

Лекция 1.

Классификация сточных вод по целевому назначению.

Воду, используемую в промышленности, подразделяют на охлаждающую, технологическую и энергетическую (рис. 1).

Вода часто служит для охлаждения жидких и газообразных продуктов в теплообменных аппаратах. В этом случае она не соприкасается с материальными потоками и не загрязняется, а лишь нагревается. В промышленности 65-80% расхода воды потребляется для охлаждения. На крупных химических предприятиях потребление охлаждающей воды достигает 440 млн. м³/год. Суммарное количество воды, заключенной в системах охлаждения на предприятиях химической промышленности, составляет 20 млрд. м³/год.

Технологическую воду подразделяют на средообразующую, промывающую и реакцию. Средообразующую воду используют для растворения и образования пульпы, при обогащении и переработке руд, гидротранспорте продуктов и отходов производства; промывающую — для промывки газообразных (абсорбция), жидких (экстракция) и твердых продуктов и изделий; реакцию — в составе реагентов, а также при азеотропной отгонке и аналогичных процессах. Технологическая вода непосредственно контактирует с продуктами и изделиями.

Энергетическая вода потребляется для получения пара и нагрева оборудования, помещений, продуктов

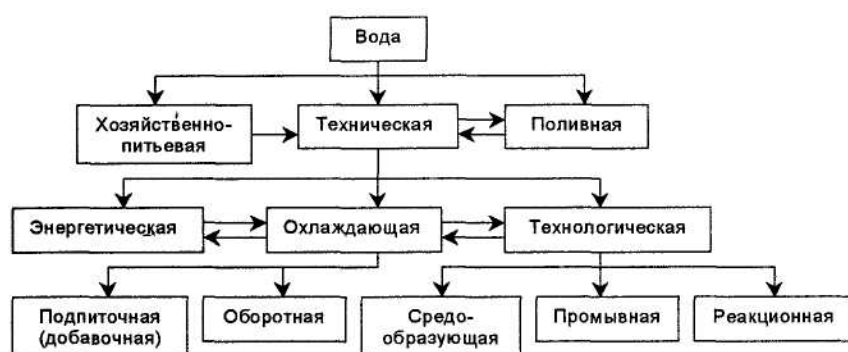


Рис. 1 Классификация вод по целевому назначению

Оборотное водоснабжение

Наиболее перспективный путь уменьшения потребления свежей воды — это создание оборотных и замкнутых систем водоснабжения. Схемы оборотного водоснабжения показаны на рис. 2. При оборотном водоснабжении следует предусмотреть необходимую очистку сточной воды, охлаждение оборотной

воды, обработку и повторное использование сточной воды.

В схеме *а* вода является теплоносителем и в процессе использования не загрязняется, а нагревается; перед повторным использованием ее охлаждают в градирнях, прудах. В схеме *б* воду перед повторным использованием очищают изложенными ниже методами. В схеме *в* воду очищают и охлаждают. Во всех случаях свежая вода добавляется лишь на восполнение потерь.

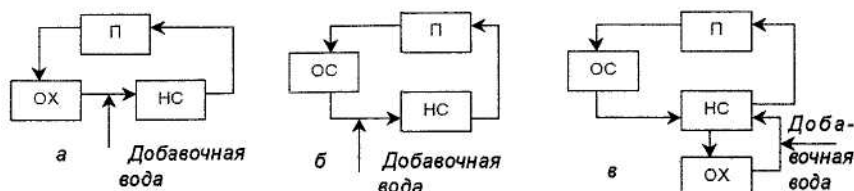


Рис. 2. Схемы оборотного водоснабжения: *а* — с охлаждением воды; *б* — с очисткой воды; *в* — с очисткой и охлаждением воды; П — производство; НС — насосная станция; ОХ — охлаждение воды, ОС — очистка сточной воды

Применение оборотного водоснабжения позволяет в 10-50 раз уменьшить потребление природной воды. Например, для выработки 1 т каучука при прямоточном водоснабжении в старых производствах требуется 2100 м³ свежей воды, а при оборотном водоснабжении — лишь 165 м³. При оборотном водоснабжении значительно уменьшаются капитальные и эксплуатационные затраты. Во всех отраслях промышленности доля оборотной воды непрерывно возрастает. Так, в химической промышленности она возросла до 82,5%.

Эффективность использования воды в производстве оценивается рядом показателей:

1. процент оборота воды

$$P_{об} = Q_{об} / (Q_{об} + Q_{н}), \quad (1)$$

2. коэффициент использования воды или кратность использования воды

$$n = (Q_{об} + Q_{н} + Q_{с}) / (Q_{н} + Q_{с}) > 1,$$

3. безвозвратное потребление воды и ее потери в производстве (в %)

$$K_{п} = [(Q_{н} - Q_{об}) / (Q_{об} + Q_{н})] \cdot 100, \quad (П.4)$$

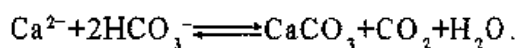
где $Q_{об}$ — количество оборотной воды, м³/ч; $Q_{к}$ — количество воды, забираемое из источника водоснабжения, м³/ч; $Q_{сб}$ — количество воды, сбрасываемое предприятием, м³/ч; Q — поступление воды из сырья, м³/ч.

Оборотная вода должна соответствовать определенным значениям показателей: карбонатной жесткости, pH, содержанию взвешенных веществ и биогенных элементов, значению ХПК (химическая потребность в кислороде), определяющих термостабильность и интенсивность биообрастаний в оборотной системе и др.

Оборотную воду в основном используют в теплообменной аппаратуре для отведения избыточного тепла. Она многократно нагревается до 40-45 °С и охлаждается в вентилируемых градирнях или брызгальных бассейнах. Значительная часть ее теряется в результате брызгоуноса и испарения. Кроме того, из-за неисправностей и неплотностей теплообменной аппаратуры она загрязняется до определенного предела.

Для предотвращения инкрустации, коррозии, биологического обрастания часть оборотной воды выводят из системы (продувочная вода), добавляя свежую воду из источника или очищенные сточные воды.

При движении воды на поверхностях труб и теплообменников откладывается карбонат кальция по реакции:



Растворимость карбоната кальция с ростом температуры уменьшается. Скорость отложения карбоната кальция и других солей не должна превышать 0,25 г/(м³-ч). Основным требованием к воде, расходуемой на подпитку оборотных систем, является ограничение и карбонатной, и сульфатной жесткости. Ограничивается также содержание взвешенных веществ, которые тоже отлагаются на отдельных участках трубопроводов и теплообменной аппаратуры.

При содержании в воде растворимых солей щелочных металлов и магния происходит коррозия материалов теплообменных систем, которая

$$K_{\text{H}} = (Q_{\text{H}} - Q_{\text{сб}}) / Q_{\text{H}} \leq 1,$$

растет с температурой. В отсутствие ингибиторов содержание солей в оборотной воде не должно превышать 2 кг/м³.

Для предотвращения биологического обрастания аппаратов и сооружений в оборотной воде должно быть ограничено содержание органических веществ и соединений биогенных элементов (азота, фосфора), являющихся питательной средой для микроорганизмов. Скорость биологических обрастаний теплообменников не должна превышать 0,07 г/(м³-ч), рост толщины слоя не должен быть выше 0,05 мм в месяц.

Необходимое количество воды для подпитки определяется из материального баланса оборотной системы.

Технологическая вода и сточные воды

Технологическая вода. Качество воды, используемой для технологических процессов, должно быть выше, чем воды, находящейся в оборотных системах. Под качеством воды понимается совокупность физических, химических, биологических и бактериологических показателей, обуславливающих ее пригодность для использования в промышленном производстве.

Качество воды, используемой в производстве, устанавливается в каждом случае в зависимости от ее назначения и требований технологического процесса с учетом состава используемого сырья, применяемого оборудования и особенностей готового продукта производства. В некоторых случаях требуется вода с содержанием солей менее $10-15 \text{ г/м}^3$, жесткостью, не превышающей $0,01 \text{ моль экв/м}^3$ и окисляемостью до $2 \text{ г O}_2/\text{м}^3$.

Сточные воды. В производстве образуются различные категории сточных вод. Сточная вода — это вода, бывшая в бытовом, производственном или сельскохозяйственном употреблении, а также прошедшая через какую-либо загрязненную территорию. В зависимости от условий образования сточные воды делятся на бытовые или хозяйственно-фекальные (БСВ), атмосферные (АСВ) и промышленные (ПСВ).

Хозяйственно-бытовые воды — это стоки душевых, бань, прачечных, столовых, туалетов, от мытья полов и др. Они содержат примеси, из которых примерно 58% органических веществ и 42% минеральных.

Атмосферные воды образуются в результате выпадения атмосферных осадков и стекающие с территорий предприятий. Они загрязняются органическими и минеральными веществами.

Промышленные сточные воды представляют собой жидкие отходы, которые возникают при добыче и переработке органического и неорганического сырья.

В технологических процессах источниками сточных вод являются:

- 1) воды, образующиеся при протекании химических реакций (они загрязнены исходными веществами и продуктами реакций);
- 2) воды, находящиеся в виде свободной и связанной влаги в сырье и исходных продуктах и выделяющиеся в процессах переработки;
- 3) промывные воды после промывки сырья, продуктов и оборудования;
- 4) маточные водные растворы;
- 5) водные экстракты и абсорбенты;
- 6) воды охлаждения;
- 7) другие сточные воды; воды с вакуум-насосов, конденсаторов смешения, систем гидрозолоудаления, после мытья тары, оборудования и помещений. Количество и состав сточных вод зависит от вида производства.

Сточные воды загрязнены различными веществами. Кроме растворимых неорганических и органических веществ, содержат коллоидные примеси, а также взвешенные грубодисперсные и мелкодисперсные примеси, плотность которых может быть больше или меньше плотности воды. Концентрация примесей весьма различна.

Классификация их по фазово-дисперсному состоянию дана в табл

Таблица Классификация примесей по их фазово-дисперсному состоянию

Группа	Размер частиц, мкм	Краткая характеристика
Гетерогенные системы		
I-взвеси	10^{-1}	Суспензии и эмульсии, обуславливающие мутность воды, а также микроорганизмы и планктон
II-коллоидные растворы	$10^{-1}—10^{-2}$	Золи и растворы высокомолекулярных соединений, обуславливающие окисляемость и цветность воды
Гомогенные системы		
III-молекулярные растворы	$10^{-2} - 10^{-3}$	Газы, растворимые в воде, органические вещества, придающие ей запахи и привкусы
IV-ионные растворы	10^{-3}	Соли, основания, кислоты, обуславливающие минерализованность, жесткость, щелочность или кислотность воды

Имеется несколько путей уменьшения количества загрязненных сточных вод, среди них следующие:

- 1) разработка и внедрение безводных технологических процессов;
- 2) усовершенствование существующих процессов;
- 3) разработка и внедрение совершенного оборудования;
- 4) внедрение аппаратов воздушного охлаждения;
- 5) повторное использование очищенных сточных вод в оборотных и замкнутых системах.

Замкнутые системы водного хозяйства промышленных предприятий

Основным направлением уменьшения сброса сточных вод и загрязнения ими водоемов является создание замкнутых систем водного хозяйства.

Под замкнутой системой водного хозяйства промышленного предприятия понимается система, в которой вода используется в производстве

многократно без очистки или после соответствующей обработки, исключающей образование каких-либо отходов и сброс сточных вод в водоем.

Под замкнутой системой водного хозяйства территориально-промышленного комплекса, района или центра понимается система, включающая использование поверхностных вод, очищенных промышленных и городских сточных вод на промышленных предприятиях, на сельскохозяйственных полях для орошения при выращивании сельскохозяйственных культур, для полива лесных угодий, для поддержания объема (уровня) воды водоемов, исключающих образование каких-либо отходов и сброс сточных вод в водоем

Подпитка замкнутых систем свежей водой допускается в случае, если недостаточно очищенных сточных вод для восполнения потерь воды в этих системах, допускается также расход ее в технологических целях.

Для создания замкнутых систем водоснабжения промышленные сточные воды подвергаются очистке механическими, химическими, физико-химическими, биологическими и термическими методами до необходимого качества, зависящего от вида производства.

Лекция 2-3

Методы очистки сточных вод.

Классификация методов очистки приведена на рисунке 3, представленном в отдельном файле.

Указанные методы очистки подразделяются на; рекуперационные и деструктивные. Рекуперационные методы предусматривают извлечение из сточных вод и дальнейшую переработку всех ценных веществ. В деструктивных методах вещества, загрязняющие воды, подвергаются разрушению путем окисления или восстановления. Продукты разрушения удаляются из воды в виде газов или осадков.

Выбор метода очистки и конструктивное оформление процесса производится с учетом следующих факторов:

- 1) санитарных и технологических требований, предъявляемых к качеству очищенных вод с учетом дальнейшего их использования;
- 2) количества сточных вод;
- 3) наличия у предприятия необходимых для процесса обезвреживания энергетических и материальных ресурсов (пар, топливо, сжатый воздух, электроэнергия, реагенты, сорбенты), а также необходимой площади для сооружения очистных установок;
- 4) эффективности процесса обезвреживания.

Эффективность обезвреживания сточных вод — η , % для всех методов определяется по соотношению:

$$\eta = \frac{G_H - G_K}{G_H} \cdot 100 = 1 - \frac{Q_K C_K}{Q_H C_H} \cdot 100, \quad (.7),$$

где G_H и G_K — массовый расход загрязнения в сточных водах до очистки и после очистки, кг/с; Q_H и Q_K — объемный расход сточных вод до очистки и после очистки, м³/с; C_H и C_K — концентрация загрязнения в сточной воде до и после очистки, кг

Удаление взвешенных частиц из сточных вод

Промышленные и бытовые сточные воды содержат взвешенные частицы малорастворимых и нерастворимых веществ. Взвешенные примеси подразделяются на твердые и жидкие, образуют с водой дисперсную систему. В зависимости от размера частиц дисперсные системы делят на три группы:

- 1) грубодисперсные системы с частицами размером более 0,1 мкм (суспензии и эмульсии);
- 2) коллоидные системы с частицами размером от 0,1 мкм — 1 нм;
- 3) истинные растворы, имеющие частицы, размеры которых соответствуют размерам отдельных молекул или ионов.

Для удаления взвешенных частиц из сточных вод используют гидромеханические процессы (периодические и непрерывные) процеживания, отстаивания (гравитационное и центробежное) фильтрование. Выбор метода зависит от размера частиц примесей, физико-химических свойств и концентрации взвешенных частиц, расхода сточных вод и необходимой степени очистки.

При неравномерном образовании сточных вод на производстве перед передачей на очистные сооружения их усредняют по расходу и концентрации в усреднителях различной конструкции. Этим обеспечивается устойчивость процессов очистки.

Процеживание.

Перед более тонкой очисткой сточные воды процеживают через решетки и сита, которые устанавливают перед отстойниками с целью извлечения из них крупных примесей, которые могут засорить трубы и каналы.

Решетки могут быть неподвижными, подвижными, а также совмещенными с дробилками (комминаторы). Наибольшее распространение имеют неподвижные решетки. Решетки изготавливают из металлических стержней и устанавливают на пути движения сточных вод под углом 60-75°. Стержни могут иметь круглое или прямоугольное сечение. Стержни с круглым сечением имеют меньшее сопротивление, но быстрее засоряются, поэтому чаще используют прямоугольные стержни, закругленные со стороны входа вод в решетку. Решетки очищают граблями, которые могут быть установлены по-разному (рис. 4).

Ширина прозоров в решетке равна 16-19 мм. Скорость сточной воды между стержнями принимается равной 0,8-1 м/с.

Снятые с решеток загрязнения направляют на переработку. Для измельчения отходов используют дробилки. Расход энергии на работу механизированных граблей, транспортеров и дробилок составляет около 1 кВт на 1000 м³ сточных вод.

Решетки-дробилки представляют собой агрегат, совмещающий функции решетки и дробилки. Дробилки измельчают отходы, не извлекая их из воды.

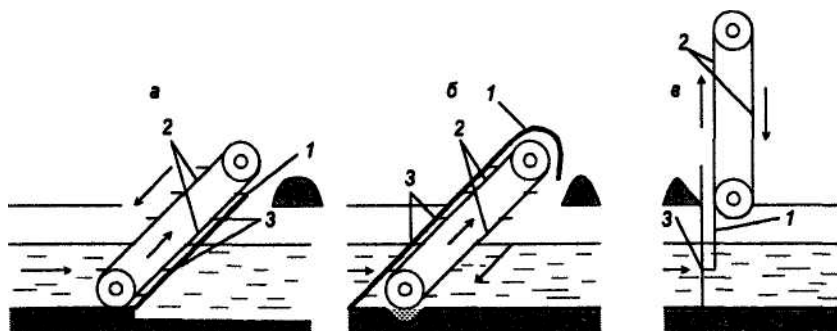


Рис. 4. Виды (а — в) решеток с граблями для очистки: 1 — решетка; 2 — бесконечная цепь; 3 — грабли

Для удаления более мелких взвешенных веществ, а также ценных продуктов применяют **сита**, которые могут быть двух типов: барабанные или дисковые.

Сито барабанного типа представляет собой сетчатый барабан с отверстиями 0,5-1 мм. При вращении барабана сточная вода фильтруется через его внешнюю или внутреннюю поверхность и в зависимости от подвода воды снаружи или внутрь. Задерживаемые примеси смываются с сетки водой и отводятся в желоб. Производительность сита зависит от диаметра барабана и его длины, а также от свойств примесей. Сита применяют в текстильной, целлюлозно-бумажной и кожевенной промышленности.

Для разделения взвешенных частиц на фракции могут быть использованы **фракционаторы**, основной частью которых является вертикальная сетка, разделяющая емкость на две части (рис. 5). Диаметр отверстий сетки 60-100 мкм. Сточная вода через сопло поступает внутрь фракционатора и делится на грубую и тонкую фракции. При разделении 50-80% взвешенных частиц остается в грубой фракции.

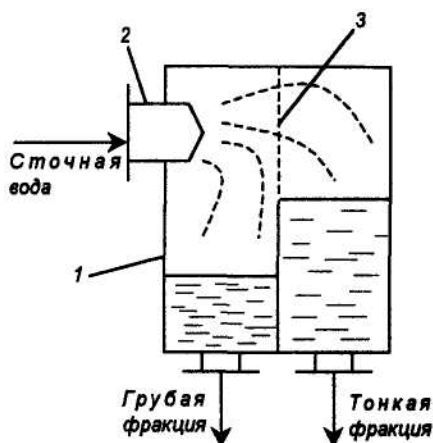


Рис. 5. Фракционатор: 1 — корпус; 2 — сопло; 3 — сетка

Отстаивание.

Отстаивание применяют для осаждения из сточных вод грубодисперсных примесей. Осаждение происходит под действием силы тяжести. Для проведения процесса используют песколовки, отстойники и осветлители. В осветлителях одновременно с отстаиванием происходит фильтрация сточных вод через слой взвешенных частиц.

Как правило, сточные воды содержат взвешенные частицы различной формы и размера. Такие воды представляют собой полидисперсные гетерогенные агрегативно-неустойчивые системы. В процессе осаждения размер, плотность и форма частиц, а также физические свойства системы изменяются. Кроме того, при слиянии различных по химическому составу сточных вод могут образовываться твердые вещества, в том числе и коагулянты. Эти явления также оказывают влияние на форму и размеры частиц. Все это усложняет установление действительных закономерностей процесса осаждения.

Свойства сточных вод, естественно, отличаются от свойств чистой воды. Они имеют более высокую плотность и вязкость. Вязкость и плотность сточных вод, содержащих только взвешенные твердые частицы, равна:

$$\mu_c = \mu_0 (1 + 2,5 c_0),$$
$$\rho_c = \rho \epsilon + \rho_{тв} (1 - \epsilon).$$

Объемная доля жидкой фазы вычисляется по соотношению:

$$\epsilon = V_{ж} / (V_{ж} + V_{тв}).$$

Здесь μ_c и μ_0 — динамическая вязкость сточной воды и чистой воды, Па·с;
 c_0 — объемная концентрация взвешенных частиц, кг/м³;

ρ и $\rho_{тв}$ — плотность соответственно чистой воды и твердых частиц, кг/м³;

ϵ — объемная доля жидкой фазы;

$V_{ж}$ и $V_{тв}$ — объем жидкой и твердой фаз в сточной воде, м³.

Основным параметром, который используют при расчете отстойников, является скорость осаждения частиц (гидравлическая крупность) — $w_{ос}$.

Для ламинарного, переходного и турбулентного режимов скорость свободного осаждения шарообразных частиц вычисляют по формуле:

$$Re_0 = Ar / (18 + 0,6 \sqrt{Ar}),$$

где $Re_0 = w_{ос} d_p / \mu_0$ число Рейнольдса;

$Ar = d^3 \rho^2 g (\rho_{тв} - \rho) / \mu_0^2 \rho$ — число Архимеда;

d — диаметр частицы.

Для шарообразных частиц в формулы подставляют эквивалентный диаметр частиц $d_э = \sqrt[3]{V_q / \pi}$ (где V_q — объем частицы).

При отстаивании сточных вод наблюдается стесненное осаждение, которое сопровождается столкновением частиц, трением между ними и изменением скоростей как больших, так и малых частиц.

Скорость стесненного осаждения меньше скорости осаждения свободного вследствие возникновения восходящего потока жидкости и большей вязкости среды.

Скорость стесненного осаждения шарообразных частиц одинакового размера можно рассчитать при ламинарном режиме по формуле Стокса с поправочным коэффициентом, который учитывает влияние концентрации взвешенных частиц и реологические свойства системы:

$$w_{oc} = d^2 g (\rho_{т} - \rho) R / 18 \mu_0, \quad R = \varepsilon \mu_0 / \mu_c.$$

Скорость осаждения полидисперсной системы непрерывно изменяется во времени. Вследствие агломерации частиц она может изменяться в несколько раз по сравнению с теоретической

При периодическом процессе осаждения взвешенные частицы в отстойнике распределяются неравномерно по высоте слоя сточных вод. Через какой-то промежуток времени после начала отстаивания в верхней части отстойника появляется осветленный слой жидкости. Чем ближе к дну отстойника, тем больше концентрация взвешенных частиц в сточной воде, а у самого дна образуется слой осадка. Во времени высота слоя осветленной жидкости и высота слоя осадка возрастают за счет промежуточных слоев. Через определенный промежуток времени в отстойнике будут находиться только слой осветленной жидкости и слой осадка. В дальнейшем, если осадок не удалить, он будет уплотняться с уменьшением высоты. При непрерывном отстаивании наблюдаются те же зоны, но высота их не меняется в ходе процесса.

