очистка их оказывается ненужной.

Практика показала целесообразность локальной очистки сточных вод, образующихся в отдельных цехах или в итоге проведения каких-либо технологических операций, если эти воды содержат ценные компоненты, которые необходимо вернуть в производство либо утилизировать в виде вторичных товарных продуктов.

Локальные очистные установки предпочтительны и при необходимости удаления токсичных веществ из стоков, подвергающихся в дальнейшем централизованной биологической или физико-химической очистке.

Основой локальных установок может быть использование таких физико-химических процессов, как азеотропная отгонка, пароциркуляционный метод, экстракция, адсорбция или ионный обмен, флотация, а также различные методы химического разрушения растворенных веществ, однако адсорбционные установки, как правило, обеспечивают наиболее глубокую очистку воды от органических загрязнений.

В этой главе рассматриваются технологические схемы получения технической воды из биологических очищенных сточных вод, наиболее универсальные и обеспечивающие крупнотоннажное производство воды для систем оборотного водоснабжения. Далее приводятся схемы централизованной физико-химической очистки сточных вод, не поддающихся биологической очистке, и физико-химические установки локальной очистки промышленных стоков.

2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКОЙ ВОДЫ ИЗ БИОЛОГИЧЕСКИ ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Выбор и сочетание современных методов доочистки биологически очищенных сточных вод в значительной мере определяются требованиями к получаемой в результате очистки воды и ее ролью в производственном процессе.

В зависимости от роли воды в производстве можно выделить следующие категории ее назначения [1]:

участие в основном технологическом процессе, включая и те случаи, когда вода входит в состав готовой продукции;

выполнение вспомогательных функций в технологическом процессе; для приготовления всевозможных растворов, необходимых для получения основного продукта;

использование в качестве теплоносителя без непосредственного контакта с продуктом или сырьем;

использование в качестве поглотителя и транспортирующей среды для механических примесей (гидрошламоудаление, очистка газов и т. д.);

комплексное использование, т. е. когда вода служит одновременно теплоносителем, поглощающей и транспортирующей средой.

Естественно, каждая из категорий технической воды требует различной степени доочистки биологически очищенных сточных вод и, следовательно, применения различных методов ее обработки. Необходимо также иметь в виду, что возможности повторного использования биологически очищенных стоков на предприятиях различных отраслей промышленности неодинаковы и в соответствии с этим может существенно различаться необходимая степень сложности дополнительной очистки и подготовки воды для технических нужд.

Большинство отечественных и зарубежных специалистов, оценивая технические показатели и стоимость разработанных в настоящее время процессов доочистки, приходят к выводу, что наиболее эффективными и экономически целесообразными методами являются фильтрование, обработка стоков реагентами, сорбция на активном угле и ионообменных смолах [2—8]. Другие технологические приемы доочистки в силу различных причин пока еще недостаточно широко внедряются в промышленных масштабах. Вот почему при описании технологических схем доочистки биологически очищенных сточных вод в этой главе основное внимание уделено анализу работы и опыту эксплуатации действующих промышленных установок, в которых использованы принципы фильтрования, реагентной обработки и сорбции или различные сочетания этих технологических приемов.

Технологические схемы установок доочистки сточных вод фильтрованием. Фильтрование биологически очищенных сточных вод было одним из первых технологических приемов получения воды, пригодной для технического водоснабжения промышленных предприятий. У нас в стране [1, 4, 9, 10] и за рубежом [11—16] построено и эксплуатируется довольно много фильтровальных очистных станций, число которых быстро и неуклонно растет. Это обусловлено, прежде всего, простотой и надежностью работы фильтровальных сооружений, а также невысокой себестоимостью такой доочистки. Следует, однако, иметь в виду, что простым фильтрованием из сточной воды нельзя удалить коллоидные и тем более растворенные загряз-

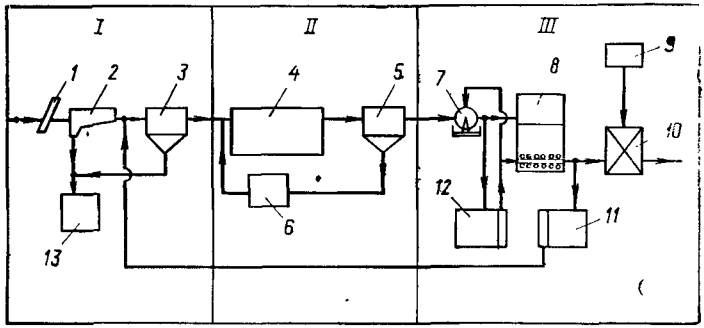


Рис. IX-1. Технологическая схема очистки сточных вод с доочисткой на фильтровальных сооружениях:
I — механическая очистка; *II* — биологическая очистка; *III* — доочистка фильтрованием; *1* — решетка; *2* — песколовка; *3* — первичный отстойник; *4* — аэротенк; *5* — вторичный отстойник; *6* — регенератор активного ила; *7* — сетчатый барабанный фильтр; *8* — фильтр с зернистой загрузкой; *9* — установка для хлорирования; *10* — контактный резервуар; *11* — резервуар сброса промывных вод; *12* — резервуар-накопитель промывной воды; *13* — песковые площадки.

нения. Вследствие этого доочищенные фильтрованием сточные воды в системах технического водоснабжения находят, как уже указывалось, ограниченное применение. В частности, такие воды не могут использоваться для подпитки полностью замкнутых (беспродувочных) циклов оборотного водоснабжения.

Основным оборудованием на фильтровальных станциях являются сетчатые барабанные фильтры и фильтры с зернистой загрузкой, которые предназначены для удаления взвешенных веществ из очищаемой сточной воды. Оба типа фильтрующих устройств неравноценны по эффективности очистки воды. Сетчатые барабанные фильтры не позволяют глубоко очищать воду, поэтому они, как правило, используются в качестве вспомогательного оборудования, устанавливаемого перед зернистыми фильтрами для выделения крупных примесей. Фильтры с зернистой загрузкой, обеспечивающие высокую степень удаления взвешенных веществ из воды, могут работать как самостоятельно, так и вместе с микрофильтрами.

На рис. IX-1 приведена принципиальная технологическая схема доочистки сточных вод фильтрованием, которая является типичной для большинства действующих фильтровальных установок третичной очистки сточных вод. Согласно этой схеме, сточные воды проходят механическую и биологическую очистку, а затем поступают на барабанные сетки *7* и зернистые фильтры *8*. На барабанных сетках, служащих защитными устройствами перед фильтрами с зернистой загрузкой, удаляются крупные примеси, волокнистые и прочие плавающие частицы, что позволяет значительно увеличить продолжительность межрегенерационного периода основных сооружений — фильтров с зернистой загрузкой. Сточная вода, прошедшая фильтровальные сооружения, подвергается обработке хлором, для повышения

эффективности воздействия которого на очищаемую воду могут быть использованы контактные резервуары *10*. При хлорировании воды добиваются не только ее соответствующего обеззараживания, гарантирующего санитарную безопасность использования доочищенных сточных вод, но и подавления развития биологических обрастаний в охлаждающих системах оборотного водоснабжения промышленных предприятий. Необходимая для этих целей доза хлора зависит от концентрации в обрабатываемой воде органических и неорганических соединений, окисляемых хлором, и обычно находится в пределах 5—10 г/м³ [1, 4].

Кроме основного технологического оборудования на фильтровальных установках имеется ряд вспомогательных сооружений: резервуар-накопитель *12* промывной воды с насосной станцией, обеспечивающей ее подачу для промывки фильтров, а также резервуар *11* для сбора промывных вод с насосной станции, перекачивающей промывные воды в головную часть очистных сооружений.

На некоторых фильтровальных станциях взамен барабанных сетчатых фильтров установлены микрофильтры (микропроцеживатели), которые оснащены фильтрующим полотном с более мелким размером ячеек сетки (35—40 мкм) и обеспечивающие поэтому более высокий эффект удаления взвешенных веществ из сточной воды. В отдельных случаях микрофильтры используются как самостоятельные сооружения [4, 17]. Применение микропроцеживателей в системах третичной обработки сточных вод позволяет снизить концентрацию взвешенных веществ на 50—80% и $БПК_5$ на 25—50% [17—19], причем степень доочистки стоков на микрофильтрах зависит от размера ячеек рабочей сетки, скорости фильтрования и перемещения сетки.

Опыт работы действующих фильтровальных станций и результаты экспериментальных исследований фильтров показывают, что для доочистки биологически очищенных сточных вод целесообразно использовать крупнозернистые одно- и многослойные загрузки. При этом независимо от применяемого типа фильтра доочистку стоков рекомендуется осуществлять, соблюдая принципы фильтрования в направлении убывающей крупности зерен загрузки, поскольку таким образом удается исключить быструю кольматацию фильтрующего слоя и увеличить продолжительность фильтроцикла.

В качестве фильтрующего материала могут быть использованы гравий, кварцевый песок, антрацит, керамзит, перлит, доменный шлак, горелая порода, шунгизит и т. д. [20]. Выбор фильтрующей загрузки, определение оптимальной крупности зерен и режима фильтрования, учитывая отсутствие достаточного опыта применения фильтров для доочистки сточных вод, желательно производить на основании экспериментальных результатов фильтрования сточной жидкости, подлежащей доочистке. Пробное фильтрование особенно целесообразно при доочистке сточных вод промышленных предприятий, так как даже

Таблица IX-1. Типы фильтров для доочистки сточных вод и характеристики их работы

Тип фильтра	Направление фильтрования	Фильтрующий материал	Размер зерен загрузки, мм	Высота фильтрующего слоя, м	Скорость фильтрования, м/ч		Интенсивность промывки фильтра л/(м² с)		Продолжительность промывки (продувки), мин	
					нормальный режим	форсированный режим	водой	воздухом	водой	воздухом
Скорый однослойный	Сверху вниз	Песок, антрацит и др	0,8–3,0	1,0—1,2	6—8	8—10	6—8	18—25	8	5
Скорый двухслойный	То же	Антрацит, песок	1,0—2,5 0,6—1,25	0,4—0,5 0,6—0,7	8—10 8—10	10—12 10—12	16—18 16—18	—	7—8 7—8	— —
Скорый многослойный	»	Керамзит, антрацит, песок	1,0—2,5 0,8—1,8 0,6—1,25	0,3—0,4 0,3—0,4 0,4—0,5	10—12 10—12 10—12	12—14 12—14 12—14	16—18 16—18 16—18	— — —	7—8 7—8 7—8	— — —
Контактный	Сверху вниз	Керамзит, алгопорит, песок	2,0—3,0 1,25—2,3 0,7—1,25	0,3—0,4 0,3—0,4 0,4—0,5	10—12 10—12 10—12	12—14 12—14 12—14	16–18 16—18 16—18	— — —	7—8 7—8 7—8	— — —
Скорый однослойный	Сверху вниз	Песок, керамзит, антрацит и др.	0,8—3,0	1,0—1,2	8—12	12—14	6—8	18—25	8	5
С плавающей загрузкой ФПЗ-2	То же	Гранулы вспененного полистирола	0,6—1,5 1,5—2,5	1,0 1,0	0,6—1,5 0,6—1,5	— —	10 10	— —	3—4 3—4	— —
Каркасно-засыпной	Сверху вниз	Гравий, песок	40—60 0,8—1,0	1,8 0,9	10 10	— —	6—8 6—8	8—10 8—10	10—12 10—12	10—12 10—12

Таблица IX-2. Показатели работы фильтровальных станций доочистки сточных вод

Станция доочистки	Производительность станции, м³/сут	Качество воды после фильтрования		Эффект очистки, %	
		содержание взвешенных веществ, г/м³	$БПК_5$ г $O_2/м^3$	по взвешенным веществам	по $БПК_5$
Ист-Хайдская (Лутон, Англия)	28000 (I очередь) 70000 (II очередь)	3—5 (до 20)	5—7 (до 11)	80—90	50—65
Динхеймская (Ковентри, Англия)	94000	6	15	70—85	50
Ганновер-парк (Чикаго, США)	7650	3—5	3—4	75—80	50—60
Люблинская, опытная (Москва)	—	1—3	3—4	80—87	50
Зеленоградская	50000	1,5—3	2—4	70—90	55—75
Орехово-Зуевская (опытно-промышленная)	2000	1,5—2,5	4—7	85—90	50—60

после биологической очистки они содержат органические загрязнения, характерные для этих производств, что накладывает специфические особенности на процессы доочистки стоков фильтрованием. Для ориентировочных расчетов и подбора фильтрующей загрузки могут быть использованы сведения, приведенные в табл. IX-1.

При фильтровании биологически очищенных сточных вод, как уже отмечалось, происходит удаление взвешенных веществ, а также частиц активного ила, выносимого из вторичных отстойников биологических очистных сооружений. Именно удаление частиц активного ила обусловливает снижение БПК сточной жидкости, прошедшей фильтровальные сооружения. Об эффективности такой доочистки и влиянии ее на содержание органических загрязнений профильтрованной очищенной сточной воды свидетельствуют данные, приведенные в табл. IX-2. Как видно из табл. IX-2, величина $БПК_5$ профильтрованной воды снижается на 50—60% и составляет 3—7 г $O_2/м^3$ при практически полном удалении взвешенных веществ.

Схема доочистки биологически очищенных сточных вод обработкой коагулянтами, отстаиванием и фильтрованием. Повысить степень доочистки сточных вод и тем самым расширить область возможного использования доочищенной воды позволяет применение коагулянтов. При этом наряду со взвесями удаляются из воды органические коллоиды, ПАВ, а также фосфаты [3, 4, 9—11].

В качестве коагулянтов при доочистке стоков чаще всего используют сульфат алюминия, хлорид железа, известь, поли-

электролиты. Для улучшения процесса химического осаждения к основному коагулянту нередко добавляют различные флокулянты — высокомолекулярные органические и минеральные соединения (активированный кремнезем, гидролизованный полиакриламид, альгинат натрия и т. д), способствующие увеличению размеров хлопьев при коагулировании. Вид коагулянта и флокулянта и их дозы зависят от свойств и характера загрязнений, присутствующих в сточной воде.

Для глубокой очистки бытовых сточных вод особенно эффективно применение коагулянтов. При этом вид сооружений и технологические схемы станций доочистки аналогичны применяемым на водопроводных фильтровальных станциях. Наиболее крупные станции доочистки городских биологически очищенных сточных вод с применением коагуляционной обработки воды работают в США [22, 26], Японии [23], Швеции [24]. Для этого, как правило, используется сульфат алюминия или хлорид железа в количестве 50—150 г/м^3, что позволяет удалять до 90% фосфатов при одновременном снижении БПК на 60—85% (до 9—15 г O_2/м^3) и ХПК на 40—70%.

Следует, однако, отметить, что эффект применения коагулянтов для доочистки биологически очищенных стоков города в значительной степени зависит от состава и количества сточных вод, поступающих на очистку от промышленных предприятий. По данным исследований, проведенных в ИКХХВ АН УССР, в некоторых случаях коагуляционная обработка биологически очищенных сточных вод промышленных узлов с преобладающим количеством стоков химических и нефтехимических предприятий оказывается вообще неприменимой [25]. Это наглядно иллюстрируется результатами изменения величины ХПК и цветности биологически очищенных сточных вод г. Киева и смеси городских и промышленных сточных вод одного из химических предприятий РСФСР (табл. IX-3).

При решении вопроса о целесообразности применения коагулянтов для доочистки сточных вод с целью их повторного использования в системах промышленного водоснабжения необходимо также иметь в виду, что введение стадии обработки воды коагулянтами позволяет повысить минерализацию очищенной воды; отходами являются шламы, образованные осевшими хлопьями сильно загрязненных гидроксидов алюминия или железа. Влажность этих шламов часто превышает 98%. Фильтруются такие шламы очень плохо. Поэтому в бессточных и безотходных системах водоснабжения предприятий рациональность применения коагулянтов в каждом конкретном случае связано с существованием реальной возможности утилизации шламов, их ликвидации, либо регенерации из них коагулянтов.

В тех случаях, когда методы очистки воды коагулянтами с последующим фильтрованием являются недостаточно эффективными и не обеспечивают заданную по технологическим условиям степень доочистки биологически очищенных сточных вод

Таблица IX-3. Изменение величины ХПК и цветности при обработке коагулянтами биологически очищенных сточных вод г. Киева и смеси городских и промышленных сточных вод химического комбината

Доза коагулянта	Коагулянт $Al_2(SO_4)_3$				Коагулянт $FeCl_3$			
	остаточное ХПК, г $O_2/м^3$	снижение величины ХПК, %	остаточная цветность, град.	снижение цветности, %	остаточное ХПК, г $O_2/м^3$	снижение величины ХПК, %	остаточная цветность, град.	снижение цветности, %
Доочистка биологически очищенных сточных вод г. Киева (исходная вода: ХПК 32 г $O_2/м^3$, цветность 43 град.)								
50	—	—	—	—	16	50	15	65
100	23	28	23	46	15	53	10	77
200	17	46	17	60	12	63	6	86
300	15	53	15	65	—	—	—	—
400	14	56	12	72	—	—	—	—
Доочистка биологически очищенной смеси городских и промышленных сточных вод химкомбината (исходная вода: ХПК — 64 г $O_2/м^3$; цветность 52 град.)								
50	64	0	51	0	51	20	36	31
100	60	6	46	12	45	30	25	52
200	53	17	40	22	44	31	19	63
300	52	18	39	26	—	—	—	—

или оказываются неприемлемыми ввиду невозможности утилизации образующихся шламов, используют адсорбционные методы глубокой очистки стоков активными углями.

Технологические схемы доочистки сточных вод активными углями. В последнее десятилетие, а особенно в последние 5—6 лет во всех технически развитых странах (США, СССР, Японии и др.) чрезвычайно быстро усиливается тенденция широкого использования активных углей для глубокой очистки промышленных и городских сточных вод. Так, в 1978 г. число адсорбционных установок для очистки сточных вод в Японии достигло 140, на которых ежегодно расходуется около 22 тыс. т порошкообразных активных углей и 12 тыс. т. гранулированных адсорбентов [26].

В США действуют, проектируются или сооружаются крупные промышленные системы физико-химической доочистки сточных вод производительностью от 7,6 до 228 тыс. $м^3$/сут., включающие как основной элемент технологической схемы адсорбционную очистку сточных вод активными углями [27, 28].

В СССР выполнены проекты, построены и строятся станции глубокой адсорбционно-ионообменной очистки стоков производительностью от 5 до 30 тыс. $м^3$/сут.

Широкое применение адсорбции в технологии очистки сточных вод обусловлено тем, что активные угли способны извлекать из воды многие органические вещества, в том числе и биологически жесткие, не удаляемые другими методами. При этом

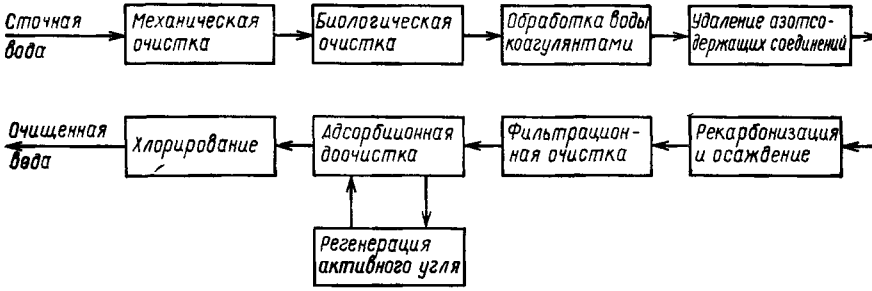


Рис IX-2 Технологическая схема установки глубокой очистки сточных вод с использованием адсорбционных методов удаления органических загрязнений

из очищаемой воды можно удалить органические загрязнения до практически нулевых остаточных концентраций. И, наконец, при регенерации отработанного активного угля не образуются вредные отходы, а в некоторых случаях в процессе регенерации из угля удается извлечь ценные продукты, адсорбированные им из очищаемой сточной воды.

