

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Андрей Карагяур

Харьковский национальный университет строительства и архитектуры
Адрес: Украина, г. Харьков, ул. Сумская, 40
E-mail: karagiaur@rambler.ru

Аннотация. Представлены теоретические предпосылки повышения эффективности очистки воды сорбцией в поле центробежных сил.

Ключевые слова: сорбция, уравнение переноса, уравнение кинетики, центрифугирующее устройство, концентрация

ВВЕДЕНИЕ

Техногенные, а также климатические факторы, такие как глобальное потепление, обуславливают ухудшение качества воды в поверхностных источниках водоснабжения. Сброс недостаточно очищенных сточных вод, увеличение температуры, зарегулирование водоемов приводят к их эвтрофикации. При этом ухудшаются органолептические свойства воды, забираемой для хозяйственно-питьевых нужд. Таким образом, проблема обеспечения населения качественной питьевой водой приобретает все большую актуальность. На сегодняшний день традиционная схема очистных сооружений для подготовки воды из поверхностных источников, включающая отстаивание и фильтрование, не может гарантировать необходимое качество очищенной воды. Широко применяемое первичное хлорирование не обеспечивает в полной мере удаление растворенных органических элементов биогенного и антропогенного происхождения. Зачастую, образующиеся при хлорировании промежуточные органические соединения имеют еще большую токсичность [4]. С середины 70-х годов XX века все большее распространение для удаления органических примесей приобретает сорбционная очистка [4, 5, 8, 9, 18]. Главными недостатками данного метода являются значительная стоимость сорбентов и сложность их регенерации. Поэтому исследования, направленные на повышение эффективности очистки воды с помощью сорбции, а также сокращение расхода дорогостоящих сорбентов, являются актуальными. Данная проблема также является важной для сельских населенных пунктов, особенно, при чрезвычайных ситуациях, например, наводнении, когда существующие источники водоснабжения могут быть загрязнены, а система водоснабжения разрушена.

АНАЛИЗ ПУБЛИКАЦИЙ, МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДОВ

Для извлечения из воды органических примесей наибольшее применение получил активированный уголь (АУ) [3, 4]. Анализ существующих конструкций адсорберов показывает, что наиболее распространенными в практике водоочистки являются устройства с неподвижным плотным слоем сорбента [2, 4, 10, 18, 20]. В качестве фильтрующей загрузки в этом случае обычно применяют гранулированный активированный уголь [3, 4, 18]. Основными недостатками данных устройств являются:

- невозможность удаления слоя сорбента, истощившего грязеемкость, и добавления свежего сорбента без остановки процесса очистки; таким образом, вода фильтруется через слой загрузки, где практически не осуществляется удаление органических примесей, но происходит падение напора;
- то, что помимо растворенных органических примесей в толще фильтрующей загрузки также задерживаются взвешенные вещества, которые приводят к быстрой кольматации первого по направлению фильтрации слоя загрузки и, соответственно, росту потерь напора в сооружении [18];
- биообрастание гранул фильтрующей загрузки, а также их истирание при промывке [4, 18].

Первая проблема решается или секционированием пространства сорбционного фильтра, или путем последовательной очистки воды в нескольких устройствах: при этом отключается на регенерацию первый по направлению движения воды фильтр, а новый подключается в конце цепочки [12].

Проблема кольматации фильтрующей загрузки решается при применении сооружений с расширенным слоем сорбента. Взрыхление загрузки осуществляется за счет увеличения скорости исходящего потока. В этом случае возможно использование сорбента с более мелким размером

частиц, что обеспечивает лучшую кинетику сорбции [18].

