

Лекция № 3

Физико-химические процессы водоподготовки и водоочистки.

Цель: изучение физико-химических процессов водоподготовки и водоочистки.

Задачи:

1. Понимание процессов коагуляции и флокуляции в аспекте водоочистки.
2. Рассмотрение областей применения химического осаждения для обработки воды.
3. Изучение основных принципов процессов отстаивания, центрифугирования и фильтрации в водоочистке.

Основные вопросы:

Понятие коагуляции. Понятие флокуляции. Области использования химического осаждения. Основы процессов отстаивания, центрифугирования и фильтрации.

Физико-химические основы процесса коагуляции. Необходимость удаления из воды грубодисперсных и коллоидных примесей на первых стадиях очистки воды диктуется требованиями улучшения технико-экономических показателей последующих ступеней очистки природных вод от других видов примесей. Из опыта эксплуатации установок ионообменного обессоливания воды известно, что присутствие в исходной воде органических веществ приводит к "старению" ионитов, т.е. к необратимому изменению их технологических свойств. Снижение срока службы ионитов в 4-7 раз вызывает не только повышение стоимости обессоленной воды, но и необходимость увеличения производства ионообменных материалов. Разрешение проблемы старения ионообменных смол и улучшение технико-экономических показателей обессоливания воды методом ионного обмена стало возможным при совершенствовании технологии первых стадий очистки воды. Предварительную очистку воды осуществляют путем совмещения нескольких технологических процессов. В настоящее время предварительную очистку воды на ВПУ осуществляют при совмещении следующих процессов: коагуляции и осветления; коагуляции, известкования и осветления; коагуляции, известкования, магниезиального обескремнивания и осветления воды. Коагуляция – это процесс, при котором происходит понижение степени дисперсности коллоидно-растворенных примесей в результате агломерации их частиц с образованием макрофазы. Для того чтобы понять сущность процесса коагуляции, рассмотрим сначала причины устойчивости коллоидных растворов, т. е. причины того, почему коллоидные частицы неопределенно долгое время находятся во взвешенном состоянии и не осаждаются.

Коллоидные частицы, содержащиеся в воде, находятся в непрерывном и беспорядочном броуновском движении. Между ними действуют силы взаимного притяжения и отталкивания [2]. Силы взаимного отталкивания объясняются тем, что однородные коллоидные частицы имеют электрические заряды одного знака. Наличие электрических зарядов объясняется следующими причинами. Каждая коллоидная частица обладает весьма значительной адсорбционной способностью, благодаря чему она адсорбирует из раствора ионы электролитов одного знака, которые распределяются равномерно по ее поверхности, образуя адсорбционный слой. Коллоидная частица вместе с адсорбционным слоем называется гранулой. Ввиду наличия у гранулы электрического заряда вокруг нее концентрируются ионы с зарядами противоположного знака (противоионы). Противоионы не связаны прочно с гранулой; они сохраняют способность к диффузии в окружающую жидкость, образуя вокруг гранулы диффузный слой, в котором концентрация противоионов уменьшается по мере удаления от гранулы. Гранула вместе с диффузным слоем называется мицеллой, схема строения которой показана на рисунке:

