

УДК 628.169.2+628.336.3

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ФЛОКУЛЯНТОВ НА ОБЕЗВОЖИВАНИЕ
ГЕЛЕОБРАЗНЫХ ОСАДКОВ ПИТЬЕВЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД**©Слепцов Г. В.¹, Сырников Е. В.¹, Постельняк И. Е.²*ТОВ «Науково-виробниче підприємство АОСП-1»¹**Українська інженерно-педагогічна академія²***Інформація про авторів:**

Слепцов Георгій Володимирович: ORCID: 0000-0002-0581-0331; georgvs@mail.ru; кандидат технічних наук; старший науковий співробітник; ТОВ «Науково-виробниче підприємство АОСП-1»; вул. Сумська, 77, м. Харків, 61023, Україна.

Сырников Євгеній Володимирович: ORCID: 0000-0001-8803-2426; syrnikov@list.ru; кандидат фізико-математичних наук; головний інженер; ТОВ «Науково-виробниче підприємство АОСП-1»; вул. Сумська, 77, м. Харків, 61023, Україна.

Постельняк Інна Євгенівна: ORCID: 0000-0001-8809-2349; innulyagrab@mail.ru; інженер кафедри охорони праці, стандартизації та сертифікації; Українська інженерно-педагогічна академія; вул. Університетська, 16, м. Харків, 61003, Україна.

Показано, что строение флокулянтов является определяющими факторами эффективности процессов обезвоживания осадков сточных и природных вод. Экспериментально подтверждено, что при обезвоживании осадков, содержащих гидроксиды металлов, целлюлозу, жиры и другие вещества, приводящих к образованию коллоидных осадков с большой концентрацией микропор, необходимо применение более эффективных флокулянтов – смеси высокомолекулярных и низкомолекулярных.

Осадки сточных вод (СВ), образуются при очистке питьевых, а также хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод на различных стадиях и, как один из конечных продуктов очистки воды, подлежат утилизации. Обычно требуются большие площади для хранения осадков и при этом вымываются не только осажденные вещества, но и продукты их распада, что приводит к вторичным загрязнениям окружающей среды. В последнее время появилось новое направление в технологии кондиционирования осадков – глубокое обезвоживание, с целью придания им состояния, обеспечивающего безопасную утилизацию: либо сжигание, либо безопасное хранение, либо использование в качестве сырья в производстве других материалов. Ранее [1] было показано, что процесс обезвоживания во многом определяется термодинамическими и кинетическими факторами, а для снижения содержания влаги, особенно гелеобразных осадков, необходимо применение короткоцепочечных ПАВ. В данной работе рассмотрена техническая возможность повышения эффективности обезвоживания осадков с целью снижения их растворимости.

Ключевые слова: обезвоживание отходов; флокулянты высоко- и низкомолекулярные; осадки гелеобразные; микропоры.

Слепцов Г. В., Сырников Е. В., Постельняк И. Е. «Вплив природи флокулянтів зневоднення гелевих осадів питних і промислових стічних вод».

Показано, що будова флокулянтів є визначальними факторами ефективності процесів зневоднення осадів стічних та природних вод. Експериментально підтверджено, що при зневодненні осадів, які містять гідроксиди металів, целюлозу, жири та інші сполуки, що приводить до виникнення колоїдних осадів з великою концентрацією мікропор, необхідно використання більш ефективних флокулянтів – суміші макромолекулярних та низькомолекулярних.

Технологія машинобудування

Опади стічних вод (СВ), що утворюються при очищенні питних, а також господарсько-побутових і промислових стічних вод на різних стадіях і, як один з кінцевих продуктів очищення води, підлягають утилізації. Зазвичай потрібні великі площі для зберігання опадів і при цьому вимивають не тільки обложені речовини, але і продукти їх розпаду, що приводить до вторинного забруднення навколишнього середовища. Останнім часом з'явився новий напрямок в технології кондиціонування опадів – глибоке зневоднення, з метою надання їм стану, що забезпечує безпечну утилізацію: або спалювання, або безпечне зберігання або використання в якості сировини у виробництві інших матеріалів. Раніше [1] було показано, що процес зневоднення багато в чому визначається термодинамічними і кінетичними факторами, а для зниження вмісту вологи, особливо гелеобразних опадів, необхідне застосування коротко ПАВ. В даній роботі розглянута технічна можливість підвищення ефективності зневоднення осадів з метою зниження їх розчинності.