Также при водоподготовке используется заимствованный из технологий химической промышленности способ сорбции в движущемся слое сорбента [11, 14]. При этом движение зерен сорбента происходит в направлении противоположном движению воды либо импульсивно под действием гравитационных сил или вибрационных колебаний, либо непрерывно в случае очистки во взвешенном слое. Преимуществом сорбции в движущемся слое сорбента является возможность эффективной очистки в условиях резкого изменения качества исходной воды или требований к очищенной воде [18]. Обеспечивается непрерывное обновление сорбента, благодаря чему поддерживается высокая разность концентраций примесей в воде и сорбенте и, соответственно, интенсивный массообмен. Недостатки способа – это сложность равномерного распределения сорбента и значительные размеры сооружения для обеспечения необходимого времени контакта из-за высокой скорости восходящего потока, удерживающего частицы сорбента во взвешенном состоянии. Применение же вместо гранул дробленного или порошкообразного активированного угля обуславливает проблему его последующего удаления.

С другой стороны, порошкообразные угли в 2-3 раза дешевле гранулированных [4]. Поэтому на станциях водоподготовки практикуют добавление к воде порошкообразного активированного угля на водозаборных сооружениях или на стадии коагулирования и удаление его на скорых фильтрах [4]. Но при этом активированный уголь безвозвратно теряется вместе с осадком, а из-за его значительных концентраций в очищаемой воде возрастает нагрузка на очистные сооружения.

В устройствах небольшой производительности проблема задержания частиц сорбента решается путем применения ультрафильтрационных мембранных элементов [13]. Но мембраны еще более чувствительны к концентрации взвеси в исходной воде [1] и, поэтому при данной схеме очистки требуются частые промывки мембранных элементов, что увеличивает эксплуатационные расходы на очистку.

Таким образом, каждый из описанных способов сорбционной очистки, имеет определенные недостатки, препятствующие их более широкому применению. Актуальным является разработка устройств, обеспечивающих необходимую степень и надежность очистки при минимальных затратах. Математическое моделирование позволяет выделить перспективные направления усовершенствования технологии сорбционной очистки и обосновать их эффективность.

Основными уравнениями, используемыми для описания процесса сорбции, являются [7, 15, 18, 19]:

- уравнение кинетики:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \beta(C - C_p); \quad (1)$$

- уравнение переноса сорбата:

$$\left(1 - \frac{b}{\rho}\right) \frac{\partial C}{\partial t} + b \frac{\partial a}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial C}{\partial z} \right); \quad (2)$$

где a – концентрация примеси в сорбенте, мг/мг; C – концентрация примеси в очищаемой воде, мг/л; b – концентрация сорбента в воде, мг/л; C_p – равновесная концентрация примеси в воде, мг/л; t – время, с; z – вертикальная координата, м; D – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; β – коэффициент массопередачи, $\text{л}/(\text{мг}\cdot\text{с})$; v – скорость потока очищаемой воды, м/с.

Для замыкания системы уравнений (1) - (2) используют зависимость (3) между концентрацией примеси в сорбенте и равновесной концентрацией примеси в растворе (изотерму сорбции):

$$a = f(C_p). \quad (3)$$

В [16] получены строгие решения задачи статистической адсорбции при описании кинетики данного процесса, для выбора рациональных технологических параметров разработана расчетная методика. В [17] проанализировано поглотительное действие отдельного зерна адсорбента.

При моделировании сорбции в движущемся слое сорбента необходимо учитывать влияние условий подвода-отвода очищаемой воды и сорбента на его распределение в рабочей зоне аппарата, а также изменение концентрации примеси в сорбенте за счет его движения.

Учет данных факторов при математическом моделировании сорбционной очистки позволит более обосновано выделить наиболее эффективные решения.

ЦЕЛЬ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Анализ публикаций показывает, что сорбционная очистка воды для хозяйственно-питьевых нужд является эффективным методом, который для более широкого использования требует дальнейшего усовершенствования. Перспективным направлением представляется разработка устройств, в которых, во-первых, осуществляется интенсивная кинетика сорбции загрязняющих веществ, во-вторых, предоставляющих возможность применения более дешевых порошкообразных сорбентов, и, в-

третьих обеспечивающих удаление частиц отработанного сорбента из воды.