1. Песколовки.

Их применяют для предварительного выделения минеральных и органических загрязнений (0,2-0,25 мм) из сточных вод. Горизонтальные песколовки представляют собой резервуары с треугольным или трапецеидальным поперечным сечением. Глубина песколовков 0,25-1 м. Скорость движения воды в них не превышает 0,3 м/с. Разновидностью горизонтальных песколовков являются песколовки с круговым движением воды в виде круглого резервуара конической формы с периферийным лотком для протекания сточной воды. Осадок собирается в коническом днище, откуда его направляют на переработку или в отвал. Применяются при расходах до 7000 м³/сут. Вертикальные песколовки имеют прямоугольную или круглую форму, в них сточные воды движутся с вертикальным восходящим потоком со скоростью 0,05 м/с.

Конструкцию песколовки выбирают в зависимости от количества сточных вод, концентрации взвешенных веществ. Наиболее часто используют горизонтальные песколовки.

2. Отстойники

Горизонтальные отстойники. Они представляют собой прямоугольные резервуары, имеющие два и более одновременно работающих отделения (рис. 7, а). Вода движется с одного конца отстойника к другому.

Глубина отстойников равна $H = 1,5-4$ м, длина 8-12 м, а ширина коридора 3-6 м. Равномерное распределение сточной воды достигается при помощи поперечного лотка. Горизонтальные отстойники рекомендуется применять при расходах сточных вод свыше $15000 \text{ м}^3/\text{сут}$. Эффективность отстаивания достигает 60%.

В отстойнике каждая частица движется с потоком воды со скоростью и под действием силы тяжести вниз. Таким образом, скорость перемещения каждой частицы будет представлять равнодействующую двух этих скоростей. В отстойнике успеют осесть только те частицы, траектория которых пересекает дно отстойника в пределах его длины. Горизонтальную скорость движения воды в отстойнике принимают не более $0,01 \text{ м/с}$. Продолжительность отстаивания 1-3 ч.

Вертикальные отстойники. Схема вертикального отстойника одной из конструкций показана на рис. 7, б. Отстойник представляет собой цилиндрический (или квадратный в плане) резервуар с коническим дном. Сточную воду подводят по центральной трубе. После поступления внутрь отстойника вода движется снизу вверх к желобу. Для лучшего ее распределения и предотвращения образования мути трубу делают с раструбом и распределительным щитом. Таким образом, осаждение происходит в восходящем потоке, скорость которого равна $0,5-0,6 \text{ м/с}$. Высота зоны осаждения — 4-5 м. Каждая частица движется с водой вверх со скоростью v и под действием силы тяжести вниз w_{oc} . Поэтому различные частицы будут занимать различное положение в отстойнике. При $w > v$ будут быстро оседать, при $w_{oc} < v$ — уноситься вверх. Эффективность осаждения вертикальных отстойников ниже на 10-20%, чем в горизонтальных.

Радиальные отстойники. Они представляют собой круглые в плане резервуары (рис. 7, в). Вода в них движется от центра к периферии. При этом минимальная скорость наблюдается у периферии. Такие отстойники применяют при расходах сточных вод свыше $20\,000 \text{ м}^3/\text{сут}$. Глубина проточной части отстойника — 1,5-5 м, а отношение диаметра к глубине от 6 до 30. Обычно используют отстойники диаметром 16-60 м. Эффективность их осаждения составляет 60%.

Повысить эффективность отстаивания можно путем увеличения скорости осаждения, увеличив размеры частиц коагуляцией и флокуляцией или уменьшив вязкость сточной воды путем нагревания. Кроме того, можно увеличить площадь отстаивания и проводить процесс осаждения в тонком слое жидкости. В последнем случае используют трубчатые и пластинчатые отстойники. При малой глубине отстаивания процесс протекает за короткое время (4-10 мин), что позволяет уменьшить размеры отстойников.

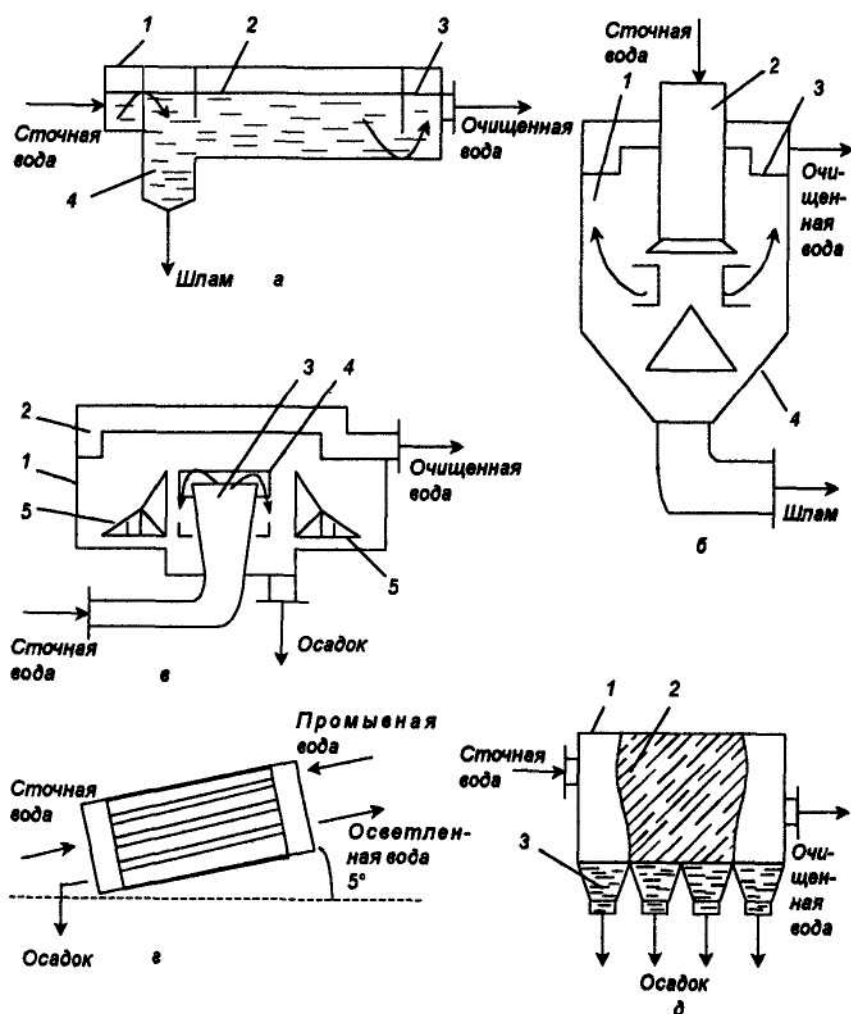


Рис. 7. Отстойники:

а — горизонтальный: 1 — входной лоток, 2 — отстойная камера, 3 — выходной лоток, 4 — приямок;

б — вертикальный: 1 — цилиндрическая часть, 2 — центральная труба, 3 — желоб, 4 — коническая часть;

в — радиальный: 1 — корпус, 2 — желоб, 3 — распределительное устройство, 4 — успокоительная камера, 5 — скребковый механизм;

г — трубчатый;

д — с наклонными пластинами: 1 — корпус, 2 — пластины, 3 — шламоприемник

Рабочими элементами **трубчатых отстойников** являются трубы диаметром 25-50 мм и длиной 0,6-1 м. Трубы можно устанавливать с малым (до 5°) и большим (45-60°) наклоном. Трубчатый отстойник с небольшим наклоном (рис. -7, г) работает периодически.

Сначала проводят отстаивание, затем промывку трубок от осадка. Для успешного проведения процесса необходимо равномерное распределение воды по трубкам и ламинарный режим движения. Такие отстойники используют для осветления сточных вод с небольшим содержанием

взвешенных частиц при расходах 100-10 000 м³/сут. Гидравлическая нагрузка у отстойников 6-10 м³/ч на 1 м² входного сечения трубок. Эффективность очистки 80-83%.

В трубчатых отстойниках с большим наклоном вода проходит снизу вверх, а осадок непрерывно сползает по дну трубок в шламовое пространство.

Непрерывное удаление осадка исключает необходимость промывки трубок.

Отстойники этого типа могут быть изготовлены из пластмассовых блоков, которые устанавливают в корпусах обычных отстойников. Гидравлическая нагрузка отстойников с большим наклоном труб от 2,4 до 7,2 м³/ч на 1 м² входного сечения труб.

Пластинчатые отстойники. Они имеют в корпусе ряд параллельно установленных наклонных пластин (рис. 7, д). Вода движется между пластинами, а осадок сползает вниз в шламоприемник. Могут быть прямоточные отстойники, в которых направление движения воды и осадка совпадают; противоточные — вода и осадок движутся навстречу друг другу; перекрестные, в которых вода движется перпендикулярно движению осадка. Наиболее распространены противоточные отстойники.

3. Осветлители.

Их применяют для очистки природных вод и для предварительного осветления сточных вод некоторых производств. Используют, в частности, осветлители со взвешенным слоем осадка, через который пропускают воду, предварительно обработанную коагулянтном.

Принципиальная схема осветлителя показана на рис. 8.

Воду с коагулянтном подают в нижнюю часть осветлителя. Хлопья коагулянтном и увлекаемые им частицы взвеси поднимаются восходящим потоком воды до тех пор, пока скорость выпадения их не станет равной скорости восходящего потока — сечение I-I. Выше этого сечения образуется слой взвешенного осадка, через который фильтруется осветленная вода. При этом наблюдается процесс прилипания частиц взвеси к хлопьям коагулянтном. Осадок удаляется в осадкоуплотнитель, а осветленная вода поступает в желоб, из которого ее направляют на дальнейшую очистку.

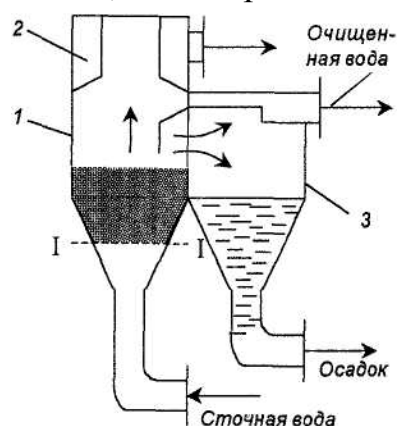


Рис. 8. Блок осветлителя: 1 —осветлитель; 2 — желоб; 3 — осадкоуплотнитель

Образование и уплотнение осадка в осадкоуплотнителе происходит в условиях непрерывного поступления взвеси. При этом протекают следующие процессы:

- 1) стесненное осаждение частиц, образование сплошной пространственной структуры из этих частиц с постепенным уменьшением ее объема в результате сжатия пустот между частицами;
- 2) уплотнение хлопьевидных частиц осадка, сопровождающееся удалением воды, заключенной в ячейках хлопьев;
- 3) сжатие хлопьев.

Третий процесс протекает медленнее двух других и поэтому лимитирует процесс уплотнения осадка в целом.

Удаление всплывающих примесей

Процесс отстаивания используют и для очистки производственных сточных вод от нефти, масел, смол, жиров и др. Очистка от всплывающих примесей аналогична осаждению твердых веществ. Различие заключается в том, что плотность всплывающих частиц меньше, чем плотность воды. Для улавливания частичек нефти используют нефтеловушки. Для улавливания жиров применяют жироловушки.

Схема горизонтальной прямоугольной нефтеловушки показана на рис.10, а. Всплывание нефти на поверхность воды происходит в отстойной камере. При помощи скребкового транспорта нефть подают к нефтесборным трубам, через которые она удаляется. Скорость движения воды в нефтеловушке изменяется в пределах 0,005-0,01 м/с. Для частичек нефти диаметром 80-100 мкм скорость всплывания равна 1-4 мм/с. При этом всплывает 96-98% нефти. Горизонтальные нефтеловушки имеют не менее двух секций. Ширина секций 2-3 м, глубина отстаиваемого слоя воды 1,2-1,5 м; продолжительность отстаивания не менее 2 ч.

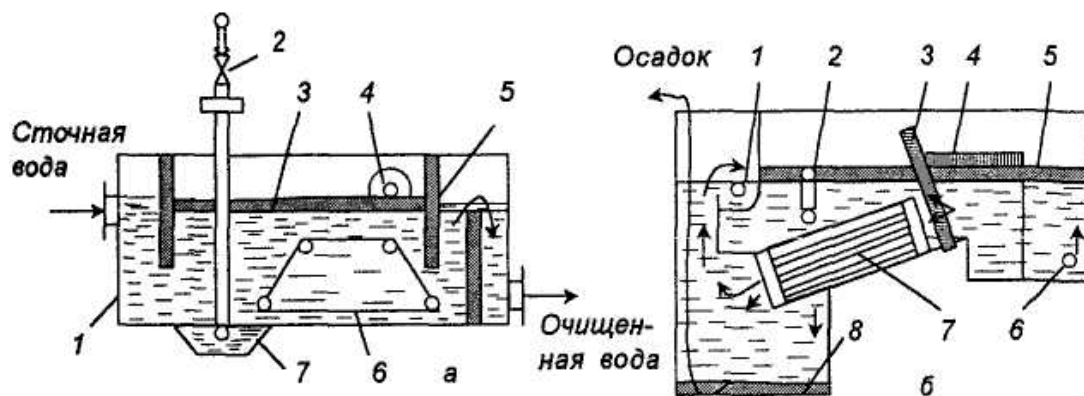


Рис. 10. Нефтеловушки'

а — горизонтальная. 1 — корпус, 2 — гидроэлеватор, 3 — слой нефти, 4 — нефтесборная труба, 5 — нефтеудерживающая перегородка, 6 — скребковый транспортер,

б — тонкослойная: 1 — вывод очищенной воды, 2 — нефтесборная труба, 3 — перегородка, 4 — плавающий пенопласт, 5 — слой нефти, 6 — ввод

сточной воды, 7 — секция из гофрированных пластин, 8 — осадок

Имеются также радиальные и полочные тонкослойные нефтеловушки, представляющие собой (рис. 10, б) усовершенствованные конструкции горизонтальных нефтеловушек. Они имеют меньшие габариты и более экономичны. Расстояние между полками равняется 50 мм, угол наклона полок 45° , время пребывания сточных вод в зоне отстаивания 2-4 мин, толщина слоя всплывающих нефтепродуктов 0,1 м: остаточное содержание их в воде 100 мг/л.

Сточные воды маслозаводов, фабрик первичной обработки шерсти, мясокомбинатов, столовых содержат жиры. Для их улавливания используют жироловушки, которые устроены аналогично нефтеловушкам. Для увеличения эффективности удаления из вод жира применяют аэрированные жироловушки.

На процесс разделения оказывает влияние турбулентность, коагуляция и гидродинамическое комплексобразование

Отношение числа отстоявшихся частиц легкой жидкости определенного размера к общему числу частиц легкой жидкости называют эффектом отстаивания Φ . При условии равномерного распределения легкой жидкости в сточной воде (реальным условиям соответствует более сложный механизм процесса) он равен:

$$\Phi = w_{\text{вс}} L / wh,$$

где L — длина нефтеловушки;

w — скорость сточной воды в нефтеловушке;

h — высота слоя легкой жидкости от дна нефтеловушки.

Лекция 5

Фильтрация

Фильтрация применяют для выделения из сточных вод тонкодиспергированных твердых или жидких веществ, удаление которых отстаиванием затруднено. Разделение проводят при помощи пористых перегородок, пропускающих жидкость и задерживающих диспергированную фазу. Процесс идет под действием гидростатического давления столба жидкости, повышенного давления над перегородкой или вакуума после перегородки.

Фильтрация через фильтрующие перегородки.

Выбор перегородок зависит от свойств сточной воды, температуры, давления фильтрации и конструкции фильтра.

В качестве перегородки используют металлические перфорированные листы и сетки из нержавеющей стали, алюминия, никеля, меди, латуни и др., а также разнообразные тканевые перегородки (асбестовые, стеклянные, хлопчатобумажные, шерстяные, из искусственного и синтетического волокна).

Для химически агрессивных сточных вод при повышенной температуре и значительных механических напряжениях наиболее пригодны металлические перегородки, изготавливаемые из перфорированных листов, сеток и пластин, получаемых при спекании сплавов.

Фильтровальные перегородки, задерживающие частицы, должны обладать минимальным гидравлическим сопротивлением, достаточной механической прочностью и гибкостью, химической стойкостью и не должны набухать и разрушаться при заданных условиях фильтрации.

По материалу, из которого изготавливают перегородки, их разделяют на органические и неорганические,

по принципу действия — на поверхностные и глубинные, а по структуре — на гибкие и негибкие.

По механизму разделяют 2 вида фильтрации:

- 1) Пленочное. Примеси задерживаются на поверхности. Проникания частиц в поры перегородки не происходит.
- 2) Объемное. Примеси задерживаются внутри фильтровального материала. Глубинные фильтровальные перегородки обычно применяют при осветлении суспензий с малой концентрацией твердой фазы, которая, проникая внутрь перегородки, задерживается в порах, оседает и адсорбируется.

Важными характеристиками пористой среды являются порозность и удельная поверхность. Порозность зависит от структуры пористой среды и

связана не только с размером зерен, образующих слой, но и с их формой и укладкой. Если обозначить порозность через ε , а объем, занимаемый телом, через V_B , тогда $\varepsilon + V_B = 1$.

При $\varepsilon = 0$ пористая среда превращается в сплошное тело, а при $\varepsilon = 1$ в максимально пористое тело (когда размеры стенок твердого вещества так малы, что $V_B = 0$).

Осадки, которые образуются в процессе фильтрования, могут быть сжимаемыми и несжимаемыми. Сжимаемые осадки характеризуются уменьшением порозности вследствие уплотнения и увеличением сопротивления с ростом перепада давлений. У несжимаемых осадков порозность и сопротивление потоку жидкости в процессе фильтрования остаются постоянными. К таким осадкам относят вещества минерального происхождения (песок, мел, сода и др.) с размером частиц > 100 мкм.

Производительность фильтра определяется скоростью фильтрования, т.е. объемом воды, прошедшей в единицу времени через единицу поверхности.

Скорость фильтрования определяют уравнением:

$$dV / F d\tau = \Delta P / \mu (R_{ос} + R_{фп})$$

Процесс фильтрования можно проводить при постоянной разности давлений или при постоянной скорости.

Время, необходимое для образования осадка, при данном режиме фильтра равно:

$$\tau = \mu r_0 V / \Delta P F (\chi_0 V / F + R_{фп}).$$

Уравнение фильтрования при постоянной скорости процесса:

$$\Delta P = \mu r_0 V / \tau F (\chi_0 V / F + R_{фп}).$$

где V — объем фильтрата за время τ , м^3 ; F — поверхность фильтрования, м^2 ; τ — продолжительность фильтрования, с; ΔP — перепад давления, Па; μ — динамическая вязкость фильтрата. Пас,

R и R_0 — сопротивление осадка и фильтровальной перегородки соответственно, м^{-1} ;

r_0 — удельное сопротивление осадка, м^{-2} ;

χ_0 — отношение объема осадка к объему фильтрата.

Для фильтрования используют различные по конструкции фильтры. Основные требования к ним: высокая эффективность выделения примесей и максимальная скорость фильтрования.

Фильтры подразделяют по различным признакам:

1. по характеру протекания процесса — периодические и непрерывные;
2. по виду процесса — для разделения, сгущения и осветления;
3. по давлению при фильтровании — под вакуумом (до 0,085 МПа), под давлением (от 0,3 до 1,5 МПа) или при гидростатическом давлении столба жидкости (до 0,05 МПа);
4. по направлению фильтрования — вниз, вверх или вбок;

5.по конструктивным признакам;

6.по способу' съема осадка, наличию промывки и обезвоживания осадка, по форме и положению поверхности фильтрования.

В системах очистки сточных вод используют

- **фильтры периодического действия:** нутч-фильтры, листовые и фильтр-прессы

- **фильтры непрерывного действия:** барабанные, дисковые, ленточные.

Из фильтров периодического действия наиболее простыми по устройству являются нутч - или друк-фильтры. Они предназначены для разделения нейтральных, кислых и щелочных суспензий. Фильтры представляют собой емкость с ложным перфорированным днищем, на котором закреплена фильтровальная ткань. Нижняя часть фильтра присоединяется к вакуумной системе через ресивер. Осадок, накапливающийся на ткани, удаляют вручную.

Для разделения труднофильтруемых суспензий применяют фильтр-прессы, работающие при давлении 0,3-1,2 МПа. Рамные фильтр-прессы используют при фильтровании разных суспензий; предусматривается возможность промывки и продувки осадка.

Для различных целей очистки сточных вод и для обезвоживания осадков широко применяют барабанные, дисковые и ленточные вакуум-фильтры непрерывного действия. Барабанные вакуум фильтры используют для разделения суспензий, быстро образующих осадок. Дисковые фильтры предназначены преимущественно для фильтрования суспензий с невысокой скоростью осаждения твердой фазы, а также для разделения легкоиспаряющихся, вязких, окисляемых и токсичных суспензий. Сравнительная характеристика фильтров дана в табл.

Характеристика фильтров периодического и непрерывного действия

Факторы, влияющие на выбор фильтра	Фильтры периодического действия			Фильтры непрерывного действия		
	Нутч-фильтры	Листовые	Фильтр-прессы	Барабанные	Дисковые	Ленточные
Начальная концентрация суспензий, % (об.), до 0,5 До 1 до 1,5	1 2—3 4	2 1—2 3—4	2 1 2—3	1—2	2	1
Возможность получения чистого фильтрата	1—2	1	1	3	3	4

Возможность промывки	4	3	2	1	—	2
Возможность изготовления из кислотной стали	1	4	4	1	4	3
Обозначения, характеризующие технико-экономические показатели фильтров. 1 — высокие; 2 — хорошие; 3 — удовлетворительные; 4 — низкие (применяются при крайней необходимости); прочерк — неудовлетворительные (неприменимость данного фильтра).						

Фильтры с зернистой перегородкой. В процессах очистки сточных вод как правило приходится иметь дело с большим количеством воды, поэтому применяют фильтры, для работы которых не требуется высоких давлений. Исходя из этого, используют фильтры с сетчатыми элементами (микрофильтры и барабанные сетки) и фильтры с фильтрующим зернистым слоем.