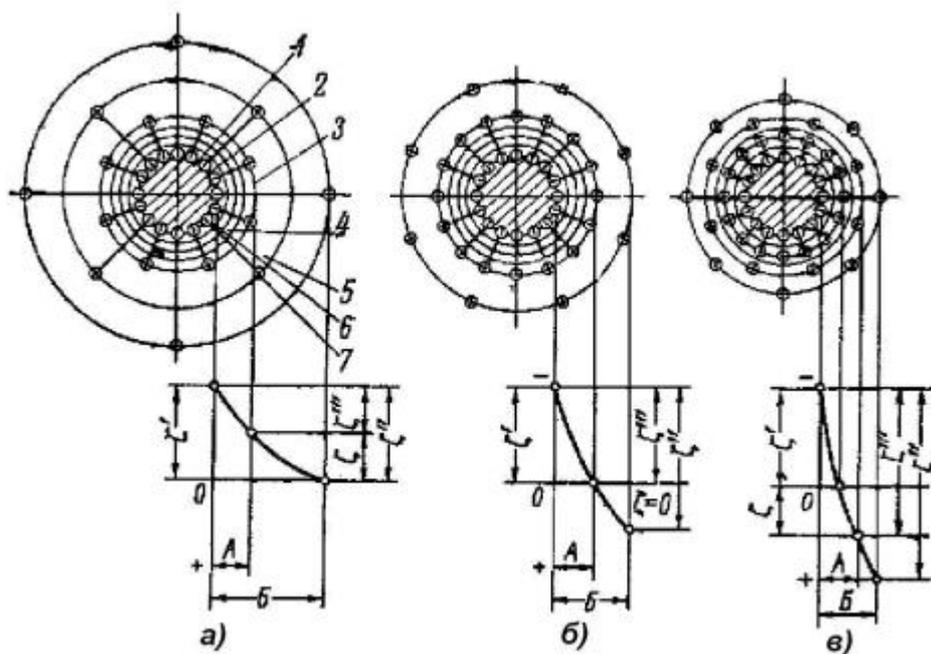
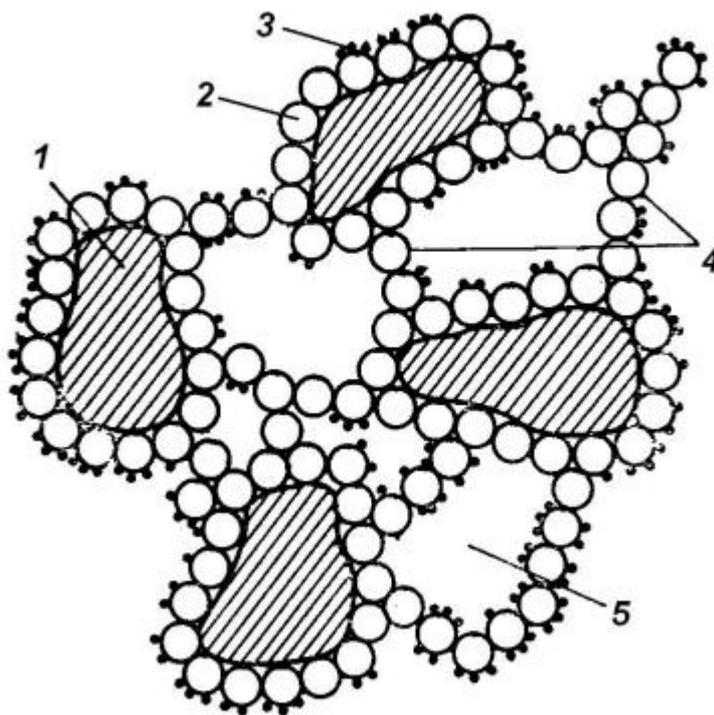


Схема строения коллоидной мицеллы: 1 – ядро коллоидной частицы; 2 – адсорбционный слой; 3 – поверхность скольжения; 4 – двойной электрический слой толщиной A ; 5 – диффузионный слой толщиной B ; 6 – адсорбированные ионы; 7 – противоионы: а – состояние мицеллы, при котором коллоидная частица имеет отрицательный заряд; б – состояние мицеллы, при котором коллоидная частица не имеет заряда; в – состояние мицеллы, при котором знак заряда коллоидной частицы переменяется с отрицательного на положительный.

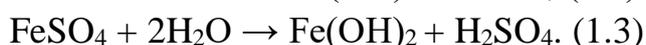
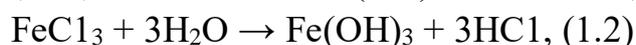
При броуновском движении вместе с коллоидной частицей движется двойной электрический слой, состоящий из ионов адсорбционного слоя и части противоионов диффузного слоя, содержащихся в оболочке воды, окружающей частицу. Остальные противоионы, расположенные вокруг двойного электрического слоя, отрываются от движущейся частицы. Благодаря этому частица, потеряв часть противоионов, приобретает некоторый заряд, одинаковый по знаку с зарядом гранулы, но меньший по сравнению с ним по величине. Граница между двойным слоем и остальной частью диффузного слоя называется поверхностью скольжения коллоидной частицы в растворе.