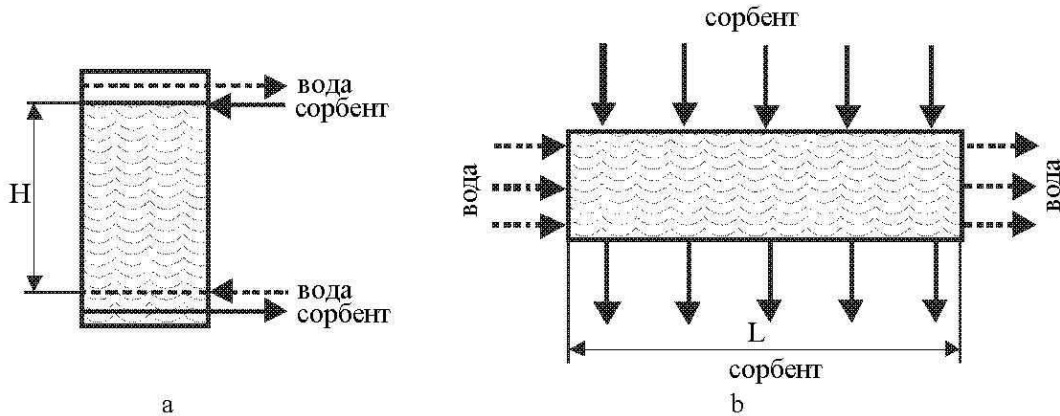


Рис. 1. Противоточная (а) и перекрестная (b) схемы очистки

Fig. 1. Countercurrent (a) and cross (b) purification scheme

Таким образом, целью исследований является теоретическое обоснование путей повышения эффективности удаления из воды органических примесей с помощью сорбционного разделения.

Для этого необходимо расширить систему основных уравнений для учета конструктивных или технологических особенностей различных схем сорбционной очистки, с помощью математического моделирования сравнить данные схемы, разработать более эффективные решения.

ОСНОВНОЙ РАЗДЕЛ

Для решения поставленной задачи рассмотрим две основных схемы сорбционной очистки в взвешенном движущемся слое сорбента: противоточную и перекрестную (рисунок 1).

Для описания процесса сорбционной очистки для противоточной схемы воспользуемся уравнениями (1) – (3). Для предварительного анализа упростим данные уравнения: пренебрежем диффузионным переносом, скорости движения потока воды и осаждения сорбента примем величинами постоянными, распределение сорбента равномерным, а изотерму сорбции линейной (4):

$$a = K \cdot C_p, \tag{4}$$

где K – коэффициент сорбции, л/мг.

Учтем перенос концентрации примеси в сорбенте за счет его движения добавлением к уравнению (1) слагаемого $(v - u_w) \frac{\partial a}{\partial z}$, где u_w – скорость осаждения частиц сорбента в неподвижной воде. Перейдем к безразмерным величинам:

$$\begin{aligned} \tilde{C} &= \frac{C}{C_0}; \tilde{b} = \frac{b}{C_0}; \tilde{\rho} = \frac{\rho}{C_0}; \tilde{a} = a; \tilde{v} = v \cdot \frac{S}{Q}; \tilde{u}_w = u_w \cdot \frac{S}{Q}; \\ \tilde{t} &= t \cdot \frac{Q}{S \cdot H}; \tilde{z} = \frac{z}{H}; \tilde{K} = K \cdot C_0; \tilde{\beta} = \beta \cdot C_0 \cdot \frac{Q}{S \cdot H}, \end{aligned}$$

где C_0 – концентрация примеси в исходной воде, мг/л; Q – расход очищаемой воды, м³/с; S – площадь поперечного сечения адсорбера, м²; H – высота рабочей зоны адсорбера, м.

В дальнейшем значок «~» опустим.