Фильтр с зернистой перегородкой представляет собой резервуар, в нижней части которого имеется дренажное устройство для отвода воды. На дренаж укладывают слой поддерживающего материала, а затем фильтрующий материал.

Удельная поверхность слоя определяется не только порозностью, но и пористостью отдельных зерен, а также зависит от формы зерен (коэффициент формы существенно влияет на емкость фильтрующего слоя и коэффициент гидравлического сопротивления). Удельную объемную поверхность слоя вычисляют по формуле:

$$\alpha = 6(1-\varepsilon)\psi/d_z,$$

где α — удельная объемная поверхность фильтрующего слоя, $\text{м}^2/\text{м}^3$;

ψ — коэффициент формы зерен; d_z — эквивалентный диаметр зерен, м.

Механизмы извлечения частиц из воды сводятся к следующим:

- 1) процеживание, при котором извлечение частиц является чисто механическим;
- 2) гравитационное осаждение;
- 3) инерционное захватывание;
- 4) химическая адсорбция;
- 5) физическая адсорбция;
- 6) адгезия;
- 7) коагуляционное осаждение;
- 8) биологическое выращивание.

В общем случае эти механизмы могут действовать совместно, и процесс фильтрования состоит из трех стадий:

- 1) перенос частиц на поверхность вещества, образующего слой;
- 2) прикрепление к поверхности;
- 3) отрыв от поверхности.

По характеру механизма задерживания взвешенных частиц различают два вида фильтрования:

- 1) фильтрование через пленку (осадок) загрязнений, образующуюся на поверхности зерен загрузки;
- 2) фильтрование без образования пленки загрязнений.

В первом случае задерживаются частицы, размер которых больше пор материала, а затем образуется слой загрязнений, который является также фильтрующим материалом. Такой процесс характерен для медленных фильтров, которые работают при малых скоростях фильтрования. Во втором случае фильтрование происходит в толще слоя загрузки, где частицы загрязнений удерживаются на зернах фильтрующего материала адгезионными силами.

Такой процесс характерен для скоростных фильтров. Величина сил адгезии зависит от крупности и формы зерен, от шероховатости поверхности и ее химического состава, от скорости потока и температуры жидкости, от свойств примесей.

Прилипшие частицы постоянно испытывают влияние движущегося потока, который в результате трения срывает их с поверхности фильтрующего материала. При равенстве числа частиц, поступающих в единицу времени на поверхность фильтрующего слоя и покидающих ее, наступает насыщение поверхности, и она перестает осветлять сточные воды.

Выбор типа фильтра для очистки сточных вод зависит от количества фильтрующих вод, концентрации загрязнений и степени их дисперсности, физико-химических свойств твердой и жидкой фаз и от требуемой степени очистки.

Промывку фильтров, как правило, производят очищенной водой (фильтратом), подавая ее снизу вверх. При этом зерна загрузки переходят во взвешенное состояние и освобождаются от прилипших частиц загрязнений. Может быть произведена водо-воздушная промывка, при которой сначала зернистый слой продувают воздухом для разрыхления, а затем подают воду. Интенсивность подачи воздуха изменяется в пределах 18-22 л/(м² с), а воды — 6-7 л/(м² с). Возможна и трехэтапная промывка. Сначала слой продувают воздухом, а затем смесью воздух — вода; на последнем этапе — водой. Продолжительность промывки 5-7 мин.

Особенностью *фильтра с подвижной загрузкой* является вертикальное расположение фильтрующей загрузки и горизонтальное движение фильтруемой воды. Фильтрующим материалом служит кварцевый песок (1,5-3 мм) или гранитный щебень (3-10 мм).

Лекция 5

Удаление взвешенных частиц под действием центробежных сил и отжиманием

Осаждение взвешенных частиц под действием центробежной силы проводят в гидроциклонах и центрифугах.

Гидроциклоны. Для очистки сточных вод используют напорные и открытые (низконапорные) гидроциклоны. Напорные гидроциклоны применяют для осаждения твердых примесей, а открытые — для удаления осаждающих и всплывающих примесей. Гидроциклоны просты по устройству, компактны, их легко обслуживать. Они отличаются высокой производительностью и небольшой стоимостью.

При вращении жидкости в гидроциклонах на частицы действуют центробежные силы, отбрасывающие тяжелые частицы к периферии потока, силы сопротивления движущегося потока, гравитационные силы и силы инерции. Силы инерции незначительны, и ими можно пренебречь. При высоких скоростях вращения центробежные силы значительно больше сил тяжести.

Кроме физических свойств жидкости на эффективность работы гидроциклонов влияют конструктивные параметры (диаметр аппарата и устройство впускных и сливных патрубков). Из напорных гидроциклонов наибольшее распространение получил аппарат конической формы (рис. 13, а).

Сточную воду тангенциально подают внутрь гидроциклона. При вращении жидкости под действием центробежной силы внутри гидроциклона образуется ряд потоков. Жидкость, войдя в цилиндрическую часть, приобретает вращательное движение и движется около стенок по винтовой спирали вниз к сливу. Часть ее с крупными частицами удаляется из гидроциклона. Другая часть (осветленная) поворачивает и движется вверх около оси гидроциклона. Кроме того, возникают радиальные и замкнутые циркуляционные токи. В центре образуется воздушный столб, давление которого меньше атмосферного. Он оказывает влияние на эффективность гидроциклонов.

Гидроциклоны изготавливаются диаметром от 10 до 700 мм, высота цилиндрической части примерно равна диаметру аппарата. Угол конусности равен 10-20°.

Эффективность гидроциклонов находится на уровне 70%. При уменьшении вязкости сточной воды скорость осаждения частиц в поле центробежных сил увеличивается. С ростом плотности жидкости уменьшается разность плотностей фаз и для частиц тяжелее воды. Это сопровождается снижением их скорости движения в центробежном поле, а для частиц легче воды — увеличением скорости движения.

Скорость осаждения пропорциональна квадрату скорости вращения частиц. Эту величину в первом приближении можно считать равной скорости воды на входе в аппарат. Скорость воды на входе можно увеличить уменьшением

площади сечения входного патрубка или увеличением расхода жидкости. Однако это можно делать до определенного предела, так как при увеличении расхода воды снижается время пребывания ее в гидроциклоне, а при уменьшении сечения патрубка возрастает турбулентное перемешивание, которое отрицательно сказывается на скорости осаждения частиц. Турбулентное перемешивание снижают изменением конструкции гидроциклона. Для этой цели уменьшают сечение рабочей струи, уменьшив диаметр входного патрубка, а для сохранения производительности и скорости жидкости на входе в гидроциклон увеличивают число патрубков. Форма патрубка должна иметь плавное сужение. Для уменьшения трения потока о внутренние стенки и предотвращения возможности роста турбулизации вследствие этого уменьшают диаметр аппарата или предусматривают вставки.

Для снижения скорости жидкости на входе в циклон в патрубке устраивают специальные вращающиеся распределительные устройства, напоминающие роторы турбин. Такие аппараты называют турбогидроциклонами.

Гидроциклоны малого диаметра объединяют в общий агрегат, в котором они работают параллельно. Такие аппараты называют мультигидроциклонами. Мультициклоны наиболее эффективны при очистке небольших количеств воды от тонкодиспергированных примесей. Увеличение производительности этих аппаратов достигается путем компоновки их в блоки со значительным числом рабочих единиц (рис. 13, б). Для глубокой очистки последовательно устанавливают гидроциклоны разных типоразмеров.

Производительность напорных гидроциклонов определяют по формуле:

$$Q = K_1 D d_{\text{вх}} \sqrt{2g\Delta H},$$

где K_1 — безразмерный коэффициент; D — диаметр гидроциклона, м; $d_{\text{вх}}$ — диаметр входного патрубка, м; ΔH — перепад давлений между сливным и входным патрубками, Па.

Открытые (безнапорные) гидроциклоны. Их применяют для очистки сточных вод от крупных примесей (гидравлической крупностью 5 мм/с). От напорных гидроциклонов они отличаются большей производительностью и меньшим гидравлическим сопротивлением. Схема одного из гидроциклонов — с внутренним цилиндром и конической диафрагмой показана на рис. 13, в. Сточную воду тангенциально подают в пространство, ограниченное внутренним цилиндром. Поток по спирали движется вверх. Дойдя до верха цилиндра, он разделяется на два потока. Один из них (осветленная вода) движется к центральному отверстию диафрагмы и, пройдя ее, попадает в лоток. Другой поток со взвешенными частицами направляется в пространство между стенками цилиндра и гидроцилиндра и поступает в коническую его часть.

Многоярусные гидроциклоны. В многоярусных гидроциклонах рабочий

объем разделен коническими диафрагмами на несколько ярусов, каждый из которых работает самостоятельно. В этой конструкции использован принцип тонкослойного отстаивания (более полное использование объема аппарата, уменьшение времени пребывания при одинаковой степени очистки). Схема гидроциклона показана на рис 13, г.

Сточная вода из аванкамер через щели поступает в пространство между ярусами, где движется по спирали к центру. При этом происходит осаждение из нее твердых частиц на нижние диафрагмы ярусов. Осадок сползает и через щели попадает в коническую часть. Осветленная вода попадает в кольцевой поток. Частицы масел и нефти через зазор между диафрагмами и стенкой корпуса всплывают под верхнюю диафрагму и по маслопроводящим трубам выходят на поверхность, откуда через воронку их удаляют из гидроциклона.

Конструктивные размеры многоярусных гидроциклонов: диаметр 3-6 м; высота яруса 130-200 мм; число ярусов 4-20; диаметр отверстия диафрагмы 0,6-1,4 м; ширина шламоотводящей щели 100 мм; число впусков 3; скорость воды на входе в аппарат принимается равной 0,5 м/с.

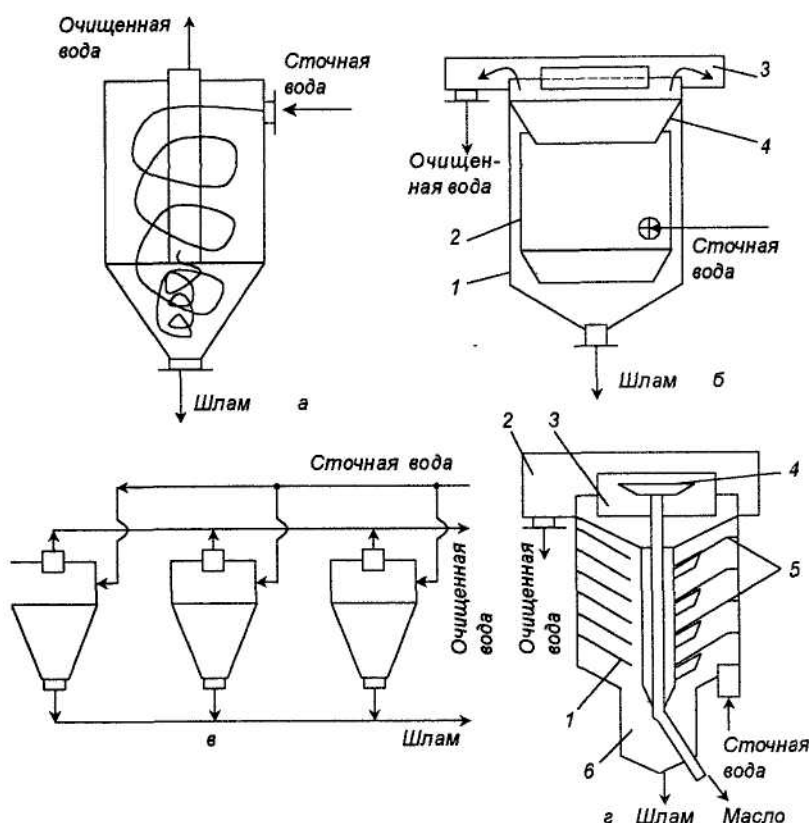


Рис 13. Гидроциклоны: а — напорный;

б — с внутренним цилиндром и конической диафрагмой: 1 — корпус, 2 — внутренний цилиндр, 3 — кольцевой лоток, 4 — диафрагма;

в — блок напорных гидроциклонов,

г — многоярусный гидроциклон с наклонными патрубками для отвода очищенной воды: 1 — конические диафрагмы, 2 — лоток, 3 — водослив, 4 — маслосборная воронка, 5 — распределительные лотки, 6 — шламоотводящая щель

Центрифуги. Для удаления осадков из сточных вод могут быть использованы фильтрующие и отстойные центрифуги. Центробежное фильтрование достигается вращением суспензии в перфорированном барабане, обтянутом сеткой или фильтровальной тканью. Осадок остается на стенках барабана. Его удаляют вручную или ножевым съемом. Такое фильтрование наиболее эффективно, когда надо получать продукт с наименьшей влажностью и требуется промывка осадка. Для центробежного фильтрования уравнение фильтрования имеет вид:

$$dv/d\tau = \rho_s \omega^2 (R^2 - r_0^2) \pi K_c L / \mu \ln(R/r_{\infty}).$$

Перепад давлений в центрифуге определяют по формуле:

$$\Delta P = \rho_s \omega^2 (R^2 - r_0^2) / 2,$$

где ρ_p — плотность жидкости; ω — угловая скорость вращения ротора; R — радиус ротора; r_{ff} r_{oc} — внутренний радиус жидкости и осадка соответственно; K_c — коэффициент пропорциональности слоя; L — длина ротора.

Фильтрующие центрифуги применяют для разделения суспензий, когда требуется высокая степень обезвоживания осадка и эффективная его промывка, а также в тех случаях, когда используется обезвоженный осадок и достаточно чистый фильтрат.

Центрифуги могут быть периодического или непрерывного действия; горизонтальными, вертикальными или наклонными; различаются по расположению вала в пространстве; по способу выгрузки осадка из ротора (с ручной, ножевой, поршневой, шнековой или центробежной выгрузкой). Они могут быть в герметизированном и негерметизированном исполнении.

Центрифуги периодического действия применяют при расходах суспензии меньше $5 \text{ м}^3/\text{ч}$ в широком диапазоне концентраций суспензий с частицами диаметров больше 10 мкм . Наибольшее распространение получили центрифуги с механизированной выгрузкой осадка. Цикл их работы состоит из следующих операций: наполнения, центрифугирования, промывки осадка, центрифугирования после промывки и выгрузки осадка. Среди центрифуг непрерывного действия наиболее распространены центрифуги с пульсирующей и шнековой выгрузкой осадка. Применяются для разделения концентрированных суспензий с размером частиц более 100 мкм .

Из отстойных центрифуг непрерывного действия в системах очистки сточных вод наибольшее распространение получили горизонтальные шнековые центрифуги типа ОГШ. Их используют для выделения частиц гидравлической крупностью примерно $0,2 \text{ мм/с}$ (противоточные) и $0,05 \text{ мм/с}$ (прямоточные). Производительность центрифуги равна:

$$Q = K v_{\text{в}} / \tau_{\text{ц}},$$

где K — коэффициент использования объема ванны ($K = 0,4-0,6$); $v_{\text{в}}$ — расчетный объем ванны ротора; $\tau_{\text{ц}}$ — продолжительность пребывания

суспензии в роторе.

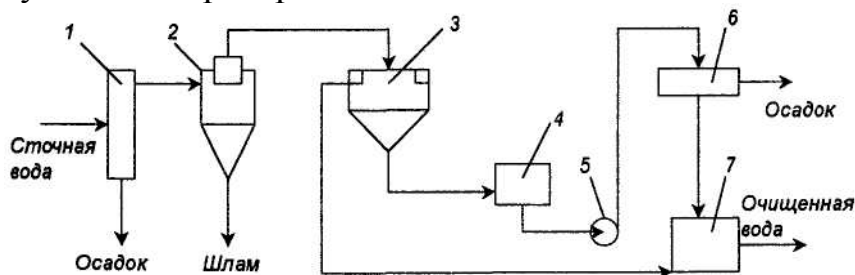


Рис.14. Схема установки удаления осадка из сточной воды на центрифуге: 1 — решетка; 2 — гидроциклон. 3 — уплотнитель осадка; 4, 7 — емкости; 5 — насос, 6 — центрифуга

Схема очистки воды на центрифугах представлена на рис. 14. Из сточной воды сначала удаляется крупный осадок на решетках, а затем песок в гидроциклоне. После уплотнения осадка его удаляют из центрифуги.

Червячные отжимные аппараты. При разделении суспензий такие аппараты имеют следующие преимущества перед центрифугами: отсутствие быстровращающихся частей, низкая конечная влажность осадка, простота изготовления и непрерывность процесса. К недостаткам следует отнести значительный унос твердой фазы при работе с низкоконтрированными и мелкодисперсными (менее 100 мкм) суспензиями и невозможность промывки осадка в аппарате. Схема такого аппарата показана на рис. 15.

Суспензия через загрузочную воронку поступает в фильтрующий корпус, нижняя часть которого выполнена в виде набора пластин с регулируемым зазорами (за счет прокладок). Частицы твердой фазы, осаждаются в фильтрующем корпусе червячного отжимного аппарата, перемещаются к выходу. Поскольку выходное сечение корпуса аппарата уменьшено за счет прижимной головки, на выходе из корпуса создается давление, под действием которого происходит отжим фильтрата. Осадок имеет низкую конечную влажность. Шнек приводится во вращение электродвигателем. Частота вращения невелика. В таких аппаратах особенно хорошо разделяются суспензии, имеющие волокнистые частицы.

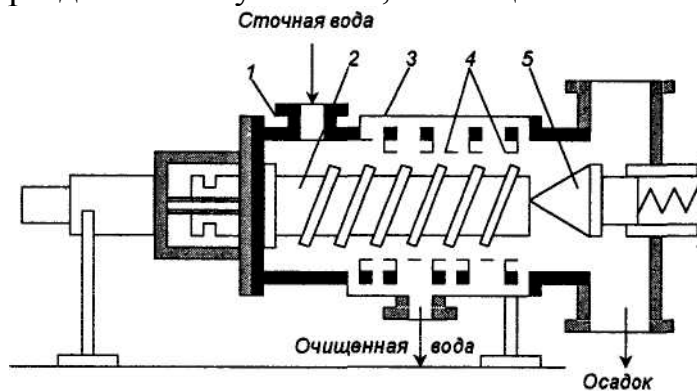


Рис. 15. Червячный отжимной аппарат 1 — воронка; 2 — отжимной червяк; 3 — корпус; 4 — набор пластин; 5 — прижимная головка

Лекция 6

Физико-химические методы очистки сточных вод

К физико-химическим методам очистки сточных вод относят коагуляцию, флотацию, адсорбцию, ионный обмен, экстракцию, ректификацию, выпаривание, дистилляцию, обратный осмос и ультрафильтрацию, кристаллизацию, десорбцию и др. Эти методы используют для удаления из сточных вод тонкодисперсных взвешенных частиц (твердых и жидких), растворимых газов, минеральных и органических веществ.

Преимущества

- 1) возможность удаления из сточных вод токсичных биохимически неокисляемых органических загрязнений;
- 2) достижение более глубокой и стабильной степени очистки;
- 3) меньшие размеры сооружений;
- 4) меньшая чувствительность к изменениям нагрузок;
- 5) возможность полной автоматизации;
- 6) более глубокая изученность кинетики некоторых процессов, а также вопросов моделирования, математического описания и оптимизации, что важно для правильного выбора и расчета аппаратуры;
- 7) методы не связаны с контролем за деятельностью живых организмов;
- 8) возможность рекуперации различных веществ.

Выбор того или иного метода очистки (или нескольких методов) производят с учетом санитарных и технологических требований, предъявляемых к очищенным производственным сточным водам с целью дальнейшего их использования, а также с учетом количества сточных вод и концентрации загрязнений в них, наличия необходимых материальных и энергетических ресурсов и экономичности процесса.

Коагуляция и флокуляция

Коагуляция. Это процесс укрупнения дисперсных частиц в результате их взаимодействия и объединения в агрегаты. В очистке сточных вод ее применяют для ускорения процесса осаждения тонкодисперсных примесей и эмульгированных веществ. Коагуляция наиболее эффективна для удаления из воды коллоидно-дисперсных частиц, т. е. частиц размером 3—100 мкм. Коагуляция может происходить самопроизвольно или под влиянием химических и физических процессов. В процессах очистки сточных вод коагуляция происходит под влиянием добавляемых к ним специальных веществ — коагулянтов. Коагулянты в воде образуют хлопья гидроксидов металлов, которые быстро оседают под действием силы тяжести. Хлопья обладают способностью улавливать коллоидные и взвешенные частицы и агрегировать их. Так как коллоидные частицы имеют слабый отрицательный заряд, а хлопья коагулянтов слабый положительный заряд, то между ними возникает взаимное притяжение.

В качестве коагулянтов обычно используют соли алюминия, железа или их смеси. Выбор коагулянта зависит от его состава, физико-химических свойств и стоимости, концентрации примесей в воде, от pH и солевого

состава воды.

В качестве коагулянтов используют

сульфат алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ pH=5-7,7 50% p-p;

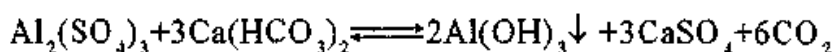
алюминат натрия NaAlO_2 pH=9,3-9,8, 48 % p-p;

гидроксохлорид алюминия $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$, слабо-щелочной p-p;

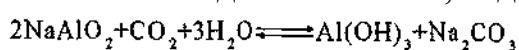
тетраоксосульфаты алюминия-калия [квасцы — алюмокалевые $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и

алюминия-аммония -аммиачные $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$].

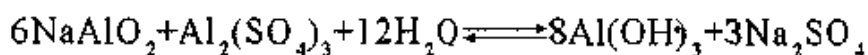
При коагулировании сульфата алюминия он взаимодействует с гидрокарбонатами, имеющимися в воде:



Для нейтрализации избыточной щелочности можно использовать кислоты или дымовые газы, содержащие CO_2 :

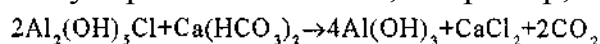


В большинстве случаев используют смесь $\text{NaAlO}_2 + \text{Al}(\text{SO}_4)_3$ в соотношении (10 : 1) — (20:1):

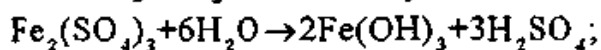
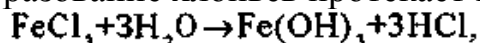


Совместное употребление этих солей дает возможность повысить эффект осветления, увеличить плотность и скорость осаждения хлопьев, расширить оптимальную область pH среды.