Для осуществления технологического процесса коагулирования содержащихся в воде коллоидных примесей о качестве коагулянтов применяются сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, сульфат и хлорид железа $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и $FeCl_3$.



Структура хлопьев, образующихся при коагуляции: 1 – частицы взвеси; 2 – частицы гидроксида алюминия; 3 – гуминовые вещества; 4 – «клеевые мостики»; 5 – «захваченная» вода.

В результате реакций гидролиза:



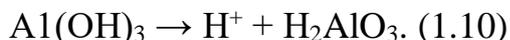
и последующего окисления гидроксида железа (2+) растворенным в воде кислородом по реакции:



образуются почти нерастворимые в воде гидроксиды алюминия и железа, которые являются неустойчивыми компонентами коллоидной системы. Приведенные реакции гидролиза могут протекать лишь при условии, если образующаяся при этом серная или соляная кислоты будут частично нейтрализованы содержащимися в воде гидрокарбонатами кальция и магния, а при их отсутствии или недостатке – добавляемыми в воду щелочными реагентами: известью $\text{Ca}(\text{OH})_2$, содой Na_2CO_3 или едким натром NaOH с доведением pH до оптимальной величины. Например:



Образовавшиеся гидроксиды алюминия и железа обладают амфотерными свойствами. Например, гидроксид алюминия при $\text{pH}=7,5$ гидроксид алюминия диссоциирует как кислота:



Благодаря выходу из твердой фазы аномально подвижных ионов H^+ частицы гидроксида алюминия приобретают отрицательные заряды, а положительные противоионы H^+ образуют атмосферу диффузного слоя. При значениях $\text{pH}>8$ гидроксид алюминия диссоциирует практически полностью. Поскольку диссоциируют только молекулы электролитов, растворенных в воде, то можно считать, что при указанных значениях pH все молекулы гидроксида алюминия, диссоциированные на ионы, полностью растворены в воде при полном отсутствии в последней нерастворимых хлопьев $\text{Al}(\text{OH})_3$. При значениях pH в пределах 6,5-7,5 степень диссоциации гидроксида алюминия минимальна; он находится в изоэлектрическом состоянии и коллоидные частицы его или заряжены незначительно, или вовсе не имеют заряда и поэтому быстро коагулируют, слипаясь в хлопья. Одновременно с автокоагуляцией коллоидных частиц гидроксида алюминия происходит слипание их с частицами коллоидных примесей воды. Двойной электрический слой защищает частицы взвеси только от слипания между собой, но не препятствует слипанию их с частицами гидроксида алюминия, с помощью которого только и происходит соединение разнородных частиц в хлопья.

Поэтому для того, чтобы процесс коагуляции шел достаточно быстро, необходимо вести его близко к изоэлектрической точке гидроксида алюминия. В дистиллированной воде изоэлектрическая точка коагуляции коллоида $Al(OH)_3$, образующегося в результате гидролиза $Al_2(SO_4)_3$, близка к $pH=7,2$. Наличие в воде, помимо $Al_2(SO_4)_3$, других электролитов смещает изоэлектрическую точку коагуляции коллоида $Al(OH)_3$.

Реакция окисления гидроксида железа (2+) в гидроксид железа (3+) в кислой и нейтральной средах протекает медленно, и процесс коагуляции не завершается в очистных сооружениях. Так как при $pH > 6$ скорость этого процесса повышается, необходимо одновременно с введением в воду сульфата железа добавлять щелочь, сочетая коагуляцию, например, с известкованием воды. В этом случае реакция образования гидроксида железа (3+) может быть изображена следующим образом:



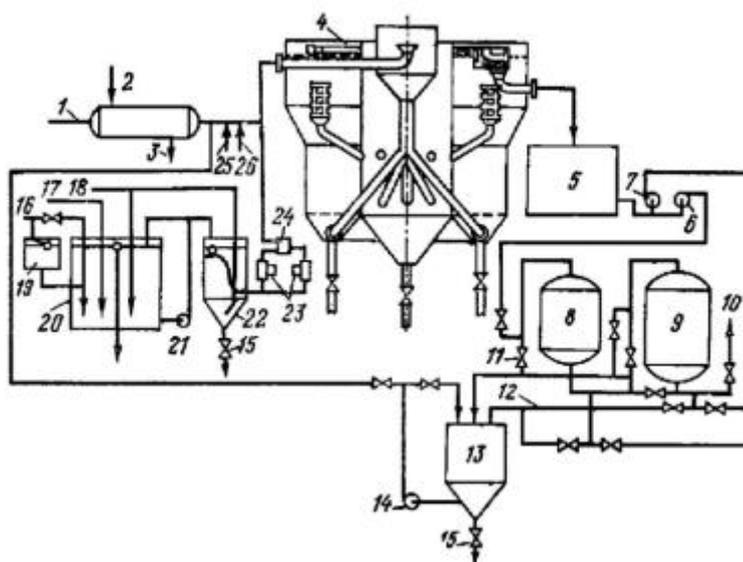
Независимо от применяемого коагулянта процесс коагуляции протекает не мгновенно, а требует для своего завершения некоторого промежутка времени. Установлено, что в процессе укрупнения коллоидные частицы проходят стадии «скрытой», а затем «явной» коагуляции, сопровождаемые образованием хлопьев и осаждением их в осадок. Хлопья, образующиеся непосредственно после присадки коагулянта и невидимые простым глазом, постепенно соединяются в крупные комплексы, происходит помутнение воды, которое с течением времени усиливается, после чего образуются еще более крупные рыхлые хлопья, осаждающиеся на дно и увлекающие с собой все грубодисперсные загрязнения. Постепенное осаждение хлопьев сопровождается повышением прозрачности воды.

Флокуляция в контексте водоочистки - это процесс, в результате которого мелкие частицы в воде объединяются в более крупные структуры, называемые флокками. Эти флокки легче удаляются из воды, что способствует эффективной очистке воды от загрязнений и твердых частиц.

Для ускорения процесса коагуляции применяют подогрев коагулируемой воды до 30-40 °С и перемешивание ее, благодаря чему коллоидные частицы загрязнений и коагулянта испытывают более частые и сильные столкновения, приводящие к их слипанию. Однако перемешивание не должно производиться слишком энергично, чтобы не раздробить образовавшихся хлопьев. Повышение температуры сверх 40 °С ухудшает эффект осветления вследствие более быстрого броуновского движения коллоидных частиц и торможения адсорбции их хлопьями. Процесс коагуляции в некоторых случаях можно ускорить также при применении смеси коагулянтов $FeCl_3$ и $Al_2(SO_4)_3$. Для ускорения процесса коагуляции в последнее время все более широкое применение получает полиакриламид.

Добавление полиакриламида в коагулируемую воду после образования хлопьев коагулянта даже в очень малых дозах (0,5-2,0 мг/кг) значительно укрупняет и утяжеляет хлопья коагулянта, что приводит к ускорению их осаждения и дает возможность повысить скорость подъема воды в осветлителях и их производительность. Полиакриламид выпускается в виде студнеподобной массы и применяется в виде раствора 0,1-0,2 %-ной концентрации.

На рисунке приведена принципиальная схема коагуляционной установки с осветлителем.



Принципиальная схема коагуляционной установки с осветлителем: 1 – исходная вода; 2 – греющий пар; 3 – конденсат; 4 – осветлитель; 5 – бак коагулированной воды; 6 – насос коагулированной воды; 7 – насос для промывки фильтров; 8 – осветлительный фильтр; 9 – адсорбционный фильтр; 10 – осветленная вода; 11 – сброс промывочной воды; 12 – сброс первого фильтрата; 13 – бак для сбора промывочных вод; 14 – насос для перекачки промывочных вод в осветлитель; 15 – дренаж; 16 – техническая вода; 17 – горячая вода или пар для растворения коагулянта; 18 – сжатый воздух для перемешивания; 19 – бачок постоянного уровня; 20 – ячейка мокрого хранения коагулянта; 21 – перекачивающий насос коагулянта; 22 – расходный бак коагулянта; 23 – насосы-дозаторы раствора коагулянта; 24 – воздушный колпак; 25 – ввод хлора; 26 – ввод кислоты или щелочи для создания необходимого значения рН.