В технологических схемах большинства действующих и проектируемых станций глубокой доочистки биологически очищенных сточных вод предусматривается предварительная обработка воды известью для удаления основной массы коллоидных органических веществ и аммиака, рекарбонизация и осаждение карбоната кальция, фильтрование через фильтры с зернистой загрузкой. Затем следует адсорбционная очистка воды активным углем для максимального удаления низкомолекулярных растворенных органических загрязнений и обеззараживания воды хлором (рис. IX-2). В некоторых случаях в состав сооружений, учитывая характер загрязнений биологически очищенных сточных вод, дополнительно включают флотационные установки для удаления ПАВ и водорослей (на станции очистки сточных вод г. Виндхук (США) [29, 30]).

Широкому внедрению технологической схемы, приведенной на рис. IX-2 во многом способствовал положительный опыт работы станции доочистки стоков в г. Южное озеро Тахо (Калифорния). Более подробная схема очистки воды и обработки осадка на этой станции показана на рис. IX-3.

Сточная вода, прошедшая механическую и биологическую очистку, поступает на химическую обработку для удаления соединений фосфора и азота. Необходимость удаления этих соединений обусловлена тем, что они способствуют эвтрофикации водоемов, биологическому обрастанию систем водоснабжения промышленных предприятий. Удаление биогенных элементов производится в несколько этапов. На первом в результате обработки сточных вод известью в количестве до 0,4 кг/м³ в сильнощелочной среде (при pH 11) достигается снижение содержания в воде соединений фосфора на 87—90%. Затем на градир-

не производится отдувка растворенного в воде аммиака, эффективность удаления которого колеблется от 30 до 90% в зависимости от температуры воздуха и воды, pH среды и гидравлической нагрузки на градирню. На рис. IX-4 показано влияние величины pH и температуры на распределение в воде ионов аммония и аммиака. Как видно из рисунка, наибольшее количество растворенного в воде аммиака содержится при pH 10—11, поэтому сильнощелочная среда, необходимая при удалении соединений фосфора, способствует отдувке аммиака.

Пройдя градирню, вода подвергается рекарбонизации дымовыми газами в контактном резервуаре, в результате этого реакция очищаемой воды становится нейтральной и из воды осаждается карбонат кальция и частично основной карбонат магния, т. е. происходит умягчение воды. Далее очищаемая вода направляется на напорные многослойные зернистые фильтры для удаления оставшихся после отстаивания взвешенных веществ, затем поступает в адсорбционные аппараты с движущимся слоем активного угля. На этом заключительном этапе из воды извлекаются растворенные органические загрязнения остаточных концентраций.

Для адсорбционной очистки сточных вод на различных установках, помимо аппаратов с движущимся слоем, используются аппараты с неподвижным или псевдоожиженным слоем, а также целые комплексы сооружений при очистке воды порошкообразным активным углем. Естественно, применение того или иного вида аппаратурного оформления адсорбционного процес-

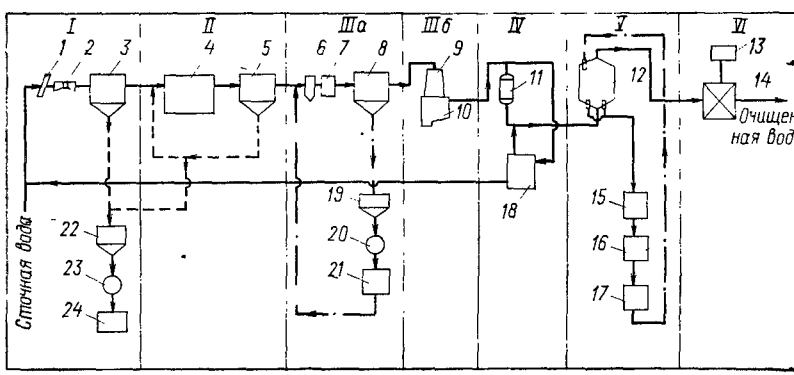


Рис. IX-3. Технологическая схема очистки воды и обработки осадка на очистной станции (г. Южное озеро Тахо):

I — механическая очистка; *II* — биологическая очистка; *III* — химическая очистка (*IIIа* — удаление фосфора, *IIIб* — удаление азота); *IV* — фильтрование; *V* — адсорбционная очистка; *VI* — хлорирование; *1* — бармипутор; *2* — лоток Паршаля; *3* — первичные отстойники; *4* — аэротенки; *5* — вторичные отстойники; *6* — камера реакции, *7* — камера флокуляции; *8* — отстойник; *9* — градирня; *10* — установка рекарбонизации с контактным резервуаром; *11* — напорные многослойные фильтры; *12* — адсорберы; *13* — хлораторная установка; *14* — контактный резервуар; *15* — резервуар для обезвоживания угля; *16* — печь регенерации; *17* — резервуар для охлаждения регенерированного угля; *18* — осветлитель промывных вод; *19* — уплотнитель известкового осадка; *20* — центрифуга; *21* — печь регенерации извести; *22* — пылеуплотнители; *23* — центрифуга; *24* — печь сжигания осадка.

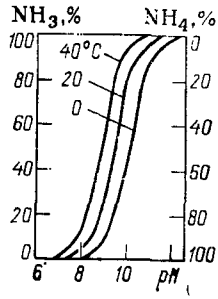


Рис. IX-4. Влияние pH и температуры на распределение в воде ионов аммония и аммиака.

са, как и метода регенерации отработанного активного угля, может вносить определенные изменения в последовательность отдельных технологических операций (например, при использовании аппаратов с псевдоожиженным слоем или в случае применения порошкообразных углей стадия фильтрования является заключительным этапом обработки воды), однако в целом технологическая схема глубокой очистки сточных вод не претерпевает существенных изменений.

Средние показатели эффективности работы станций и установок, работающих по описанной выше схеме, приведены в табл. IX-4.

В последнее время при разработке технологии подготовки сточных вод для водоснабжения промышленных предприятий серьезное внимание уделяют обработке и обезвреживанию образующихся осадков и отходов на всех этапах водоподготовки. В частности, в схеме, приведенной на рис. IX-3, осадки, образующиеся в результате механической, биологической и частично химической очистки воды, после обезвоживания на центрифугах подвергаются сжиганию в печах при 970 °С. Кроме того, основная масса известкового шлама (75%), являющегося отходом химической обработки воды, после уплотнения и центрифугирования до 35—50%-ной влажности обжигается при 1000 °С, что позволяет повторно использовать известь для реагентной очистки сточных вод. Регенерация и повторное использование отработанного активного угля также являются обязательными для установок глубокой очистки сточных вод.

Оценивая качество получаемой очищенной воды (см. табл. IX-4), можно сказать, что не вызывает сомнения возможность ее использования для ряда производственных целей, подпитки систем оборотного водоснабжения промышленных предприятий, а также для сельскохозяйственного орошения. Особый интерес представляет возможность использования глубоко очищенных

Таблица IX-4. Эффективность доочистки сточных вод на установках с адсорбционными аппаратами

Показатели качества воды	Вода, поступающая на установку	Вода после очистки
pH	6,5—7,8	6,5—7,8
Взвешенные вещества, г/м³	15—30	0,9—1,0
БПК, г O_2/м³	30—80	1,0—2,0
ХПК, г O_2/м³	60—140	10—20
Общее солесодержание, г/м³	700—1300	700—1300
Нитраты в пересчете на азот, г/м³	25—35	0,5—1,0
Фосфаты в пересчете на PO_4^{3-}, г/м³	61,5—76,5	0,18—0,61
Бактерии (Coli) (число в 100 мл)	$150 \cdot 10^3$—$200 \cdot 10^3$	2—4

сточных вод для восполнения потерь в системах оборотного водоснабжения, так как по данным [31] на предприятиях химической и нефтехимической промышленности на эти цели расходуется около 80% всей потребляемой для технических нужд воды.

Наиболее часто в промышленности реализуются схемы оборотного водоснабжения, в которых вода не загрязняется, а нагретая в теплообменных аппаратах охлаждается в градирнях, брызгальных бассейнах или других устройствах и вновь возвращается в теплообменники. При этом она многократно и последовательно подвергается физико-химическим воздействиям (упаривается, нагревается, охлаждается, теряется при испарении) и постепенно становится более минерализованной. В результате стабильность оборотной воды нарушается, она становится коррозионноактивной или способной к отложению минеральных солей. Поэтому для пополнения потерь оборотной воды и восстановления ее качества системы оборотного водоснабжения получают подпитывающую воду.

В зависимости от качества подпитывающей воды, поступающей в систему водоснабжения, поддерживают минерализацию оборотной воды на заданном уровне и обеспечивают таким образом ее термостабильность только за счет поступления подпитывающей воды, либо предотвращают повышение общего солесодержания в оборотной воде продувкой системы, т. е. сбросом части оборотной воды в водоемы. Эти воды оказываются существенно загрязненными, поэтому их сброс даже после специальных очистных сооружений жестко ограничен [2]. Отечественный и зарубежный опыт [23, 31, 32] показывает, что в экономическом и экологическом отношении целесообразнее создавать системы замкнутого оборотного водоснабжения (т. е. работающие без продувки) на основе повторного использования глубоко очищенных и частично обессоленных сточных вод. Между тем, несмотря на высокий технический уровень рассмотренных технологических схем, они обеспечивают лишь получение воды, свободной от биогенных элементов и растворенных органических загрязнений. Корректировка солевого состава сточных вод ограничивается умягчением известью и, следовательно, позволяет только частично снизить карбонатную и магниевую жесткость. Обессоливание очищенной воды не предусмотрено и, следовательно, сохраняется продувка систем оборотного водоснабжения путем сброса части оборотной воды. При этом продувка будет тем больше, чем выше минерализация сточной воды, используемой в качестве сырья для получения подпиточной воды.

Устранить продувочный сброс воды из оборотных систем и тем самым превратить систему оборотного водоснабжения в замкнутую, а также получить техническую воду, пригодную для любых производственных нужд, позволяют адсорбционно-ионообменные установки доочистки сточных вод.

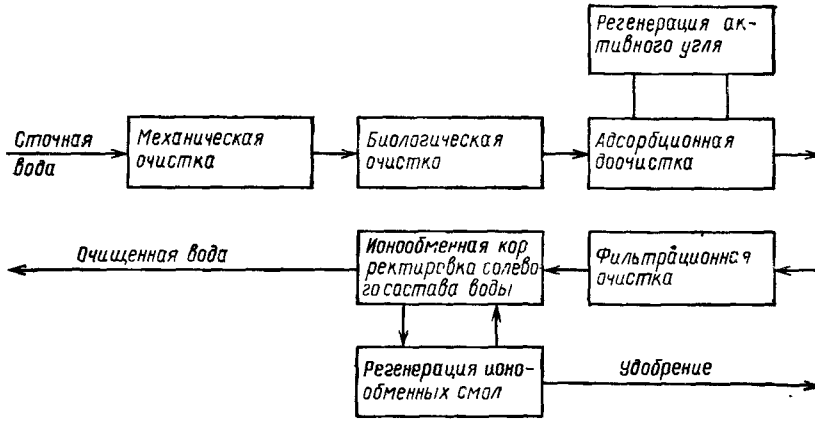


Рис. IX-5. Технологическая схема адсорбционно-ионообменной установки доочистки сточных вод.

Технологические схемы адсорбционно-ионообменных установок доочистки сточных вод. Разработанная в Институте коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского АН УССР адсорбционно-ионообменная технология очистки и обессоливания сточных вод [2, 3, 25, 33, 34] предусматривает полную утилизацию отработанных реагентов и является, таким образом, практически безотходной. Она была испытана в полупроизводственных условиях и один из вариантов ее технологической схемы применен на Первомайском химическом заводе, где в 1978 г. был построен цех адсорбционно-ионообменной доочистки биологически очищенных сточных вод производительностью 5000 м^3/сут [35].

Эта технологическая схема (рис. IX-5) включает следующие этапы обработки воды: адсорбционную доочистку биологически очищенных сточных вод в аппаратах с псевдоожиженным слоем активного угля, обеспечивающую уменьшение ХПК воды до 8—16 г/м^3; удаление из очищенной воды пыли активного угля и других взвешенных веществ отстаиванием и фильтрованием; H^+-катионирование адсорбционно очищенной воды для удаления из нее катионов жесткости, уменьшения содержания ионов щелочных металлов и аммония; отдувку диоксида углерода из H^+-катионированной воды в дегазационных колониах; OH^--анионирование воды для извлечения анионов сульфатов, фосфатов, уменьшения содержания хлоридов и нейтрализации кислотности H^+-катионированной воды.

Безотходность процесса подготовки подпитывающей воды из биологически очищенных сточных вод обеспечивается многократной термической регенерацией активного угля и использованием для регенерации ионообменных смол концентрированных растворов азотной кислоты и аммиака вместо обычно применяемых разбавленных растворов серной кислоты и едкого

натра. Такая замена реагентов наряду с порционной технологией регенерации ионообменных фильтров позволяет утилизировать отработанные регенерационные растворы в виде жидких удобрений и организовать производство из них гранулированных смешанных азотных удобрений, содержащих нитраты кальция, магния, аммония, сульфат аммония с примесью нитрата натрия и хлорида аммония.

На рис. IX-6 показана схема адсорбционного отделения доочистки биологически очищенных сточных вод Первомайского химического завода. Загрязненные сточные воды, представляющие собой смесь биологически очищенных и слабо минерализованных промышленных сточных вод, из буферного пруда по напорным водоводам *1* поступают в приемные резервуары *2*. Из резервуаров сточная вода насосами *3* подается в адсорбционные аппараты *4* снизу, равномерно распределяется по сечению колонны с помощью блока решеток и проходит через слой активного угля, поддерживая его в псевдоожиженном состоянии. В качестве адсорбента на установке используется активный антрацит с частицами размером 0,2—1,0 мм и эффективной удельной поверхностью до 800 м²/г. Скорость движения восходящего потока жидкости, необходимого для взвешивания частиц адсорбента, находится в пределах 13—15 м/ч, что позволяет при диаметре адсорбционного аппарата 3,0 м производить очистку 120—135 м³/ч воды. Очищенная вода отводится через водосборное устройство в верхней части аппарата.

Активный антрацит от регенерационных устаиовок по системе вакуумтранспорта *16* подается в бункеры *14*, установленные над каждой адсорбционной колонной, и оттуда через питатель дозируется в аппарат сверху. Отработаиный активный антрацит

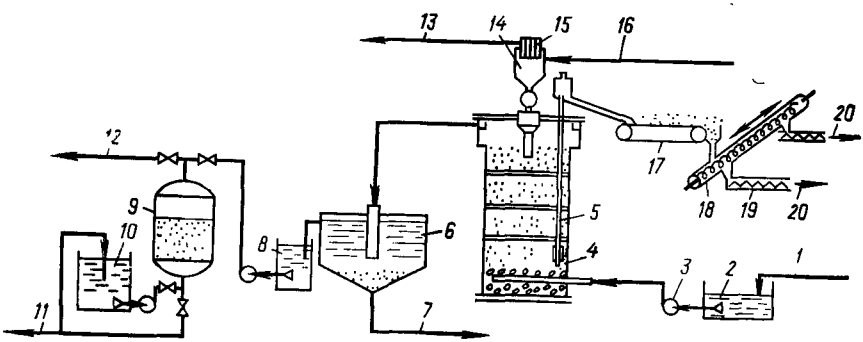


Рис. IX-6. Технологическая схема адсорбциоиной очистки сточиых вод:
1 — подача сточной воды; *2* — прнемный резервуар; *3* — насос; *4* — адсорбер; *5* — эрлифт; *6* — отстойник; *7* — подача осадка на сжигание; *8* — приемный резервуар осветленной воды; *9* — скорый многослойный фильтр; *10* — резервуар промывных вод; *11* — трубопровод очищенной воды; *12* — отвод промывных вод; *13* — воздухопровод к вакуум-насосу; *14* — загрузочный бункер активного угля; *15* — рукавные фнльтры; *16* — линия вакуумтранспорта активного угля; *17* — ленточный вакуум-транспортер; *18* — реверсивный транспортер; *19* — шнековый питатель; *20* — подача угля на регенерацню.

непрерывно выводится эрлифтом *5* из придонной зоны аппарата в виде 30—40%-ной по массе суспензии в количестве, эквивалентном поступающему в адсорбер из бункера сверху. Этим обеспечивается непрерывное противоточное движение адсорбента через колонну, которое можно ускорить или замедлить в зависимости от степени загрязнения воды, поступающей в аппарат с тем, чтобы величина ХПК очищенной воды на выходе из колонны была постоянной.

Вода, выходящая из аппарата, выносит с собой пыль активного угля (частицы менее 0,1 мм) в количестве, не превышающем 2—3% от дозы вводимого адсорбента. Поэтому после адсорбционных аппаратов вода поступает в отстойник, рассчитанный на осаждение частиц крупнее 50 мкм, а затем фильтруется через скорые многослойные напорные фильтры, загруженные антрацитом (1,0—3,0 мм) и кварцевым песком (0,8—1,2 мм). Фильтрат с содержанием взвешенных веществ менее 5—8 г/м^3 направляется на установку ионообменного обессоливания, а отработанный активный антрацит отделяется от воды на ленточных вакуум-фильтрах *17* до 20—25%-ной влажности и шнеками *19* подается в печь для термической регенерации.

Регенерация отработанного угля производится при 800 °С в печах с псевдоожиженным слоем диаметром 3,4 м (одна рабочая, другая резервная) за счет избытка тепла и пара, поступающего с отходящими газами установки для активации антрацита, что позволяет резко повысить экономичность регенерации активного угля.

В главе VII подробно рассмотрены условия производства и регенерации активного антрацита, конструкции печей и технологические схемы высокотемпературных установок, в том числе установки получения и регенерации активного угля на Первомайском химическом заводе. Поэтому мы не будем еще раз подробно останавливаться на схеме термической регенерации угля. Однако заметим, что в зависимости от марки, дисперсности используемого активного угля, аппаратурного оформления адсорбционной очистки воды и характера извлекаемых из стоков загрязнений технология регенерации отработанного адсорбента может быть различной.

Корректировка солевого состава сточной воды после адсорбционной очистки достигается последовательным H^+-катионированием и OH^--анионированием воды (рис. IX-7). В отделении ионного обмена установки смонтированы четыре H^+-катионитовых фильтра (три рабочих и один резервный) диаметром 3,2 м, загруженных сильнокислотным катионитом КУ-2, и шесть OH^--анионитовых фильтров (четыре рабочих и два резервных) диаметром 3,4 м, загруженных слабоосновным анионитом АН-22. Различие в диаметре и числе одновременно работающих ионообменных колонн обусловлено принятой проектом неодинаковой скоростью фильтрования обрабатываемой воды: 10 м/ч — через слой катионита и 7 м/ч — через слой анионита.

Опыт эксплуатации ионообменной установки показал, что динамическая емкость ионообменных смол остается практически неизменной при увеличении скорости фильтрования воды до 20 м/ч.