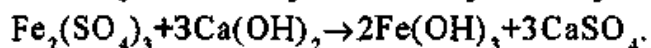
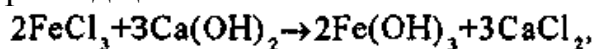
Оксихлорид алюминия обладает меньшей кислотностью и поэтому пригоден для очистки слабощелочных вод, ввиду высокого содержания в нем водорастворимого алюминия ускоряется хлопьеобразование и осаждение коагулированной взвеси, например, по реакции:



Из солей железа в качестве коагулянтов используют сульфаты железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, а также хлорное железо FeCl_3 . Наибольшее осветление происходит при использовании солей трехвалентного железа. Хлорное железо применяют в сухом виде или в виде 10-15%-х растворов. Сульфаты используют в виде порошков. Доза коагулянта зависит от pH сточных вод. Для Fe^{3+} pH равен 6-9, а для Fe^{2+} pH 9,5 и выше. Для подщелачивания сточных вод используют NaOH и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Образование хлопьев протекает по реакциям.



при подщелачивании:



Соли железа как коагулянты имеют ряд преимуществ перед солями

алюминия:

лучшее действие при низких температурах воды;
более широкая область оптимальных значений pH среды;
большая прочность и гидравлическая крупность хлопьев;
возможность использовать для вод с более широким диапазоном солевого состава;
способность устранять вредные запахи и привкусы, обусловленные присутствием сероводорода.

Однако имеются и недостатки: образование при реакции катионов железа с некоторыми органическими соединениями сильно окрашивающих растворимых комплексов; сильные кислотные свойства, усиливающие коррозию аппаратуры; менее развитая поверхность хлопьев

При использовании смесей $Al_2(SO_4)_3$ и $FeCl_3$ в соотношениях от 1:1 до 1:2 достигается лучший результат коагулирования, чем при отдельном использовании реагентов. Происходит ускорение осаждения хлопьев. Оптимальную дозу реагента устанавливают на основании пробного коагулирования.

Скорость коагуляции зависит от концентрации электролита. В общем виде эта зависимость показана вам ранее.

В полидисперсных системах коагуляция происходит быстрее, чем в монодисперсных, так как крупные частицы при оседании увлекают за собой более мелкие. Форма частиц также влияет на скорость коагуляции. Например, удлиненные частицы коагулируют быстрее, чем шарообразные. Размер хлопьев (в пределах 0,5-3 мм) определяется соотношением между молекулярными силами, удерживающими частицы вместе, и гидродинамическими силами отрыва, стремящимися разрушить агрегаты. Прочность хлопьев зависит от гранулометрического состава образующихся частиц и пластичности. Агломераты частиц, неоднородных по размеру, прочнее, чем однородных. Вследствие выделения газов из воды а также в результате аэрации и флотации происходит газонасыщение хлопьев, которое сопровождается уменьшением плотности хлопьев и уменьшением скорости осаждения.

Доза коагулянта определяется экспериментально. Берут 7-9 цилиндров, заполненных водой, и добавляют разные дозы коагулянта. 30-40 сек. Быстро перемешивают, 15 мин. умеренно перемешивают и оставляют в покое 30-60 мин. Отделяют осветленную воду, определяют светлость и мутность и строят кривую коагуляции

1-зона – доза коагулянта недостаточна, т.е. высокая мутность. А- порог коагуляции, мутность падает, начинается эффективная очистка сточных вод.

2-зона – эффективная очистка воды, D_k^1 – оптимальная доза коагулянта.

3-зона – зона избытка коагулянта.

Флокуляция. Это процесс агрегации взвешенных частиц при добавлении в сточную воду высокомолекулярных соединений, называемых флокулянтами.

Для очистки сточных вод используют природные и синтетические флокулянты.

К природным флокулянтам относятся крахмал, декстрин, эфиры целлюлозы и др. Активный диоксид кремния ($xSiO_2 \cdot yH_2O$) является наиболее распространенным неорганическим флокулянтом.

Из синтетических органических флокулянтов наибольшее применение в нашей стране получил полиакриламид $[-CH_2-CH-CONH_2]_n$, технический (ПАА) и гидролизированный (ГППА).

При выборе состава и дозы флокулянта учитывают свойства его макромолекул и природу диспергированных частиц. Оптимальная доза ПАА для очистки промышленных сточных вод колеблется в пределах $0,4-1 \text{ г/м}^3$. ППА действует в широком диапазоне pH среды. Однако скорость осаждения сфлокулированных хлопьев при $pH > 9$ уменьшается.

Механизм действия флокулянтов основан на следующих явлениях: адсорбции молекул флокулянта на поверхности коллоидных частиц; ретикуляции (образование сетчатой структуры) молекул флокулянта; слипанию коллоидных частиц за счет сил Ван-дер-Ваальса.

При действии флокулянтов между коллоидными частицами образуются трехмерные структуры, способные к более быстрому и полному отделению от жидкой фазы. Причиной возникновения таких структур является адсорбция макромолекул флокулянта на нескольких частицах с образованием между ними полимерных мостиков. Коллоидные частицы заряжены отрицательно, что способствует процессу взаимной коагуляции с гидроксидом алюминия или железа. При добавлении активированного силиката увеличивается в 2-3 раза скорость осаждения и повышается эффект осветления. Полиакриламид выпускается в виде 7-9%-го геля, затвердевающего при температуре ниже $273^\circ K$. При добавлении ПАА к воде ее вязкость резко возрастает.

Эффективность любого флокулянта рассчитывают по формуле:

$$\eta_{\text{ф}} = (w_{\text{сф}} - w) / wq,$$

где $w_{\text{сф}}$ и w — скорость осаждения сфлокулированного и несфлокулированного шлама соответственно, мм/с; q — расход флокулянта на 1 т твердого вещества, г.

Процесс очистки сточных вод коагуляцией и флокуляцией состоит из следующих стадий:

дозирование и смешение реагентов со сточной водой;

хлопьеобразование и осаждение хлопьев (рис.17).

Для смешения коагулянтов с водой применяют гидравлические и механические смесители

Процесс осветления происходит в отстойниках и осветлителях.

Лекция 7

ФЛОТАЦИЯ

Флотацию применяют для удаления из сточных вод нерастворимых диспергированных примесей, которые самопроизвольно плохо осаждаются. В некоторых случаях флотацией удаляют ПАВ. Такой процесс называют пенной сепарацией или пенным концентрированием.

Теория процесса:

На возможность образования флотационного комплекса, на прочность связи и продолжительность ее существования оказывает влияние природа частиц, характер взаимодействия и гидрофобность частиц. Вес частицы не должен превышать силы прилипания ее к пузырьку, поэтому лучше флотируются частицы размером 0,2-1,5 мм.

Размер пузырьков также влияет на эффективность флотации. Оптимальными считаются пузырьки воздуха 15-30 мкм.

Большое значение для стабилизации пузырьков оказывает введение пенообразователя, который уменьшает поверхностную энергию раздела фаз. Пенообразователями являются крезол, фенолы, алкилсульфаты, амины и др.

Достоинства флотации:

- непрерывность процесса;
- широкий диапазон применения;
- небольшие капитальные и эксплуатационные затраты;
- простая аппаратура;
- селективность выделения примесей;
- большая скорость процесса;
- высокая степень очистки (95-98 %)
- Возможность рекуперации удаляемых веществ.

Различают следующие способы флотационной обработки сточных вод:

- с выделением воздуха из растворов;
- с механическим диспергированием воздуха;
- с подачей воздуха через пористые материалы, электрофлотацию и химическую флотацию.

Флотация с выделением воздуха из раствора. Этот способ применяют для очистки сточных вод, которые содержат очень мелкие частицы загрязнений. Сущность способа заключается в создании пересыщенного раствора воздуха в сточной жидкости. При уменьшении давления из раствора выделяются пузырьки воздуха, которые флотируют загрязнение. В зависимости от способа создания пересыщенного раствора воздуха в воде различают вакуумную, напорную и эрлифтную флотацию.

При *вакуумной флотации* сточную воду предварительно насыщают воздухом при атмосферном давлении в аэрационной камере, а затем направляют во флотационную камеру, где вакуум-насосом поддерживается разрежение 29,9-39,9 кПа (225-300 мм рт. ст.). Выделяющиеся в камере мельчайшие пузырьки

выносят часть загрязнений. Процесс флотации длится около 20 мин.

Достоинствами этого способа являются: образование пузырьков газа и их слипание с частицами происходит в спокойной среде (вероятность разрушения агрегатов пузырьков — частица сведена к минимуму); затрата энергии на процесс минимальна.

Недостатки: незначительная степень насыщения стоков пузырьками газа, поэтому этот способ нельзя применять при высокой концентрации взвешенных частиц (не более 250-300 мг/л); необходимость сооружать герметически закрытые флотаторы и размещать в них скребковые механизмы.

Напорные установки имеют большее распространение, чем вакуумные. Они просты и надежны в эксплуатации. Напорная флотация позволяет очищать сточные воды с концентрацией взвесей до 4-5 г/л. Для увеличения степени очистки в воду добавляют коагулянты.

Аппараты напорной флотации обеспечивают по сравнению с нефтеловушками в 5-10 раз меньшее остаточное содержание загрязнений и имеют в 5-10 раз меньшие габариты. Процесс осуществляется в две стадии:

- 1) насыщение воды воздухом под давлением;
- 2) выделение растворенного газа под атмосферным давлением.

Схема напорной флотации показана на рис.20.

Сточная вода поступает в приемный резервуар, откуда ее перекачивают насосом, во всасывающий трубопровод которого засасывается воздух. Образующуюся водно-воздушную смесь направляют в напорную емкость, где при повышенном давлении (0,15-0,4 МПа) воздух растворяется в воде. При поступлении водно-воздушной смеси во флотатор, который работает при атмосферном давлении, воздух выделяется в виде пузырьков и флотирует взвешенные частицы.

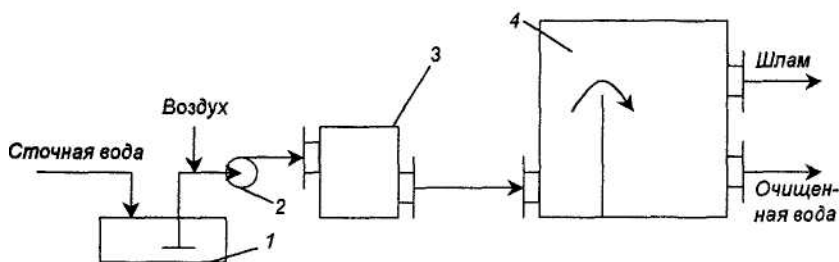


Рис 20. Схема установки напорной флотации: 1 — емкость; 2 — насос, 3 — напорный бак; 4 — флотатор

Пену с твердыми частицами удаляют с поверхности воды скребковым механизмом. Осветленная вода выходит из нижней части флотатора. При использовании коагулянтов хлопьеобразование происходит в напорной емкости.

В данной схеме вся сточная вода, поступающая на флотацию, насыщается воздухом. Имеются и другие схемы (рис. 21). В схемах с рециркуляцией (а) и с насыщением части потока — частичной подачей воды насосом (б) — через напорную емкость подается лишь часть неочищенной сточной воды. Такие схемы рекомендуется использовать, если проводится предварительная

коагуляция сточных вод с целью предотвращения или уменьшения разрушения хлопьев коагулянтов в насосе.

Схема с рабочей жидкостью (в) используется при большой концентрации загрязнений в сточной воде, когда работа флотационной установки по схеме, представленной на рис. 20, малоэффективна. В качестве рабочей жидкости используют природную или очищенную сточную воду. При этом объем рабочей жидкости значительно превышает объем очищаемой сточной воды. Улучшение флотации в этом случае происходит из-за сохранения хлопьев загрязнений и более быстрого всплывания их. Недостаток схемы — большой расход энергии на перекачивание рабочей жидкости.

Напорные флотационные установки имеют производительность от 5-10 до 1000-2000 м³/ч. Они работают при изменении параметров в следующих пределах: давление в напорной емкости 0,17-0,39 МПа; время пребывания в напорной емкости 14 мин, а во флотационной камере 10-20 мин. Объем засасываемого воздуха составляет 1,5-5% от объема очищаемой воды. Значения параметров зависят от концентрации и свойств загрязнений.

В случае необходимости одновременного проведения процессов флотации и окисления загрязнений необходимо насыщать воду воздухом, обогащенным кислородом или озоном. Для устранения процесса окисления вместо воздуха на флотацию следует подавать инертные газы.

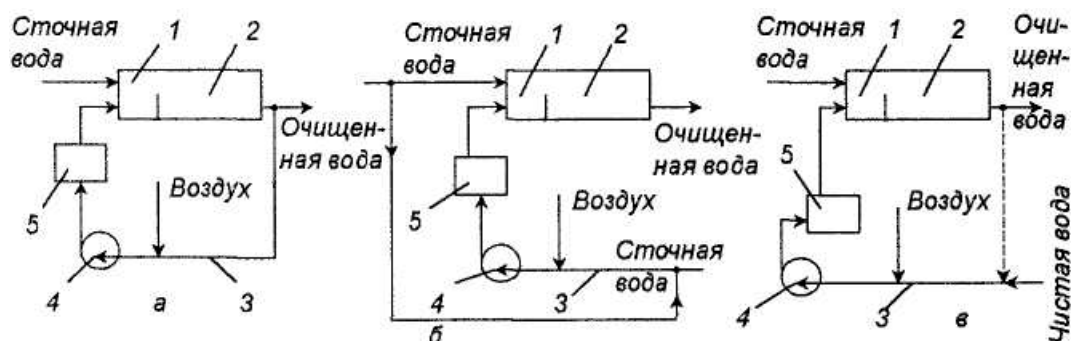


Рис 21 Схемы подачи воды при напорной флотации: а — с рециркуляцией, б — с частичной подачей воды насосом; в — с рабочей жидкостью. 1 — приемные отделения; 2 — флотационные отделения; 3 — линии всасывания; 4 — насосы, 5 — напорные баки

На практике используют флотационные камеры различных конструкций. Схема флотационной камеры ("Аэрофлотор") показана на рис. 22.

Сточную воду подают внутрь камеры, где выделяются пузырьки газа, которые всплывают вверх, захватывая взвешенные частицы. Пенный слой с твердыми частицами поверхностным скребком удаляют в шламоприемник. Осветленную воду выводят из камеры. Твердые частицы, оседающие под действием гравитационной силы на дно камеры, донным скребком сдвигают в приемник, удаляют через трубопровод.

Применяют и другие цилиндрические флотаторы, которые имеют разный диаметр, а следовательно, и разную производительность. Они отличаются конструкцией ввода и вывода сточной воды и пены.

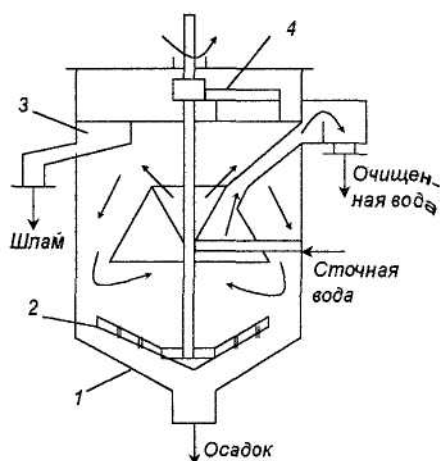


Рис. -22. Флотатор "Аэрофлот". 1 — камера; 2 — скребок; 3 — шламприемник; 4 — поверхностные скребки

Эрлифтные установки применяют для очистки сточных вод в химической промышленности. Они просты по устройству, затраты энергии на проведение процесса в них в 2-4 раза меньше, чем в напорных установках. Недостаток этих установок — необходимость размещения флотационных камер на большой высоте. Сточная вода из емкости, находящейся на высоте 20-30 м, поступает в аэратор. Туда же подают сжатый воздух, который растворяется под повышенным давлением. Поднимаясь по эрлифтному трубопроводу, жидкость обогащается пузырьками воздуха, который выделяется во флотаторе. Образующаяся пена с частицами удаляется самотеком или скребком. Осветленную воду направляют на дальнейшую очистку.

Флотация с механическим диспергированием воздуха. К этому виду флотации относятся импеллерные пневматические и безнапорные установки. В импеллерных флотационных машинах диспергирование воздуха обеспечивается турбинками насосного типа — импеллерами, которые представляют собой диск с радиальными обращенными вверх лопатками (рис.23, а). Такие установки широко используют при обогащении полезных ископаемых. В последнее время их стали применять и для очистки сточных вод с высоким содержанием взвешенных частиц (более 2 г/л). При вращении импеллера в жидкости возникает большое число мелких вихревых потоков, которые разбиваются на пузырьки определенной величины. Степень измельчения и эффективность очистки зависят от скорости вращения импеллера. Чем больше скорость, тем меньше пузырек и тем больше эффективность процесса. Однако при высоких окружных скоростях резко возрастает турбулентность потока и может произойти разрушение хлопьевидных частиц, что приведет к снижению эффективности процесса очистки.

Сточная вода поступает в приемный карман флотационной машины и по трубопроводу попадает в импеллер, который крутится на нижнем конце вала.

Вал заключен в трубку, через которую засасывается воздух, так как при вращении импеллера образуется зона пониженного давления. Для флотации требуется высокая степень насыщения воды воздухом (0,1-0,5 объемов воздуха на 1 объем воды). Обычно флотационная машина состоит из нескольких последовательно соединенных камер. Диаметр импеллеров 600-700 мм.

Пневматические установки применяют для очистки сточных вод, содержащих растворенные примеси, агрессивные по отношению к механизмам, имеющим движущиеся части (насосы, импеллеры).

Измельчение пузырьков воздуха достигается при пропускании его через специальные сопла. Обычно применяют сопла с отверстиями диаметром 1,0-1,2 мм, рабочее давление перед ними 0,3-0,5 МПа. Скорость струи воздуха на выходе из сопел 100-200 м/с. Продолжительность флотации в каждом случае устанавливают экспериментально, обычно в пределах 15-20 мин.

Безнапорные установки. Схемы установок такие же, как и для напорной флотации (рис. 20 и 21), но без напорной емкости. Диспергирование воздуха в них происходит за счет завихрений, создаваемых рабочим колесом центробежного насоса. Следовательно, не требуется дополнительного давления. Однако пузырьки газа получаются более крупными, чем в установках напорной флотации, поэтому они не рекомендуются для удаления мелких частиц.

Флотация при помощи пористых пластин. При пропускании воздуха через пористые керамические пластины или колпачки получаются мелкие пузырьки (рис. 23, б, в).

Этот способ флотации по сравнению с другими имеет следующие преимущества: простота конструкции флотационной камеры; меньшие затраты энергии (отсутствуют насосы, импеллеры).

Недостатки способа: частое засорение и зарастание отверстий пористого материала; трудность подбора материала с одинаковыми отверстиями, обеспечивающего образование мелких и равных по размеру пузырьков.

Для очистки небольших количеств сточных вод применяют флотационные камеры с пористыми колпачками. Сточную воду подают сверху, а воздух в виде пузырьков — через пористые колпачки. Пена переливается в кольцевой желоб и удаляется из него. Осветленную воду отводят через регулятор уровня. Установки могут иметь одну или несколько ступеней. В установках большой производительности воздух подают через фильтросные пластины (рис. 23, в).

Эффект флотации зависит от величины отверстий материала, давления воздуха, расхода воздуха, продолжительности флотации, уровня воды во флотаторе. По опытным данным размер отверстий должен быть от 4 до 20 мкм, давление воздуха 0,1-0,2 МПа, расход воздуха 40-70 м³/(м²-ч), продолжительность флотации 20-30 мин., уровень воды в камере до флотации 1,5-2,0 м.

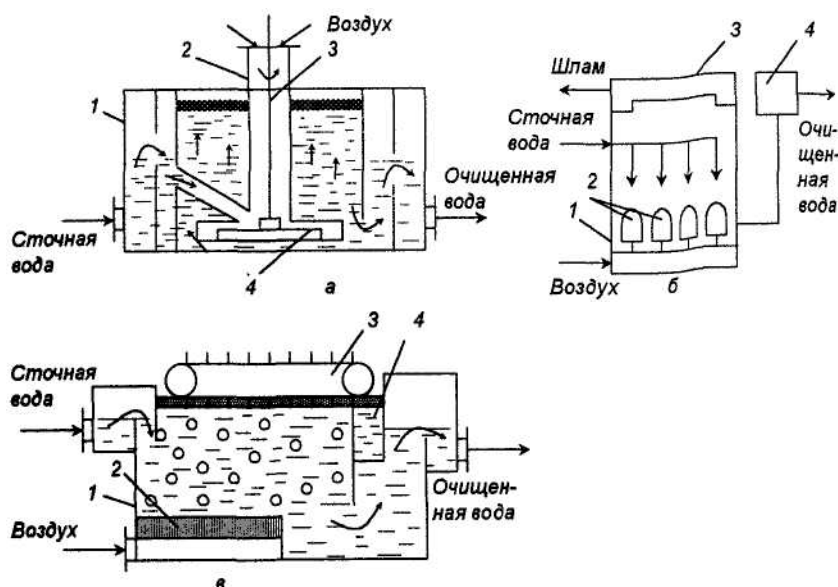


Рис. 23. Схемы флотаторов: *а* — с импеллером: 1 — камера, 2 — труба, 3 — вал, 4 — импеллер; *б* — с пористым колпачками: 1 — камера, 2 — пористые колпачки, 3 — желоб, 4 — регулятор уровня; *в* — с фильтросными пластинами: 1 — камера, 2 — фильтросные пластины, 3 — скребок, 4 — шламоприемник

Другие способы флотации. Существует также химическая, биологическая и ионная флотации.

Химическая флотация. При введении в сточную воду некоторых веществ для ее обработки могут протекать химические процессы с выделением газов: O_2 , CO_2 , Cl_2 и др. Пузырьки этих газов при некоторых условиях могут прилипать к нерастворимым взвешенным частицам и выносить их в пенный слой. Такое гашение, например, наблюдается при обработке сточных вод хлорной известью с введением коагулянтов. Схема флотационной камеры для химической флотации. Сточные воды поступают в реакционную камеру. Туда же подают реагенты. Во избежание дегазации время пребывания сточной воды в камере должно быть минимальным. После насыщения вода поступает во флотационную камеру. Недостаток метода — большой расход реагентов.