С учетом приведенных допущений и преобразований уравнения (1) – (2) примут вид

$$\frac{\partial a}{\partial t} + (v - u_w) \frac{\partial a}{\partial z} = \beta \left(C - \frac{a}{K} \right), \tag{5}$$

$$\left(1 - \frac{b}{\rho} \right) \frac{\partial C}{\partial t} + b \frac{\partial a}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial z} = 0. \tag{6}$$

Система уравнений (5) – (6) решается численно методом конечных разностей при следующих граничных и начальных условиях:

$$\begin{aligned} t = 0 \quad C = 0; \quad a = 0, \\ z = 0 \quad C = 1; \quad z = 1 \quad a = 0. \end{aligned}$$

При перекрестной схеме, представленной на рисунке 1, организовать движение частиц сорбента перпендикулярно движению потока можно за счет силы тяжести.

Для описания процесса очистки по перекрестной схеме с учетом принятых упрощений используем следующую систему уравнений:

$$\frac{\partial a}{\partial t} + v \frac{\partial a}{\partial x} + u_w \frac{\partial a}{\partial z} = \beta \left(C - \frac{a}{K} \right), \tag{7}$$

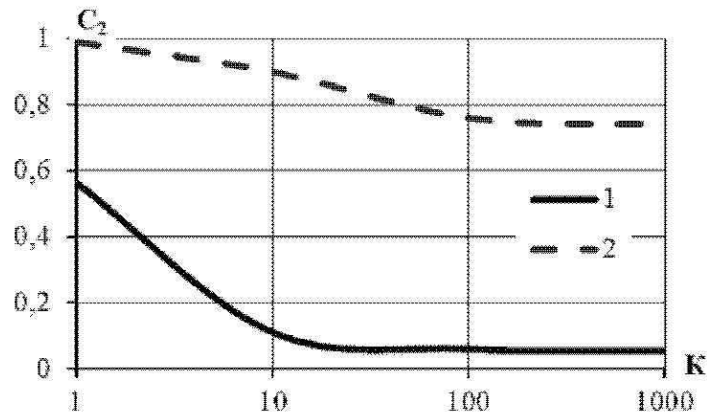


Рис. 2. Сравнение перекрестной (1) и противоточной (2) схем сорбционной очистки

Fig. 2. Comparison of cross (1) and countercurrent (2) schemes of the sorption purification

$$\left(1 - \frac{b}{\rho}\right) \frac{\partial C}{\partial t} + b \cdot \beta \left(C - \frac{a}{K}\right) + v \frac{\partial C}{\partial x} = 0. \quad (8)$$

Граничные и начальные условия:

$$\begin{aligned} t = 0 \quad C = 0; \quad a = 0, \\ x = 0 \quad C = 1; \quad z = 0 \quad a = 0. \end{aligned}$$

Переход к безразмерным величинам, которые входят в уравнения (7) и (8), осуществляется аналогично, только вместо параметра H используется параметр L – длина рабочей зоны адсорбера.

Средняя концентрация примеси на выходе из адсорбера определяется по зависимости:

$$\bar{C} = \frac{1}{H} \int_0^H C_{x=1} \cdot dz,$$

Сравнение двух схем с помощью решения уравнений (5), (6) и (7), (8) показывает преимущество перекрестной схемы для сорбентов с различной изотермой сорбции (рисунок 2). Это объясняется большими разностями концентраций примеси в воде и сорбенте по всей длине рабочей зоны адсорбера. Критерием для сравнения служит концентрация примеси в очищенной воде C_2 .

Следует также отметить, что при использовании в противоточной схеме очистки сорбента с мелкими частицами, необходимо уменьшать скорость восходящего потока, соответственно, уменьшать производительность, чтобы не было выноса сорбента вместе с очищенной водой.