При H^+-катионировании ионообменные фильтры выводят на регенерацию после повышения концентрации катионов кальция в обрабатываемой воде до 0,5 г-экв/м³. Для удаления свободного диоксида углерода из H^+-катионированной воды служат три дегазатора (два рабочих и один резервный) производительностью 130 м³/ч каждый, загруженные кольцами Рашига и работающие в условиях противотока воды и воздуха, нагнетаемого вентиляторами. Удельный расход воздуха, подаваемого в нижнюю часть дегазатора, составляет 20—22 м³ на 1 м³ обрабатываемой воды. При этом дегазатор обеспечивает практически полное удаление диоксида углерода. Фильтрование декатионированной воды через OH^--анионитовый фильтр при одноступенчатой схеме деминерализации воды ведут до падения pH обессоленной воды ниже 6,5.

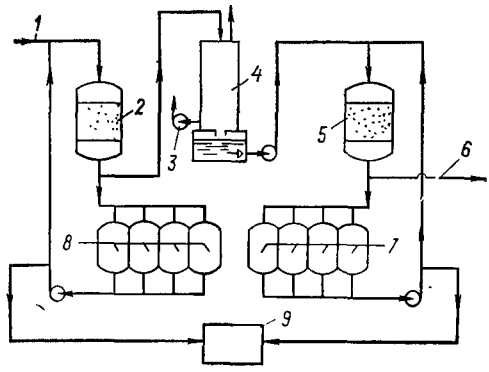


Рис. IX-7. Технологическая схема обессоливания доочищенных сточных вод:

1 — трубопровод подачи доочищенных сточных вод; *2* — Н-катионитовый фильтр; *3* — вентилятор; *4* — дегазатор; *5* — ОН-анионитовый фильтр; *6* — отвод обессоленной воды; *7* — сборники регенерированных растворов аммиака; *8* — сборники регенерированных растворов азотной кислоты; *9* — отделение получения смешанных минеральных удобрений.

Показатели исходной воды, представляющей собой смесь биологически очищенных и слабо минерализованных промышленных сточных вод, и качество ее доочистки на адсорбционно-ионообменной установке Первомайского химического завода приведены в табл. IX-5.

Как показали исследования, выполненные кафедрой коммунальной гигиены Киевского медицинского института, комплекс сооружений с ионообменной корректировкой солевого состава городских сточных вод обеспечивает санитарно-эпидемиологическую безопасность применения таких вод для технологических нужд [36]. Очищенная вода характеризуется следующими санитарными показателями: титр Coli и энтерококка 10, энтеровирусы и кишечные бактерии отсутствуют в объеме 10 мл, что позволяет подавать очищенную воду в систему оборотного водоснабжения без дополнительного обеззараживания ее хлором.

Безотходность процесса обессоливания очищенных сточных вод обеспечивается разработанной в ИКХХВ им. А. В. Думанского АН УССР системой ступенчатой регенерации катионообменных фильтров 25%-ной азотной кислотой и анионообменных

Таблица IX-5. Эффективность очистки сточных вод на адсорбционно-ионообменных установках

Показатель качества воды	Вода, поступающая на установку	Вода после очистки
pH	7,8—9,6	6,8—7,5
Взвешенные вещества, г/м³	18—37	Следы
ХПК, г O_2/м³	35—50	4—13
Общее солесодержание, г/м³	1300—2300	500—680
Жесткость, г-экв/м³:		
общая	7,5—8,5	0,6—0,9
карбонатная	4,7—5,8	0,4—0,7
Содержание катионов и анионов, г/м³:		
натрий и калий	280—820	до 350
хлориды	420—1250	до 500
сульфаты	240—380	10—20
фосфаты $(PO_4)^{3-}$	6,7—13,5	0,2—0,5
аммиак и соли аммония (в пересчете на аммиак)	2,8—8,8	1,3—4,85

фильтров 10—12%-ным раствором аммиака (более подробно см. главу VIII). При этом из регенерационных циклов выводятся отработанные растворы в количестве не более 50% объема смолы, загруженной в ионообменный фильтр. Полученный концентрированный раствор используется для производства высококачественных азотных удобрений [35].

В заключение следует отметить, что в зависимости от характера и концентрации загрязнений в сточной воде, а также требований к качеству очищенной воды описанная технологическая схема адсорбционно-ионообменной доочистки сточных вод может претерпевать определенные дополнения и изменения на отдельных этапах обработки стоков. Это касается аппаратурного оформления отдельных этапов схемы, выбора адсорбентов и ионообменных смол, методов их регенерации, рационального сочетания, а также реагентов, используемых для регенерации ионитов. Так, использование в качестве адсорбента гранулированных активных углей с гранулами размером 1,5—4 мм вместо активного микропористого антрацита, частицы которого имеют размеры 0,2—1,0 мм, делает нерациональным проведение процесса адсорбции в псевдоожиженном слое, поскольку большие скорости псевдоожижающего потока сточных вод требуют и соответствующего увеличения высоты слоя для сохранения необходимого времени контакта адсорбента с жидкостью. В этом случае наиболее целесообразно использование аппаратуры с плотным слоем активного угля, неподвижным или движущимся в колонне противотоком к направлению движения очищаемой воды. В такой схеме осветление и фильтрование воды производится до стадии адсорбции. На особенно крупнотоннажных установках, предназначенных для очистки более 1000 м³ сточных

вод в час, целесообразно применение порошкообразных молотых активных углей с частицами размером ~0,2 мм.

Поскольку внутридиффузионная кинетика адсорбции зависит от квадрата радиуса частиц, переход к порошкообразным углям позволяет значительно сократить необходимое время контакта воды с адсорбентом и соответственно уменьшить объем адсорбционных сооружений.

Применение активных порошкообразных углей, как было показано в главе VI, требует использования двух—пяти последовательно соединенных блоков, состоящих из смесителя и разделителя фаз суспензии (обычно отстойников), с противоточным перемещением адсорбента от ступени, завершающей доочистку, к ступени первичной доочистки. Наиболее насыщенный загрязнениями адсорбент удаляется из отстойника первого по движению воды блока, обезвоживается на центрифуге и направляется на регенерацию (см. рис. VI-36). Очевидно, что при использовании порошкообразных адсорбентов полностью очищенная вода должна освобождаться фильтрованием от тонкой пыли, вынесенной из последнего отстойника.

Применение системы смесителей и отстойников позволяет использовать в значительной степени типовую аппаратуру водоочистных сооружений станций водоподготовки — железобетонные смесители с лопастными, пропеллерными или турбовинтовыми мешалками, вертикальные или радиальные отстойники, что, помимо прочего, значительно снижает металлоемкость оборудования адсорбционных станций.

Адсорбционный узел схемы доочистки биологически очищенных сточных вод может отличаться и методом регенерации активного угля. Термическая регенерация активного угля в кипящем слое, наиболее эффективная при использовании адсорбентов с зерненном 0,25 мм, едва ли целесообразна при регенерации молотых активных углей, так как уменьшение критической скорости псевдоожижения слоя одновременно означает и уменьшение интенсивности подвода тепла в слой. Поэтому для регенерации таких адсорбентов применяют либо метод транспортирования их потоком газа-теплоносителя через кипящий слой более грубодисперсного инертного материала с улавливанием в циклонах и орошаемых скрубберах, либо в режиме пневмотранспорта паро-газовой смесью при 800—950 °С. Для регенерации углей после адсорбции органических загрязнений из сточных вод пригодны также термокаталитические методы, при которых адсорбент, пропитанный оксидами металлов, высушивается и регенерируется в кипящем слое в потоке кислородсодержащих дымовых газов при 200—270 °С.

Ионообменный узел схемы в зависимости от требуемой глубины обессоливания может включать одну или две ступени H^+-катионирования воды и одну или две ступени OH^--анионирования. В последнем случае достигается практически полное разделение катионов жесткости и ионов щелочных металлов, а

также анионов сульфатов и хлоридов между ионообменными фильтрами и обеспечивается снижение солесодержания в очищенной сточной воде до 10—15 г/м³.

Выбор реагентов для регенерации ионообменных смол в большой мере обусловлен возможностью использования отработанных регенерационных растворов. Так для регенерации катионитовых фильтров, насыщенных ионами Na^+, на хлорных заводах может быть использована соляная кислота, являющаяся побочным продуктом обезвреживания газовых выбросов, а полученные растворы хлорида натрия направлены в производство хлора и щелочи. Отход производства едкого натра, так называемый «средний щелок», содержащий смесь гидроксида и хлорида натрия, может применяться для регенерации анионитового фильтра, насыщенного хлоридами, и для нейтрализации избытка кислоты в растворе хлорида натрия, полученного смешением отработанных растворов после регенерации катионитового фильтра II ступени, насыщенного ионами Na^+, и анионитового фильтра II ступени, насыщенного анионами хлора. На ряде химических предприятий, а также на предприятиях по производству сульфатной целлюлозы, наиболее целесообразно регенерацию H^+-катионитовых фильтров II ступени осуществлять серной кислотой, а регенерацию анионитовых фильтров I ступени, насыщенных сульфатами, производить щелочью, получая при этом из отработанных растворов сульфат натрия, используемый в производстве целлюлозы, стекла, красителей и других продуктов.

Регенерация катионитовых фильтров I ступени, насыщенных катионами кальция и магния, может производиться по методу, позволяющему многократно использовать регенерационные растворы, из которых после каждой операции регенерации катионы жесткости осаждаются смесью соды и гидроксида натрия или карбоната аммония и аммиака, как это было предложено для доочистки сточных вод производства сульфатной целлюлозы. В этой схеме для обессоливания очищенных сточных вод предусмотрена двухступенчатая станция ионного обмена, в которой утилизируемыми продуктами являются осажденный карбонат кальция, сульфат натрия и сульфат аммония.

3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ПАВ, КРАСИТЕЛЕЙ, СОЛЮБИЛИЗИРОВАННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ДРУГИХ ВЕЩЕСТВ

Сточные воды текстильных предприятий, загрязненные поверхностно-активными веществами (ПАВ), красителями и другими реагентами, не могут подаваться на биологическую очистку, так как при аэрации их в биологических очистных сооружениях ПАВ вызывают сильное вспенивание, нарушающее режим работы аэротенков. К тому же, многие ПАВ при биологической очистке претерпевают лишь неглубокие превращения [1, 37].

Биологическая очистка сточных вод, содержащих красители, не обеспечивает необходимого обесцвечивания воды. Вследствие этих причин сточные воды текстильных предприятий и прежде всего цехов отделки и крашения нуждаются в физико-химической очистке, после которой они частично могут вновь использоваться на производстве либо направляться для биологической очистки совместно с городскими сточными водами.

Выбор физико-химического метода очистки сточных вод от ПАВ определяется не только необходимой глубиной извлечения ПАВ и сопутствующих загрязнений из воды, но и удельными затратами на достижение одинакового эффекта очистки. С этой точки зрения эффективно использование в схемах очистки стоков в качестве реагентов различных промышленных отходов, таких как зола и шлак котелен, отвальная порода, известь, остатки после разложения карбида кальция, шламы цехов водоподготовки и т. п. [38—40].

Сравнение биологической очистки сточных вод от поверхностноактивных веществ и таких химических или физико-химических методов как фотоокисление, пенная сепарация, экстракция растворителями, поглощение сорбентами и ионитами, показало, что биологическая очистка снижает БПК, содержание органического углерода и ПАВ в сточной воде в среднем на 77%, при фотоокислении эти показатели снижаются на 99%, при пенной сепарации — на 95—96%, при коагуляции, проводимой при pH 4—5, — на 90%. Экстракцией удаляют 50—60% ПАВ, ионным обменом и обратным осмосом 99% [41]. Таким образом, практически все перечисленные физико-химические методы позволяют достаточно полно извлекать ПАВ из сточных вод. Возможность их применения определяется тем, насколько отработана и совершенна технология использования того или иного метода и каковы границы ее применимости в конкретных производственных условиях.

Анализ тенденции развития прогрессивных методов очистки промышленных сточных вод от ПАВ и сопутствующих примесей показывает, что наиболее рациональным является комбинирование физико-химических методов в различной последовательности для обеспечения требуемой глубины очистки и ее эффективности.

Хотя применение активных углей для очистки сточных вод от ПАВ и сопутствующих загрязнений обеспечивает практически полное удаление из воды этих загрязнений, однако их использование ограничивается тем, что активные угли характеризуются относительно низкой сорбционной емкостью по ПАВ вследствие того, что большая часть их пористости образована недоступными для мицелл ПАВ и красителей микропорами, а доля доступных для мицелл переходных пор невелика. Наши данные, в частности, показывают, что микропористые угли КАД и АГ имеют емкость по ПАВ всего 2%, хотя эффективные удельные поверхности, рассчитанные с учетом объема микро-

пор, достигают 700—1000 м²/г [42]. Поэтому оказывается необходимой в системе адсорбционной очистки сточных вод от ПАВ и красителей стадия предварительной очистки, на которой используются крупнопористые материалы — свежеосажденные гидроксиды (т. е. применяются коагулянты), каменноугольные шлаки, глины, либо материалы с достаточно развитой внешней поверхностью — пылевидные адсорбенты. При помощи таких приемов концентрация ПАВ снижается до пределов, отвечающих их молекулярно-дисперсному состоянию. Вследствие этого появляется возможность использовать пористость углей более полно на заключительной стадии.

При адсорбции ПАВ на активных углях из мицеллярных растворов наблюдается, как показано в главе IV, прирост адсорбции за счет ассоциации ПАВ. Этот прирост обусловлен ассоциацией ПАВ, адсорбированных в мезопорах угля, в то время как использованная поверхность супермикропор сокращается более, чем в 2 раза.

Тем не менее, поскольку общая величина предельной удельной адсорбции ПАВ из мицеллярного раствора выше, чем при адсорбции из растворов с концентрацией менее ККМ$_1$, возникает довольно существенная разница между величиной удельной адсорбции на отработанном участке адсорбционного фильтра при $C_0<$ККМ$_1$ и $C_0>$ККМ$_1$. Следовательно, слой адсорбента, отработавший до проскока ПАВ в фильтрат (при $C_{ост}=$ПДК ПАВ), при очистке сточных вод с $C_0<$ККМ не является отработавшим слоем, если через фильтр после проскока ПАВ начнут пропускать сточные воды со значением C_0 в интервале ККМ$_1$ — ККМ$_2$. Такой слой дополнительно насыщается от величины адсорбции a_{01} (соответствующей $C_0<$ККМ$_1$) до величины адсорбции a_{02} (соответствующей ККМ$_1<C_0<$ККМ$_2$), тогда как концентрация ПАВ в фильтрате будет возрастать от первой проскоковой концентрации, равной ПДК, до $C_{ост}\leqslant$ККМ$_1$. Следует обратить внимание на то, что при таком использовании ранее отработанного при $C_0\leqslant$ККМ$_1$ адсорбента поверхность супермикропор, занятая на первом этапе очистки неассоциированными молекулами ПАВ, на втором этапе (при адсорбции ПАВ из мицеллярных растворов), по всей вероятности, практически не сократится, а достройка ассоциатов на поверхности мезопор позволит существенно повысить полезную емкость угля.

Другой вариант такого рационального использования адсорбционной емкости супермикропор и мезопор активного угля заключается в сочетании процессов пенной сепарации ПАВ во флотаторах и процессов адсорбции. При помощи пенной сепарации все сбрасываемое со сточными водами количество ПАВ делится между двумя потоками — большим (90—95% всей сточной воды), содержащим ПАВ не более 10—30 г/м³ (0,03—0,1 моль/м³, т. е. $C_0<$ККМ$_1$) и меньшим (5—10% объема сточных вод), образующимся при разрушении флотационной пены,

Таблица IX-6. Характеристика качества сточной воды на различных этапах флотосорбционной очистки

Загрязнения	Содержание в сточной воде, г/м³			Содержание во флотоконденсате г/м³ при остановке колонны $C_{прII}$	
	до очистки	после флотации	после адсорбции $C_{прI}$	до очистки	после адсорбции
Анионные ПАВ (в пересчете на сульфонол)	100	18	1,6	2000	140—160
Неионогенные ПАВ (в пересчете на синтанол)	160	47	2,2	2000	100—280
Красители:					
прямой желтый	20	8,5	0,5	500	Следы
активный красный	20	8,5	0,5	500	»

а с содержанием ПАВ 300—1500 г/м³ (1—3 моль/м³), т. е. $C_{ПАВ} > ККМ_1$.

Очищенная пенной сепарацией вода подается на адсорбционный фильтр с гранулированным активным углем и при фильтровании полностью освобождается от ПАВ ($C_{ост} \approx$ ПДК) После проскока в фильтрат ПАВ $\geqslant$ ПДК адсорбционный фильтр переключается на очистку концентрата, так называемого пеноконденсата (или флотоконденсата). На этой стадии использованная адсорбционная емкость угля повышается от a_{01} до a_{02}, а содержание ПАВ в фильтрате нарастает от ПДК до $ККМ_1$ или до концентрации ПАВ, близкой к содержанию их в неочищенной воде до пенной сепарации. Скорость фильтрования растворов ПАВ на обеих стадиях работы адсорбционного фильтра не одинакова; скорость фильтрования пеноконденсата через отработанный слой адсорбента должна быть в 8—10 раз меньше, чем при фильтровании воды, очищенной пенной сепарацией через слой свежего активного угля. В табл. IX-6 приведены результаты очистки сточной воды методом пенной сепарации ПАВ и адсорбционной доочистки воды после сепарации с последующим применением отработанного адсорбционного фильтра для очистки пенного конденсата. На первой стадии скорость фильтрования воды через колонну, загруженную углем АГ-3, составляла 10 м³/(м²·ч), на второй 1 м³/(м²·ч).

В табл. IX-7 приведены данные адсорбционной очистки пеноконденсатов после пенной сепарации ПАВ в блоке двух фильтров (высота слоя угля 1,8 м). Эти данные показывают, что такое использование активных углей значительно сокращает удельный расход адсорбента и наиболее целесообразно с позиции адсорбционной технологии очистки сточных вод.

Таким образом, вариант сочетания пенной сепарации и адсорбции на активном угле является экономичным и эффективным способом очистки сточных вод.

Таблица IX-7. Адсорбционная очистка флотоконденсата на двух последовательно соединенных колоннах, ранее использованных для глубокой доочистки сточной воды от ПАВ и красителей

Продолжительность работы, ч	Остаточное содержание ПАВ, г/м³		Продолжительность работы, ч	Остаточное содержание ПАВ, г/м³	
	анионных ПАВ	неионогенных ПАВ		анионных ПАВ	неионогенных ПАВ
Первая колонна			*Вторая колонна*		
2	140	100	2	5,6	45
4	160	280			
6	140	260	4	10	50
8	280	620			
10	380	800	6	10	54
12	420	820			

При одновременном присутствии в сточных водах ПАВ и красителей различного химического строения в качестве предварительной стадии очистки целесообразно также использовать коагуляцию. Эффективность применения коагулянтов для удаления красителей из сточных вод в значительной мере определяется химической природой извлекаемых красителей (см. главу II). Остаточные концентрации таких красителей достаточно эффективно можно извлекать из воды сорбцией на активном угле. Целесообразность использования коагулянтов для предварительного удаления части красителей из сточных вод обусловлена также плохой адсорбируемостью ряда красителей на углеродных сорбентах, обусловленной химической структурой красителей. Так, при адсорбции на углеродном сорбенте прямого, чисто-голубого, имеющего в своей структуре четыре симметричных сульфогруппы, лишь 66% эффективной удельной поверхности сорбента может быть занято молекулами этого вещества. Это обусловлено тем, что более плотной упаковке адсорбционного слоя препятствует отталкивание полярных групп [43]. Между тем, для крупных ионных ассоциатов красителей недоступны микропоры и часть переходных пор активного угля. Более того, с увеличением фактора ассоциации красителей величина их удельной адсорбции на пористом сорбенте начинает снижаться [43].