Ключові слова: зневоднення відходів; флокулянти високо- та низькомолекулярні; осадки гелюві; мікропори.

Sleptsov G., Syrnikov Ye., Postelnyak I. “Effect of flocculants on gelatinous sludge dehydration, drinking and industrial waste water.

The structure of a flocculants is the determining factors of efficiency of processes of gelatinous sludge dehydration, drinking and waste water. It has been established experimentally that the sludge from sediment containing hydroxides of metals, pulp, fats and other substances that lead to the formation of colloidal sediment with a high concentration of micro pores, it is necessary to apply more efficient flocculants-a mixture of high and low molecular weight.

Sewage sludge (SV), are formed in the purification of drinking and economic-household and industrial wastewater at various stages and as one of the ultimate water purification products should be recycled. Typically require large areas for storage of rainfall and the reach-are not only precipitated substances, but also their degradation products, which leads to the-leads to secondary pollution. Lately, a new trend in the technology of air-conditioning rainfall – deep dehydration, with the purpose of giving them to the state for safe disposal: either incineration or secure storage, or use as raw material in the production of other materials. Earlier [1] it was shown that the dehydration process is largely determined by thermodynamic and kinetic factors, and to reduce the content of moisture, especially gelatinous precipitation, it is necessary to use short-chain surfactants. This study examines the technical feasibility of increasing the efficiency of sludge dewatering to reduce their solubility.

Keywords: dehydration of waste; flocculants of high and low molecular weight; precipitation gelled; micropores.

1. Постановка проблем исследования

Осадки сточных и питьевых вод, содержащие гидроксид алюминия, крахмал, целлюлозу, протеины и др., как правило, являются высокопористыми, гелеобразными коллоидами. Такие осадки сорбируют воду в больших количествах (даже в воздушно-сухом состоянии они могут содержать 25...30% и более сорбированной воды). Кроме сорбированной воды осадки содержат адсорбированную воду, которая прочно удерживается в капиллярах и в тупиковых порах.

В таких системах имеются практически все виды пор – макропоры, поры среднего размера и микропоры – тупиковые, изолированные и др. Размеры пор колеблются в широких пределах – от молекулярных размеров до 0,001...100 мкм.

2. Анализ последних исследований и публикаций

В предыдущей публикации [1] показано, что размеры пор, их тип играют существенную роль в удерживании воды осадком и оказывают влияние на необходимость использования способов обезвоживания большими сдвиговыми напряжениями, а это, в свою очередь, отрицательно сказывается на экономике процесса обезвоживания.

Вода в рассматриваемых осадках удерживается прочно как за счет смачивания, так и за счет образования водородных связей между молекулами воды и поверхностью адсорбента – осадком. Характерным примером образования водородных связей является адсорбция спиртов и воды силикагелем, поверхность которого покрыта гидроксидными группами. Аналогично происходит усиление адсорбции воды поверхностью гидроксида алюминия, целлюлозы, крахмала и многих других материалов.

Известно, что практически полное смачивание приводит к искривлению поверхности воды в капилляре, давление воды под вогнутым мениском понижается, а возникающая разность давлений поднимает воду на высоту, определяемую диаметром капилляра и величиной поверхностного натяжения γ :

$$h = \frac{2\gamma}{rgd}, \quad (1)$$

где γ – поверхностное натяжение воды; r – радиус капилляра; g – гравитационная постоянная, d – плотность воды. Приближенный расчет для воды показывает, что в капиллярах коллоидных размеров вода поднимается на огромную высоту [2]. Так, в капилляре диаметром 1 мм вода при полном смачивании поднимется на 1,5 см, в капиллярах $\varnothing 0,1$ мкм – на 150 м, а в капиллярах $\varnothing 1$ нм – на 15 км. Поэтому, жидкость благодаря капиллярному давлению, не только полностью заполняет осадок, но и прочно им удерживается, т.к. при полном смачивании капиллярное давление, равное