Биологическая флотация. Этот метод применяют для уплотнения осадка из первичных отстойников при очистке бытовых сточных вод. Для этой цели осадок подогревают паром в специальной емкости до $35-55^\circ C$ и при этих условиях выдерживают несколько суток. В результате деятельности микроорганизмов выделяются пузырьки газов, которые уносят частицы осадка в пенный слой, где они уплотняются и обезвоживаются. Таким путем за 5-6 суток влажность осадка можно понизить до 80% и тем самым упростить дальнейшую обработку осадков. Разрабатываются методы флотационного активного ила.

Насыщение осадков, имеющих большую влажность, пузырьками газа для проведения флотационного уплотнения возможно не только биологическим путем, но и другими рассмотренными выше более эффективными методами.

Лекция 8

Адсорбция

Адсорбционные методы широко применяют для глубокой очистки сточных вод от растворенных органических веществ после биохимической очистки, а также в локальных установках, если концентрация этих веществ в воде невелика, и они биологически не разлагаются или являются сильнотоксичными (фенолы, пестициды, красители, ПАВ и т.д.).

. Достоинством метода является высокая эффективность, возможность очистки сточных вод, содержащих несколько веществ, а также рекуперации этих веществ.

Адсорбционная очистка может быть регенеративной, т. е. с извлечением вещества из адсорбента и его утилизацией, деструктивной, при которой извлеченные из сточных вод вещества уничтожаются вместе с адсорбентом. Эффективность адсорбционной очистки достигает 80-95% и зависит от химической природы адсорбента, величины адсорбционной поверхности и ее доступности, от химического строения вещества и его состояния в растворе.

Адсорбенты. В качестве сорбентов используют активные угли, синтетические сорбенты и некоторые отходы производства (золу, шлаки, опилки и др.). Минеральные сорбенты — глины, силикагели, алюмогели и гидроксиды металлов для адсорбции различных веществ из сточных вод используют мало, так как энергия взаимодействий их с молекулами воды велика — иногда превышает энергию адсорбции. Наиболее универсальными из адсорбентов являются активные угли, однако они должны обладать определенными свойствами.

Свойства, необходимые для активированных углей:

1. Активные угли должны слабо взаимодействовать с молекулами воды и хорошо с органическими веществами,
2. Быть относительно крупнопористыми (с эффективным радиусом адсорбционных пор в пределах 0,8-5,0 нм или 8-50 Å),
3. Их поверхность должна быть доступна для больших и сложных органических молекул.
4. При малом времени контакта с водой они должны иметь высокую адсорбционную емкость,
5. Высокую селективность и малую удерживающую способность при регенерации.
6. Угли должны быть прочными, быстро смачиваться водой, иметь определенный гранулометрический состав. В процессе очистки используют мелкозернистые адсорбенты с частицами размером 0.25-0.5 мм и высокодисперсные угли с частицами размером менее 40 мкм.
7. Важно, чтобы угли обладали малой каталитической активностью по отношению к реакциям окисления, конденсации и др., так как

некоторые органические вещества, находящиеся в сточных водах, способны окисляться и осмоляться. Осмолившиеся вещества забивают поры адсорбента, что затрудняет его низкотемпературную регенерацию.

8. Наконец, они должны иметь низкую стоимость, не уменьшать адсорбционную емкость после регенерации и обеспечивать большое число циклов работы.

Сырьем для активных углей может быть практически любой углеродсодержащий материал: уголь, древесина, полимеры, отходы пищевой, целлюлозно-бумажной и других отраслей промышленности.

Адсорбционная способность активных углей является следствием сильно развитой поверхности и пористости

Основы процесса адсорбции. Вещества, хорошо адсорбируемые из водных растворов активными углями, имеют выпуклую изотерму адсорбции, а плохо адсорбирующиеся — вогнутую. Изотерму адсорбции вещества, находящегося в сточной воде, определяют опытным путем. Ее можно приближенно вычислить без экспериментов.

Адсорбционные установки. Процесс адсорбционной очистки сточной воды ведут:

1. при интенсивном перемешивании адсорбента с водой,
2. при фильтровании воды через неподвижный или движущийся слой адсорбента или
3. в псевдоожиженном слое на установках периодического и непрерывного действия.

Установки при перемешивании адсорбента с водой. При смешивании адсорбента с водой используют активный уголь в виде частиц 0.1 мм и меньше. Процесс проводят в одну или несколько ступеней.

Статическая одноступенчатая адсорбция нашла применение в тех случаях, когда адсорбент очень дешев или является отходом производства.

Более эффективно (при меньшем расходе адсорбента) процесс протекает при использовании многоступенчатой установки. При этом, в первую ступень, вводят столько адсорбента, сколько необходимо для снижения концентрации загрязнений от c_h до c_1 , затем адсорбент отделяют отстаиванием или фильтрованием, а сточную воду направляют во вторую ступень, куда вводят свежий адсорбент. По окончании процесса адсорбции во второй ступени концентрация загрязнений в воде уменьшается от c_1 до c_2 и т. д. Схема такой установки показана на рис. 29. а.

В противоточной схеме адсорбент вводят однократно в последнюю ступень, и он движется навстречу сточной воде (рис.-29,б). По этой схеме процесс очистки ведут непрерывно при значительно меньшем расходе адсорбента, чем по схеме с последовательным введением сорбента. Однако

эта установка дороже и сложнее в эксплуатации.

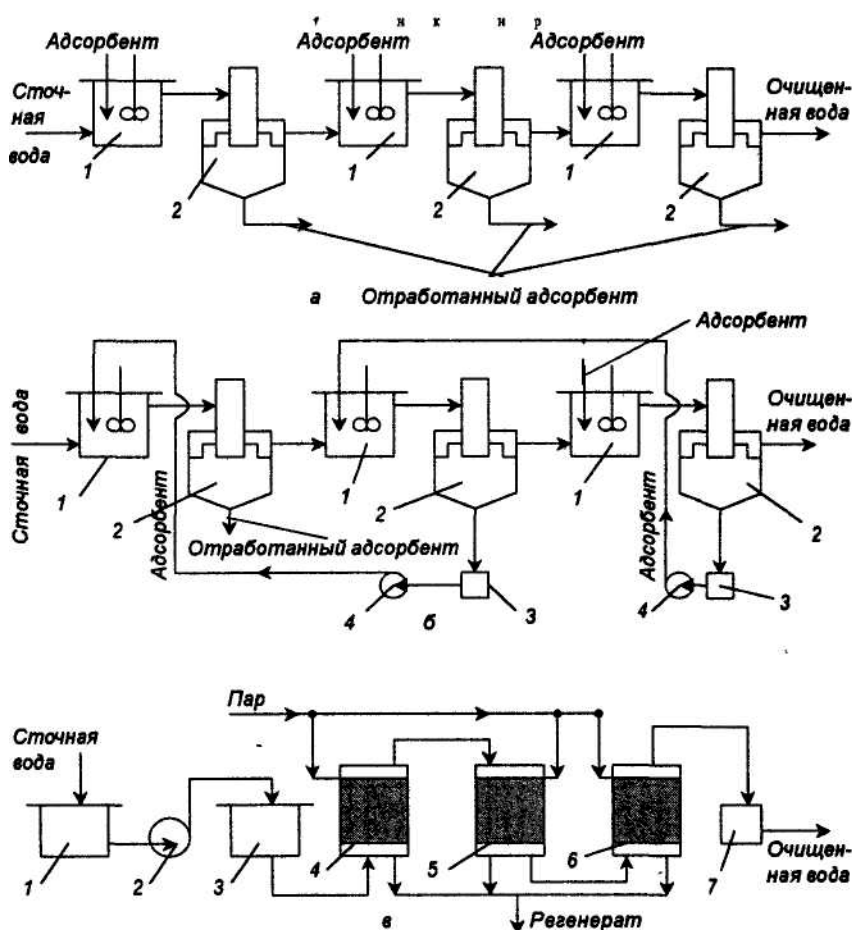


Рис. 29. Схемы адсорбционных установок:

а — с последовательным введением адсорбента: 1 — смесители, 2 — отстойники;

б — с противоточным введением адсорбента: 1 — смесители, 2 — отстойники, 3 — приемники адсорбента, 4 — насосы;

в — непрерывного действия: 1 — усреднитель, 2 — насос, 3 — фильтр, 4-6 — колонны, 7 — емкость

Установки с неподвижным слоем адсорбента. В динамических условиях процесс очистки проводят при фильтровании сточной воды через слой адсорбента. Скорость фильтрования зависит от концентрации растворенных веществ и колеблется от 2-4 до 5-6 м³/(м²·ч). Вода в колонне движется снизу вверх, заполняя все сечение. Адсорбент применяют в виде частиц размером в пределах 1,5-5 мм. При более мелких зернах возрастает сопротивление фильтрованию жидкости. Уголь вкладывают на слой гравия, расположенного на решетке. Во избежание забивки адсорбента сточная вода не должна содержать твердых взвешенных примесей.

В одной колонне при неподвижном слое угля процесс очистки ведут периодически до проскока, а затем адсорбент выгружают и регенерируют. При непрерывном процессе используют несколько колонн (рис. 29, в). По такой схеме две колонны работают последовательно, а третья отключена на регенерацию. При проскоке в средней колонне на регенерацию отключают

первую колонну.

В момент проскока в колонне появляется слой адсорбента высотой L_0 , который не работает. Этот слой называют "мертвым" слоем. Если одновременно выводить из колонны "мертвый" слой и вводить в нее такой же слой свежего адсорбента, то колонна будет работать непрерывно. Для подачи адсорбента имеются специальные дозаторы.

При небольших концентрациях загрязнений в сточной воде средняя движущая сила процесса может быть вычислена как средняя логарифмическая из движущих сил на концах адсорбера.

Установки с псевдооживленным слоем адсорбента. Установки с псевдооживленным слоем (периодического или непрерывного действия) целесообразно применять при высоком содержании взвешенных веществ в сточной воде. Размер частиц адсорбента при этом должен быть равным 0,5-1 мм. Скорость потока для частиц указанных размеров находится в пределах 8-12 м/ч.

Конструкция адсорберов. В аппаратах с псевдооживленным слоем отношение H / H_0 (H_0 — высота неподвижного слоя адсорбента, H — высота псевдооживленного слоя) рекомендуется поддерживать в пределах 1,4-1,6. Достоинство аппаратов: возможность использования мелкозернистого адсорбента, имеющего развитую поверхность; большая производительность; простота конструкции и небольшое гидравлическое сопротивление. Применяются адсорберы различных типов. Схема цилиндрического одноярусного адсорбера показана на рис. 30, а.

Активный уголь через воронку по трубе непрерывно поступает под распределительную решетку, диаметр отверстий которой равен 5-10 мм. Сточная вода захватывает зерна адсорбента и проходит вместе с ними через отверстия решетки. Над решеткой образуется псевдооживленный слой, в котором идет процесс очистки. Избыток угля **поступает в сборник**, а оттуда на регенерацию. Очищенную воду **отводят** через желоба в верхней части колонны. Уносимые частицы **попадают в тот же сборник**.

В одноярусном адсорбере с выносным смесителем (рис. 30, б) уголь **поступает в** смеситель, снабженный лопастной мешалкой, **совершающей** 40-60 об/мин. Туда же подают сточную воду. Из смесителя суспензию угля с водой песковым насосом перекачивают в **адсорбционную** колонну.

Адсорбер может представлять собой бак, внутри которого имеется усеченная пирамида квадратного сечения. Суспензию угля с **водой подают внутрь** пирамиды, где возникает псевдооживленный слой. **Избыток** угля оседает **в пространстве** между стенками бака.

Более сложную конструкцию представляет собой трехъярусный адсорбер с переливными трубками (рис. 30, в). Псевдооживленный слой возникает над тарелками (типа колпачковых). Ярусы соединены между собой коническими трубками. Широкая часть трубок выступает над тарелкой на высоту, соответствующую верхней границе псевдооживленного слоя, а узкий конец

трубок погружен в нижний псевдоожиженный слой. Сверху в колонну подают 15-20%-ю угольную суспензию, а снизу — сточную воду. Избыток угля отводят в сборник.

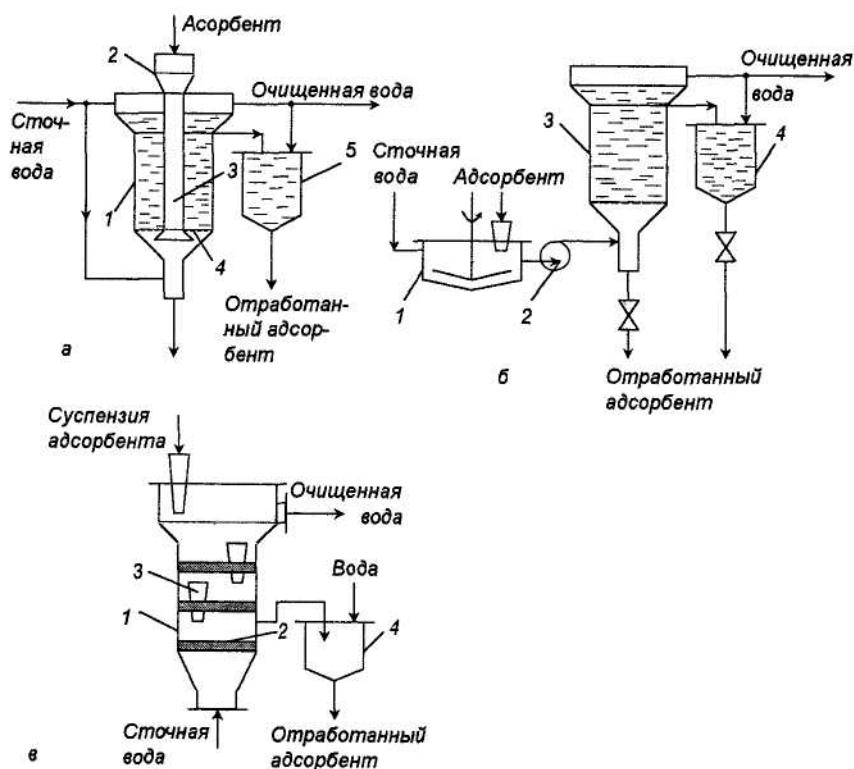


Рис.30. Адсорберы:

а — цилиндрический одноярусный: 1 — колонна, 2 — воронка, 3 — труба, 4 — решетка, 5 — сборник;

б — одноярусный с выносным смесителем: 1 — смеситель, 2 — насос, 3 — колонна, 4 — сборник;

в — трехъярусный 1 — колонна, 2 — решетки, 3 — трубка для перемещения адсорбента, 4 — сборник

Регенерация адсорбента. Важнейшей стадией процесса адсорбционной очистки является регенерация активного угля. Адсорбированные вещества из угля извлекают десорбцией насыщенным или перегретым водяным паром, либо нагретым инертным газом. Температура перегретого пара при этом (при избыточном давлении 0,3-0,6 МПа) равна 200-300°C, а инертных газов 120-140°C. Расход пара при отгонке легколетучих веществ равен 2,5-3 кг на 1 кг отгоняемого вещества, для высококипящих — в 5-10 раз больше. После десорбции пары конденсируют и вещество извлекают из конденсата. Для регенерации углей может быть использована и экстракция (жидкофазная десорбция) органическими низкокипящими и легко перегоняющимися с водяным паром растворителями. При регенерации органическими растворителями (метанолом, бензолом, толуолом, дихлорэтаном и др.) процесс проводят при нагревании или без нагревания. По окончании десорбции остатки растворителей из угля удаляют острым паром или инертным газом. Для десорбции адсорбированных слабых органических

электролитов их переводят в диссоциированную форму. При этом ионы переходят в раствор, заключенный в порах угля, откуда их вымывают горячей водой, раствором кислот (для удаления органических оснований) или раствором щелочей (для удаления кислот).

В некоторых случаях перед регенерацией адсорбированное вещество путем химического превращения переводят в другое вещество, которое легче извлекается из адсорбента.

В том случае, когда адсорбированные вещества не представляют ценности, проводят деструктивную регенерацию химическими реагентами (окислением хлором, озоном или термическим путем).

Термическую регенерацию проводят в печах различной конструкции при температуре 700-800°C в бескислородной среде. Регенерацию ведут смесью продуктов горения газа или жидкого топлива и водяного пара. Она связана с потерей части адсорбента (15-20%). Разрабатываются биологические методы регенерации углей, при которых адсорбированные вещества биохимически окисляются. Этот способ регенерации значительно удлиняет срок использования сорбента.

Примеры адсорбционной очистки. Адсорбционную очистку сточных вод от нитропродуктов, содержание которых в воде находится в пределах 100-400 мг/л, производят углями КАД до остаточного их содержания не более 20 мг/л. Уголь регенерируют растворителями (бензолом, метанолом, этанолом, метиленхлоридом). Растворитель и нитропродукты разделяют перегонкой. Остатки растворителя из угля удаляют острым паром.

Для извлечения фенолов из сточных вод используют активные угли различных марок. Высокой поглотительной способностью обладают селективные сильнокарбонизированные малозольные угли с высокой пористой структурой, а также угли марок ИГП-90, КАД (йодный), БАУ, ОУ (сухой), АГ-3, АП-3. Степень извлечения фенолов этими углями изменяется от 50 до 99%. Сорбционная емкость уменьшается с повышением рН среды и при рН=9 составляет 10-15%.

При концентрации фенолов до 0,5 г/л величина адсорбции соответствует уравнению:

$$a = 15,85c^{0,22},$$

где a — количество фенолов, адсорбированных активным углем, % (от массы угля); c — равновесная концентрация фенолов в водном растворе, г/л.

Регенерацию углей проводят термическим способом в многоподовых печах или печах с кипящим слоем при температуре 870-930°C. При этом теряется 10-15% адсорбента. При регенерации углей растворителями (этиловым эфиром, бензолом, щелочью) регенерация достигает соответственно 85, 70 и 37%. Возможно удаление фенолов из углей и аммиачной водой.

В некоторых случаях очистку сточных вод от фенолов возможно проводить с применением таких сорбентов, как диатомиты, трепел, шлаки, кокс, торф, силикагель, кварцевый песок, керамзит, керами-кулит и др. Однако

адсорбционная емкость их мала. Так, для силикагеля она составляет 30%, а для полуккокса всего 6%.

Практически полной дефенолизации сточных вод добиваются, используя в качестве сорбента сульфат железа, модифицированный полиакриламидом и карбоксиметилцеллюлозой.

Лигнин, пропитанный хлорным железом, способен сорбировать до 92% фенола при концентрации последнего 3-9 мг/л.

Активные угли в виде порошков применимы для удаления из воды хлорорганических пестицидов до их остаточной концентрации 10^{-5} мг/л. Наибольшую емкость имеют угли ОУ-А, КАД, БАУ, СКТ.

Адсорбционная очистка сточных вод производства инсектицидных препаратов "Прима-7" и "Дихлофос" от токсичных компонентов до предельно допустимых концентраций достигается при удельном расходе угля АГ-3 — 0,06 г/л и скорости фильтрования 2 м/ч.

Для удаления небольших количеств ПАВ из сточных вод (не более — 100-200 мг/л) используют адсорбционную очистку активными углями АГ-5 и БАУ, адсорбционная емкость которых по ОП-10 = 15%. Кроме того, можно применять активный антрацит (емкость «2%») и природные сорбенты (торф, глины, бурые угли и др.), а также шлак и золу, сорбционная емкость которых зависит от рН среды. Например, анионные ПАВ сорбируются шлаком лучше всего в нейтральной среде. Наиболее эффективно процесс протекает в случае, если ПАВ находится в растворе в виде мицелл.

Процесс очистки проводят в фильтрационных колонках с неподвижным слоем угля, протекая воду снизу вверх со скоростью 2-6 м/с. Предварительно из воды должны быть удалены взвешенные вещества. Регенерацию углей проводят горячей водой, водными растворами кислот (для удаления катионообменных ПАВ) или щелочей (для удаления анионоактивных ПАВ), а также органическими жидкостями, растворяющими ПАВ.

Для адсорбции ПАВ могут быть использованы осадки гидроксидов алюминия и железа, сульфиды меди и фосфаты кальция, которые образуются при добавлении в сточную воду коагулянтов. Свежевыделенные гидроксиды имеют крупнопористую структуру. Удельная поверхность их пор составляет 100-400 м²/г.

При изучении процесса адсорбции ОП-7 гидроксидом алюминия установлено, что изомеры имеют сложную кривую, состоящую из трех участков. При увеличении рН сточной воды сорбция ОП-7 этим адсорбентом уменьшается. На адсорбцию также влияет содержание в сточной воде электролитов и масса сорбента. Введение в сточную воду полиакриламида интенсифицирует процесс выпадения хлопьев гидроксидов и увеличивает их адсорбционную емкость.

Совместное использование коагуляции и адсорбции пылевидным углем способствует эффективному удалению ПАВ из сточных вод. Наибольшая эффективность достигается при использовании солей цинка в качестве коагулянтов.

Лекция 9

Ионный обмен

Ионообменная очистка применяется для извлечения из сточных вод металлов (цинка, меди, хрома, никеля, свинца, ртути, кадмия, ванадия, марганца и др.), а также соединений мышьяка, фосфора, цианистых соединений и радиоактивных веществ. Метод позволяет рекуперировать ценные вещества при высокой степени очистки воды. Ионный обмен широко распространен при обессоливании в процессе водоподготовки.

Сущность ионного обмена.

Ионный обмен представляет собой процесс взаимодействия раствора с твердой фазой, обладающей свойствами обменивать ионы, содержащиеся в ней, на другие ионы, присутствующие в растворе. Вещества, составляющие эту твердую фазу, носят название — *ионитов*. Они практически не растворимы в воде. Те из них, которые способны поглощать из растворов электролитов положительные ионы, называются *катионитами*, отрицательные ионы — *анионитами*. Первые обладают кислотными свойствами, вторые — основными. Если иониты обменивают и катионы, и анионы, их называют *амфотерными*.

Поглотительная способность ионитов характеризуется обменной емкостью, которая определяется числом эквивалентов ионов, поглощаемых единицей массы или объема ионита. Различают полную, статическую и динамическую обменные емкости.