Таким образом, использование активных углей для очистки сточных вод от красителей целесообразно в том случае, когда концентрация их настолько мала, что крупные ионные ассоциаты красителей в воде не образуются. Прямые красители типа прямого чисто-голубого, прямого алого и им подобные практически не поглощаются углеродными пористыми сорбентами (степень использования поверхности 6—9%) [43].

Как уже было отмечено в главе II, красители именно такой структуры, образующие ассоциаты крупных размеров, эффек-

тивно сорбируются хлопьями гидроксидов алюминия и железа, образующимися при обработке сточных вод коагулянтами. Поэтому при преимущественном содержании в сточных водах прямых красителей очистка воды коагулянтами в смесителях и отстойниках или осветлителях с последующим фильтрованием через кварцевый песок осуществляется до обесцвечивания воды активным углем. Следует подчеркнуть, что использование адсорбционных процессов для очистки сточных вод, содержащих ПАВ, красители, солюбилизированные углеводороды и другие сопутствующие вещества, позволяет наиболее близко подойти к решению задачи возврата очищенной воды в производство.

Улучшение эффекта очистки и увеличение степени использования адсорбционной емкости активных углей при очистке сточных вод, содержащих крупные молекулы ПАВ и красителей, может быть достигнуто при сочетании процессов озонирования сточных вод и последующей адсорбционной доочистки воды. В результате озонирования крупные молекулы ПАВ и красителей разрушаются с образованием продуктов окисления меньших размеров и при адсорбционной доочистке часть недоступных ранее для крупных молекул ПАВ и красителей пор адсорбента оказываются вовлеченными в процесс адсорбции. Так, при адсорбционной очистке сточной воды, содержащей ПАВ и красители и имеющей перманганатную окисляемость 56 г $O_2/м^3$ время работы адсорбционного фильтра, загруженного слоем активного угля АГ-3 высотой 1 м, до проскока красителя в фильтрат составляло 85 мин. В результате озонирования (концентрация озона 40 г/м³) сточная вода полностью обесцвечивается, однако перманганатная окисляемость ее снижается всего лишь до 24 г $O_2/м^3$. При адсорбционной доочистке такой воды достигнуто снижение перманганатной окисляемости до 2—9 г $O_2/м^3$, а время работы адсорбционного фильтра увеличивается почти в 10 раз и составляет 885 мин. Применение озона целесообразно и на заключительной стадии очистки воды от ПАВ и красителей после адсорбции для обесцвечивания следовых концентраций красителя после проскока его в фильтрат.

В последние годы в практике очистки сточных вод все чаще стали применять методы жидкофазного окисления органических соединений кислородом воздуха при аэрировании [44—46]. При таком окислении возможно снижение ХПК сточной воды на 80—85% при исходной величине 160—200 г $O_2/м^3$ и полное обесцвечивание сточной воды. С целью интенсификации процесса аэрацию проводят в присутствии катализаторов или инициаторов окисления. В качестве инициаторов окисления в литературе упоминаются стальные шары, алюминиевые цилиндры, горелая порода. В результате такой обработки ХПК сточной воды в ряде случаев снижается на 90% при исходной концентрации загрязнений 1 кг/м³ [47].

В качестве катализаторов окисления трудноокисляемых органических соединений могут быть использованы гранулирован-

ные высокопористые сорбенты с высокоразвитой удельной поверхностью и, в частности, активные угли или ионообменные смолы. Установка представляет собой закрытый реактор, заполненный катализатором и аэрируемый снизу воздухом с помощью струйных аэраторов. При доочистке этим методом биологически очищенных сточных вод цехов крашения тканей ХПК сточной воды снижается вдвое при исходном 315 г O_2/м³ [48].

Активный уголь, помимо каталитического действия, способствует развитию на поверхности биологической пленки, что влияет на эффективность работы фильтров, увеличивая длительность их работы. Более того, в соответствующих условиях при образовании на поверхности сорбента биопленки микроорганизмов не только повышается эффект очистки сточных вод, но может отпасть необходимость в регенерации адсорбента [49].

Для увеличения эффекта очистки сточных вод кислородом воздуха на пористые сорбенты (Al_2O_3 и активные угли) могут быть нанесены катализаторы (Fe, Co, Ru, Cu, Pt и их оксиды). Процесс ведут при 100—370 °С и достаточно высоком давлении, чтобы предотвратить испарение воды при этой температуре.

Представляет интерес описанная в [50] технологическая схема очистки сточных вод производства синтетической полиамидной пряжи. Эта схема включает трехступенчатую обработку сточных вод тонкодиспергированным воздухом в присутствии катализаторов (активный уголь, торфяной кокс) с последующей обработкой сточных вод коагулянтами — $Fe_2(SO_4)_3$ и $Al_2(SO_4)_3$. Установка состоит из трех соединенных переливными желобами аэрируемых камер с мешалками, реактора для коагуляции, осветлителя для отделения осадка. Пятьдесят процентов обработанных таким образом сточных вод направляется в оборот. Общее время пребывания сточной воды в зоне контакта с катализатором 80 ч, время пребывания в зоне осаждения 3 ч, температура воды — 10—30 °С.

В технологических схемах, разработанных в Институте коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского АН УССР, использован низкотемпературный режим регенерации угля, модифицированного каталитическими добавками (оксидами трехвалентного металла). Потери угля при таком способе регенерации составляют 2—5% от его первоначальной массы. Регенерация осуществляется при 270—280 °С. Содержание катализатора не превышает 3—4% (масс.). Адсорбционные характеристики активных углей до и после модификации не изменяются.

На рис. IX-8 приведена технологическая схема адсорбционной очистки сточных вод камвольно-прядильной фабрики от смеси ПАВ и присутствующих в сточной воде красителей с низкотемпературной регенерацией модифицированного активного угля АГ-3 непосредственно в адсорбционной колонне. Сточные воды предприятия, содержащие значительные количества прямых красителей, подвергаются обработке коагулянтом. После

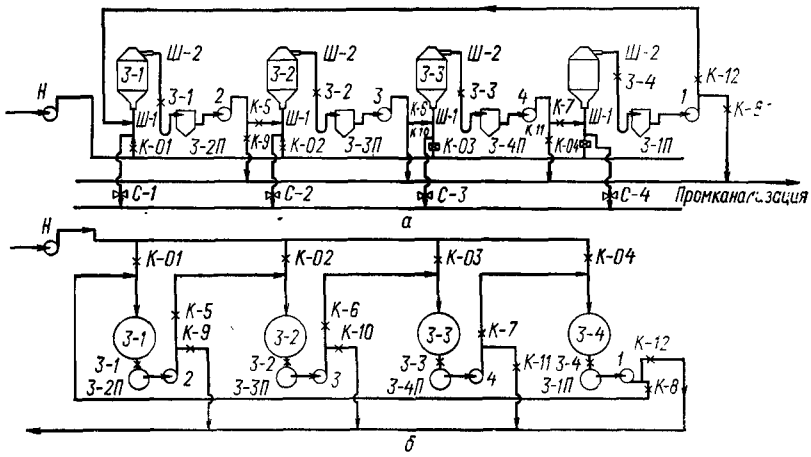


Рис. IX-8. Принципиальная технологическая схема сорбционной очистки сточных вод камвольно-прядильной фабрики.

осаждения хлопьев гидроксида алюминия (или железа) в отстойнике, сорбировавших прямые красители и часть ПАВ, вода фильтруется через кварцевые фильтры и подается насосами в блок трех последовательно включенных адсорбционных колонн (*3-1, 3-2* и *3-3*) (на схеме задвижки на трубопроводах, регулирующие подачу воды, обозначены буквой «*К*» и приемника воды — буквой «*П*»). Потеря напора 1 м слоя активного угля АГ-3 при скорости фильтрования воды 10 м³/(м²·ч) составляет 3 кПа, а при скорости фильтрования 20 м³/(м²·ч) — 6 кПа. В период работы трех последовательно включенных адсорбционных колонн четвертая колонна (*3-4*) подвергается регенерации. Все задвижки колонны *3-4* при этом закрыты. После окончания регенерации колонны *3-4* открывают задвижку *К-7* так, чтобы заполнить колонну *3-4* и приемник *3-1-П* очищенной водой. Сброс очищенной воды продолжается через задвижку *К-11* до проскока загрязнений через колонну *3-3*. После проскока загрязнений в фильтрат открывают задвижку *К-7* и *К-8*, включают насос *1* и перекрывают задвижку *К-11*. Затем открывают задвижку *К-02* у нижнего штуцера *Ш-1* колонны *3-2* и закрывают задвижку *3-1*. При проскоке загрязнений через колонну *3-4* в такой же последовательности подключают отрегенерированную колонну *3-1* и переключают подачу неочищенной воды через задвижку *К-03* в колонну *3-3*, отсоединяя на регенерацию колонну *3-2*, и далее процесс повторяется.

Из адсорбционной колонны, отключенной на регенерацию, сбрасывают остаток сточной воды после чего колонну в течение 1—2 ч продувают сверху вниз воздухом. В результате этой операции влажность активного угля снижается до 30—35%. Дальнейшую сушку активного угля ведут, пропуская через него

сверху вниз из топки смесь дымовых газов с воздухом при условии содержания свободного кислорода в смеси не более 6%. Регенерацию угля проводят при 250—260 °С в течение 2 ч после окончания процесса сушки.

Нагревание угля выше 300 °С недопустимо, так как вблизи этой температуры лежит температура вспышки модифицированных углей (от 320 до 380 °С в зависимости от состава катализатора и его содержания в угле).

Чтобы предотвратить растрескивание зерен активного угля после регенерации, его охлаждают продуванием холодного воздуха до 90—100 °С, после чего колонна вновь включается в работу. В спроектированных промышленных установках адсорбционные колонны теплоизолированы снаружи и снабжены топочно-горелочным устройством, в котором сжигают при регенерации природный газ.

Для очистки сточных вод, содержащих смеси различных ПАВ суммарной концентрации до 200—250 г/м³, а также взвешенные вещества, коллоидные примеси и небольшие количества красителей, наиболее эффективным оказывается сочетание процессов пенной сепарации и адсорбционного извлечения ПАВ из пеноконденсата.

На рис. IX-9 представлена технологическая схема очистки сточных вод от смеси ПАВ и красителей флотосорбционным методом. Сточные воды текстильной фабрики направляются в усреднитель *1*, ориентировочное время пребывания воды в котором составляет 4—6 ч. Одновременно с поступлением сточных вод в усреднитель дозируется 10%-ный раствор сульфата желе-

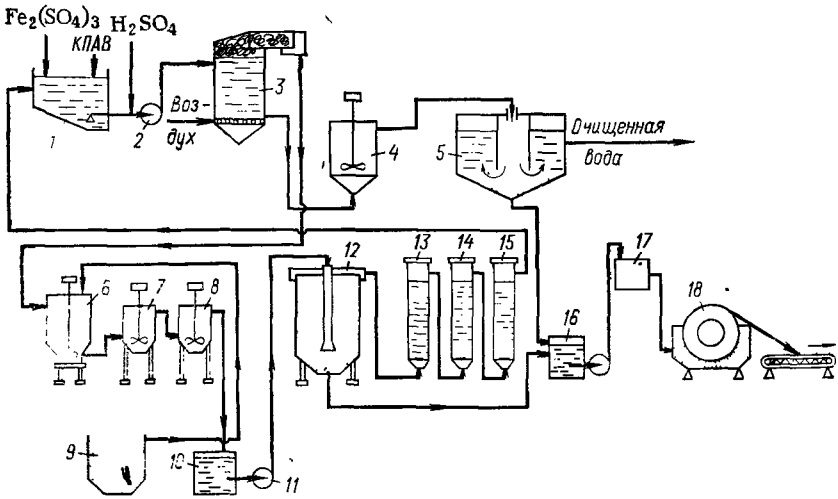


Рис IX-9 Принципиальная технологическая схема флотосорбционной очистки сточных вод от ПАВ и красителей с использованием порошкообразного активного угля

за $Fe_2(SO_4)_3$ из расчета 150—200 г/м³, а также раствор катионного ПАВ алкомона ОС-2Н в дозе 2—10 г/м³. Из усреднителя *1* сточные воды насосом *2* направляются в пенный флотатор *3*. Во всасывающую трубу насоса подается 5%-ный раствор серной кислоты из расчета 0,025—0,050 кг/м³ для доведения pH очищаемой сточной воды до 2—4. Интенсивность барботажа воздуха во флотаторе составляет от 9 до 21 м³/(м²·ч) при времени флотации 30—40 мин. Остаточная концентрация ПАВ в очищенной воде составляет 20—25 г/м³, красителей 60—70 г/м³. Концентрация ПАВ во флотоконденсате (жидкости, образовавшейся при разрушении пены) составляет 1200—1500 г/м³. Объем флотоконденсата 5—7% от объема очищенной сточной воды. Флотоконденсат направляется в реакторы с лопастными мешалками *6, 7* и *8*, где обрабатывается пылевидным активным углем, который подается из емкости *9*. Доза активного угля 12 кг/м³. После обработки активным углем содержание ПАВ во флотоконденсате снижается до 300 г/м³. Пылевидный активный уголь отделяется в отстойнике *12*, в который суспензия подается насосом *11* через емкость *10*. В осветленной воде концентрация взвешенных частиц составляет 0,5—1 кг/м³. Осветление воды до остаточного содержания угля 10—20 г/м³ осуществляется на скорых фильтрах *13, 14* и *15* при скорости фильтрования около 30 м³/(м²·ч). Очищенный и осветленный пеноконденсат перекачивается в усреднитель.

Очищенная во флотаторе сточная вода с концентрацией ПАВ 20—25 мг/л, направляется в реактор-нейтрализатор *4*, куда дозируется 10%-ное известковое молоко до pH 8—9. Расход извести (в пересчете на CaO) составляет 0,4—0,7 кг/м³. Из реактора-нейтрализатора вода направляется в отстойник *5* для осаждения хлопьев оксигидрата железа. Остаточная концентрация ПАВ в воде составляет 6—10 г/м³, интенсивиость окраски по порогу разбавления 1:5—1:10. Осадок из отстойника с влажностью 95—97% шламовыми насосами направляется через емкости *16* и *17* вместе со взвесью угольной пыли на вакуум-фильтр *18*.

Более глубокая очистка сточных вод от ПАВ и красителей достигается в технологической схеме, включающей после пенной сепарации фильтрование воды через слой модифицированного катализатором активного угля. При этом вода практически полностью очищается как от анионных и неионогенных ПАВ, так и от красителей. Если в сточной воде содержатся прямые красители, целесообразно ввести в схему стадию обработки воды коагулянтами. Сочетание адсорбционной и пеносепарационной технологии позволяет очищать сточные воды с настолько высоким содержанием ПАВ, при котором непосредственное использование пенной сепарации оказывается невозможным из-за слишком большого объема пеноконденсата.

Технологическая схема очистки сточных вод, использующая последовательное сочетание пенной сепарации и адсорбции,

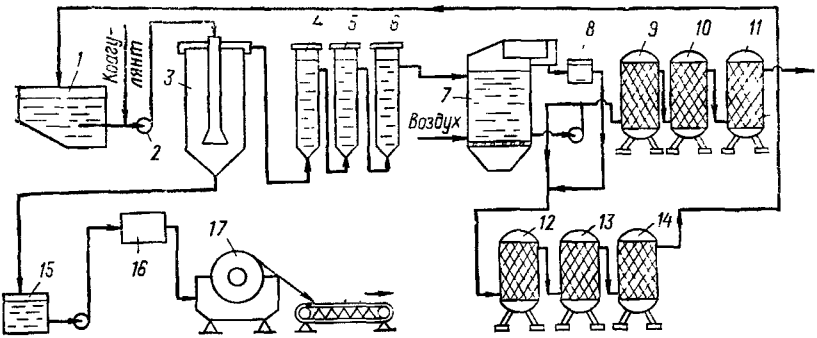


Рис. IX-10. Принципиальная технологическая схема флотосорбционной очистки сточных вод от ПАВ и красителей с использованием гранулированных активных углей.

представлена на рис. IX-10. Сточные воды предприятия собираются в усреднителе *1*, откуда насосом *2*, во всасывающую линию которого подается раствор коагулянта, подаются в вертикальный отстойник *3* для отделения твердой фазы и затем на кварцевые фильтры *4, 5* и *6* для окончательного осветления. После кварцевых фильтров вода направляется во флотатор *7* для удаления части растворенных ПАВ и красителей, а затем на угольные фильтры *9, 10, 11* для окончательного обесцвечивания и удаления ПАВ. Очищенная вода направляется для дальнейшего использования. Пена, полученная во флотаторе после гашения в пеногасителе *8* направляется для обезвреживания на угольные фильтры *9, 10* и *11*, на которых ранее осуществлялась окончательная доочистка воды после флотатора *7*. В этот период для доочистки сточной воды используются параллельно поставленные угольные фильтры *12, 13* и *14* со свежим или отрегенерированным активным углем.

Флотоконденсат, обезвреженный на угольных фильтрах *9, 10, 11*, вновь возвращается в усреднитель, а угольные фильтры переключаются на регенерацию. Шлам из отстойника *3* и после промывки кварцевых фильтров *4, 5, 6* направляется через емкости *15* и *16* на вакуум-фильтры *17* для обезвоживания.

4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА АДСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЯ, ВЫПУСКАЮЩЕГО ХЛОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ

Технологическая схема адсорбционной очистки промышленных сточных вод, загрязненных преимущественно различными хлорпроизводными углеводородов и хлорорганическими кислотами, является типичной схемой физико-химической очистки сточных вод от токсичных компонентов, не позволяющих направлять стоки предприятия на городские сооружения биологической очистки.

В общезаводской смеси стоков многих хлорорганических производств содержится большое количество веществ — исходных, побочных и конечных продуктов синтеза. Лишь часть этих соединений удается в сточной воде идентифицировать. Суммарную концентрацию органических загрязнений сточных вод оценивают по величине ХПК. На предприятии с комплексом хлорорганических веществ отношение содержания нейтральных, слабокислотных и сильнокислотных загрязнений в сточной воде составляет примерно 23,3 : 51,7 : 25,0. Таким образом, в стоках предприятия хлорорганического синтеза около 77% растворенных органических веществ имеет кислотный характер и около двух третей этих веществ являются очень слабыми кислотами. Следовательно, адсорбция этих веществ, из кислой среды наиболее эффективна, и расход активного угля в этих условиях должен быть существенно меньше расхода активного угля при очистке нейтральных сточных вод. Поскольку на предприятиях, являющихся комплексом ряда отиосительно небольших производств, состав сточных вод и суммарная концентрация загрязнений изменяются довольно значительно, схема очистки сточных вод должна позволять легко изменять удельный расход активного угля в соответствии с колебаниями концентрации органических веществ в стоке.

Удельный расход активного угля при этом целесообразно оценивать количеством адсорбента, необходимым для поглощения из воды загрязнений в единицах ХПК ($г O_2/м^3$), например, в г угля на 1 г ХПК. Для предприятия хлорорганического синтеза удельный расход активного угля колеблется в довольно узких пределах 5,5—7,5 кг/кг ХПК при изменении концентрации загрязнений в сточной воде почти в 3 раза.