$$\Delta P = 2\gamma / r, \quad (2)$$

достигает огромных величин: например, при $r = 10^{-5}$ см, $\Delta P = 15$ ат, а если $r = 10^{-6}$ см, то $\Delta P = 150$ ат. Так как большая часть капилляров имеют размеры пор в осадках сточных и природных вод 1...100 нм, то для удаления адсорбированной воды при механическом обезвоживании осадка необходимы давления, превышающие давление воды в капиллярах. Естественно, применение таких давлений не всегда возможно, поэтому большая часть осадков остаются обводненными.

Таким образом, относительно краткое рассмотрение причин удерживание воды осадками свидетельствует о необходимости поиска других способов обезвоживания, например, химических. Рассмотрим более подробно такую возможность.

3. Обезвоживание осадков

На прочность адсорбционных слоев влияет поверхностное натяжение воды, химическая природа поверхности адсорбата (осадка) и размер (диаметр) и количество капилляров.

Для глубокого обезвоживания осадков необходимо удалить не только свободную часть воды, т.е. совершить работу когезии (W_c), но и значительную часть воды, связанную с поверхностью осадка адгезионными силами (W_a). Соотношение между W_c и W_a характеризует степень смачивания

Технологія машинобудування

твердого тела жидкостью. При $W_a < \frac{1}{2}W_c$ твердое тело не смачивается, при $\frac{1}{2}W_c < W_a < W_c$ – смачивается; при $W_a > W_c$ – происходит растекание жидкости по поверхности твердого тела.

Работа когезии равна [3]

$$W_c = 2 \times \gamma_{ж}, \quad (3)$$

а работа адгезии

$$W_a = \lambda_{ТГ} + \lambda_{жГ} - \lambda_{ТЖ} \quad (4)$$

где $\lambda_{ж}$, $\lambda_{ТГ}$, $\gamma_{жГ}$, $\gamma_{ТЖ}$ – поверхностное натяжение жидкости, поверхности раздела «твердое тело – газ», «жидкость – газ», «твердое тело – жидкость», соответственно. Уравнение (4) обычно преобразуют к виду:

$$W_a = \gamma_{жГ} \times (1 + \cos\theta), \quad (5)$$

где θ – угол смачивания.

Полная работа по обезвоживанию осадка $W_{об}$, таким образом, равна

$$W_{об} = 2 \times \gamma_{ж} + \gamma_{жГ} \times (1 + \cos\theta). \quad (6)$$

В уравнении (6) все величины, определяемые экспериментально. Видно, что снизить энергозатраты и обеспечить наиболее полное обезвоживание осадков можно, снизив поверхностное натяжение $\gamma_{ж}$ и $\gamma_{жГ}$ и, уменьшив красовой угол θ (увеличив поверхностное натяжение $\gamma_{ТЖ}$). Это достигается введением в осадок поверхностно-активных веществ, активно взаимодействующих с поверхностью осадка, например, флокулянтов.

Дисперсность пор, т.е. их радиус, оказывает влияние на общую энергию системы. Приращение энергии Гиббса dG_d , благодаря изменению дисперсности системы для сферических капилляров, равно [3]

$$\Delta G_d = -2\gamma V_M / r, \quad (7)$$

где V_M – молярный объем дисперсной фазы, т.е. воды.

Уравнение (7) свидетельствует, что приращение энергии пропорционально мольному объему дисперсной фазы, ее поверхностному натяжению и кривизне (или, что тоже самое – обратно пропорционально радиусу). Это означает, что чем выше дисперсность (чем меньше размер пор), тем более стабилизирована система «твердая фаза-вода», т.е. осадок, и для обезвоживания требуется больше энергии на величину dG_d .