Недостаток же перекрестной схемы очистки, представленной на рисунке 1, заключается в

следующем. С точки зрения экономии желательно, чтобы частицы сорбента на момент достижения дна сооружения, исчерпывали свою сорбционную способность. Для повышения эффективности при использовании сорбентов с пологой изотермой сорбции необходимо увеличение высоты сооружения. Увеличение высоты или применение более мелкого сорбента приводит к необходимости увеличения длины, т.к. частицы сносятся потоком. Сорбент с более крупными частицами оседает лучше, но имеет более пологую изотерму сорбции. Кроме того, сорбент не может быть идеально монодисперсным, поэтому часть мелких частиц выносится вместе потоком, повышая в очищенной воде концентрацию взвешенных веществ, что требует дополнительных устройств для очистки.

Решить данную проблему позволяет применение центробежных сил, создаваемых центрифугирующим устройством, схема которого представлена на рисунке 3. Данное устройство состоит из двух зон: зоны сорбционной очистки (I) и зоны удаления взвеси (II). Для повышения эффективности удаления взвеси вторая зона разделена на секции цилиндрическими вставками. В данном устройстве можно создавать центробежные силы в десятки раз превышающие силу тяжести, что дает возможность применения сравнительно дешевых порошкообразных сорбентов с размером частиц 10-50 мкм, обеспечивающих более быстрое протекание процесса.

Для описания процесса сорбционной очистки в предлагаемом устройстве используем следующую систему уравнений:

$$\frac{\partial a}{\partial t} + u_w \cdot \frac{\omega^2 \cdot r}{g} \cdot \frac{\partial a}{\partial r} + v \frac{\partial a}{\partial z} = \beta \left(C - \frac{a}{K}\right), \quad (9)$$

$$\left(1 - \frac{b}{\rho}\right) \frac{\partial C}{\partial t} + b \cdot \beta \left(C - \frac{a}{K}\right) + v \frac{\partial C}{\partial z} = 0, \quad (10)$$

где ω - угловая скорость, c^{-1} , в безразмерном виде
 $\tilde{\omega} = \omega \cdot \frac{S \cdot H}{Q}$; g - ускорение свободного падения, m/c^2 .

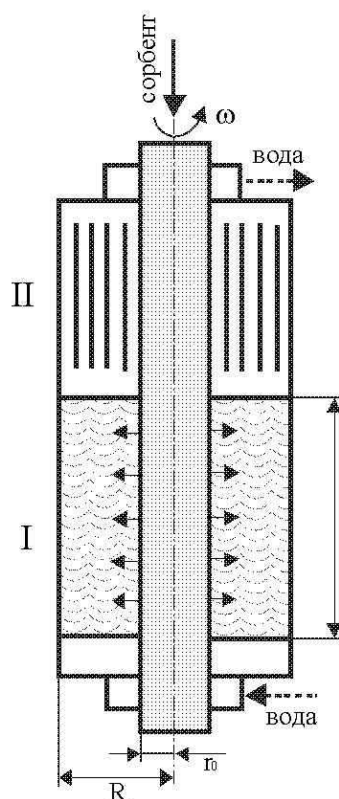


Рис. 3. Центрифугирующее устройство

Fig. 3. Centrifugation device

Также используем уравнение переноса сорбента:

$$u_w \cdot \frac{\omega^2 \cdot r}{g} \cdot \frac{\partial b}{\partial r} + v \frac{\partial b}{\partial z} = 0, \quad (11)$$

Граничные и начальные условия:

$$t = 0 \quad C = 0; \quad a = 0,$$

$$r = r_0 \quad a = 0, \quad b = b_0; \quad z = 0 \quad C = 1.$$

На рисунке 4 представлен пример расчета по уравнениям (9) – (11) изменения концентрации примеси в воде (C), а на рисунке 5 показано преимущество сорбционной очистки в центробежном поле.