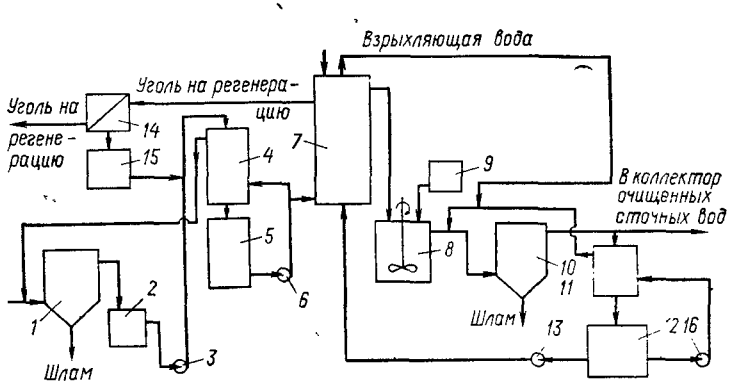


Рис. IX-11. Технологическая схема адсорбционной очистки сточных вод предприятия, включающего комплекс хлорорганических производств:
1, 10 — отстойники; *2, 5, 12* — промежуточные емкости; *3, 6, 13, 16* — насосы; *4, 11* — песчаные фильтры; *7* — блок адсорберов с активным углем; *8* — смеситель-нейтрализатор; *9* — дозатор известкового молока; *14* — вибросито; *15* — сборник воды после отделения угля.

Принципиальная технологическая схема адсорбционной очистки таких сточных вод приведена на рис. IX-11. Сточные воды, поступающие из цехов предприятия непосредственно или после предварительного выделения из них ценных продуктов на локальных установках, смешиваются в коллекторе. Такая смесь всегда имеет кислую реакцию, хотя концентрация сильных кислот (преимущественно соляной с примесью серной) может изменяться в довольно широких пределах. Из коллектора смесь сточных вод направляется в отстойник *1* для отделения от грубых взвесей, поступает в промежуточную емкость *2* и насосом *3* подается на песчаный фильтр. Фильтрат собирается в сборник *5*, откуда насосом *6* перекачивается на блок нескольких (не менее двух) колонн с активным углем *7*. После адсорбционной очистки вода направляется в смеситель-нейтрализатор *8*, в который дозируется известковое молоко из бака *9*. Нейтральная очищенная сточная вода отстаивается в отстойнике *10*. Часть воды идет в коллектор очищенных вод, а остальная вода фильтруется через песчаный фильтр *11* и поступает в емкость *12*, откуда забирается насосами *13*, *16* для взрыхления угля в адсорбере и отмывки песчаного фильтра. В этой схеме применяются кислотоупорные насосы и трубы (в зависимости от сечения). На самотечных участках могут использоваться желоба. Адсорбционные аппараты выполняют из стали, футерованной изнутри кислотоупорными плитками на арзамитовой замазке, что обеспечивает надежную защиту от кислотной коррозии (рекомендуются также полихлорвиниловые покрытия корпуса адсорбционных колонн, наносимые методом напыления). Кислотоупорные материалы или покрытия применяют и для всех емкостей, в которых находятся сточные воды до нейтрализации.

Адсорбционный узел в этой схеме является основным. В одном из вариантов он может состоять из блока нескольких последовательно включенных относительно коротких колонн, загруженных плотным слоем гранулированного или дробленого активного угля (фракцией активного антрацита с зернением $\geqslant$0,5 мм, активными углями АГ-3 и КАД). После проскока загрязнений через последнюю колонну к ней подключают колонну с отрегенерированным углем, а первую из колонн отключают, уголь из нее транспортируют неочищенной сточной водой на вибросито для отделения избытка воды и направляют на термическую регенерацию. Загрузку пустой колонны отрегенерированным углем производят также гидротранспортом, используя для этой цели очищенную сточную воду. После загрузки слой взрыхляют восходящим потоком воды для удаления угольной пыли, и колонна готова для подсоединения в цепь. Таким образом, непрерывность процесса адсорбционной очистки обеспечивается переключением точек ввода и вывода воды в цепи адсорбционных аппаратов периодического действия. Достоинством этого варианта, несмотря на некоторую сложность схемы

переключения подачи воды при смене колонн, является возможность вести процесс при больших скоростях фильтрования, так как суммарная длина слоя адсорбента в блоке колонн может быть достаточно большой даже в случае растянутой зоны массообмена. Поскольку все колонны однотипны, легко осуществить автоматизацию переключения задвижек, используя реле времени.

В другом варианте адсорбционный узел представляет собой блок двух последовательно включенных колонн непрерывного действия с псевдоожиженным слоем микропористого активного антрацита. Отработанный адсорбент из второй по движению воды колонны эрлифтом передается в дренирующее приспособление с вертикальными или наклонными сетками, по которому поступает в верхнюю зону первой адсорбционной колонны. Уголь, выведенный из этой колонны при помощи эрлифта, обезвоживается и направляется в установку для термической регенерации.

При адсорбционной очистке предварительно нейтрализованных сточных вод значительно упрощается задача подбора коррозионно устойчивых конструкционных материалов, но расход активного угля возрастает в 3—4 раза, достигая 20 кг/кг ХПК.

Большое содержание хлорорганических веществ в адсорбированных загрязнениях обусловливает специальный режим термической реогенерации угля. Во-первых, процесс регенерации необходимо вести при температуре, превышающей 800 °С для того, чтобы добиться деструкции и полного окисления хлорорганических соединений. (Для регенерации угля после доочистки биологически очищенных сточных вод достаточна температура 650—700 °С). Во-вторых, разрушение хлорорганических соединений приводит к появлению в отходящих газах печей для термической регенерации повышенного содержания хлористого водорода (при термической регенерации угля после очистки стоков химических предприятий, содержащих сульфированные соединения, в отходящих газах появляется заметное количество SO_2). Это влечет за собой необходимость отвода дымовых газов из установки при высокой температуре, чтобы избежать конденсации влаги, а следовательно и кислотной коррозии. Не менее существенно и то, что выброс HCl и SO_2 загрязняет атмосферу и для предотвращения этого отходящие газы регенерационных установок необходимо отмывать от кислот в орошаемых скрубберах.

Естественно, что это усложняет и удорожает установку для очистки сточных вод и служит довольно серьезным стимулом для выделения хлорорганических веществ на локальных установках до смешения таких стоков с общезаводскими сточными водами. Таким образом, забота о чистоте атмосферы, наряду с экономичностью утилизации извлеченных из стоков веществ, обусловливает включение в схему централизованной очистки сточных вод химического предприятия группы локальных уста-

новок для извлечения из стоков отдельных производств тех веществ, продукты деструкции которых не могут быть выброшены с дымовыми газами в атмосферу.

5. ЛОКАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД И УТИЛИЗАЦИИ ИЗВЛЕЧЕННЫХ ПРОДУКТОВ

Отгонка органических веществ из производственных сточных вод с водяным паром. Многие органические вещества, мало растворимые в воде, перегоняются с водяным паром. К этим веществам принадлежат, прежде всего, углеводороды и их хлор- и нитропроизводные. В тех случаях, когда органические вещества в смеси с водой образуют нераздельнокипящие (азеотропные) смеси с температурой кипения существенно более низкой, чем температура кипения чистых веществ, это свойство используется для повышения экономичности очистки сточных вод путем отгонки из них азеотропной смеси, богатой органическим компонентом.

Принципиальная технологическая схема азеотропной отгонки органических загрязнений из промышленных сточных вод показана на рис. IX-12. Сточные воды поступают в сборник *1*. Из сборника *1* насосом *8* вода через теплообменник-конденсатор *4* и последовательно включенный второй теплообменник *5* поступает в отпарочную колонну *6*, обычно загруженную кольцами Рашига. В нижнюю часть колонны *6* подается острый пар для отгонки органических компонентов сточных вод. Очищенная вода из нижней части колонны при температуре около 100 °С отбирается насосом *7* и подается в теплообменник *5*, где отдает грязной сточной воде избыточное тепло, после чего сбрасывается в коллектор очищенных стоков и направляется повторно в производство или на сооружения очистки общезаводской смеси сточных вод. В верхней части отпарной колонны *6* смесь паров азеотропа и воды проходит через теплообменники-конденсаторы *4* и *3*, в которых охлаждается и конденсируется. Конденсат из теплообменника *3* поступает в сепаратор *2*, в котором происходит разделение органической и водной фаз. Органическая фаза — жидкий азеотроп — поступает на утилизацию, а водная фаза, представляющая собой насыщенный водный раствор извлекаемого из стоков продукта, отводится в сборник *1*, где смешивается со сточной водой, поступающей на очистку.

Затраты тепла на азеотропную отгонку органических веществ из сточных вод по описанной технологической схеме зависят от теплосодержания воды, поступающей в колонну и отводимой из системы теплообменников, теплосодержания уходящего из колонны пара, а также от концентрации органического продукта в сточной воде.

Установка азеотропной отгонки органических веществ из производственных сточных вод может быть частью более сложного комплекса сооружений, например сочетаться с адсорб-

ционной установкой, используемой для извлечения остаточного количества органического компонента из воды, прошедшей очистку отгонкой паром. Азеотропная отгонка может сочетаться с экстракционной установкой в тех случаях, когда растворимость органического продукта в воде настолько велика, что вода и органический компонент конденсата не разделяются в сепараторе, и для извлечения из конденсата органического вещества приходится применять экстракцию.

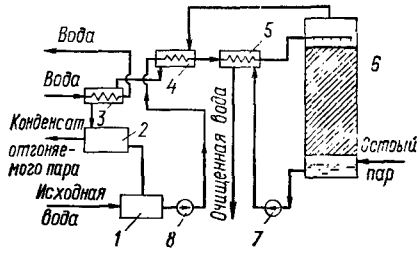


Рис. IX-12. Принципиальная технологическая схема азеотропной отгонки летучих органических веществ из промышленных сточных вод.

В качестве примера локальной установки, в которой используется азеотропная отгонка летучих веществ из сточных вод, рассмотрим установку для очистки сточных вод, образующихся при синтезе хлорпроизводных метана (метиленхлорида). В сточных водах производства метиленхлорида содержатся, помимо основного продукта, хлороформ, четыреххлористый углерод, а также 1,2-дихлорэтан и тетрахлорэтан. Поскольку сточные воды образуются при отмывке реакционных газов 8—10%-ным раствором щелочи, они имеют щелочную реакцию. Из этих сточных вод методом азеотропной отгонки выделяют хлорметаны на колонне эффективностью 25 теоретических тарелок. Температура пара на выходе из колонны 94—100 °С. Расход пара около 300 кг/м³ воды. Давление пара 120—160 кПа. В воде после азеотропной отгонки остается от 17 до 150 мг/л хлорорганических веществ, преимущественно высококипящих. Поэтому после азеотропной отгонки сточные воды производства хлорметанов подвергают дальнейшей доочистке активным углем.

На рис. IX-13 приведена схема такой комплексной локальной установки для очистки сточных вод производства хлорметанов, осуществленная на одном из предприятий хлорной промышленности. Сточные воды, содержащие смесь хлороформа, метиленхлорида, четыреххлористого углерода и других продуктов хлорирования метана (700—1400 г/м³ в пересчете на органический хлор) предварительно подаются в двухсекционный отстойник *1* для осаждения взвешенных веществ. Из отстойника сточная вода направляется на двухслойный фильтр *2*, загруженный песком и антрацитовой крошкой (или гранулами активного угля АГ-3). Осветленная вода, прошедшая фильтры, направляется через теплообменник *3* в отпарную колонку *4*, заполненную кольцами Рашига. В теплообменнике сточная вода нагревается за счет тепла, отдаваемого водой, выходящей из отпарной колонны. Кубовая жидкость в отпарной колонне нагревается до 95 °С паром, который подается в кипятильник *5*.

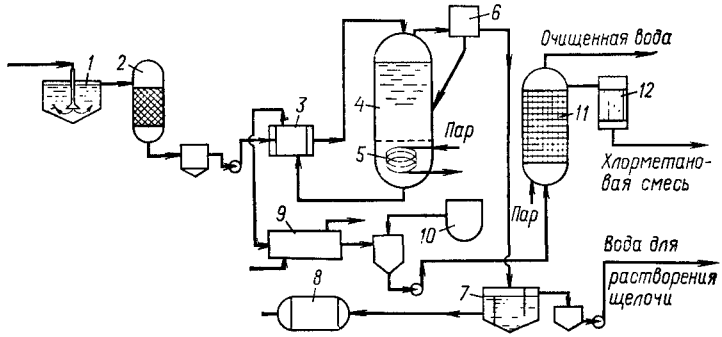


Рис. IX-13. Схема очистки сточных вод производства хлорметанов.

Выделившаяся из нагретой кубовой жидкости смесь паров хлорпроизводных метана и воды, имеющая температуру 75 °С, поступает в дефлегматор *6*, где конденсируется. Конденсат направляется в сепаратор *7*, в котором разделяется на два слоя — водный и органический. Последний периодически отводится в сборник кубовых остатков *8* и возвращается в производство для переработки либо непосредственно утилизируется в качестве гербицида для сельского хозяйства. Часть сконденсировавшихся в дефлегматоре хлорпроизводных метана возвращается в виде флегмы на орошение отпарной колонны. Водная часть конденсата возвращается из сепаратора в производство для приготовления раствора щелочи.

Сточная вода, освобожденная в выпарной колонне от летучих хлорорганических соединений и отдавшая часть своего тепла в теплообменнике *3*, дополнительно охлаждается в холодильнике *9* и подается в адсорбционную колонну *11*, загруженную активным углем КАД-иодный (высота загрузки активного угля в колонне 2 м). Для предотвращения осмоления адсорбированных продуктов в воду перед адсорбционной колонной из емкости *10* вводят раствор сульфита или тиосульфата натрия. В адсорбционной колонне из воды извлекаются преимущественно относительно высококипящие (температура кипения >95 °С) компоненты органических загрязнений сточных вод. Адсорбционные колонны отключаются на регенерацию после проскока загрязнений в фильтрат (50—70 г/м^3). Регенерацию активного угля осуществляют в адсорбционных колоннах, подавая водяной пар (130 °С). Пар, прошедший через слой угля в адсорбционной колонне, конденсируют в теплообменнике *12* и направляют в среднюю часть отпарной колонны.

На очистку 1 м^3 сточных вод общий расход пара (на отпарку летучих продуктов и десорбцию органических соединений из активного угля) достигает 300 кг. Вода, прошедшая адсорбционную очистку, бесцветна, лишена запаха, имеет перманганатную окисляемость 16—120 г O_2/м^3 и содержит хлорорга-

ческих компонентов от 15 до 75 г/м³ в зависимости от режима эксплуатации и проскоковой концентрации хлорметанов в воде при остановке адсорбционных колонн на регенерацию. Аналогичные установки применяют для очистки сточных вод в производстве перхлоруглеводородов, винилхлорида и др.

Адсорбционные локальные установки для очистки сточных вод. Адсорбционные локальные установки для очистки сточных вод, как правило, состоят из одной или нескольких колонн, загруженных гранулированным активным углем, которые включены последовательно. Одна из колонн установки находится на регенерации. После проскока загрязнения в фильтрат первая по движению воды колонна отключается на регенерацию, а в конец блока подключается колонна со свежерегенерированным активным углем. Общая длина слоя активного угля в работающем блоке колонн не должна быть меньше 3 м (оптимальная длина слоя угля в блоке колонн 4,5—6 м). Установки различаются методом регенерации. При регенерации активного угля отгонкой адсорбированных веществ водяным паром схема не отличается от адсорбционного узла описанной выше локальной установки для очистки сточных вод производства хлорированных углеводородов. Пар, поступающий в колонну, отводится в холодильник. Конденсат в сепараторе разделяется на органическую фазу, которая утилизируется, и на водный слой, который присоединяется к грязной сточной воде, поступающей на очистку.

Если адсорбированные продукты являются органическими кислотами, фенолами или их производными, то регенерацию ведут экстракцией горячим раствором щелочи, затем колонну отмывают горячей водой и 1—2%-ным раствором кислоты (обычно серной) от избытка щелочи. Раствор соли органической кислоты или фенола подкисляют и выделяют органические компоненты в сепараторе, если они плохо растворимы в воде, или азеотропной отгонкой, или экстракцией, если растворимость извлеченных из угля продуктов высока.

Адсорбционные установки с отгонкой адсорбированного продукта паром применяют для очистки сточных вод от сероуглерода, нитробензола и нитрохлорбензола. В промышленных условиях эксплуатируются адсорбционные установки для очистки от нитрофенола и трихлорфенола, в которых для регенерации угля используется щелочь.

В ряде случаев, однако, основной адсорбционный узел дополняется узлами, задача которых заключается в создании условий для регенерации активного угля путем химического превращения вещества в адсорбированном состоянии перед десорбцией, либо в превращении слабо сорбирующихся из воды веществ в вещества, достаточно сильно сорбирующиеся и легко извлекаемые из угля отгонкой паром.

Примером установок первого типа является адсорбционная установка для очистки сточных вод производства динитрохлор-

бензола. Вещество это очень хорошо адсорбируется из водного раствора, но десорбция его отгонкой паром из активного угля затруднительна вследствие высокой температуры кипения этого продукта. Поэтому активный уголь для регенерации пропитывают горячим раствором щелочи и превращают адсорбированный динитрохлорбензол в динитрофенолят. Так как динитрофенолят натрия хорошо ионизирован, он легко десорбируется из угля и направляется в производство сернистых красителей.

Примером второго типа установок является установка для очистки сточных вод от хлораля, основанная на том, что при подщелачивании стока хорошо растворимый хлораль превращается в хлороформ, ограниченно растворимый, достаточно хорошо адсорбирующийся и легко отгоняющийся из угля водяным паром. На этой установке мы остановимся несколько подробнее. В производстве хлораля (CCl_3CHO) образуются сточные воды, содержащие хлораль в количестве 3,5—5,5 кг/м³. Вследствие чрезвычайно высокой растворимости в воде хлораль из водного раствора адсорбируется очень слабо. Предельная адсорбция его не превышает 0,6 моль/кг (~88 г/кг угля). При подщелачивании водного раствора хлораля до значения $pH \geqslant 11$ довольно быстро протекает реакция превращения хлораля в относительно слабо растворимый в воде хлороформ, который адсорбируется активным углем из водного раствора в 5—7 раз сильнее хлораля. Предельная удельная адсорбция хлороформа достигает 4 моль/кг активного угля (500 г/кг угля). К тому же температура кипения хлороформа 61,2 °С, т. е. почти на 40 °С ниже температуры кипения азеотропа хлораля (~99 °С), и он легко отгоняется в виде азеотропа с водяным паром. Поэтому первым этапом технологической схемы очистки сточных вод производства хлораля является подщелачивание сточных вод едким натром до pH 11,5—12. Щелочную смесь выдерживают в реакторе 30 мин. Расход гидроксида натрия должен на 30% превышать стехиометрически необходимый. При повышении температуры воды от 20 до 40 °С сокращается необходимое для полноты реакции время от 30 до 10 мин.

При подщелачивании сточных вод, как правило, выпадает осадок гидроксида железа (так как ионы железа вследствие коррозии труб всегда присутствуют в этих стоках), а также гидроксид магния. После 30-минутного отстаивания осветленная вода декантируется, фильтруется через песчаный фильтр и поступает в адсорбционную колонну, загруженную активным углем. Фильтрование через активный уголь на промышленной установке ведут со скоростью не более 1,5 м/ч. Повышение скорости фильтрования до 5—6 м/ч вполне допустимо. В фильтрате хлороформ полностью отсутствует.