Полная емкость — это количество поглощаемого вещества при полном насыщении единицы объема или массы ионита

Статическая емкость — это обменная емкость ионита при равновесии в данных рабочих условиях. Статическая обменная емкость обычно меньше полной.

Динамическая обменная емкость — это емкость ионита до "проскока" ионов в фильтрат, определяемая в условиях фильтрации. Динамическая емкость меньше статической.

Природные и синтетические иониты. Иониты (катиониты и аниониты) бывают неорганические (минеральные) и органические. Это могут быть природные вещества или вещества, полученные искусственно.

К неорганическим природным ионитам относятся цеолиты, глинистые минералы, полевые шпаты, различные слюды и др. Катионо-обменные свойства их обусловлены содержанием алюмосиликатов типа $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3\text{nSiO}_2\text{mH}_2\text{O}$. Ионообменными свойствами обладает также фторапатит $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3]\text{F}$ и гидроксидапатит $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3]\text{OH}$. К неорганическим синтетическим ионитам относятся силикагели, пермутиты, труднорастворимые оксиды и гидроксиды некоторых металлов (алюминия, хрома циркония и др.). Катионообменные свойства, например, силикагеля, обусловлены обменом ионов водорода гидроксидных групп на катионы

металлов, проявляющиеся в щелочной среде. Катионообменными свойствами обладают и пермутиты, получаемые сплавлением соединений, содержащих алюминий и кремний. Органические природные иониты — это гуминовые кислоты почв и углей. Они проявляют слабокислотные свойства. Для усиления кислотных свойств и обменной емкости угли измельчают и сульфатируют в избытке олеума. Сульфогли являются дешевыми полиэлектролитами, содержащими сильно- и слабо-кислотные группы. К недостаткам таких ионитов следует отнести их малую химическую стойкость и механическую прочность зерен, а также небольшую обменную емкость, особенно в нейтральных средах.

К органическим искусственным ионитам относятся ионообменные смолы с развитой поверхностью. Они приобрели наибольшее практическое значение для очистки сточных вод. Синтетические ионообменные смолы представляют собой высокомолекулярные соединения, углеводородные радикалы которых образуют пространственную сетку с фиксированными на ней ионообменными функциональными группами. Пространственная углеводородная сетка (каркас) называется *матрицей*, а обменивающиеся ионы — *противоионами*. Каждый противоион соединен с противоположно заряженными ионами, называемыми фиксированными или анкерными. Полимерные углеводородные цепи, являющиеся основой матрицы, связаны (сшиты) между собой поперечными связями, что придает прочность каркасу. При сокращенном написании ионита матрицу обозначают в общем виде (R), а активную группу указывают полностью. Например, сульфокатиониты записывают как RSO_3H . Здесь R — матрица, H — противоион, SO_3 — анкерный ион.

Иониты в контакте с водой не растворяются, но поглощают некоторое количество воды и набухают, являясь гелями с ограниченной набухаемостью. При набухании ионитов размер микропор возрастает от 0,5-1,0 нм (5-10 Å) до 4 нм (40 Å), а размер микропор составляет 70—130 нм (700-1300 Å). При этом объем ионитов увеличивается в 1,5-3 раза.

Регенерация ионитов. Катиониты регенерируют 2-8% растворами кислот. При этом они переходят в H-форму. Регенерационные растворы — элюаты содержат катионы. Затем после взрыхления и промывки катиониты заряжаются, например, в Na-форму путем пропускания через них раствора поваренной соли. Тогда H-функциональные группы, получающиеся при регенерации катионита кислотой, заменяются на Na-группы, а используемый для зарядки раствор поваренной соли подкисляется до соляной кислоты.

Отработанные аниониты регенерируют 2-6% растворами щелочи. Аниониты при этом переходят в OH-форму.

Элюаты содержат в сконцентрированном виде все извлеченные из сточных вод анионы. Элюаты, представляющие собой растворы кислот и щелочей, нейтрализуют или обрабатывают с целью рекуперации ценных продуктов. Нейтрализацию проводят смешением кислых и щелочных элюатов, а также дополнительным введением кислоты или щелочи.

Схемы ионообменных установок.

Процессы ионообменной очистки сточных вод проводят на установках периодического и непрерывного действия. Первые состоят из аппаратов (фильтров или колонн) периодического действия, насосов, емкостей и контрольно-измерительных приборов.

Схемы установок с одним аппаратом приведены на рис. 31. Они отличаются системой регенерации ионита. По схеме *а* регенерирующий раствор готовят непрерывно при подаче в эжектор воды и концентрированного раствора кислоты или щелочи. Подачу кислоты или щелочи прекращают после пропускания через ионит заданного объема регенерационного раствора. Однако подачу воды продолжают для отмывки ионита от регенерационного раствора. Элюат и промывные воды после нейтрализации сбрасывают в канализацию.

По схеме *б* регенерирующий раствор готовится в специальной емкости. В этом случае достигается сокращение расхода регенерирующего агента и объема регенератора, так как регенерационный раствор готовят путем добавления к первой порции промывной воды концентрированного реагента. В результате часть реагента находится в обороте.

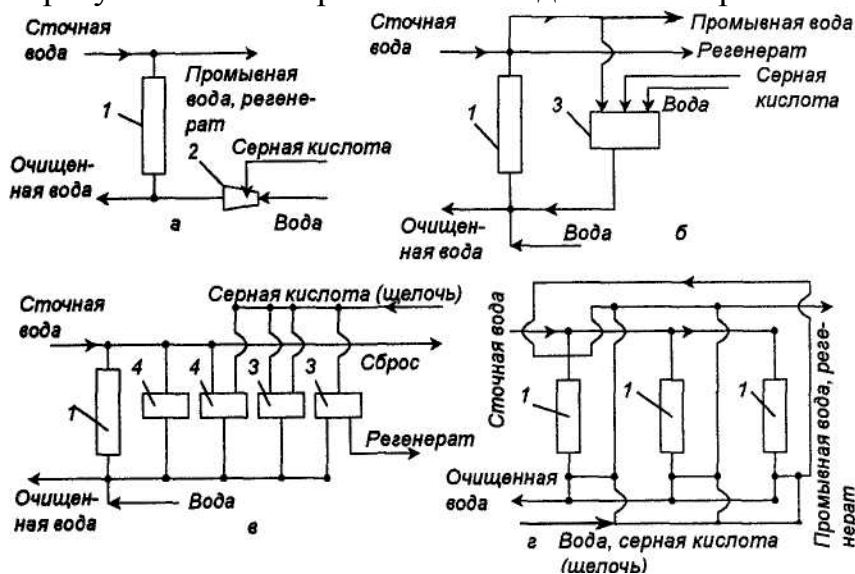


Рис. 31. Схемы ионообменных установок периодического действия:

а — с проточной регенерацией; *б* — с оборотом части регенерата;

в — с фракционированием регенерата; *г* — с "плавающим" фильтром:

1 — фильтры; 2 — эжектор; 3 — емкости для регенерата; 4 — емкости для промывных вод

Наименьший расход реагентов достигается в схеме с фракционированием регенерата (схема *в*). Регенерат разделяют на отдельные фракции и собирают в емкости. Первую фракцию, более концентрированную, направляют на переработку. Промывную воду собирают также в две емкости. При следующей регенерации в качестве первой фракции регенерационного раствора используют вторую фракцию от предыдущей регенерации, доукрепленную до заданной концентрации реагентом.

В схеме с "плавающим" фильтром получают более концентрированные регенераты. Очищаемую воду последовательно протекают через два фильтра. При начале проскока во втором фильтре подключают отрегенированный третий фильтр, а первый по ходу воды выводят на регенерацию и т. д. Регенерацию отработанного фильтра можно производить по описанным выше вариантам.

Режим работы периодической установки (рис. 3 2, а) сводится к следующему. Сточная вода поступает внутрь аппарата, проходит слой ионита и выходит через распределитель. Далее подают промывную воду, а затем регенирующий раствор. Таким образом, цикл работы аппарата состоит из следующих стадий 1) ионообмен; 2) отмывка ионита от механических примесей; 3) регенерация ионита; 4) отмывка ионита от регенирующего раствора.

Работа установки может быть интенсифицирована путем использования аппаратов с кипящим слоем ионита. Скорость процесса в этом случае увеличивается в 2-3 раза. Взвешенный слой имеет меньшее гидравлическое сопротивление.

Для глубокой финишной доочистки воды присоединяют установки со смешанным слоем анионитов и катионитов. В них иониты используют однократно или с внутренней или выносной регенерацией.

Схема установки с намывным фильтром показана на рис. 32, б. Приготовленную в емкости суспензию ионита в воде насосом направляют на циркуляцию через фильтр до тех пор, пока на фильтрующих элементах не образуется плотный слой ионитов толщиной 5—10 мм. После этого подают на очистку сточную воду. Отработанный ионит удаляют из фильтра воздухом на регенерацию. После намывки нового слоя ионита цикл повторяют. Такие установки целесообразно использовать при очень малом содержании солей в сточной воде.

Недостатки установок периодического действия: большие объемы аппаратов, значительный расход реагентов, большая единовременная загрузка сорбента, сложность автоматизации процесса.

Непрерывный ионообмен дает возможность уменьшить затраты смолы, реагентов для регенерации, промывной воды, а также применять более компактное оборудование по сравнению с периодическим ионообменником. Колонны непрерывного действия могут работать как с движущимся слоем смолы, так и с кипящим слоем. Установки непрерывного действия содержат несколько ионообменных аппаратов с катионитом и анионитом.

Ионообменный аппарат должен удовлетворять следующим требованиям: иметь необходимый рабочий объем; обеспечивать определенный гидродинамический режим движения взаимодействующих фаз; требуемый уровень насыщения ионообменной смолы; небольшое гидравлическое сопротивление; капитальные и эксплуатационные затраты должны быть минимально возможными.

Аппараты для ионного обмена классифицируются по разным признакам:

1) по организации процесса — на аппараты непрерывного,

полунепрерывного и периодического действия;

2) по гидродинамическому режиму — на аппараты вытеснения, смешения и промежуточного типа;

3) по состоянию слоя ионита — с неподвижным, движущимся, пульсирующим, перемешиваемым и циркулирующим слоем;

4) по организации контакта взаимодействующих фаз — с непрерывным и ступенчатым контактом фаз;

5) по организации взаимного направления движения фаз — на прямоточные, противоточные и со смешанным током;

6) по конструкции — на колонные и емкостные;

7) по способу подвода энергии — без подвода энергии извне (с гравитационным движением твердой фазы) и с подводом энергии извне (принудительное движение твердой фазы).

Ниже приведены схемы некоторых аппаратов. Схема колонны с движущимся слоем смолы показана на рис. 32, б. Сточную воду подают снизу, а смолу — сверху. Колонна имеет сравнительно небольшую удельную производительность — $1-5 \text{ м}^3/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$, малоэффективна из-за сильного перемешивания фаз и неравномерного распределения смолы по сечению колонны.

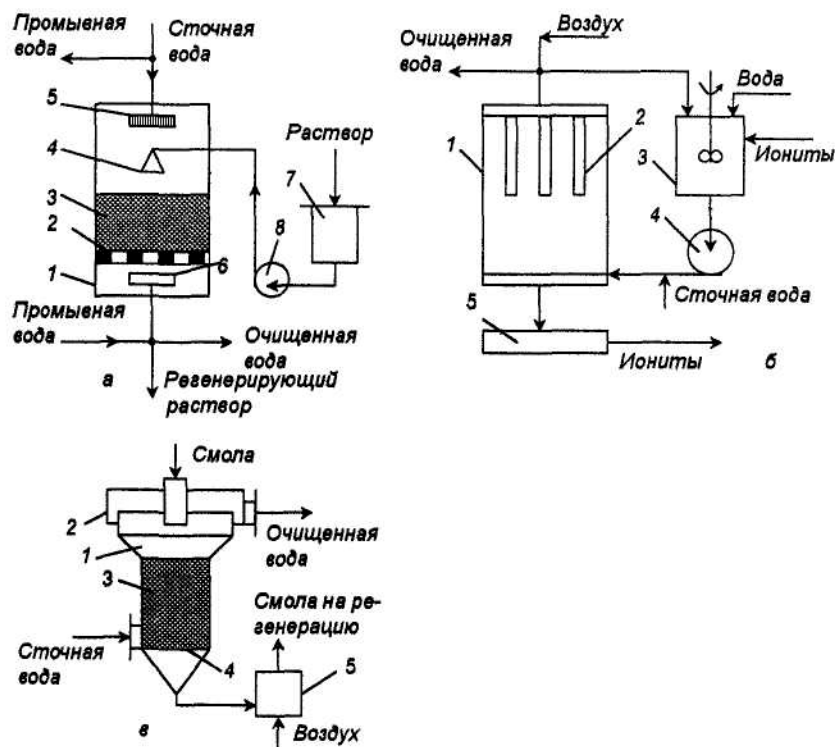


Рис. 32. Схемы ионообменных установок: а — периодического действия: 1 — колонна, 2 — решетка, 3 — слой ионита, 4-6 — распределители, 7 — бак с регенерирующим раствором, 8 — насос;

б — с намывным фильтром: 1 — корпус, 2 — фильтрующий элемент, 3 — емкость для приготовления суспензии ионита, 4 — насос, 5 — сборник отработанного ионита;

в — с движущимся слоем смолы: 1 — корпус, 2 — разделительная зона, 3 — слой смолы, 4 — тарелка, 5 — эрлифт

Примеры ионообменной очистки. Извлечение ионов металлов зависит от концентрации их в воде, pH, общей минерализации воды, а также от наличия и концентрации ионов кальция и железа. Для рекуперации металлов используют катиониты как сильнокислотные (в водородной форме), так и слабокислотные (в натриевой форме).

Ионы цинка извлекают на сильнокислотном сульфокатионите КУ-2Х8 в Н-форме или на карбоксильном катионите КБ-4 в Na-форме. Динамическая обменная емкость по Zn^{2+} катионита КУ-2 равна 2-3, а КБ-4 — 5 мг-экв/г. Сильнокислотные катиониты извлекают ионы цинка в широком диапазоне значений pH. Карбоксильные катиониты применяют при очистке нейтральных или слабощелочных сточных вод.

Регенерацию сульфокатионитов производят 10%-м раствором серной кислоты; карбоксильные катиониты регенерируют 5%-м раствором Na_2SO_4 . Концентрация цинка в элюатах составляет 6-9 г/л.

Ионы меди извлекают из сточных вод катионитом КУ-1 при pH=12-12,4. Сорбционная емкость их равна 37-50 г на 1 л набухшей смолы. Регенерацию проводят 5%-м раствором HCl. Концентрация меди в элюатах достигает 15-17 г/л. Из кислых сточных вод медь извлекают сильнокислотными катионитами. Их регенерируют 10-20%-м раствором серной кислоты.

Ионы никеля извлекают из воды на катионите КЧ-2Х8, динамическая обменная емкость которого равна 63-70 г/кг катионита. Скорость фильтрования сточных вод 12-15 м/ч. Регенерацию проводят 20%-м раствором серной кислоты со скоростью 0,5 м/ч. Полученные при регенерации элюаты содержат 95 г/л никеля и их можно использовать при никелировании.

Для удаления из сточных вод катионов трехвалентного хрома Cr^{3+} применяют Н-катиониты, а хромат-ионы CrO_4^{2-} и бихромат-ионы $Cr_2O_7^{2-}$ извлекают на анионитах АВ-17, АН-18П, АН-25. Емкость анионитов по хрому не зависит от величины pH в пределах от 1 до 6 и значительно снижается с увеличением pH>6. При концентрации Cr^{3+} в сточной воде от 800 до 1400 моль экв/л обменная емкость анионита АВ-17-8 составляет 270-376 моль экв/м³. Скорость фильтрования принимают равной 10-15 м/ч.

Регенерацию сильноосновных анионитов проводят 8-10% раствором едкого натра. Элюаты, содержащие 40-50 г/л шестивалентного хрома, могут быть рекуперированы. Скорость регенерации составляет 1-1,5 м/ч.

При наличии в сточной воде нескольких катионов объем катионита рассчитывают по наименее сорбируемому иону. Расчетную концентрацию принимают равной сумме концентраций всех удаляемых катионов. Регенерируют катионит раствором серной кислоты или сульфата натрия. При высоком содержании в сточной воде ионов кальция во избежание загипсовывания слоя катионита для регенерации применяют соляную кислоту или хлорид натрия.

Элюаты от регенерации катионитов представляют собой кислые растворы смеси солей различных металлов. Переработка таких элюатов для выделения металлов трудоемка.

Лекция 10

Экстракция

Жидкостную экстракцию применяют для очистки сточных вод, содержащих фенолы, масла, органические кислоты, ионы металлов и др. Целесообразность использования экстракции для очистки сточных вод определяется концентрацией органических примесей в них. Экстракция может быть экономически выгодным процессом, если стоимость извлекаемых веществ компенсирует все затраты на его проведение. Для каждого вещества существует концентрационный предел рентабельности извлечения его из сточных вод. В общем случае для большинства веществ можно считать, что при концентрации выше 3-4 г/л их рациональнее извлекать экстракцией, чем адсорбцией. При концентрации меньше 1 г/л экстракцию следует применять только в особых случаях.

Очистка сточных вод экстракцией состоит из трех стадий.

Первая стадия — интенсивное смешение сточной воды с экстрагентом (органическим растворителем). В условиях развитой поверхности контакта между жидкостями образуются две жидкие фазы. Одна фаза — экстракт содержит извлекаемое вещество и экстрагент, другая — рафинат — сточную воду и экстрагент.

Вторая стадия — разделение экстракта и рафината;

третья стадия — регенерация экстрагента из экстракта и рафината.

Чтобы снизить содержание растворенных примесей до концентраций, ниже предельно допустимых, необходимо правильно выбрать экстрагент и скорость его подачи в сточную воду. При выборе растворителя следует учитывать его селективность, физико-химические свойства, стоимость и возможные способы регенерации. Экстрагент должен отвечать следующим требованиям:

1. растворять извлекаемое вещество значительно лучше, чем вода, т. е. обладать высоким коэффициентом распределения;
2. обладать большой селективностью растворения. Чем меньше он будет растворять компоненты, которые должны остаться в сточной воде, тем более полно будут извлекаться вещества, которые необходимо удалить;
3. иметь по возможности наибольшую растворяющую способность по отношению к извлекаемому компоненту. Чем она выше, тем меньше потребуется экстрагента, т. е. тем ниже будут затраты на очистку;
4. иметь низкую растворимость в сточной воде и не образовывать устойчивых эмульсий, так как в противном случае снижается производительность установки, затрудняется разделение экстракта и рафината, увеличивается продолжительность этого процесса, а также возрастают потери растворителя;
5. значительно отличаться по плотности от сточной воды (обычно она меньше), поскольку только достаточная разность плотностей обеспечивает быстрое и полное разделение фаз;

6. обладать большим коэффициентом диффузии. Чем он больше, тем выше скорость массообмена, т. е. скорость процесса экстракции, регенерироваться простым и дешевым способом;

7. иметь температуру кипения, значительно отличающуюся от температуры экстрагируемого вещества (для обеспечения легкости разделения), иметь небольшую удельную теплоту испарения и небольшую теплоемкость;

8. не взаимодействовать с извлекаемым веществом, так как это может затруднить регенерацию экстрагента и увеличить его потери;

9. по возможности не быть вредным, взрыво и огнеопасным и не вызывать коррозию материала аппаратов; иметь небольшую стоимость.

Экстрагент должен равномерно распределяться в объеме сточной воды. Скорость подачи экстрагента в сточную воду должна быть минимальной. Она зависит от степени очистки и коэффициента распределения, который выражается отношением растворенного вещества в экстрагенте и воде. Это выражение является законом равновесного распределения и характеризует динамическое равновесие между концентрациями экстрагируемого вещества в экстрагенте и воде при данной температуре. Коэффициент распределения устанавливают опытным путем, он зависит от природы компонентов системы, содержания примесей в воде и экстрагенте и температуры. Это соотношение справедливо, если экстрагент совершенно нерастворим в сточной воде. Однако экстрагент частично растворим в сточной воде, поэтому коэффициент распределения будет зависеть не только от температуры, но и от концентрации извлекаемого вещества в рафинате, т. е. будет величиной переменной.

При содержании в сточной воде нескольких примесей целесообразно извлекать экстракцией сначала один из компонентов — наиболее ценный или токсичный, а затем, если это необходимо, другой и т. д. При этом для каждого компонента может быть разный экстрагент. При необходимости одновременной экстракции нескольких веществ из сточной воды экстрагент не должен обладать селективностью извлечения, а должен иметь близкие и достаточно высокие коэффициенты распределения для всех извлекаемых веществ. Проведение такого процесса очистки затрудняет выбор экстрагента и его регенерацию.

Необходимость извлечения экстрагента из экстракта связана с тем, что его надо вновь вернуть в процессе экстракции. Регенерация может быть проведена с применением вторичной экстракции — с другим растворителем, а также выпариванием, дистилляцией, химическим взаимодействием или осаждением. Не проводить регенерацию экстрагента возможно в случае, если нет необходимости возвращать его в цикл. Например, после извлечения какого-либо вещества можно использовать экстракт для технологических целей или в качестве топлива. В последнем случае экстрагируемые вещества при сжигании разрушаются. Это целесообразно делать, когда они не представляют большой ценности.

Так как совершенно нерастворимых в воде жидкостей нет, то в

процессе экстракции часть экстрагента растворяется в сточной воде, становится новым загрязнителем ее, поэтому необходимо удалять экстрагент из рафината. Это также необходимо производить и в целях сокращения потерь растворителя. Потери и растворителя с рафинатом допустимы лишь при условии его растворимости в воде не выше ПДК, но лишь при его очень низкой стоимости. Наиболее распространенным способом извлечения растворителя из рафината является адсорбция или отгонка паром (газом). Для этой цели целесообразно использовать отработанный пар или отходящие дымовые газы.

Для очистки сточных вод часто применяют процессы провоточной многоступенчатой экстракции и непрерывной провоточной экстракции. Схема многоступенчатой экстракционной установки представляет собой батарею смесителей и отстойников (рис 35). Каждая ступень состоит из смесителя воды с экстрагентом и отстойника. Свежий экстрагент и свежая вода поступают с противоположных сторон.

В первой ступени сточная вода с небольшим содержанием примесей перемешивается со свежим экстрагентом, а в последней ступени исходная сточная вода смешивается с экстрагентом, который уже содержит значительное количество извлекаемого вещества. Такое движение потоков способствует созданию большой движущей силы процесса экстракции и эффективной очистке сточных вод.