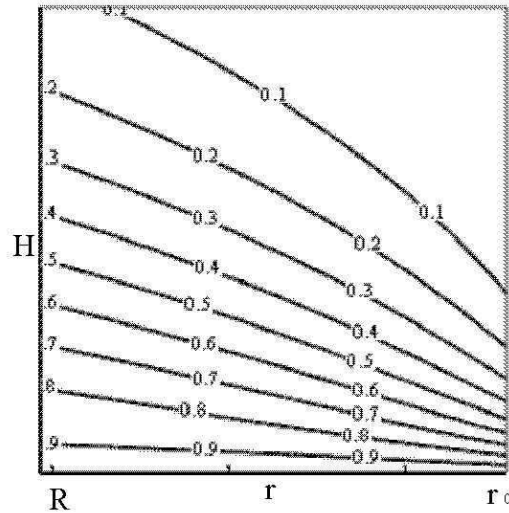


Рис. 4. Пример расчета изменения концентрации примеси в центрифугирующем устройстве

Fig. 4. Example calculation of change of the impurity concentration in the centrifugation device

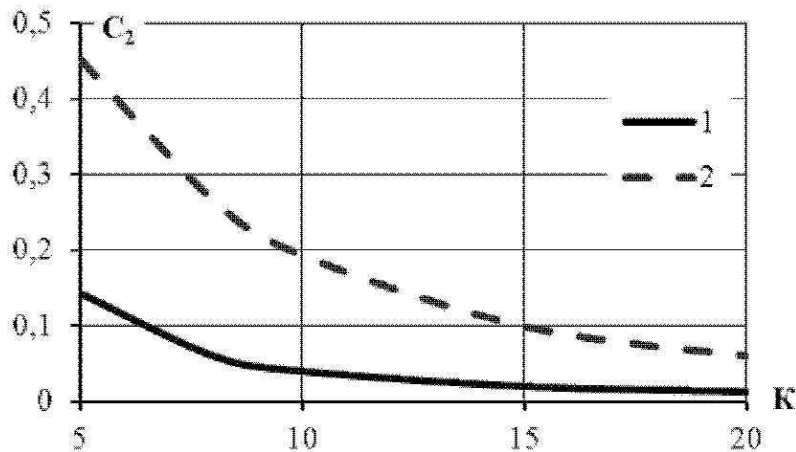


Рис. 6. Сравнение очистки в центробежном поле (1) и в поле силы тяжести (2)

Fig. 6. Comparison of purification in a centrifugal field (1) in the gravitational field (2)

С помощью уравнений (9) – (11) были проведены исследования влияния внутреннего радиуса r_0 предлагаемого центрифугирующего устройства на эффективность очистки. Пример расчета представлен на рисунке 6. Расчет показал, что функция: $C_2\left(\frac{r_0}{R}\right)$ имеет минимальный экстремум.

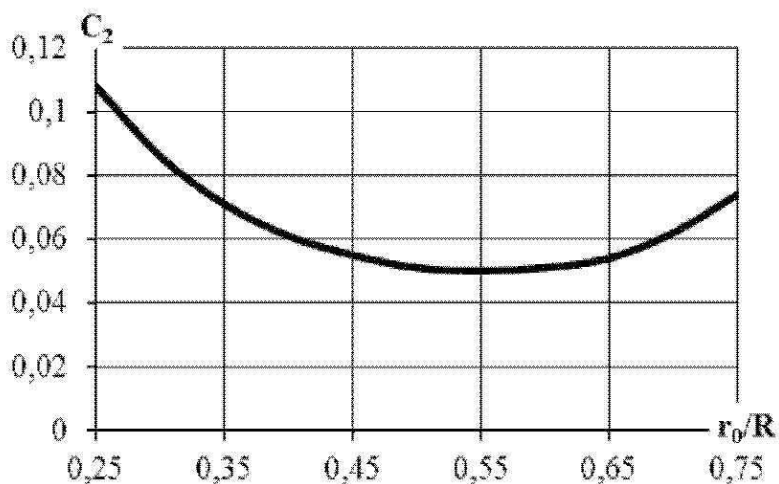
Это можно объяснить следующим образом. С увеличением r_0 сокращается площадь поперечного сечения устройства, соответственно, возрастает скорость потока и уменьшается время контакта воды и сорбента. С другой стороны, при уменьшении r_0 частичка сорбента при выходе в рабочую зону оказывается в поле невысоких значений центробежных сил, скорость осаждения в

этой области уменьшается. Время прохождения расстояния $R - r_0$ увеличивается и частичка исчерпывает свою грязеемкость еще до того, как достигает поверхности осаждения, что отрицательно сказывается на эффективности очистки.