Хлораль содержится также в стоках производства ДДТ. В стоках этого производства помимо хлораля присутствует хлорбензол и суспендированный ДДТ в количестве несколько

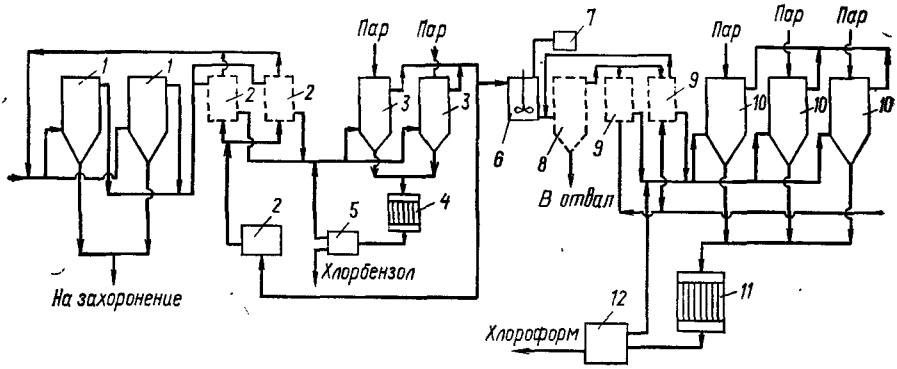


Рис. IX-14. Технологическая схема локальной установки для очистки сточных вод от хлорбензола, хлораля и ДДТ.

десятков г/м³. Это приводит к дальнейшему усложнению установки (рис. IX-14).

Сточные воды направляются в отстойник *1* для отделения от эмульгированного хлорбензола и частичного выпадения крупной взвеси ДДТ. Отстоенная вода поступает на песчаный фильтр *2* для освобождения от взвешенных и диспергированных частиц ДДТ. Фильтроцикл заканчивается при проскоке ДДТ в фильтрат 1 г/м³. Регенерация песчаных фильтров производится обратным током воды, прошедшей очистку от хлорбензола. Промывные воды направляются в отстойник *1*. Для удаления хлорбензола освобожденная от взвеси ДДТ сточная вода поступает в адсорбционные колонны *3*, загруженные углем КАД-иодный. После проскока хлорбензола (~2 мг/л) активный уголь регенерируют водяным паром при 105 °С. Пар, выходящий из адсорбционной колонны *3*, поступает в теплообменник *4* и конденсируется. Конденсат из теплообменника *4* направляется в отстойник *5* для разделения хлорбензольной и водной фаз. Нижний хлорбензольный слой отводится на утилизацию, а водный слой присоединяется к сточным водам, поступающим в адсорбционные колонны *3* для очистки от хлорбензола. Очищенная от хлорбензола сточная вода поступает в реактор *6*, куда из напорного бака *7* подают 40%-ный раствор гидроксида натрия, доводя значение pH стока до 11,5—12. Затем воду насосом перекачивают в отстойник *8* для отделения выпавших хлопьев гидроксида железа. Отстоенная вода поступает на песчаный фильтр *9* со скоростью 1,3 м/ч, после чего направляется в адсорбционные колонны *10* для очистки от растворенного хлороформа. После проскока хлороформа (~5 г/м³) колонна отключается на регенерацию. Очищенная вода содержит продукт омыления хлораля — формиат натрия, но полностью освобождена от хлорорганических загрязнений. Вода после адсорбционной очистки направляется на общезаводские очистные сооружения.

Регенерация отработанного угля во всех адсорбционных колоннах осуществляется паром. Поэтому для уменьшения тепловых потерь колонны с углем и трубопроводы снаружи должны быть теплоизолированы. Пар подается в колонну сверху через распределительную решетку или перфорированную крестовину. Перед поступлением в колонну пар должен быть отделен от конденсата в конденсационном горшке. Отводится пар снизу колонны под опорной решеткой, на которой лежит слой угля. Удельный расход пара составляет 0,96 кг/кг угля. Содержание хлороформа в паре на выходе из адсорбционной колонны с углем — не менее 5%. Прошедший колонну пар поступает в теплообменник *11*. Конденсат сливается в сепаратор *12*, откуда хлороформ отбирается и направляется на ректификационную установку для получения товарного продукта. Водный слой конденсата присоединяется к сточным водам, поступающим на очистку от хлороформа.

Технологическая схема локальной установки для очистки сточных вод экстракцией. Типичная установка для экстракционной очистки сточных вод состоит из трех основных узлов: 1) подготовки сточных вод к экстракционной обработке; 2) экстракции растворенных органических продуктов из сточных вод и 3) регенерации экстрагента и выделения сырого экстрагированного вещества, которое далее перерабатывается в товарный продукт.

Наибольшее распространение получили экстракционные установки для извлечения фенолов, хотя они не менее эффективны при локальной очистке производственных стоков от многих других продуктов органического синтеза (ароматических аминов, органических кислот и т. п.), если стоимость этих продуктов достаточно высока, чтобы утилизация компенсировала расходы на извлечение.

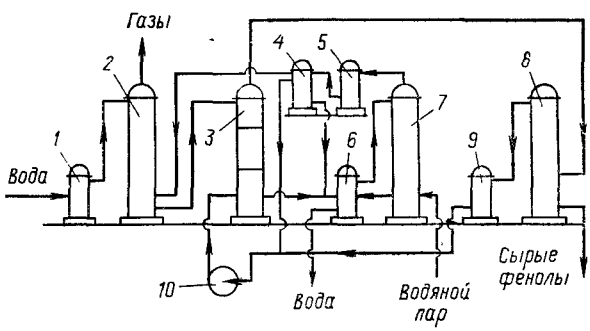


Рис. IX-15. Схема локальной установки для экстракционного обесфеноливания сточной воды феносольваном:

1 — холодильник; *2* — оросительная колонна; *3* — экстрактор; *4* — сепаратор; *5, 9* — конденсаторы; *6* — теплообменник; *7* — отгонная колонна; *8* — дистилляционная колонна; *10* — сборник феносольвана.

Схема очистки сточных вод от фенола экстрагированием феносольваном показана на рис. IX-15. Сточные воды отстаиваются от взвешенных веществ, охлаждаются и подвергаются карбонизации барботированием диоксида углерода или дымовых газов. Этот процесс необходим в тех случаях, когда в стоках, наряду с фенолами содержатся слабые основания (гидроксид аммония или амины). Карбонизация приводит к снижению pH и феноляты переходят в неионизированные молекулы фенолов. При карбонизации выпадает и карбонат кальция, т. е. удаляются катионы жесткости. В тех случаях, когда карбонизация (или заменяющее ее подкисление сточной воды серной кислотой) приводит к выпадению осадков, вода вновь подвергается отстаиванию и фильтрованию. Осветленная вода направляется в скруббер, где используется для улавливания паров растворителя, выходящих из экстракционной колонны и конденсатора смешения. Из скруббера вода перекачивается в экстракционную колонну. Одним из лучших и наиболее универсальных экстрагентов является бутилацетат, который и применяют в ряде промышленных установок.

За рубежом для экстракции часто используют смесь бутилацетата и изоамилацетата, известную под названием феносольван. После экстракции (которую в случае фенола ведут до остаточного содержания его в воде около 1 кг/м^3, так как дальнейшая экстракция менее экономична) воду направляют в конденсатор смешения, в который поступают пары экстрагента, образующиеся на стадии вакуумной отгонки его из очищенной воды. Затем воду направляют в колонну для отгонки растворенной в ней органической жидкости паром, после чего отводят из установки в коллектор общезаводской очистной станции или подвергают дальнейшей локальной адсорбционной доочистке. В этом случае регенерацию активного угля в адсорбционной колонне осуществляют отгонкой адсорбированного вещества водяным паром, как было описано в этой главе, либо экстрагированием адсорбированного продукта тем же растворителем, который применяли в установке для экстракционной предварительной очистки воды. Растворитель из угля после экстракции отгоняют водяным паром. Конденсат, полученный при этом, соединяют с экстрактом, полученным в экстракционной колонне, и направляют в отгонную колонну для отделения растворителя от извлеченного продукта (кубового остатка), который передают для утилизации.

Экономичность таких установок в большой мере зависит от величины потерь экстрагента; эксплуатация их требует значительной культуры производства.

ЛИТЕРАТУРА

К главе I

1. Укрупненные нормы водопотребления и водоотделения для различных отраслей промышленности (Совет эконом. взаимопомощи. ВНИИ ВОДГЕО Госстроя СССР). М., Стройиздат, 1978. 950 с.
2. *Проскуряков В. А., Шмидт Л. И.* Очистка сточных вод в химической промышленности. Л., Химия, 1977. 464 с.
3. *Левагин Р. А. и др.* В кн.: Всесоюзное совещание по совершенствованию методов охраны водоемов от загрязнения сточными водами хлорных производств (Стерлитамак). 1971. Тезисы докладов. Черкассы, НИИТЭхим, 1971, с. 150—154.
4. *Марков П. П.* Системы оборотного водоснабжения промышленных предприятий. М., ЦИНИС Госстроя СССР, 1976. 45 с.
5. *Марков П. П.* Стандарты качества и степень очистки сточных вод при сбросе их в водоемы и повторном использовании в промышленности, сельском хозяйстве. М., ЦИНИС Госстроя СССР, 1976. 43 с.
6. *Когановский О. М., Левченко Т. М., Гора Л. Н.* — Вестник АН УССР, 1976, № 8, с. 86—89.
7. *Когановский А. М. и др.* Использование сточных вод в замкнутых системах промышленного водоснабжения. Киев, НИИНТИ Госплана УССР, 1979. 25 с.
8. *Бертокс П., Радд Д.* Стратегия защиты окружающей среды от загрязнений. М., Мир, 1980. 604 с.
9. *Когановский А. М., Семенюк В. Д.* Оборотное водоснабжение химических предпрнятий. Киев, Будивельник, 1975. 231 с.
10. *Когановский А. М., Левченко Т. М., Гора Л. Н.* — Хим. технол, 1977, № 6, с. 86—90.
11. *Когановский А. М., Левченко Т. М., Гора Л. Н.* — Хим. технол., 1978, № 4, с. 61—63.
12. *Когановский А. М. и др.* Хим. и технол. воды, 1981, т. 3, № 3, с. 254—258.

К главе II

1. *Проскуряков В. А., Шмидт Л. И.* Очистка сточных вод в химической промышленности. Л., Химия, 1977. 484 с.
2. *Фридрихсберг Д. А.* Курс коллоидной химии. Л., Химия, 1974, 352 с.
3. *Кульский Л. А. и др.* Физико-химические основы очистки воды коагуляцией. Киев. Изд-во АН УССР, 1950. 108 с.
4. *Турчинович В. Т.* Водоснабжение промышленных предприятий и населенных мест. III. Улучшение качества воды. М.-Л., 1939. 348 с.
5. *Рода И. Г., Тимошенко М. Н.* Хим. технол., 1978, № 1, с. 30—32.
6. *Лященко П. В.* Гравитационные методы обогащения. М., Гостехиздат, 1940. 360 с.
7. *Тимошенко М. Н., Рода И. Г.* — Хим. и технол. воды, 1980, т. 2, № 1, с. 16—18.
8. *Аэров М. Э., Тодес О. М.* Гидравлические и тепловые основы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем. Л., Химия, 1968. 386 с.
9. *Мацнев А. И.* Очистка сточных вод флотацией. Киев, Будивельник, 1976. 132 с.
10. *Бабенков Е. Д.* Очистка воды коагулянтами. М., Наука, 1977. 335 с.
11. *Егоров Ю. В* Статистика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. М., Атомиздат, 1975. 198 с.
12. *Гольтгоф И. М., Сендэл Е. Б.* Количественный анализ. М.-Л., Госхимиздат, 1948. 668 с.

13. *Lengweiler H., Buser W., Feitknecht W.* — New Chim. acta, 1961, v. 44, N 3, p. 796—802.
14. *Glemser O.* — Nature, 1959, v. 183, N 4666, p 943—948.
15. *Feitknecht W.* — Z. anorg. allgem. Chem., 1960, Bd. 306, N 3—4, S. 220—224.
16. *Hemser O.* — Z. anorg. allgem. Chem., 1960, Bd. 306, N 3—4, S. 228—232.
17. *Ropars G., Rougee M., Momenteau M.* — J. Chim. Phys. chim. biol., 1968, v. 65, N 5, p. 816—820.
18. *Wendt H.* — Inorg. Chem., 1969, v. 8, N 7, p. 1527—1531.
19. *Хамский Е. В.* Кристаллизация из растворов. Л., Наука, 1967. 151 с.
20. *Ahmed S. M.* — Canad. J. Chem., 1966, v. 44, p. 1663—1669.
21. *Gates C. D.* — Water Works Eng., 1963, v. 116, N 5, p. 373—374.
22. *Березюк В. Г. и др.* — ЖФХ, 1976, т. 50, № 11, с. 2888—2891.
23. *Панченко Н. П., Клименко Н. А.* — Коллоидн. ж., 1976, т. 38, № 5, с. 999—1001.
24. *Клименко Н. А., Лозовская Н. Ф., Кожанов В. А.* — Хим. и технол. воды, 1980, т. 2, № 5, с. 450—454.
25. *Когановский А. М. и др.* Коллоидн. ж., 1979, т. 41, № 1, с. 314—318.
26. *Клименко Н. А., Лупашку Ф. Г., Когановский А. М.* — Коллоидн. ж., 1980, т. 42, № 1, с. 135—139.
27. *Любарский В. М., Рыбников И. Н.* Повышение качества питьевой воды. М., Стройиздат, 1977. 108 с.
28. Пат. 3959133, 1976 г. (США).
29. *Horikoshi Tsutomu, Ebinuma Osatu, Jamakoshi Masaru* — Калина чикёси, 1978, 32, N 10, 593—598.
30. *Любарский В. М.* Осадки природных вод и методы их обработки. М., Стройиздат, 1980. 129 с.
31. А. с. 611891, 1978 г. (СССР).
32. *Pigeon P. E., Linstedt K. D., Benetf E. R.* — J. Amer. Water Works Assoc., 1978, v. 70, N 7, p. 397—403.
33. А. с. 648525 (СССР).
34. *Müller L., Man B.* — Wasserwirt-Wassertechn., 1976, Bd. 26, N 9, S. 312—313.
35. Пат. 52-49429, 1972 г., (Япония)
36. *Nemeth R., Matijevic E.* — Koll. Z.+Z. Polym., 1968, Bd. 225. N 2, S. 155—161.
37. *Соломенцева И. М. и др.* Хим. и технол. воды, 1980, т. 2, № 4, с. 333—336.
38. *Баран А. А. и др.* — Коллоидн. ж., 1980, № 42, № 2, с. 11—17.
39. *Баран А. А. и др.* — Коллоидн. ж., 1976, т. 38, № 1, с. 8—15.
40. *Hoeve C. A. J.* — J. Polym. Sci. (C), 1970, v. 30, N 2, p. 361—365.
41. *Fleer G. J., Lyklema J.* — J. Colloid Interface Sci., 1974, v. 46, N 1, p. 1—12.
42. *Баран А. А. и др.* — Коллоидн. ж., 1976, т. 38, № 5, с. 835—841.
43. *Кульский Л. А. и др.* Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды. Киев, Наукова думка, 1980. 680 с.
44. *Кульский Л. А.* Теоретические основы и технология кондиционирования воды. Киев, Наукова думка, 1980. 564 с.
45. *Василенко А. И., Василенко А. А.* Очистка малых количеств производственных сточных вод. Киев, Будивельник, 1966. 140 с.
46. Справочник проектировщика. Канализация населенных мест и промышленных предприятий. Под общей редакцией канд. техн. наук Г. М. Федоровского. М., Госстройиздат, 1963. 456 с.
47. СНиП II-31—74, ч. 2, гл. 31. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения. М., Стройиздат, 1975. 149 с.
48. *Клячко В. А., Павлов Г. Д.* — Водосиабжение и санитарная техника, 1955, № 4.
49. *Демура М. В.* Проектирование тонкослойных отстойников. Киев, Будивельник, 1981. 51 с.
50. *Зацепин В. М.* Курсовое и дипломное проектирование водопроводных и канализационных сетей и сооружений Л., Стройиздат, 1973. 215 с.
51. *Кульский Л. А., Строкач П. П.* Технология очистки природных вод. Киев. Вища школа, 1981. 327 с.

52. Справочник проектировщика промышленных, жилых и общественных зданий и сооружений. Водоснабжение населенных мест и промышленных предприятий. М., Изд-во литературы по строительству, 1967. 382 с.
53. *Клячко В. А., Апельцин И. Э.* Очистка природных вод. М. Изд-во литературы по строительству, 1971. 579 с.

К главе III

1. *Karger B. L. e. a.* — Sebba F. — Separ. Sci., 1967, v. 2, N 3, p. 401—404.
2. Rao S. R. — Minerals Sci. Eng., 1974, v. 6, N 1, p. 45—50.
3. *Ребиндер П. А.* — В кн.: Новые исследования в области теории флотации. М. — Л., ОНТИ, 1937, с. 8—15.
4. *De Vivo D., Karger B. L.* — Separ. Sci., 1970, v. 5, N 2, p. 145—167.
5. *Collins G. L., Jameson G. J.* — Chem. Eng. Sci., 1977, v. 32, p. 239—246.
6. *Horikawa G.* — Clay Sci., 1975, v. 4, p. 281—290.
7. *Arbiter N. e. a.* — AIChE Symp. Ser., 1975, v. 71, N 150, p. 176—182.
8. *Schulze H. I., Chichos S.* — Freiberg Forschungsh, 1972, A, N 482, S. 7—28.
9. *Сотскова Т. З. и др.* — Химия и технология воды, 1979, № 1, т. I, с. 6—9.
10. *Сотскова Т. З. и др.* Докл. АН УССР. Сер. Б., 1979, № 5, с. 366—368.
11. *Flint L. R., Howarth W. J.* — Chem. Eng. Sci., 1971, v. 26, p. 1155—1168.
12. *Reay D., Ratcliff G. A.* — Canad. J. Chemical Eng., 1973, v. 51, N 4, p. 178—185.
13. *Rubin E., Gaden E. L.* — I chap. 5—7 New Chemical Engineering Separation Techniques/Ed. H. M. Schoch, New York, Interscience, 1962, N 9.
14. *Paris A.* — L'Industrie chimique, 1966, v. 53, N 592, p. 307—314.
15. *Мацнев А. И.* Очистка сточных вод флотацией. Киев, Будивельник, 1976. 132 с.
16. *Gardner N. A.* — Effluent and Water Treatment, 1972, v. 12, N 2, p. 82—85.
17. *Пустовалов М. М. и др.* — В кн.: Вопросы санитарной охраны водоемов и санитариой техники. Сборник научных трудов Пермского политехнического института. 1973, № 141, с. 53—56.
18. *Bikerman J. J.* — Separ. Sci., 1972, v. 7, N 6, p. 647—651.
19. *Ласков Ю. М., Кондратавичус В. И.* — Изв. высш. учебн. зав., Строительство и архитектура, 1969, № 4, с. 141—144.
20. *Яковлев С. В. и др.* — В кн.: Флотационные методы извлечения цеиных компонентов из растворов и очистки сточных вод. Материалы Всесоюзн. семинара. М., 24—26 янв. 1972, вып. 2, с. 82—89.
21. *Агроночик Е. З.* Водоснабжение и канализация предприятий химической промышленности. Л., Изд-во литературы по строительству, 1967. 219 с.
22. *Плешаков В. Д., Чернышев В. Н., Синев О. П.* Метод флотационной очистки. Информ. листок Новочеркасского ордена Трудового Красного Знамени политехнического института им. С. Орджоникидзе. Кафедра водоснабжения и канализации. Новочеркасск, 1971. 2 с.
23. А с. 201263 (СССР).
24. *Chambers D. B., Cotrell W. R.* — Chem. Eng., 1976, v. 83, N 16, p. 95—98.
25. *Крайзман М. А., Эйфер И. Э., Гольман А. М.* — В кн.: Флотационные методы извлечения цеиных компонентов из растворов и очистки сточных вод. Материалы Всесоюзн. семинара. Москва, 24—26 янв. 1972, вып. 2, с. 167—173.
26. Канализация населенных мест и промышленных предприятий. Справочник проектировщика. М., Стройиздат, 1981. 638 с.