Таким образом, такие явления, как когезия, адгезия, капиллярное давление и дисперсность капилляров препятствуют обезвоживанию осадков и обуславливают использование для этой цели мощных физико-химических воздействий на осадки: фильтрование через пористые перегородки под большим давлением, центрифугирование, электроосмос в сочетании с нагревом и реагентной обработкой, а также другие способы. Опишем основные способы обезвоживания осадков в терминах неравновесной термодинамики. При любом процессе обезвоживания поток воды определяется феноменологическим соотношением [4]

$$J_{iw} = \sum_{k=1}^n L_{ik} \times X_i \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (8)$$

где J_{iw} – объемный поток воды; L_{ii} – коэффициенты: диффузии, электропроводности, фильтрации и др., а L_{ik} – коэффициенты налагающихся явлений: термодиффузии, электроосмоса и др.; X_l – термодинамическая сила: давление, разность химических или электрических потенциалов и др. Соотношение (8) справедливо для рассматриваемых систем в отсутствие химических реакций.

Использование выражения (8) для описания процессов обезвоживания осадков удобно еще и потому, что при соответствующем выборе потоков и сил матрица коэффициентов L_{ik} симметрична, т.е.

$$L_{ik} = L_{ki}. \quad (9)$$

Зависимость потока воды J_w в процессе обезвоживания осадков от различных физико-химических воздействий может быть записано общим уравнением [5]

$$J_w = L_{ik} \times \frac{q}{\delta} \times \Delta X_l, \quad (10)$$

где L_{ik} – коэффициент – фильтрации, электроосмотический, потокопроводности и др.;

q – площадь сечения капилляров в слое осадка;

δ – толщина слоя осадка;

ΔX_l – термодинамическая сила – разность давления, фактор разделения при центрифугировании, разность электрических потенциалов и др.

Например, объемный поток жидкости J_{fw} при фильтровании через пористую перегородку будет равен [5]

$$J_{fw} = L_f \times \frac{q}{\delta} \times \Delta P, \quad (11)$$

где L_f – коэффициент фильтрации;

ΔP – разность давления.

Величина объемного потока, как следует из (11) прямо пропорционально разности давления и сечению капилляров. Чем меньше сечение капилляров, тем необходимо приложить большее давление к фильтруемому осадку. Для достаточно эффективного обезвоживания осадка путем фильтрования, как правило, требуются давления от десятка до нескольких десятков атмосфер (для максимального обезвоживания, т.к. давление должно превышать $\Delta P = 2\gamma / r$ для наименьших капилляров, присутствующих в обезвоживаемом осадке). Попытки снизить энергетические затраты на обезвоживание осадков привели к созданию комбинированных методов, в частности, электроосмоса. Однако экспериментально установлено, что конструкции электроосмотических обезвоживателей не обеспечивает необходимую степень обезвоживания, т.к. невозможно создать необходимые условия – большую (более 100 В) разность потенциалов между электродами и одновременно большое удельное давление на осадок (более 10 атм/м²). В результате не удается добиться уровня влажности ниже 75-78 % (табл. 1).

Технологія машинобудування**Таблица 1** – Результаты обезвоживания осадка ЦБК электроосмосом с использованием синтетических флокулянтов фирмы SNF (Франция)

| Напряжение на электродах, В | Доза флокулянта, г/кг | Влажность, C_{H_2O} % | | Расход электроэнергии, кВт·ч/м ³ осадка |
|-----------------------------|-----------------------|-------------------------|----------|--|
| | | исходная | конечная | |
| 25 | 2 | 92 | 86 | 2 |
| 25 | 5 | 92 | 82 | 2 |
| 50 | 5 | 92 | 78 | 3,5 |
| 70 | 5 | 92 | 75 | 5 |

При низком давлении, как видно из (2), необходимо снижение поверхностного натяжения на границе раздела «осадок-вода». Для этой цели в обводненный осадок обычно вводят синтетические флокулянты – полимеры с большой молекулярной массой, что вызывает снижение γ на межфазной границе в результате адсорбции молекул флокулянта. Кроме того, флокулянты обладают большим количеством ионизируемых групп, которые являются центрами флокуляции.