Следует отметить, что применение центрифугирующего устройства требует дополнительных энергетических затрат. Мощность необходимую для раскручивания поступающей на очистку жидкости можно рассчитать по формуле [6]

$$N = \frac{1}{2} \rho_v \cdot Q \cdot \omega^2 \cdot (R^2 + r_0^2),$$

где ρ_v – плотность воды, кг/м^3 .

Рис. 6. Зависимость эффективности очистки от параметра r_0 Fig. 6. Dependence of the purification effectiveness on parameter r_0

Целесообразность применения центрифугирующего устройства необходимо проверять технико-экономическими расчетами, сравнивая затраты электроэнергии со стоимостью сорбента.

ВЫВОДЫ

Проведен теоретический анализ эффективности извлечения из воды органических примесей сорбцией во взвешенном слое при различных схемах очистки. С помощью математического моделирования обоснована эффективность применения для сорбционной очистки центрифугирующего устройства, центробежное поле которого ограничивает движение частиц сорбента в продольном направлении, позволяет извлечь частицы, исчерпавшие свою грязеемкость, что дает возможность применения дешевых порошкообразных сорбентов и сокращения их дозы. Представленные материалы обосновывают необходимость проведения дальнейших теоретических исследований с учетом диффузии и более сложных граничных условий, а также экспериментального подтверждения их результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Eroyan, A. Karagiaur, S. Babenko. 2012 Researching the work of membrane ultrafiltration module / MOTROL // Motoryzacja i energetyka rolnictwa. Motorization and power industry in agriculture. – Lublin. – V. 14, № 5, 53-56.
2. Ахманов М. 2002 Вода, которую мы пьем. Качество питьевой воды и ее очистка с помощью бытовых фильтров. – СПб.: «Невский проспект». – 192.
3. Епоян С.М., Колотило В.Д., Друшляк О.Г., Сухоруков Г.И., Айрапетян Т.С. 2010 Водопостачання та очистка природних вод: Навчальний посібник – Х: Фактор, - 192.
4. Журба М.Г., Соколов Л.И., Говорова Ж.М. 2010 Водоснабжение. Проектирование систем и сооружений: в 3 т. Т.2. Очистка и кондиционирование природных вод. – изд. 3-е, перераб. и доп.: Учеб. пособие. – М.: Издательство Ассоциации строительных вузов. – 552.
5. Запольський А.К., Мішкова-Клименко Н.А., Астрелін І.М., Брик М.Г., Гвоздяк П.І., Князькова Т.В. 2000 Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод: [підручник] – К.: Лібра. – 552.
6. Карагяур А.С., Скорик А.Л. 2008 Теоретические предпосылки применения центробежных сил для осветления природной воды // Науковий вісник будівництва. – Харків: ХДТУБА, ХОТВ АБУ. – Вип. 46. – 176-180.
7. Кельцев Н.В. 1984 Основы адсорбционной техники. – М., Химия, – 592.
8. Когановский А. М., Клименко Н.А., Левченко, Т.М., Рода И.Г. 1990 Адсорбция органических веществ из воды. – Л.: Химия– 256.
9. Куликов Н.И., Найманов А.Я., Омельченко Н.П., Чернышев В.Н. 2009 Теоретические основы очистки воды: учебное пособие. – Донецк: Ноулидж. – 298.
10. Орлов В.О., Мартинов С.Ю., Зошук А.М. 2006 Проектування станцій прояснення та знебарвлення води. Навч. посібник – Рівне: Національний університет водного господарства та природокористування. – 252.
11. Пат. 2259860 (RU), МПК B01D15/00, B01J47/02,. Устройство для противоточного контактирования жидкой и зернистой фаз / Ястребов Д.А. (RU), Шаталов В.В. (RU),