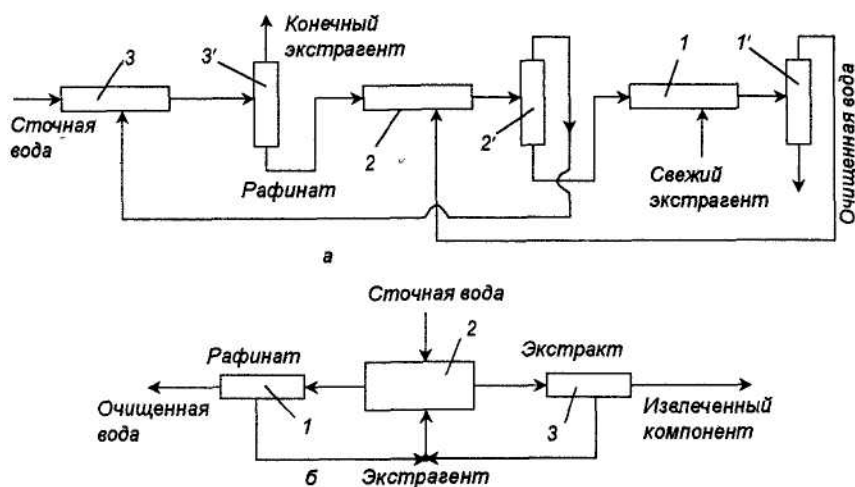


Рис. 35. Схемы экстракционных установок:

а — схема многоступенчатой противоточной экстракции: 1-3 — смесители, 1'-3' — отстойники;

б — схема непрерывной противоточной экстракции с регенерацией экстрагента из экстракта и рафината: 1 — система для удаления экстрагента из рафината, 2 — колонна, 3 — система для удаления экстрагента из экстракта

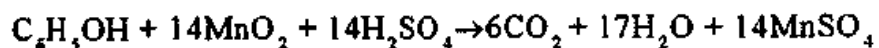
Схема непрерывной экстракции в противоточной колонне с регенерацией экстрагента показана на рис. 35, б. Экстракция производится в аппаратах различной конструкции: распылительных, насадочных, тарельчатых колоннах, а также в центробежных экстракторах.

Для экстракции фенолов из сточных вод применяют простые и сложные эфиры. Простые эфиры: диэтиловый, дибутиловый, диэкзопропиловый; сложные эфиры: этилацетат, н-амилацетат, изо-бутилацетат, изо-амилацетат.

Подсмольные воды полукоксования бурых углей очищаются экстракцией фенсольваном, либо трикрезилфосфатом.

Фенсольфан — смесь сложных алифатических эфиров — труднорастворим в воде, но обладает высокой растворяющей способностью по отношению к фенолам. Коэффициент распределения для 2%-го раствора фенола (карболовая кислота) составляет 49. Плотность его 880 кг/м³. После регенерации экстракционная способность фенсольвана восстанавливается полностью.

Степень извлечения фенолов из сточной воды достигает 92-97%. Остаточное содержание фенолов составляет до 800 мг/л. Доочистку сточных вод производят окислением диоксидом марганца (пиролюзитом) в серной кислоте:



Имеются экстракционные установки и для извлечения нитропродуктов из сточных вод. Такие воды содержат: 1,5-2,2% нитропродуктов и 0,25-0,5% свободной азотной кислоты.

Нитропродукты экстрагируют бензолом. В процессе экстракции азотная кислота нитрует бензол и ее концентрация в сточных водах снижается до 0,001-0,003%. Экстракцию проводят в двухступенчатой установке. Экстракт идет на ректификацию. После ректификации бензол возвращают на повторное использование, а выделенные нитропродукты (кубовый остаток) перерабатывают в готовую продукцию.

Жидкостная экстракция используется для извлечения металлов из сточных вод.

В процессе жидкостной экстракции извлекаемые из сточной воды металлы переходят в органическую фазу, а затем в результате реакции — из органической фазы в водный раствор. Таким образом достигается очистка сточных вод и концентрирование металла, т. е. создаются условия для его рекуперации.

Экстракция производится в аппаратах различной конструкции: распылительных, насадочных, тарельчатых колоннах, а также в центробежных экстракторах.

Лекция 11

Обратный осмос и ультрафильтрация

Обратным осмосом и ультрафильтрацией называют процессы фильтрования растворов через полупроницаемые мембраны под давлением, превышающим осмотическое давление (рис. 37). Мембраны пропускают молекулы растворителя, задерживая растворенные вещества. При обратном осмосе отделяются частицы (молекулы, гидратированные ионы), размеры которых не превышают размеров молекул растворителя. При ультрафильтрации размер отдельных частиц d_4 на порядок больше. Условные границы применения этих процессов приведены ниже:

Процесс	Обратный осмос	Ультрафильтрация	Макрофильтрация
d , мкм	0,0001—0,001	0,001—0,02	0,02—10

Таким образом, от обычной фильтрации такие процессы отличаются отделением частиц меньших размеров. Давление, необходимое для проведения процесса обратного осмоса (6-10 МПа), значительно больше, чем для процесса ультрафильтрации (0,1-0,5 МПа).

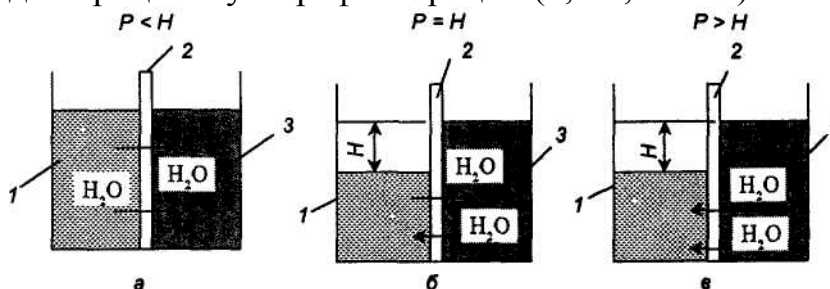


РИС.37. Схемы осмоса (H — осмотическое давление; P — рабочее давление):
 а — прямой осмос; б — осмотическое равновесие; в — обратный осмос;
 1 — чистая вода; 2 — мембрана; 3 — раствор

Обратный осмос широко используется для обессоливания воды в системах водоподготовки ТЭЦ и предприятий различных отраслей промышленности (полупроводников, кинескопов, медикаментов и др.); в последние годы начинает применяться для очистки некоторых промышленных и городских сточных вод. Простейшая установка обратного осмоса состоит из насоса высокого давления и модуля (мембранного элемента), соединенных последовательно (рис. 38).

Достоинствами метода являются: отсутствие фазовых переходов при отделении примесей, что позволяет вести процесс при небольшом расходе энергии; возможность проведения процесса при комнатных температурах без применения или с небольшими добавками химических реагентов; простота конструкций аппаратуры.

Недостатки метода: возникновение явления концентрационной поляризации, которое заключается в росте концентрации растворенного вещества у поверхности мембраны. Это приводит к уменьшению производительности установки, степени разделения компонентов и срока службы

мембран; проведение процесса при повышенных давлениях, что вызывает необходимость специальных уплотнений аппаратуры.

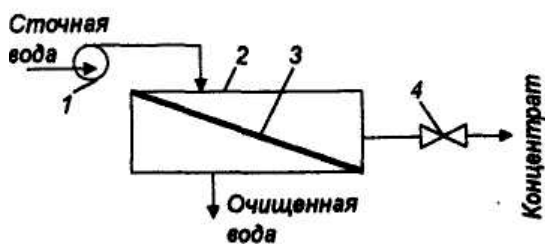


Рис 38. Схема установки обратного осмоса: 1 — насос высокого давления; 2 — модуль обратного осмоса; 3 — мембрана; 4 — выпускной клапан

Эффективность процесса зависит от свойств применяемых мембран. Они должны обладать следующими достоинствами: высокой разделяющей способностью (селективностью), большой удельной производительностью (проницаемостью), устойчивостью к действию среды, неизменностью характеристик в процессе эксплуатации, достаточной механической прочностью, низкой стоимостью.

Селективность (в %) процесса разделения определяют по формуле.

$$\Phi = 100 (c_o - c_f) / c_o = 100(1 - c_f / c_o),$$

где c_o и c_f — концентрации рассоренного вещества соответственно в исходной сточной воде и фильтрате.

Проницаемость определяется количеством фильтрата V_f , полученного в единицу времени с единицы рабочей поверхности:

$$V_f = K_1 (\Delta P - \Delta P_o),$$

где ΔP — разность давлений воды до и после мембраны; ΔP_o — разность осмотических давлений; K_1 — коэффициент пропорциональности, зависящий от проницаемости мембраны.

Таким образом, скорость обратного осмоса прямо пропорциональна эффективному давлению (разности между приложенным давлением и осмотическим). Эффективное давление значительно превосходит осмотическое. Осмотическое давление для растворов некоторых солей концентрацией 1000 мг/л представлено ниже:

Соль	NaCl	Na ₂ SO ₄	MgSO ₄	CaCl ₂	NHCO ₃	MgCl ₂
Осмотическое давление, кПа	79	42	25	58	89	67

В процессе очистки некоторое количество растворенного вещества проходит через мембрану вместе с водой. Для мембран с высоким эффектом разделения этот проскок S [в кг/(м²сут)] практически не зависит от давления и может быть определен по зависимости (K_2 — константа для мембран);

$$S = K_2 (c_o - c_f).$$

Из формулы следует, что чем выше концентрация загрязнений в исходной

сточной воде, тем выше интенсивность проникания веществ через мембрану. Предложено несколько вариантов механизма обратного осмоса. По одному из них мембраны собирают воду, которая в поверхностном слое не обладает растворяющей способностью. Если толщина слоя адсорбированных молекул воды составляет половину или более половины диаметра пор мембран, то под давлением через поры будет проходить только чистая вода, несмотря на то, что размер многих ионов меньше, чем размер молекул воды. Прониканию (проницанию) таких ионов через поры препятствует возникающая у них гидратная оболочка. Размер гидратных оболочек различен у разных ионов. Если толщина адсорбированного слоя молекул воды меньше половины диаметра пор, то вместе с водой через мембрану будут проникать и растворенные вещества.

Для ультрафильтрации предложен другой механизм разделения. Растворенные вещества задерживаются на мембране потому, что размер молекул их больше, чем размер пор, или вследствие трения молекул о стенки пор мембраны. В действительности в процессе обратного осмоса и ультрафильтрации имеют место более сложные явления.

Для проведения процесса применяют непористые — динамические и диффузионные мембраны, представляющие собой квазигомогенные гели, и пористые мембраны в виде тонких пленок, изготовленные из полимерных материалов. Наибольшее распространение получили полимерные мембраны из ацетатцеллюлозы. Разрабатываются мембраны из полиэтилена фторированного этиленпропиленового сополимера, политетрофторэтилена, пористого стекла, ацетобутирата целлюлозы и др.

Ацетатцеллюлозные мембраны, применяемые для обратного осмоса, имеют анизотропную структуру. Верхний активный слой ее толщиной до 0,25 мкм является слоем, в котором происходит разделение, а нижний — крупнозернистый слой (100-200 мкм) обеспечивает механическую прочность мембран. Ацетатцеллюлозные мембраны устойчиво работают в интервале давлений 1-8 МПа, температур 0-30°C и pH = 3-8. Для ультрафильтрации используют нитратцеллюлозные, а также полиэлектролитные мембраны. По структуре они аналогичны ацетатцеллюлозным мембранам.

Процесс мембранного разделения зависит от:

- давления,
- гидродинамических условий и конструкции аппарата,
- природы и концентрации сточных вод,
- содержания в них примесей,
- от температуры.

Увеличение концентрации раствора приводит к росту осмотического давления растворителя, повышению вязкости раствора и росту концентрационной поляризации, т. е. к снижению проницаемости и селективности.

Обратный осмос рекомендуется использовать при следующей кон-

концентрации электролитов: для одновалентных солей — не более 5-10%; для двухвалентных — 10-15%; для многовалентных — 15-20%. Для органических веществ указанные пределы несколько выше. Для уменьшения влияния концентрационной поляризации организуют рециркуляцию раствора и турбулизацию прилегающего к мембране слоя жидкости, применяя мешалки, вибрационные устройства и увеличение скорости.

Природа растворенного вещества оказывает влияние на селективность. При одинаковой молекулярной массе неорганические вещества задерживаются на мембране лучше, чем органические.

С повышением давления удельная производительность мембран увеличивается, так как растет движущая сила процесса. Однако при высоких давлениях происходит уплотнение материала мембран, что вызывает снижение проницаемости, поэтому для каждого вида мембран устанавливают максимальное рабочее давление.

С ростом температуры уменьшаются вязкость и плотность раствора, что способствует росту проницаемости. Однако при этом повышается осмотическое давление, которое уменьшает проницаемость. Кроме того, при повышении температуры начинается усадка и стягивание пор мембраны, что приводит к уменьшению проницаемости, а также возрастает скорость гидролиза, сокращая срок службы мембран. Ацетатцеллюлозные мембраны при 50°C разрушаются, поэтому необходимо работать при температуре 20-30°C.

Конструкция аппаратов для проведения процессов обратного осмоса и ультрафильтрации должна обеспечивать большую поверхность мембран в единице объема, простоту сборки и монтажа, механическую прочность и герметичность. По способу укладки мембран аппараты подразделяются на четыре основных типа:

- 1) типа фильтр-пресс с плоскопараллельными фильтрующими устройствами;
- 2) с трубчатыми фильтрующими элементами;
- 3) с рулонными или спиральными элементами;
- 4) с мембранами в виде полых волокон.

Схема многокамерного аппарата типа фильтр-пресс показана на рис. 39,а. В этих аппаратах мембраны уложены с обеих сторон плоских пористых дренажных пластин, которые расположены на расстоянии 0,5-5,0 мм друг от друга. Фильтрующие элементы зажаты между двумя фланцами, стянутыми болтами. Сточная вода последовательно проходит через все элементы, концентрируется и удаляется из аппарата. Фильтрат, прошедший через мембраны, уходит через дренажные слои. Аппараты имеют невысокую производительность, так как суммарная площадь мембран изменяется в пределах 60-300 м² на 1 м³ их объема.

Основным достоинством аппаратов с трубчатыми элементами является большая скорость воды (0,9-1,2 м/с), что сводит к минимуму концентрационную поляризацию и загрязнение поверхности мембран. Производительность затрат при давлении 3,0-4,0 МПа равна 400-4000 л/(мЦ).

Схема такого аппарата представлена на рис. П-39,6. В качестве фильтрующих элементов используют пористые трубы (металлические, керамические, пластмассовые) диаметром 6-30 мм, на внутреннюю или внешнюю поверхность которых наносится мелкопористая подложка, а на нее полупроницаемая мембрана.

Недостаток аппаратов: более сложная замена мембран, чем в аппаратах типа фильтр-пресс, высокая стоимость нестандартных трубок, наличие застойных зон, неэффективность работы в ламинарном режиме, повышенный расход сточной воды и, следовательно, расход электроэнергии на подачу его в элементы.

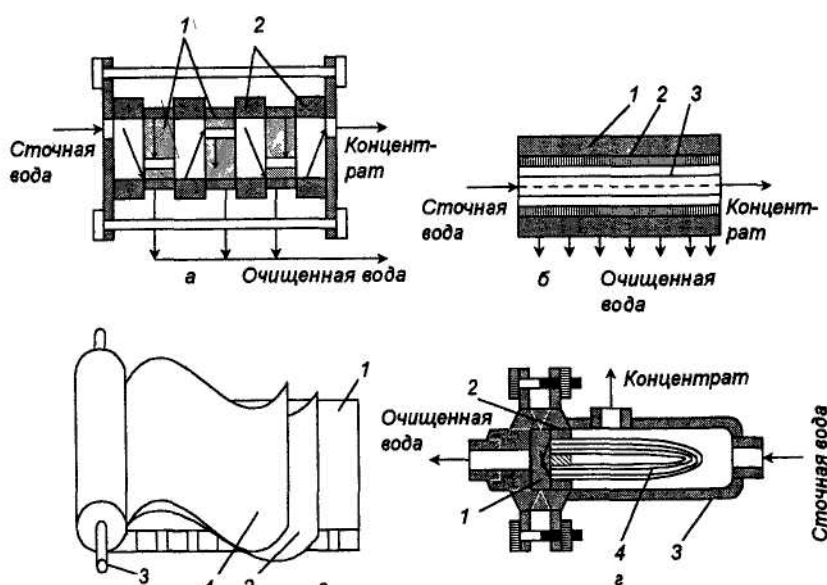


Рис. 39 Аппараты для обратного осмоса:

а — типа фильтр-пресс 1 — пористые пластины, 2 — мембраны;

б — трубчатый фильтрующий (элемент): 1 — трубка, 2 — подложка, 3 — мембрана;

в — с рулонной укладкой полупроницаемых мембран: 1 — дренажный слой, 2 — мембрана, 3 — трубка для отвода очищенной воды, 4 — сетка-сепаратор,

г — с мембранами в виде полых волокон. 1 — подложка, 2 — шайба с волокном, 3 — корпус, 4 — полые волокна

Аппараты с фильтрующими элементами рулонного типа (рис. 39, в) отличаются большой плотностью упаковки мембран ($300-800 \text{ м}^2/\text{м}^3$). При изготовлении аппарата пакет, состоящий из двух мембран, гибкой пористой пластины и гофрированного сепарационного листа, навивают в виде спирали на трубу, имеющую продольные прорезы. Сточная вода движется в каналах гофрированного листа. Проникающий через мембраны фильтрат заполняет объем пустот в пористой пластине и проходит по ним к трубе, откуда удаляется. Ширина навивающего пакета равна 300-500 мм, а длина 0,6-2,5 м. В аппарате имеется несколько пакетов. Недостатки этих аппаратов: сложность монтажа и смены мембран, трудность обеспечения герметичности аппарата.

Аппарат с мембранами в виде полых волокон показан на рис. 39, з. Волокна из ацетатцеллюлозы, нейлона или других материалов собирают в пучки длиной 2-3 м, которые прикрепляют к стенкам аппарата. Диаметр волокон равен 45-2000 мкм. Удельная поверхность волокон достигает $20000 \text{ м}^2/\text{м}^3$. Расположение волокон может быть линейным (концы закрепляют в двух трубных решетках) или U-образным (с одной решеткой). Применяют ацетатцеллюлозные и полиамидные волокна, обеспечивающие удельную проницаемость 5-10 л/(м²сут). Аппараты компактны и высокопроизводительны. Недостатком таких аппаратов является большое сопротивление и сложность замены поврежденных волокон.

Используя обратный осмос и ультрафильтрацию, можно концентрировать и разделять растворенные совместно в сточной воде органические и неорганические вещества. Например, по одной из схем в процессе ультрафильтрации получают концентрат, содержащий органические вещества, а в процессе обратного осмоса — концентрат неорганических веществ и чистую воду.

Схема ультрафильтрационной установки для разделения масло-эмульсионных сточных вод с концентрацией масел менее 10% показана на рис. 40. Установка с трубчатыми модулями общей поверхностью мембран 52 м^2 имеет производительность $70 \text{ м}^3/\text{сут}$. Она работает под давлением от 0,14 МПа до 0,42 МПа при температуре воды 32-38 °С (не выше 50 °С), скорость движения потока достигает 5,5 м/с. В баке при подогреве и добавлении серной кислоты происходит дополнительное разделение масел и воды. После этого воду возвращают в емкость, а масло используют в качестве топлива или направляют на рафинирование. Очищенная вода поступает на доочистку, а затем в производство.

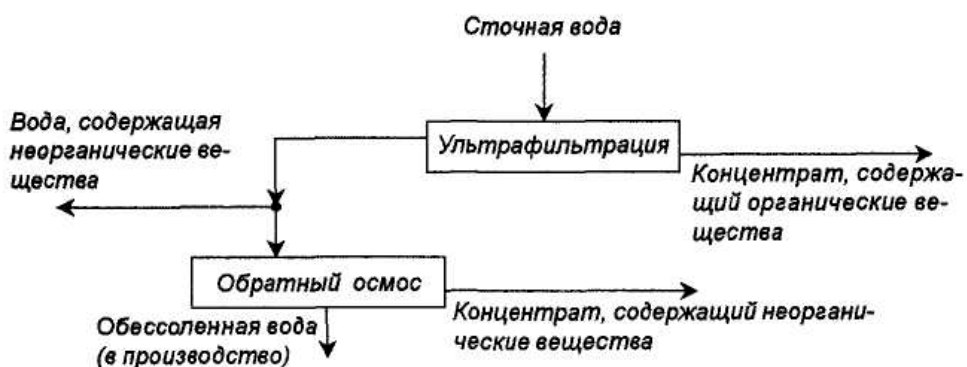


Рис 40. Схема установки для разделения маслоэмульсионных сточных вод ультрафильтрацией' 1 — емкость; 2 — слой нерастворенных масел; 3 — насос, 4 — емкость; 5 — установка ультрафильтрации, 6 — бак для дополнительного отделения воды; 7 — емкость для масла

Лекция 12

Электрохимические методы

Для очистки сточных вод от различных растворимых и диспергированных примесей применяют процессы

- анодного окисления и катодного восстановления,
- электрокоагуляции,
- электрофлотации и
- электродиализа.

Все эти процессы протекают на электродах при протекании через сточную воду постоянного электрического тока. Электрохимические методы позволяют извлекать из сточных вод ценные продукты при относительно простой автоматизированной технологической схеме очистки без использования химических реагентов. Основным недостатком этих методов является большой расход электроэнергии.

Очистку сточных вод электромеханическими методами можно проводить периодически или непрерывно.

Эффективность электрохимических методов оценивается рядом факторов: плотностью тока, напряжением, коэффициентом полезного использования напряжения, выходом по току, выходом по энергии.

Плотность тока — это отношение тока к поверхности электрода, которое обычно выражают в А/м^2 (А/см^2 , А/дм^2).

Напряжение электролизера складывается из разности электродных потенциалов и падения напряжения в растворе

Падение напряжения в электролите (сточной воде) при отсутствии пузырьков газа определяют по закону Ома:

$$\Delta U_{\text{эл}} = i r \delta,$$

где i — плотность тока в сточной воде, А/см^2 ; r — удельное сопротивление, Ом.см ; δ — расстояние между электродами, см .