Следует иметь в виду, что скорость адсорбции полимеров определяется молекулярной массой и химической структурой [6]. Установлено, что в простых молекулярных системах адсорбционное равновесие устанавливается за считанные минуты, но для полимеров требуется гораздо больше времени (десятки минут и даже часы). Особенно неблагоприятная ситуация возникает в узких капиллярах, т.к. размеры капилляров, в которых вода прочно удерживается, сопоставимы с размерами макромолекул флокулянтов. Для повышения эффективности действия флокулянтов требуется длительное перемешивание, что усложняет технологию обезвоживания осадков. Учитывая, то, что в гелеобразных осадках значительная доля закрытых и тупиковых микроскопических пор, перемешивание может помочь при разрушении структуры осадка, т.е. «раскрытии» пор.

Поэтому, скорость процесса обезвоживания является функцией скоростей адсорбции флокулянта на поверхности частиц осадка и электроосмотического фильтрования. Нами показано [1], что скорость процесса обезвоживания v_o условно можно принять равной сумме скоростей фильтрования (электроосмотического фильтрования) v_f процесса адсорбции флокулянта v_{ads} :

$$v_o = v_f + v_{ads} \quad (12)$$

Из (12) видно, что увеличить скорость обезвоживания можно не только увеличив скорость фильтрования, например, за счет увеличения давления, но и увеличив скорость адсорбции ПАВ – v_{ads} .

Это обстоятельство приводит к необходимости поиска более эффективных веществ, снижающих поверхностное натяжение – ПАВ с меньшей молекулярной массой, чем у современных синтетических флокулянтов, и, поэтому, обладающих большей скоростью адсорбции, особенно в узких капиллярах. По существу, это позволит заменить часть энергии фильтрования на химическую энергию – энергию хемосорбции.

Величина объемного потока воды J_{fdes} , возникающего только за счет вытеснения адсорбирующимися молекулами ПАВ, прямо пропорциональна разности химических потенциалов ПАВ в объеме и на поверхности капилляров и площади сечения капилляров, и обратно пропорционально толщине слоя:

$$J_{fdes} = k_{des} \times \frac{q}{\delta} \times \Delta\mu, \quad (13)$$

где k_{des} – коэффициент десорбции воды за счет вытеснения адсорбирующимися молекулами ПАВ;

q – сечение капилляров в слое осадка;

δ – толщина слоя осадка.

Тогда, для объемного потока J_f можно записать:

$$J_f = \frac{q}{\delta} (k_f \Delta P + k_{ads} \Delta \mu), \quad (14)$$

где k_f – коэффициент фильтрации;

$k_{ads} = k_{des}$ – константа скорости адсорбции; $\Delta \mu$ – разность химических потенциалов молекул флокулянтов в объеме и в капиллярах, в адсорбированном состоянии.

В случае центрифугирования, уравнение (14) запишется в виде

$$J_f = \frac{q}{\delta} (k_{ц} Fr + k_{ads} \Delta \mu), \quad (15)$$

где $k_{ц}$ – коэффициент разделения центрифугированием;

$Fr = \omega_{pt}^2 r_{pt} / g$ – фактор разделения;

ω_{pt} – частота вращения ротора центрифуги;

r_{pt} – максимальный внутренний радиус ротора;

g – ускорение свободного падения.

Применение соотношения взаимности Онзагера позволяет сократить число коэффициентов, характеризующих все необратимые процессы, протекающие в системе при фильтровании или центрифугировании в условиях адсорбции ПАВ внутри капилляров.

Таблица 2 – Обезвоживание осадка (исходная C_{H_2O} 92%) с использованием центрифугирования и комбинированного флокулянта Zetag + низкомолекулярные ПАВ в соотношении 1:0,25

| Доза комбинированного флокулянта, г/кг | Влажность конечная C_{H_2O} % | | Расход электроэнергии, кВт-ч/м ³ осадка | |
|--|---------------------------------|-------------------|--|------------|
| | Электроосмос | Центрифугирование | Электроосм. | Центрифуг. |
| 2 | 75 | 68 | 2,5 | 1,5 |
| 3 | 73 | 60 | 1,8 | 1,3 |
| 5 | 65 | 42 | 1,6 | 1,1 |
| 5 | 65 | 41 | 1,6 | 1,1 |

Из данных табл. 2 видно, что применение комбинированного флокулянта – высокомолекулярного и низкомолекулярного, т.е. макромолекулярного и короткоцепочечного, приводит к увеличению скорости обезвоживания, что видно по снижению энергозатрат и, что не менее важно, к повышению степени обезвоживания. Полученный результат свидетельствует о необходимости постоянного поиска более рациональных путей снижения энергетических затрат и повышения степени обезвоживания осадков.