- Нестеров Ю.В. (RU), Смышляев В.Ю. (RU), Горохов Д.С. (RU) - № 2004101032/15; заявл. 20.01.2004 ; опубл. 10.09.2005. – Режим доступа к патенту:
<http://www1.fips.ru/wps/portal/Registers/>
12. Пат. 2367496 (RU), МПК B01D15/00. Обработка активированным углем / Внуковский Петр (SE), Тигерфалк Роберт (SE), Йенссон Альф Томас Микаэль (SE) - № 2006115559/15; заявл. 07.10.2004 ; опубл. 20.09.2009. – Режим доступа к патенту:
<http://www1.fips.ru/wps/portal/Registers/>
13. Пат. 2375312 (RU), МПК C02F1/28, C02F1/44, C02F1/52, C02F1/72, C02F101/36. Способ очистки сырой воды, содержащей труднорастворимое вещество / Мурамото Такахиса (JP), Есиока Есиоки (JP), Моримицу Козо (JP), Матида Масаси (JP), Огоси Синго (JP), Нисии Масахиро (JP), Миязаки Ясумицу (JP), Камеду Сигеру (JP) - № 2006126635/15; заявл. 20.01.2005 ; опубл. 10.12.2009. – Режим доступа к патенту:
<http://www1.fips.ru/wps/portal/Registers/>
14. Пат. 2485993 (RU), МПК B01D15/00, B01J8/00. Новая система распределения и сбора потоков в многоступенчатой колонне, содержащая разбрызгиватель / Ожье Фредерик (FR), Дармансье Дени (FR) - № 2009124518/05; заявл. 26.06.2009 ; опубл. 27.06.2013. – Режим доступа к патенту:
<http://www1.fips.ru/wps/portal/Registers/>
15. Подольский В.П., Турбин В.С., Радченко М.Н. 2004 Математическое моделирование процессов удаления и нейтрализации жидких стоков автомобильных дорог // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. – Воронеж: ВГУ – №. 1. – 139-141. Режим доступа к информации:
http://www.ebiblioteka.lt/resursai/Uzsienio%20leidiniai/Voronezh/him/2004-01/him0401_25.pdf
16. Поляков В.Л. 2011 О моделировании статической адсорбции // Науково-технічний збірник: «Проблеми водопостачання, водовідведення та гідраліки». – К.: КНУБА. – Вип. 16 – 132-141. Режим доступа к информации:
http://archive.nbuv.gov.ua/portal/natural/pvvg/2011_16/16_132_141.pdf
17. Поляков В.Л. 2012 Теоретический анализ действия зерна адсорбента // Доповіді НАН України. Серія: Механіка - № 4 – 64-69. Режим доступа к информации:
<http://archive.nbuv.gov.ua/portal/all/reports/2012-04/12-04-11.pdf>
18. Смирнов А.Д. 1982 Сорбционная очистка воды. – Л.: Химия. – 168.
19. Статкус М.А., Цизин Г.И. 2009 Математическое моделирование сорбционного концентрирования в проточных системах анализа // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. – Т 50. № – 4. - 238-244. Режим доступа к информации:
<http://archive.nbuv.gov.ua/portal/all/reports/2012-04/12-04-11.pdf>
20. Фрог Б.Н., Левченко А.П. 1996 Водоподготовка: Учебн. пособие для вузов – М.: Издательство МГУ. – 680.

THE THEORETICAL JUSTIFICATION IMPROVING SORPTION TREATMENT OF WATER

Summary. The theoretical premise efficiency of water treatment sorption in the field of centrifugal forces are presented.

Key words: sorption, transport equation, kinetic equation, centrifugation device, concentration.