К главе IV

1. *Когановский А. М., Левченко Т. М., Кириченко В. А.* — В кн.: Адсорбция и адсорбенты, № 3. Киев, Наукова думка, 1975, с. 13—16.
2. *Дубинин М. М., Заверина Е. Д.* — Изв. АН СССР. ОХН, 1955, № 4. с. 594—602.
3. *Mattson J. S., Mark H. B. Jr.* Activated Carbon. New York, 1971. 211 p.

4. *Киселев А. В.* — В кн: Методы исследования структуры адсорбентов и катализаторов. М., Изд-во АН СССР, 1953, с. 86—91.
5. *De-Boer J. H. e. a.* — J. Catalysis, 1965, v. 4, p. 649—653.
6. *Ван-дер-Плас Т.* — В кн.: Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М., Мир, 1973, с. 436—442.
7. *Кадлец О.* — В кн.: Адсорбция и пористость. М., Наука, 1976, с. 241—248.
8. *Астахов В. А. и др.* — Теор. основы хим. технол., 1972, т. 6, № 5, с. 741—747.
9. *Дубинин М. М., Жуковская Е. Д.* — Изв. АН СССР, ОХН, 1958, № 5, с. 535—544.
10. *Щербакова Е. Д., Киселев А. В.* — В кн.: Сборник работ по физической химии, М. — Л., Изд-во АН СССР, 1947, с. 225—239.
11. *Когановский А. М., Левченко Т. М.* — ЖФХ, 1972, т. 46, № 7, с. 1789—1793.
12. *Lippens B. C., de Boer J. H.* — J. Catalysis, 1965, v. 4, p. 319—323.
13. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М., Мир, 1970. 313 с.
14. *Ларионов О. Н.* — В кн.: Адсорбция и пористость. М., Наука, 1976, с 122—126.
15. *Кириченко В. А. и др.* — В ки.: Адсорбция и адсорбенты, № 2, Киев, Наукова думка, 1974, с. 60—64.
16. *Левченко Т. М.* — В кн.: Адсорбция и пористость, М., Наука, 1976, с 166—167.
17. *Когановский О. М., Левченко Т. М.* — Доповіді АН УССР. Сер. Б, 1976, № 4, с. 326—328.
18. *Левченко Т. М., Какаулина Т. Н., Когановский А. М.* — ЖФХ, 1978, т. 52, № 3, с. 664—667.
19. *Какаулина Т. М., Левченко Т. М., Глухоманюк А. М.* — Хим. технол., 1980, № 1, с. 58—59.
20. *Когановский А. М., Ровинская Т. М.* — Коллоидн. ж., 1966, т. 88, № 2, с. 225—228.
21. *Казакевич П. П., Измайлов Н. А.* — ЖОХ, 1931, т. 1, с. 105—120.
22. *Когановский А. М., Левченко Т. М., Клименко Н. А.* — В ки.: Иониты и ионный обмен. М., Наука, 1965, с. 165—172.
23. *Левченко Т. М.* — Хим. и технол. воды, 1979, т. I, № 1, с. 29—32.
24. *Левченко Т. М.* — В кн.: Исследования в области промышленного применения адсорбентов. М., Изд-во АН СССР, 1961, с. 121—127.
25. *Когановский А. М., Левченко Т. М., Киселева З. Л.* Новые методы очистки сточных вод в химической промышленности. Киев, УкрНИИНТИ, 1971. 25 с.
26. *Ровинская Т. М., Когановский А. М.* — Коллоидн. ж., 1961, т. 23, с. 739—747.
27. *Левченко Т. М., Когановский А. М.* — Укр. хим. ж., 1974, т. 40, № 8, с 816—820.
28. *Когановский А. М., Левченко Т. М.* — Укр. хим. ж., 1968, т. 34, № 2, с. 201—204.
29. *Иванова Л. С., Свинцова Л. Г.* — Укр. хим. ж., 1960, т. 26, № 1, с. 58—60.
30. *Клименко Н. А., Пермиловская А. А., Поляков В. Е.* — Коллоидн. ж., 1979, т. 41, № 6, с. 1081—1086.
31. *Клименко Н. А., Когановский А. М., Трясорукова А. А.* — Коллоидн. ж., 1975, т. 37, № 5, с. 972—974.
32. *Клименко Н. А., Лупашку Ф. Г., Когановский А. М.* — Коллоидн. ж., 1980, т. 42, № 1, с. 135—139.
33. *Киселев А. В.* — ЖФХ, 1961, т. 35, № 3, с. 233—257.
34. *Oscik J., Wakstmundzki A.* — Annales Universitatis Mariae Sklodowska. Sectio A. A. — Physic et Chemia, 1956, v. 9, p. 9—16.
35. *Когановский А. М., Левченко Т. М., Кириченко В. А.* — Адсорбция растворенных веществ. Киев, Наукова думка, 1977. 220 с.
36. *Когановский А. М., Левченко Т. М.* — Коллоидн. ж., 1969, т. 31, № 3, с. 384—387.
37. *Когановский А. М., Левченко Т. М.* — Укр. хим. ж., 1966, т. 32, № 11, с. 1232—1234.

38. *Когановский А. М., Левченко Т. М.* — Укр. хим. ж., 1966, т. 32, № 6, с. 579—583.
39. *Ровинская Т. М., Когановский А. М.* Коллоидн. ж., 1962, т. 24, № 1, с. 67—73.
40. *Когановский А. М., Ровинская Т. М.* — В кн.: Иониты и ионный обмен. М., Наука, 1967, с. 172—176.
41. *Когановский А. М., Левченко Т. М.* — В кн.: Иониты и нонный обмен. М., Наука, 1967, с. 177—182.
42. *Когановский А. М., Левченко Т. М., Кириченко В. А.* — Укр. хим. ж., 1970, т. 36, № 4, с. 339—342.
43. *Когановский А. М., Левченко Т. М., Кириченко В. А.* — В кн.: Физическая адсорбция из многокомпонентных фаз. М., Наука, 1972, с. 148—155.
44. *Левченко Т. М., Кириченко В. А.* — В кн.: Физико-химическая механика н лиофильность дисперсных систем. Киев, Наукова думка, 1975, № 7, с. 27—30.
45. *Левченко Т. М., Кириченко В. А., Когановский А. М.* — Укр. хим. ж., 1976, т. 42, № 8, с. 875—876.
46. *Когановский А. М., Кириченко В. А., Левченко Т. М.* — В кн.: Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем, № 7. Киев, Наукова думка, 1975, с. 30—32.
47. *Когановский А. М., Клименко Н. А.* Физико-химические основы извлечения поверхностио-активных веществ из водных растворов и сточных вод. Киев, Наукова думка, 1978. 176 с.
48. *Клименко Н. А.* Коллоидн. ж., 1978, т. 40, № 5, с. 994—997.
49. *Клименко Н. А.* — Коллоидн. ж., 1978, т. 40, № 6, с. 1105—1109.
50. *Клименко Н. А.* — Укр. хим. ж., 1978, т. 44, № 4, с. 380—383.
51. *Клименко Н. А.* — Укр. хим. ж., 1978, т. 44, № 2, с. 143—147.
52. *Клименко Н. А.* — Коллоиди. ж., 1979, т. 41, № 4, с. 781—784.
53. *Radke C. J., Prausnitz J. M.* — AIChE J., 1972, v. 18, p. 761—768.
54. *Левченко Т. М.* — В кн.: Перспективы охраяы окружающей среды иа основе безотходной технологии промышленности республики, Киев, Об-во Знание УССР, 1977, с. 7—8.
55. *Родзиллер И. Д., Тарнопольская М. Г.* — Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1972, т. 17, № 2, с. 156—162.
56. *Левченко Т. М., Гора Л. Н.* — Хим. и технол. воды, 1979, т. 1, № 2, с. 29—31.
57. *Когановский А. М. и др.* — Хим. и технол. воды, 1981, т. 3, № 3, с. 254—258.
58. *Левченко Т. М., Марутовский Р. М., Каганов В. Я.* — Хим. и технол. воды, 1981, т. 3, № 2, с. 104—107.
59. *Левченко Т. М., Кожанов В. А.* — Хим. н технол. воды, 1979, т. 1, № 2, с. 9—12.
60. *Романков П. Г., Лепилин В. Н.* — ЖПХ, 1956, т. 29, № 5, с. 548—553.
61. *Рода И. Г., Марутовский Р. М.* — Укр. хим. ж., 1977, т. 43, № 7, с. 698—702.

К главе V

1. *Тимофеев Д. П.* Кинетика адсорбции, М., Изд-во АН СССР, 1962. 250 с.
2. *Романков П. Г., Рашковская Н. Б., Фролов В. Ф.* Массообменные процессы химической технологии. Л., Наука, 1975, 333 с.
3. *Шлихтинг Г.* Теория пограничного слоя, М., Наука, 1974, 711 с.
4. *Кафаров В. В.* Основы массопередачи. М., Химия, 1971, 494 с.
5. *Касаткин А. Г.* Основные процессы и аппараты химической техиологии. М., Химия, 1973, 752 с.
6. *Аксельруд Г. А., Молчанов А. Г.* Растворение твердых веществ. М., Химия, 1977. 268 с.
7. *Сенявин М. М. и др.* Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов. М., Наука, 1972. 176 с.
8. *Забежинский Я. Л.* — ЖФХ, 1943, т. 17, № 1, с. 32—34.
9. *Туницкий Н. Н., Каминский В. А., Тимашев С. Ф.* Методы физнко-химнческой кинетики. М., Химия, 1972. 197 с.

10. *Золотарев П. П.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 2055—2057.
11. *Рудобашта С. П.* Массоперенос в системах с твердой фазой. М., Химия, 248 с.
12. *Рода И. Г., Тимошенко М. Н., Марутовский Р. М.* — Укр. хим. ж., 1979, т. 45, № 7, с. 603—609.
13. *Wilke C. P., Chang P.* — AIChE J., 1955, v. 1, N 2, p. 264—270.
14. *Аэров М. Э., Тодес О. М.* Гидравлические и тепловые основы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем. Л., Химия, 1968. 386 с.
15. *Марутовский Р. М., Жук П. Ф.* — Хим. и технол. воды, 1980, т. 2, № 1, с. 12—16.
16. *Проскуряков В. А., Шмидт Л. И.* Очистка сточных вод в химической промышленности. Л., Химия, 1977. 463 с.
17. *Тимошенко М. Н., Марутовский Р. М., Рода И. Г.* — Хим. и технол. воды, 1979, т. 1, № 1, с. 18—22.
18. *Федоткин И. М. и др.* — ЖФХ, 1974, т. 48, № 2, с. 473—475.
19. *Мамченко А. В., Марутовский Р. М., Когановский А. М.* — Коллоидн. ж., 1979, т. 41, № 1, с. 59—63.
20. *Nereitnieks I.* — Chem. Eng. Sci., 1976, v. 31, p. 1029—1035.
21. *Мамченко А. В., Марутовский Р. М., Когановский А. М.* — ДАН УССР, Сер. Б., 1978, № 5, с. 439—442.
22. *Мамченко А. В., Марутовский Р. М., Когановский А. М.* — ЖФХ, 1979, т. 53, с. 1307—1309.
23. *Мамченко А. В., Марутовский Р. М., Когановский А. М.* — ЖФХ, 1979, т. 53, с. 1309—1311.
24. *Мамченко А. В., Марутовский Р. М., Когановский А. М.* — ЖФХ, 1979, т. 53, № 5, с. 1312—1313.
25. *Золотарев П. П., Дубинин М. М.* — ДАН, 1973, т. 210, с. 136—139.
26. *Бюлов М. и др.* — В кн.: Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л., Наука, 1978, с. 67—72.
27. *Bülow M. e. a.* — J. C. S. Faraday I, 1980, v. 76, p. 597—615.
28. *Золотарев П. П., Марутовский Р. М., Дубинин М. М.* — ДАН, 1977, т. 237, с. 137—139.
29. *Komiyama H., Smith J. M.* — AIChE J., 1974, v. 20, p. 1100—1117.
30. *Suzuki M., Kawazoe K.* — J. Chem. Eng. Jap., 1975, v. 8, p. 379—382.
31. *Paterson S.* — Proc. Phys. Soc., 1947, v. 59, p. 50—58.
32. *Когановский А. М. и др.* — ДАН УССР, Сер. Б., 1974, № 6, с. 546—549.
33. *Янке Е., Эмде Ф., Леш Ф.* Специальные функции. М., Наука, 1964. 344 с.
34. *Когановский А. М. и др.* — Укр. хим. ж., 1977, № 43, № 7, с. 693—698.
35. *Авгуль Н. Н., Киселев В. А., Пошкус Д. П.* Адсорбция газов и паров на одиородных поверхностях. М., Химия, 1975. 386 с.
36. *Иоффе Б. В.* Рефрактометрическне методы химии. Л., Химия, 1974. 400 с.
37. *Марутовский Р. М., Мамченко А. В.* — В кн.: Материалы VI Всесоюзного симпозиума по современным проблемам самоочищения водоемов и регулирования качества воды. Таллин, 1979. с. 129—131.
38. *Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А.* Фязическая химия, М., Металлургия, 1963. 250 с.
39. *Забежинский Я. Л.* — ЖФХ, 1940, т. 14, № 1, с. 137—139.
40. *Жуховицкий А. А., Забежинский Я. Л., Веничкина А. Н.* — ЖФХ, 1941, т. 15, № 2, с. 174—183.
41. *Романков П. Г., Лепилин В. Н.* Непрерывная адсорбция газов и паров. Л., Химия, 1968. 227 с.
42. *Лыков А. В.* Теория теплопроводности. М., Высшая школа, 1967. 599 с.
43. *Сенявин М. М.* Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ, М., Химия, 1980, 272 с.
44. *Жуков А. Н., Монгайт И. Л., Родзиллер И. Д.* Методы очистки производственных сточных вод. М., Стройиздат, 1977. 208 с.
45. *Вигдорчик Е. М., Шейнин А. Б.* Математическое моделирование непрерывных процессов растворения. Л., Химия, 1971. 248 с.
46. *Рода И. Г., Ткачев В. А., Марутовский Р. М.* — Хим. и технол. воды, 1979, т. 1, № 2, с. 12—16.
47. *Марутовский Р. М. и др.* — Хим. и технол. воды, 1980, т. 2, № 3, с. 206—210.

48. *Серпионова Е. Н.* Промышленная адсорбция газов и паров. М., Высшая школа, 1969, 416 с.
49. *Кельцев Н. А.* Основы адсорбционной техники. М., Химия, 1976. 511 с.
50. *Hashimoto K., Miura K., Tsukano M.* — J. Chem. Eng. Jap., 1977, v. 10, N 1, p. 68—77.
51. *Шилов Н. А., Лепинь Л. К., Вознесенский С. А.* — ЖРФХО, 1929, т. 51, с. 1107—1123.
52. *Treybal K.* Mass-transfer operation. New York, McGrow-Hill Book Company, 1968. 717 p.
53. *Жуховицкий А. А., Забежинский Я. Л., Тихонов А. Н.* — ЖФХ, 1945, т. 19, № 6, с. 253—261.
54. *Китаев Б. И., Ярошенко Ю. Г., Лазарев Б. Л.* Теплообмен в доменной печи. М., Металлургия, 1966. 355 с.
55. *Забежинский Я. Л., Жуховицкий А. А., Тихонов А. Н.* — ЖФХ, 1949, т. 23, № 2, с. 192—201.
56. *Маруговский Р. М., Когановский А. М., Рода И. Г.* — ЖФХ, 1976, т. 50, № 2, с. 443—448.
57. *Рода И. Г. и др.* — ЖПХ, 1980, т. 53, № 3, с. 686—687.
58. *Золотарев П. П.* — ЖФХ, 1974, т. 48, с. 113—117.
59. *Glueckauf R.* — Trans. Faraday Soc., 1955, v. 51, p. 1540—1548.
60. *Маруговский Р. М. и др.* — ЖФХ, 1977, т. 51, № 7, с. 1751—1755.
61. *Sung E., Han C. D., Rhee H.-K.* — AIChE J., 1979, v. 25, N 1, p. 87—100.
62. *Тодес О. М.* — В кн.: Кинетика и динамика физической адсорбции. М., Наука, 1973, с. 205—213.
63. *Rhee H.-K., Amundson N. R.* — Chem. Eng. Sci., 1979, v. 28, p. 55—62.
64. *Когановский А. М., Стемпковская Л. А.* — ЖПХ, 1960, т. 33, с. 2042—2049.
65. *Рода И. Г., Маруговский Р. М.* — Укр. хим. ж., 1977, т. 43, № 7, с. 698.
66. *Романков П. Г., Лепилин В. Н., Немет Е. С.* — Хим. наука и пром., 1956, т. 1, № 3, с. 317—324.
67. *Бородуля В. А., Гупало Ю. П.* Математические модели химических реакторов с кипящим слоем. Минск, Наука и техника, 1976. 208 с.
68. *Тодес О. М., Цитович О. Б.* Аппараты с кипящим зернистым слоем. Гидравлические и тепловые основы работы. Л., Химия, 1981. 296 с
69. *Тодес О. М., Лезин Ю. С.* — ЖФХ, 1966, т. 40, № 5, с. 1034—1040.
70. *Лезин Ю. С.* — ЖФХ, 1966, т. 40, № 10, с. 2454—2457.
71. *Тодес О. М.* — В кн.: Кинетика и динамика физической адсорбции. М., Наука, 1973, с. 205—213.

К главе VI

1. *Suhr L. G., Culp G. L.* — Water a. Sewage Works, 1974, Ref. Number, p. 104—112.
2. *Weber W. J. Jr., Hopkins C. B., Bloom R. Jr.* — Water Qual. Improv. Phys. a. Chem. Process, Austin. Tex., 1970, N 3, p. 294—311.
3. Справочник проектировщика. Водоснабжение населенных мест и промышленных предприятий, 2-е изд. М., Стройиздат, 1977. 288 с.
4. *Серпионова Е. Н.* Промышленная адсорбция газов и паров. М., Высшая школа, 1969. 414 с.
5. *Кельцев Н. В.* Основы адсорбционной техникн. М., Химия, 1976. 511 с.
6. Пат. 3867293, 1975 г. (США).
7. Очистка пронзводственных сточных вод/Под ред. Ю. И. Турского и И. В. Филиппова. Л., Химия, 1967. 331 с.
8. *Когановский А. М. и др.* Очистка промышленных сточных вод. Киев, Техника, 1974. 257 с.
9. *Киевский М. И., Евстратов В. Н., Семенюк В. Д.* Очистка сточных вод предприятий хлорной промышленности. М., Химия, 1978. 192 с.
10. *Culp R. L.* — Public Works, 1980, v. 111, N 2, p. 83—87.
11. Process Desin Manual for Carbon Adsorption. U. S. Environmental Protection Agency. Technology Trans., 1973. 128 p.
12. Пат. 3436344, 1969 г. (США).
13. Пат. 3513081, 1970 г. (США).