Исследования также показали положительный эффект от замены энергии внешнего воздействия на энергию химического взаимодействия.

Технологія машинобудування

4. Результаты экспериментальных исследований свидетельствует о существенной роли как термодинамических, так и кинетических факторов на эффективность обезвоживания осадков. Показано стабилизирующее влияние на устойчивость системы «твердая фаза – вода», т.е. осадка, степени дисперсности капилляров. Эти факторы, как свидетельствуют данные табл. 1 и 2, зависят от типа и строения флокулянтов. Учет всех особенностей строения осадков позволяет существенно повысить эффективность процесса обезвоживания.

Выводы

Строение флокулянтов, термодинамические и кинетические характеристики поверхностных явлений является определяющими факторами эффективности процессов обезвоживания осадков сточных и природных вод. Особенно следует учитывать термодинамические факторы при обезвоживании осадков, содержащих гидроксиды металлов, целлюлозу, жиры – и другие вещества, приводящих к образованию коллоидных осадков с большой концентрацией микропор. Необходима также разработка технологий обезвоживания осадков с применением более эффективных флокулянтов смеси макромолекулярных и низкомолекулярных (короткоцепочечных) флокулянтов.

Список использованных источников:

1. Слепцов Г. В. Термодинамические аспекты технологии обезвоживания осадков питьевых и сточных вод. Казантип-Эко-2010. Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровья человека, утилизация отходов / Г. В. Слепцов, Л. Я Шевченко, О. В. Слепцова // Казантип-Эко-2010. Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровья человека, утилизация отходов : сборник трудов 18-й Междунар. науч.-практ. конф., 7-11 июня 2010, г. Щелкино, АР Крым. – 2010. – Т. 2. – С. 281–285.
2. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии / Д. А. Фридрихсберг. – Л. : Химия, 1974. – 352 с.
3. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю. Г. Фролов. – 2-е изд. – М. : Химия, 1988. – 464 с.
4. Грот де С. Р. Термодинамика необратимых процессов: пер. с англ. / Грот де С. Р. – М. : Гостехтеориздат, 1956. – 280 с.
5. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов: пер. с нем. / Р. Хаазе. – М.: Мир, 1967. – 544 с.
6. Джейкок М. Химия поверхностей раздела фаз: пер. с англ. / М. Джейкок, Дж. Парфит. – М. : Мир, 1984. – 269 с.

References

1. Sleptsov, G, Shevchenko, L & Sleptsova, O 2010, 'Termodinamicheskiye aspekty tekhnologii obezvozhivaniya osadkov pitevykh i stochnykh vod', *Kazantip-Eko-2010. Ekologiya, energo- i resursosberezheniye, okhrana okruzhayushchey sredy i zdorovya cheloveka, utilizatsiya otkhodov, Sbornik trudov 18-y Mezhdunarodnoy nauch.-prakt. konf. 7-11 iyunya 2010 g.*, vol. 2, Shchelkino, AR Krym, pp. 281-285.
2. Fridrikhsberg, D 1974, *Kurs kolloidnoy khimii*, Khimiya, Leningrad.
3. Frolov, Yu 1988, *Kurs kolloidnoy khimii. Poverkhnostnyye yavleniya i dispersnyye sistemy*, 2nd edn, Khimiya, Moskva.
4. Grot de, S 1956, *Termodinamika neobratimyykh protsessov*, Gostekhteorizdat, Moskva.
5. Khaaze, R 1967, *Termodinamika neobratimyykh protsessov*, Mir, Moskva.
6. Dzheykok, M & Parfit, Dzh 1984, *Khimiya poverkhnostey razdela faz*, Mir, Moskva.

Стаття надійшла до редакції 18 травня 2015 р.