Выход по току — это отношение теоретически необходимого количества электричества (находят по закону Фарадея) к практически затраченному, которое выражают в долях единицы или в процентах.

Анодное окисление и катодное восстановление. В электролизере, схема которого показана на рис. 50, на положительном электроде — аноде ионы отдают электроны, т. е. протекает реакция электрохимического окисления; на отрицательном электроде — катоде происходит присоединение электронов, т. е. протекает реакция восстановления.

Эти процессы разработаны для очистки сточных вод от растворенных примесей (цианидов, роданидов, аминов, спиртов, альдегидов, нитросоединений, азокрасителей, сульфидов, меркаптанов и др.). В процессах электрохимического окисления вещества, находящиеся в сточных водах, полностью распадаются с образованием CO_2 , NH_3 и воды или образуются более простые и нетоксичные вещества, которые можно удалять другими методами.

В качестве анодов используют различные электролитически нерастворимые материалы: графит, магнетит, диоксиды свинка, марганца и рутения, которые наносят на титановую основу.

Катоды изготовляют из молибдена, сплава вольфрама с железом или никелем, из графита, нержавеющей стали и других металлов, покрытых молибденом, вольфрамом или их сплавами. Процесс проводят в электролизерах с диафрагмой и без нее. Кроме основных процессов электроокисления и восстановления одновременно могут протекать электрофлотация, электрофорез и электрокоагуляция.

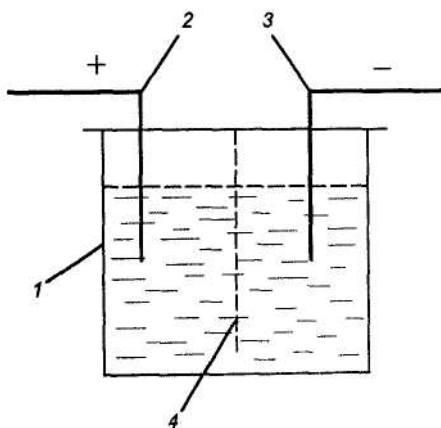
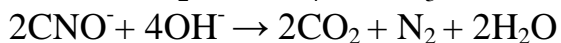
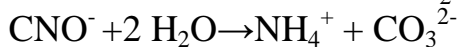
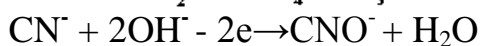
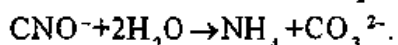
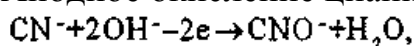


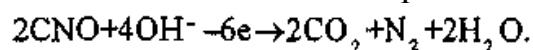
Рис. 50. Схема электролизера: 1 — корпус; 2 — анод; 3 — катод; 4 — диафрагма

Сточные воды, содержащие цианиды, образуются на предприятиях машиностроения, приборостроения, черной и цветной металлургии, химической промышленности и др. В состав вод кроме простых цианидов (KCN, NaCN) входят комплексные цианиды цинка, меди, железа и других металлов, концентрация которых колеблется от 10 до 600 мг/л. Обычно pH таких стоков колеблется в пределах 8-12.

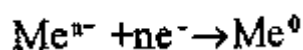
Анодное окисление цианидов протекает по реакциям:



Окисление может быть проведено и с образованием азота:



Катодное восстановление применяют для удаления из сточных вод ионов металлов с получением осадков, для перевода загрязняющего компонента в менее токсичные соединения или в легко выводимую из воды форму (осадок, газ). Его можно использовать для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов Pb^{2+} , Sn^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , As^{3+} , Cr^{6+} . Катодное восстановление металлов происходит по схеме:



При этом металлы осаждаются на катоде и могут быть рекуперированы. Например, при восстановлении соединений хрома была до-

стигнута высокая степень очистки: концентрация снижалась с 1000 до 1 мг/л. Расход электроэнергии на очистку составил 0,12 кВтч/м³. При электролизе сточных вод, содержащих H_2SO_4 , оптимальное значение $\text{pH} = 2$, а плотность тока 0,2-2 А/дм². Реакция восстановления протекает следующим образом:

Электрокоагуляция.

При прохождении сточной воды через межэлектродное пространство электролизера происходит электролиз воды, поляризация частиц, электрофорез, окислительно-восстановительные процессы, взаимодействие продуктов электролиза друг с другом.

При использовании нерастворимых электродов коагуляция может происходить в результате электрофоретических явлений и разряда заряженных частиц на электродах, образования в растворе веществ (хлор, кислород), разрушающих сольватные соли на поверхности частиц. Такой процесс можно использовать для очистки вод при невысоком содержании коллоидных частиц и низкой устойчивости загрязнений.

Для очистки промышленных сточных вод, содержащих высокоустойчивые загрязнения, проводят электролиз с использованием растворимых стальных или алюминиевых анодов. Под действием тока происходит растворение металла, в результате чего в воду переходят катионы железа или алюминия, которые, встречаясь с гидроксидными группами, образуют гидроксиды металлов в виде хлопьев. Наступает интенсивная коагуляция.

На процесс электрокоагуляции оказывает влияние материал электродов, расстояние между ними, скорость движения сточной воды между электродами, ее температура и состав, напряжение и плотность тока. С повышением концентрации взвешенных веществ более 100 мг/л эффективность электрокоагуляции снижается. С уменьшением расстояния между электродами расход энергии на анодное растворение металла уменьшается. Теоретический расход электроэнергии для растворения 1 г железа составляет 2,9 Вт-ч, а алюминия — 12 Вт-ч.

Электрокоагуляцию рекомендуют проводить в нейтральной или слабощелочной среде при плотности тока не более 10 А/м², расстоянии между электродами не более 20 мм и скорости движения воды не менее 0,5 м/с.

Достоинства метода электрокоагуляции: компактность установок и простота управления, отсутствие потребности в реагентах, малая чувствительность к изменениям условий проведения процесса очистки (температура, pH среды, присутствие токсичных веществ), получение шлама с хорошими структурно-механическими свойствами.

Недостатком метода является повышенный расход металла и электроэнергии. Электрокоагуляция находит применение в пищевой, химической и целлюлозно-бумажной промышленности.

Электрофлотация.

В этом процессе очистка сточных вод от взвешенных частиц проходит при помощи пузырьков газа, образующихся при электролизе воды. На аноде возникают пузырьки кислорода, а на катоде — водорода. Поднимаясь в сточной воде, эти пузырьки флотируют взвешенные частицы. При использовании растворимых электродов происходит образование хлопьев коагулянтов и пузырьков газа, что способствует более эффективной флотации.

Основную роль при электрофлотации играют пузырьки, образующиеся на катоде. Размер пузырьков водорода значительно меньше, чем при других методах флотации. Он зависит от краевого угла смачивания и кривизны поверхности электродов. Диаметр пузырьков меняется от 20 до 100 мкм. Мелкие пузырьки водорода обладают большей растворимостью, чем крупные. Из пересыщенных растворов мельчайшие пузырьки выделяются на поверхности частичек загрязнений и тем самым способствуют эффекту флотации. Для получения пузырьков требуемого размера необходим правильный подбор материала, диаметра проволоки катода и плотности тока. Оптимальное значение плотности тока $200-260 \text{ А/м}^2$, газосодержание — около 0,1%.

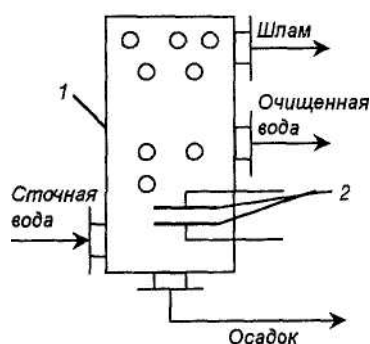


Рис. 51. Схема однокамерной электрофлотационной установки (1 — корпус; 2 — электроды)

При небольших объемах сточных вод ($10-15 \text{ м}^3/\text{ч}$) электрофлотационные установки могут быть однокамерными (рис. 51), при больших — следует применять двухкамерные установки, которые могут быть горизонтальными и вертикальными. Они состоят из электродного отделения и отстойной части.

Схема горизонтального электрофлотатора показана на рис 52.

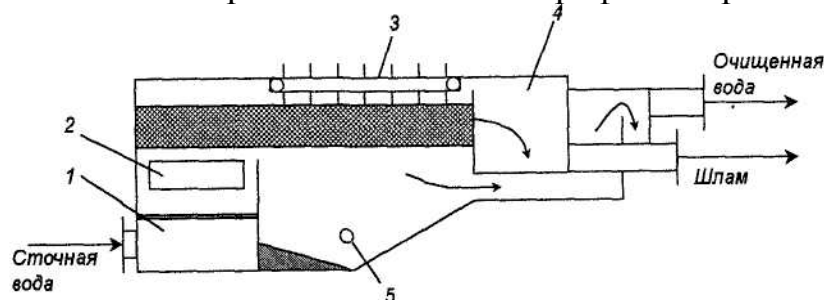


Рис. 52. Горизонтальный электрофлотатор: 1 — впускная камера; 2 — электроды; 3 — скребок; 4 — шламоприемник; 5 — патрубок для выпуска

осадка

Сточная вода поступает в успокоитель, который отделен от электродного отделения решеткой. Проходя через межэлектродное пространство, вода насыщается пузырьками газа. Всплывание пузырьков с частицами происходит в отстойной части. Всплывший шлам перемещается скребком в шлакоприемник, откуда его удаляют. Расчет установки сводится к определению общего объема электродного отделения и отстойной части, а также необходимых конструктивных и электрических параметров.

Электродиализ.

Процесс очистки сточных вод электродиализом основан на разделении ионизированных веществ под действием электродвижущей силы, создаваемой в растворе по обе стороны мембран. Этот процесс широко используют для опреснения соленых вод. В последнее время его начали применять и для очистки промышленных сточных вод.

Процесс проводят в электродиализаторах, простейшая конструкция которых состоит из трех камер, отделенных одна от другой мембранами (рис. 53,д). В среднюю камеру заливают раствор, а в боковые, где расположены электроды — чистую воду. Анионы током переносятся в анодное пространство. На аноде выделяется кислород и образуется кислота. Одновременно катионы переносятся в катодное пространство. На катоде выделяется водород и образуется щелочь. По мере прохождения тока концентрация солей в средней камере уменьшается до тех пор, пока не станет близкой к нулю. За счет диффузии в среднюю камеру поступают ионы H^+ и OH^- , образуя воду. Этот процесс замедляет перенос ионов соли к соответствующим электродам.

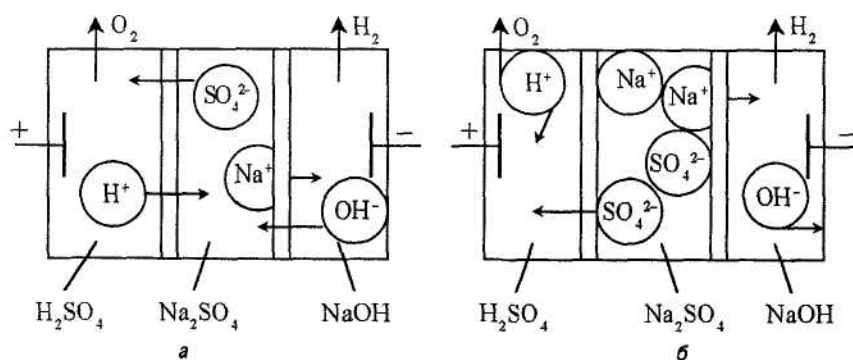


Рис. 53. Схемы электродиализаторов с пористыми диафрагмами (а) и ионитовыми мембранами (б)

При использовании электрохимически активных (ионообменных) диафрагм повышается эффективность процесса и снижается расход электроэнергии. Ионообменные мембраны проницаемы только для ионов, имеющих заряд того же знака, что и у подвижных ионов.

В электродиализаторе (рис. 53,б) имеется две мембраны. Одна из них — анионообменная и пропускает в анодную зону анионы. Другая мембрана — катионообменная, расположена со стороны катода и пропускает катионы в катодное пространство.

Расход энергии при очистке воды, содержащей 250 мг/л примесей, до остаточного содержания солей 5 мг/л составляет 7 кВт-ч/м³. С увеличением содержания солей в воде удельный расход энергии возрастает.

Основным недостатком электродиализа является концентрационная поляризация, приводящая к осаждению солей на поверхности мембран и снижению показателей очистки.

Лекция 13

Химические методы очистки сточных вод

К химическим методам очистки сточных вод относят

- нейтрализацию,
- окисление и
- восстановление.

Все эти методы связаны с расходом различных реагентов, поэтому дороги. Их применяют для удаления растворимых веществ и в замкнутых системах водоснабжения. Химическую очистку проводят иногда как предварительную перед биологической очисткой или после нее как метод доочистки сточных вод.

Нейтрализация

Сточные воды, содержащие минеральные кислоты или щелочи, перед сбросом их в водоемы или перед использованием в технологических процессах нейтрализуют. Практически нейтральными считаются воды, имеющие pH = 6,5-8,5.

Нейтрализацию можно проводить различным путем:

1. смешиванием кислых и щелочных сточных вод,
2. добавлением реагентов,
3. фильтрованием кислых вод через нейтрализующие материалы,
4. абсорбцией кислых газов щелочными водами или
5. абсорбцией аммиака кислыми водами.

Выбор метода нейтрализации зависит от объема и концентрации сточных вод, от режима их поступления, наличия и стоимости реагентов. В процессе нейтрализации могут образовываться осадки, количество которых зависит от концентрации и состава сточных вод, а также от вида и расхода используемых реагентов.

Нейтрализация смешиванием. Этот метод применяют, если на одном предприятии или на соседних предприятиях имеются кислые и щелочные воды, не загрязненные другими компонентами. Кислые и щелочные воды смешивают в емкости (рис. 54) с мешалкой и без мешалки. В последнем случае перемешивание ведут воздухом при его скорости в линии подачи 20-40 м/с.

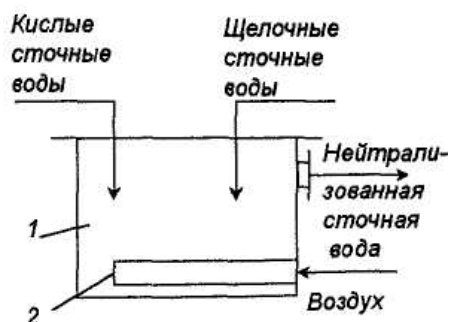


Рис. 54 Нейтрализатор смешения (1 — емкость, 2 — распределитель воздуха)

При переменной концентрации сточных вод в схеме предусматривают установку усреднителя или обеспечивают автоматическое регулирование подачи в камеру смешивания. Расчет соотношения сточных вод, направляемых в камеру смешения, проводят по стехиометрическим уравнениям.

При избытке кислых или щелочных сточных вод добавляют соответствующие реагенты.

Нейтрализация путем добавления реагентов.

Для нейтрализации кислых вод могут быть использованы: NaOH , KOH , Na_2CO_3 , NH_4OH (аммиачная вода), CaCO_3 , MgCO_3 , доломит (CaCO_3 MgCO_3), цемент. Однако наиболее дешевым реагентом является гидроксид кальция (известковое молоко) с содержанием активной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 5-10%. Соду и гидроксид натрия следует использовать, если они являются отходами производства. Иногда для нейтрализации применяют различные отходы производства. Например, шлаки сталеплавильного, феррохромового и доменного производств используют для нейтрализации вод, содержащих серную кислоту.

Реагенты выбирают в зависимости от состава и концентрации кислой сточной воды. При этом учитывают, будет ли в процессе образовываться осадок или нет. Различают три вида кислотосодержащих сточных вод:

- 1) воды, содержащие слабые кислоты (H_2CO_3 , CH_3COOH);
- 2) воды, содержащие сильные кислоты (HCl , HNO_3).

Для их нейтрализации может быть использован любой названный выше реагент. Соли этих кислот хорошо растворимы в воде;

3) воды, содержащие серную и сернистую кислоты. Кальциевые соли этих кислот плохо растворимы в воде и выпадают в осадок.

Известь для нейтрализации вводят в сточную воду в виде гидроксида кальция (известкового молока; "мокрое дозирование") или в виде сухого порошка ("сухое" дозирование). Для гашения извести используют шаровые мельницы мокрого помола, в которых одновременно происходят тонкое измельчение и гашение. Для смешения сточных вод с известковым молоком применяют гидравлические смесители различных типов: дырчатые, перегородчатые, вихревые, с механическими мешалками или барботажные с расходом воздуха

5—10 м³/ч на 1 м² свободной поверхности.

При нейтрализации сточных вод, содержащих серную кислоту, известковым молоком в осадок выпадает гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Растворимость гипса мало меняется с температурой. При перемещении таких растворов происходит отложение гипса на стенках трубопроводов и их забивка. Для устранения забивки трубопровода необходимо промывать их чистой водой или добавлять в сточные воды специальные умягчители, например гексаметафосфат. Увеличение скорости движения нейтрализованных вод способствует уменьшению отложений гипса на стенках трубопровода.

Для нейтрализации щелочных сточных вод используют различные кислоты или кислые газы.

Нейтрализация фильтрованием кислых вод через нейтрализующие материалы. В этом случае для нейтрализации кислых вод проводят фильтрование их через слой магнезита, доломита, известняка, твердых отходов (шлак, зола). Процесс ведут в фильтрах-нейтрализаторах, которые могут быть горизонтальными или вертикальными. Для вертикальных фильтров используют куски известняка или доломита размером 30-80 мм. При высоте слоя материала 0,85-1,2 м скорость должна быть не более 5 м/с, а продолжительность контакта не менее 10 мин. У горизонтальных фильтров скорость течения сточных вод 1-3 м/с.

Нейтрализация кислыми газами. Для нейтрализации щелочных сточных вод в последнее время начинают использовать отходящие газы, содержащие CO_2 , SO_2 , NO_2 , N_2O_3 и др. Применение кислых газов позволяет не только нейтрализовать сточные воды, но и одновременно производить высокоэффективную очистку самих газов от вредных компонентов.

Использование для нейтрализации щелочных сточных вод диоксида углерода имеет ряд преимуществ по сравнению с применением серной или соляной кислот, позволяет резко снизить стоимость процесса нейтрализации.

Вследствие плохой растворимости CO_2 уменьшается опасность переокисления нейтрализованных растворов. Образующиеся карбонаты находят большее применение по сравнению с сульфатами или хлоридами, кроме того коррозионные и токсичные воздействия CO_3^{2-} ионов в воде меньше, чем ионов SO_4^{2-} и Cl^- .

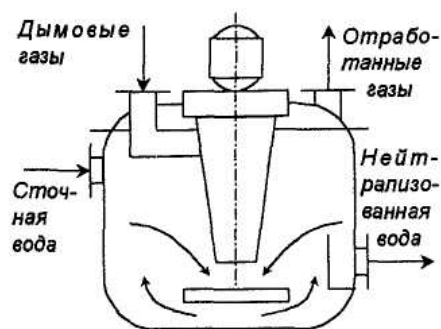


Рис. 55. Нейтрализатор щелочных сточных вод дымовыми газами

Дымовые газы вентилятором подают в кольцевое пространство вокруг вала мешалки и распределяют мешалкой в виде пузырьков и струй в сточной воде, поступающей внутрь реактора. Благодаря большой поверхности контакта между водой и газами происходит быстрая нейтрализация сточной воды. Присутствие в газах SO_2 способствует нейтрализации щелочных сточных вод.

Нейтрализация щелочных вод дымовыми газами является примером ресурсосберегающей технологии, позволяющей исключить использование кислот, создать бессточную схему водопотребления. При этом ликвидируется сброс сточных вод, сокращается потребление свежей воды, а также очищаются дымовые газы от кислых компонентов (CO_2 , SO_2 и др) и пыли.

Окисление и восстановление

Для очистки сточных вод используют следующие окислители: газообразный и сжиженный хлор, диоксид хлора, хлорат кальция, гипохлориты кальция и натрия, перманганат калия, бихромат калия, пероксид водорода, кислород воздуха, пероксосерные кислоты, озон, пирилизит и др.

В процессе окисления токсичные загрязнения, содержащиеся в сточных водах, в результате химических реакций переходят в менее токсичные, которые удаляют из воды. Очистка окислителями связана с большим расходом реагентов, поэтому ее применяют только в тех случаях, когда вещества, загрязняющие сточные воды, нецелесообразно или нельзя извлечь другими способами. Например, очистка от цианидов, растворенных соединений мышьяка и др.

Активность вещества как окислителя определяется величиной окислительного потенциала. Из всех известных в природе окислителей первое место занимает фтор, который, однако, из-за высокой агрессивности не может быть использован на практике. Для других веществ величина окислительного потенциала равна: для озона — 2,07; для хлора — 0,94; для пероксида водорода — 0,68; для перманганата калия — 0,59.

Удаление ионов тяжелых металлов

Во многих отраслях промышленности перерабатывают или применяют различные соединения ртути, хрома, кадмия, цинка, свинца, меди, никеля, мышьяка и другие вещества, что ведет к загрязнению ими сточных вод.

Для удаления этих веществ из сточных вод в настоящее время наиболее распространены реагентные методы очистки, сущность которых заключается в переводе растворимых в воде веществ в нерастворимые при добавлении различных реагентов с последующим отделением их от воды в виде осадков. Недостатком реагентных методов очистки является безвозвратная потеря ценных веществ с осадками.

В качестве реагентов для удаления из сточных вод ионов тяжелых

металлов используют гидроксиды кальция и натрия, карбонат натрия, сульфиды натрия, различные отходы, например, феррохромовый шлак, который содержит (в %): CaO — 51,3; MgO — 9,2; SiO — 27,4; Cr_2O_3 — 4,13; Al_2O_3 — 7,2; FeO — 0,73.

Наиболее широко используется гидроксид кальция. Осаждение металлов происходит в виде гидроксидов. Процесс проводится при различных значениях pH.

Значения pH, соответствующие началу осаждения гидроксидов различных металлов и полному осаждению, зависят от природы металлов, концентрации их в растворе, температуры, содержания примесей.

Например, при совместном осаждении двух или нескольких ионов металлов при $\text{pH} = \text{const}$ достигаются лучшие результаты, чем при осаждении каждого из металлов в отдельности. При этом образуются смешанные кристаллы и происходит адсорбция на поверхности твердой фазы ионов металлов, благодаря чему достигается более полная очистка от некоторых металлов.