14. Пат. 26323, 1971 г. (Япония).
15. *Лукьянов П. И.* Аппараты с движущимся зернистым слоем. Теория и расчет. М., Машиностроение, 1974. 184 с.
16. *Treybal K.* Mass Transfer Operations. New York, McGrow-Hill Book Company, 1968. 717 p.
17. Пат. 4086162, 1978 г. (США).
18. Заявка 52-90471, 1977 г. (Япония).
19. А. с. 218070, 1968 г. (СССР).
20. А. с. 291960, 1971 г. (СССР).
21. *Аэров М. Э., Тодес О. М.* Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем. Л., Химия, 1968. 512 с.
22. *Разумов И. М.* Псевдоожижение и пневмотранспорт сыпучих материалов. М., Химия, 1972. 240 с.
23. *Жаворонков Н. М.* Гидравлические основы скрубберного процесса и теплопередача в скрубберах. М., Советская наука, 1944 249 с
24. *Требин Г. Ф.* Фильтрация жидкостей и газов в пористых средах. М., Гостоптехиздат, 1959. 326 с.
25. *Ergun S.* — Chem. Eng. Progr., 1952, v. 48, p. 89—96.
26. *Тимошенко М. Н., Рода И. Г., Черкасов В. М.* — Хим. и технол. воды, 1981, т. 3, № 6, с. 486—490.
27. *Когановский А. М. и др.* Адсорбционная технология очистки сточных вод. Киев, Техника, 1981. 175 с.
28. *Карпачева С. М., Захаров Е. И.* Основы теории и расчета пульсационных колонных реакторов М., Атомиздат, 1980, с. 256.
29. *Гальперин Н. И., Айнштейн В. Г., Кваша В. Б.* Основы техники псевдоожижения. М., Химия, 1967. 664 с
30. *Полтавцев В. И. и др.* — ЖПХ, 1977, т. 50, № 2, 468 (Деп. ВИНИТИ, 1976, 36 с.).
31. *Swinton E. A., Weiss D. E.* — Austral. J. Appl. Sci., 1953, v. 4, N 2, p. 316—328.
32. *Рода И. Г., Черкасов В. М.* — Хим. пром., 1981, № 8, с. 43—45.
33. А. с. 294633, 1971 г. (СССР).
34. *Ходоров Е. И., Вертешев М. С.* — Водоснабжение и сан. техника, 1972, № 11, с. 1—4.
35. А. с. 797743, 1981 г. (СССР).
36. *Семенюк В. Д. и др.* Строительство и эксплуатация бессточных систем промышленного водоснабжения/Под ред. А. М. Когановского. Киев. Будивельник, 1981. 176 с.
37. Заявка 2437745, 1976 г. (ФРГ).
38. *Рода И. Г.* — Хим. технол., 1974, № 4, с. 53—54.
39. *Фридланд М. И., Скобло А. И.* — Изв. вузов, нефть и газ, 1960, № 9, с. 97—101.
40. Заявка 61796, 1974 г. (Япония), заявка 2524603, 1975 г. (ФРГ); пат. 4042500, 1977 г. (США).
41. А. с. 354881, 1972 г. (СССР).
42. *Рода И. Г., Тимошенко М. Н.* — Хим. технол., 1978, № 1, с. 30—32.
43. *Касаткин А. Г.* Основные процессы и аппараты химической технологии. М., Химия, 1973. 752 с.
44. *Коган В. Б.* Теоретические основы типовых процессов химической технологии. Л., Химия, 1977. 592 с.
45. *Штербачек З., Тауск П.* Перемешивание в химической промышленности. Пер. с чеш./Под ред. И. С. Павлушенко Л., ГСНТХ, 1963. 416 с.
46. *Стренк Ф.* Перемешивание и аппараты с мешалками. Пер. с польск./Под ред. И. А. Щупляка, Л., Химия, 1975. 884 с.
47. *Васильцов Э. А., Ушаков В. Г.* Аппараты для перемешивания жидких сред. Справочное пособие. Л., Машиностроение, 1979. 272 с.
48. *Разумов И. М.* Пневмо- и гидротранспорт в химической промышленности. М., Химия, 1979, 278 с.
49. *Силин Н. А. и др.* Гидротранспорт. Киев, Наукова думка, 1971. 356 с.
50. *Брагинский Л. Н. и др.* Моделирование аэрационных сооружений для очистки сточных вод. Л., Химия, 1980. 144 с.

51. *Хуссейн Н. А., Сигел Р.* Теоретические основы инженерных расчетов. М., Мир, 1976.
52. *Карелин Я. А. и др.* Очистка производственных сточных вод в аэротенках. М., Стройиздат, 1973. 223 с.
53. *Жуков П. И., Монгайт И. Л., Родзиллер И. Д.* Методы очистки производственных сточных вод. М., Стройиздат, 1977. 208 с.
54. *Яковлев С. В., Краюхина Т. А.* Биохимические процессы в очистке сточных вод. М., Стройиздат, 1980. 220 с.

К главе VII

1. *Panier P., Riba J., Couders J.* — Chem. Eng., 1980, v. 20, N 2, p. 157—165.
2. *Бехер Р. М.* Автореф. канд. дис. М., Научно-исследовательский институт полупродуктов и красителей МХП, 1966.
3. *Когановский А. М. и др.* Очистка промышленных сточных вод. Киев, Техника, 1974. 257 с.
4. Пат. 4187195 (США).
5. *Maier D.* — Vom Wasser 1971, v. 38, p. 255—268.
6. Пат. 516479 (Швейцария).
7. *Троянов И. Л. и др.* Хим. наука и пром., 1957, т. 2, № 5.
8. *Бехер и др* Укр. хим. ж., 1961, т. 27, № 3, с. 305—310.
9. *Backer C. D. e. a.* — AIChE Symp. Ser., 1974, v. 70, N 136, p. 686—692.
10. Пат. 54-30674 (Япония) опубл. 2.10.1979.
11. Пат. 4071398 (США) опубл. 31.01.1978.
12. *Rosenblatt D. H.* — Pollut. Eng. and Sci. Solut. New York — London, 1973, p. 272—277.
13. *Spano L. A.* — Pollut. Eng. and Sci. Solut. New York — London, 1973, p. 288—297.
14. *Якимова Т. И.* Автореф. канд. дис., Киев, 1980.
15. Пат. 50-10547, 1975 (Япония) опубл. 22.04.1975.
16. Пат. 55-50713, 1980 (Япония) опубл. 19.12.1980.
17. Пат. 2094336 (Франция) опубл. 4.02.1972.
18. *Когановский А. М., Гора Л. Н.* — Укр. хим. ж., 1969, т. 35, № 4, с. 400—402.
19. *Когановский А. М. и др.* Адсорбционный метод очистки промышленных сточных вод от дихлорэтана, хлороформа и четыреххлористого углерода. Информационное письмо ИКХХВ АН УССР № 6. Киев, Наукова думка, 1969. 2 с.
20. *Agraman J., Sassu G. M.* — J. Jap. Sewage Works assoc., 1976, v. 13, N 151, p. 50—53.
21. *Juntgen H., Klein L.* — Energy Sourses, 1976, 2, N 4, p. 311—330.
22. *Когановский А. М., Кудельская Г. А., Киселева З. Л.* Защита водного и воздушного бассейнов от загрязнений. Киев, УкрНИИНТИ, 1972. 47 с.
23. *Suzuki M. e. a.* — Chem. Eng. Sci., 1978, v. 33, N 3, p. 271—278.
24. *Sewald H., Juntgen H.* — Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1977, v. 81, N 7, p. 638—645.
25. *Фирсов А. И. и др.* Гидролиз и лесохим. пром. 1974, № 1, с. 6—7.
26. А. с. 448872 (СССР) опубл. 23.04.1975.
27. *Шарифов Р. Р., Шульц Е. В., Абрамян С. С.* — Труды Бакинского ВНИИВОДГЕО, 1974, вып. 8. с. 69—71.
28. *Смирнов А. В.* — Труды ВНИИВОДГЕО, 1974, вып. 47, с. 136—141.
29. *Браславский И. И. и др.* Проектирование бессточных систем промышленного водоснабжения. Киев, Будивельник, 1977. 204 с.
30. *Яковлев С. В. и др.* Очистка производственных сточных вод. Москва, Стройиздат, 1977. 320 с.
31. *Culp R. L.* — Publ. Works, 1980, v. 111, N 2, p. 83—87.
32. *Erskine D. B., Schuliger W. G.* — Chem. Eng. Progr., 1971, v. 67, N 11, p. 41—44.
33. *Shell G. L. e. a.* — Applications of New Concepts of Physical-Chemical Waste Water Treatment. Sept. 18—22, 1972, v. 1, Pergamon Press. Inc., New York, 1972, p. 167—178.

34. *Махорин К. Е., Тищенко А. Т.* Высокотемпературные установки с кипящим слоем. Киев, Техника, 1966. 189 с.
35. Пат. 4248706, 1981 г. (США). Repik A. G.
36. *Козьмин Г. В., Можаева В. И., Талипова Р. М.* — В кн.: Исследование адсорбционных процессов и адсорбентов. Ташкент, ФАН, 1979, с. 301—304.
37. *Вебер Н. В., Табачкова С. И.* — Хим. и технол. воды, 1980, т. 2, № 4, с. 322—324.
38. *Когановский А. М., Канинская Р. Л.* Хим. и технол. воды. 1981, т. 3, № 3, с. 437—439.
39. Пат. 52-47757 (Япония) опубл. 5.12.1977.
40. А. С. 55-37475, 1980 (Япония).
41. Пат. 49-130002, 1979 (Япония).
42. Пат. 49-143198, 1980 (Япония).
43. Пат. 53-105628, 1980 (Япония).

К главе VIII

1. *Лурье А. А.* Сорбенты и хроматографические носители. М., Химия, 1972. 320 с.
2. *Николаев А. В. и др.* В кн.: Теория и практика сорбционных процессов (Труды Воронежского государственного университета), 1978, вып. 12, с. 9—21.
3. *Гребенюк В. Д., Мазо А. А.* Обессоливание воды ионитами. М., Химия, 1980, 256 с.
4. *Заостровский Ф. П., Сошина Л. П., Нудель А. М.* — Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1973, т. 16, № 5, с. 789—792.
5. *Гельферих Ф.* Иониты. Основы ионного обмена. Пер. с англ./Под ред. С. М. Черноброва. М., Изд-во иностр. литер., 1960. 490 с.
6. *Glueckauf E., Kitt G. P.* — Proc. Roy. Soc., 1956, v. A 228, p. 322—330.
7. *Pepper K. W., Reichenberg D.* — Z. Elekt., 1953, v. 57, p. 185—192.
8. *Мелешко В. П., Шамрицкая И. П., Раильченко Н. А.* — В ки.: Исследование и свойства ионообменных материалов. М., Наука, 1964. с. 73—78.
9. *Буравлев Е. П., Когановский А. М.* — Укр. хим. ж., 1979, т. 45, № 1, с. 35—37.
10. *Когановский А. М., Буравлев Е. П.* — ЖПХ, 1979, т. 52, № 10, с. 2370—2371.
11. ГОСТ 17338—71. Иониты, метод определения осмотической стабильности.
12. *Сенявин М. М. и др.* Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов. М., Наука, 1972, 176 с.
13. *Сенявин М. М.* Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. М., Химия, 1980. 272 с.
14. *Кокотов Ю. А., Пасечник В. А.* Равновесие и кинетика ионного обмена. Л., Химия, 1970. 336 с.
15. *Сенявин М. М. и др.* Теоретические основы деминерализации пресных вод. М., Наука, 1975. 326 с.
16. Водоподготовка. Процессы и аппараты/Под ред. О. И. Мартыновой. М., Атомиздат, 1980. 352 с.
17. *Заграй Я. М. и др.* Химия и технол. воды, 1979. т. 1. № 1, с. 51—56.
18. *Когановский А. М., Левченко Т. М., Гора Л. Н.* — Хим. технол., 1977, № 6, с. 25—28.
19. *Горшков В. И., Сафонов С. М., Воскресенский Н. М.* Ионный обмен в противоточных колонках. М., Наука, 1981. 224 с.
20. А. с. 338491 (СССР), БИ, 1972, № 16.
21. А. с. 512788 (СССР), БИ, 1976, № 17.

К главе IX

1. *Лукиных Н. А., Липман Б. Л., Терентьева Н. А.* — Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1972, т. 17, № 2, с. 139—142.
2. *Когановский А. М., Семенюк В. Д.* Оборотное водоснабжение химических предприятий. Киев, Будивельник, 1975, с. 232.

3. *Браславский И. Н. и др.* Проектирование бессточных схем промышленного водоснабжения. Киев, Будивельник, 1977. 204 с.
4. *Лукиных Н. А., Липман Б. Л., Кришгул В. П.* Методы доочистки сточных вод. М., Стройиздат, 1978. 156 с.
5. *Smith J. M., Masse A. N., Feige W. A.* — Chem. Wastewater Treatment, 1972 1, Sept. 18—22, p. 104—117.
6. *Cover A. E., Wood C. D.* — Chem. Eng. Progr. Symp. Series, 1971, v. 67 N 9, p. 135—146.
7. *Ucida S.* — Sci. a. Ind., 1974, v. 48, N 9, p. 357—364.
8. *Kreisl J. F., Westrik J. J.* — Chem. Wastewater Treatment, 1972, 1, Sept. 18—22, p. 1—11.
9. *Костовецкий Я. И., Омельянец Н. И., Толстопятова Г. В.* Гигиена доочистки сточных вод. Киев, Здоровье, 1977. 128 с.
10. *Запорников В. П.* — В кн.: Материалы 4-го Всес. симп. по современным проблемам самоочищения и регулирования качества воды. Таллин, 1972. р. 16—17.
11. *Яковлев С. В., Ванин В. В.* Водоснабжение и сан. техника, 1972, № 10, с. 33—357.
12. *Brooks R. W., Mun A. M.* — J. Water Pollution Control, 1969, v. 68, N 2, p. 129—133.
13. *Naylor A. E., Evans S. C., Dunscomse K. M.* — Water Pollut. Control, 1967, v. 66, N 4, p. 77—82.
14. *Peter C. G., Isaak R. L., Hibberd R.* — Water Research, 1972, v. 6, N 3, p. 38—42.
15. *Stephan G., Weinberg L.* — J.W.P.C. Federation, 1968, v. 40, p. 529—534.
16. *Ide T., Matsomoto N., Arimitsun H.* — Chem. Eng. Progr. Symp. Series, 1967, v. 63, p. 46—54.
17. *Diaper E. W. J.* — Water a. Sewage Works, 1969, v. 116, N 6, p. 202—207.
18. *Быков С. М.* Городское хозяйство Москвы, 1966, № 10, с. 43—44.
19. *Hamisch B. J.* — Stuttgarter Berichte fur Siedlungswasser wirtschaft, 1966, Bd. 18, N 2, p. 255—264.
20. *Жуков А. И., Монгайт, Родзиллер И. Д.* Методы очистки производственных сточных вод. М., Стройиздат. 1977, 204 с.
21. *Cherry A. Z., Schuessler R. G.* — Water a. Wastes Eng., 1971, v. 8, N 3, p. 32—35.
22. *Culp R. L.* — Water a. Wastes Eng., 1972, v. 9, N 12, p. 64—66.
23. *Urano K., Chanyasak V.* — Water Pollnt. Countries Proc. Int. Conf. Bangkok, 1978, p. 567—572.
24. *Liebig W., Hosenfeld E.* — Water a. Wastes. Eng., v. 10, 3, p. 38—39.
25. *Когановский А. М. и др.* Использование сточных вод в замкнутых системах промышленного водоснабжения. Киев, УкрНИИНТИ, 1979, с. 16.
26. *Хидеки Р.* — Когаку Кодзе. Chem. Fact., 1973, v. 17, N 12, p. 24—32.
27. *Cooper R. E., Thomas E. V.* — Water Pollut. Control., 1974, v. 73, N 5, p. 505—516.
28. *Woodward K. L.* — Amer. Institute Chem. Eng. Symp. Ser., 1975, v. 71, N 145, p. 245—251.
29. *Stander G. L., Van Vuuren L. R. J.* — J.W.P.C. Federation, 1969, v. 41, 355—367.
30. *Stander G. L., Funker J. W.* — Water and Wastes Eng., 1969, v. 7, N 5, p. 66—67.
31. *Яковлев Д. Г., Поляков С. И.* Экономическая эффективиость систем оборотного водоснабжения. М., Химия, 1978. 224 с.
32. *Gaffney I. G., Kunin R., Downing D. G.* — Water Qual. Improv. Phys. and Chem. Process, Austin. Tex., 1970, p. 258—293.
33. *Когановский О. М., Левченко Т. М., Гора Л. Н.* Вісник АН УССР, 1976, № 8, с. 86—89.
34. *Когановский А. М., Левченко Т. М., Гора Л. Н.* — Хим. технология, 1977, № 6, с. 86—90.
35. *Семенюк В. Д. и др.* Строительство и эксплуатация бессточных систем промышленного водоснабжения/Под ред. А. М. Когановского. Киев, Будівельник, 1981. 176 с.

36. Методические указания по очистке и доочистке городских сточных вод физико-химическими методами. Киев, Министерство здравоохранения УССР, Министерство коммунального хозяйства УССР, 1976. 30 с.
37. *Кондратавичус В. И.* — В кн.: Научные труды высших учебных заведений Лат. ССР, строительство и архитектура, 1972, т. 12, № 2, с. 27—32
38. *Kotulski B., Sztafrowski P.* — Prrem. Chem, 1960, v. 39, N 6, S. 373—376.
39. *Piter P.* — Sb. Vysoke chem. techol., Praza Odd Technol. Vody, 1961, v. 5, N 1, S 17—26.
40. *Leslie M. E.* — Amer. Dyestuff Report., 1974, v. 63, N 8, p. 15—16.
41. *Nishimuro Masato, Kozaky Kodzo* — Chem. Fact., 1976, v. 20, N 20, p. 76—80.
42. *Клименко Н. А., Панченко Н. П., Когановский А. М.* Укр. хим. ж, 1971, т. 37, № 7, с. 701—706.
43. *Клименко Н. А, Лупашку Ф. Г., Когановский А. М.* — Коллоидн. ж., 1980, т. 42, № 1, с. 135—139.
44. Пат. 414828, 1979 (США).
45. Пат. 52-20419, 1978 (Япония).
46 *Хагивара Кадзуеси* — «РРМ», 1979, 10, № 8, p. 32—46.
47. А. с. 676568, 1979 (СССР).
48. Пат. 2050874, 1979 (ФРГ).
49. *Schwagler U., Stotz J.* — Melliland Textilberichte, 1980, b. 61, N 4, S. 369—371.
50. *Vysocki J., Höke B.* — Melliland Textilberichte, 1975, b. 56, N 11, S. 919—922.

Александр Маркович Когановский,
Наталия Аркадьевна Клименко,
Тамара Моисеевна Левченко,
Руслан Михайлович Марутовский,
Игорь Григорьевич Рода

ОЧИСТКА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТОЧНЫХ ВОД В ПРОМЫШЛЕННОМ ВОДОСНАБЖЕНИИ

Редактор *Л. В. Швыркова*
Художник *А. Я. Михайлов*
Художественный редактор
К. К. Федоров
Технический редактор
Л. А. Молодцова
Корректор *Н. А. Иванова*

ИБ № 1212

Сдано в наб. 04.07.83. Подп. к печ. 06.09.83. Т. 18543. Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага тип. № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 18. Усл. кр.-отт. 18. Уч.-изд. л. 20,40. Тираж 15 000 экз. Зак. 1402. Цена 1 р. 30 к. Изд. № 2159.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия». 107076, Москва, Стромынка, 13.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Москва, 113105, Нагатинская ул., д. 1.