Исходная вода после подогрева ее до температуры 25-30 °С поступает в осветлитель вместе или отдельно с раствором коагулянта. В трубопровод исходной воды перед осветлителем вводится раствор кислоты или щелочи для создания оптимального значения рН, а в случае применения в качестве

коагулянта сульфата железа (Fe^{2+}) вводится раствор хлора для окисления двухвалентного железа в трехвалентное. В осветлителе происходит хлопьеобразование и осветление воды. Осветленная вода поступает в промежуточный бак, из которого насосами подается на осветлительные фильтры для окончательного освобождения от тончайшей взвеси, не задержанной в осветлителе. Из фильтров взвесь удаляется взрыхляющей промывкой обратным током воды. Промывочные воды собираются в специальном отстойнике, из которого равномерно перекачиваются насосом в линию исходной воды. Кроме экономии воды, тепла и реагентов, эта операция позволяет интенсифицировать образование хлопьев вследствие благоприятного влияния взвеси, содержащейся в промывочной воде. Для более глубокого удаления органических веществ из коагулированной воды ее после осветлительных фильтров пропускают через сорбционные фильтры, загруженные активированным углем.

Основные принципы процессов водоочистки:

1. Отстаивание. В этом процессе твердые частицы оседают на дно емкости под действием гравитации, что позволяет удалить их из воды.

2. Центрифугирование. Центрифугирование использует силу центробежную силу для отделения твердых частиц от жидкости. Частицы с более высокой плотностью отстаиваются быстрее.

3. Фильтрация. Фильтрация включает процесс прохождения воды через фильтр, который задерживает твердые частицы. Это позволяет очистить воду от загрязнений и частиц различного размера. Физико-химические основы фильтрования.

Для глубокого удаления из воды грубодисперсных частиц, хлопьев коагулянта и скоагулированных коллоидных частиц применяется фильтрование, т. е. пропуск воды через слой зернистого или пористого материала, загруженного в осветлительные фильтры. При фильтровании воды твердые частицы задерживаются на поверхности или в толще фильтрующего материала. В результате фильтрования происходит осветление воды. При отсутствии предварительной коагуляции в осветлителях вода, содержащая грубодисперсную взвесь, образует фильтрующую пленку на поверхности фильтрующего материала. Если же применяется предварительная коагуляция в осветлителе, в котором задерживается основная масса взвеси, и на фильтры поступает вода, содержащая мельчайшие взвешенные частицы, фильтрование идет не на поверхности, а в толще фильтрующего слоя. При таком процессе полнее используется вся толща зернистой загрузки фильтра и обеспечивается высокая степень осветления. На основании результатов изучения физической природы, механизма и закономерностей процесса осветления воды при движении ее через зернистые материалы осветлительных фильтров

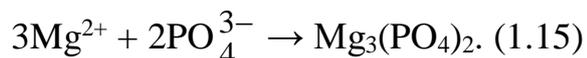
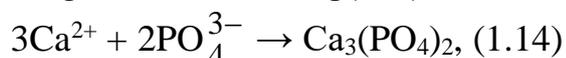
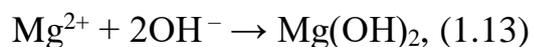
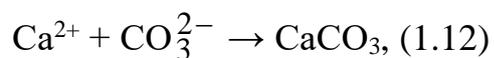
установлено, что процесс фильтрования имеет физико-химическую природу, а эффект осветления воды при фильтровании объясняется прилипанием взвешенных частиц к зернам фильтрующего слоя и ранее прилипшим частицам под действием молекулярных сил притяжения. По своей физической сущности процесс взаимодействия и слипания разнородных частиц, значительно различающихся своими размерами, является коагуляционным, причем устойчивость и прилипание мелких частиц к крупным значительно выше, чем интенсивность взаимного слипания мелких частиц, так как вероятность попадания мелкой частицы в сферу притяжения крупной частицы значительно больше, чем вероятность столкновения мелких частиц.

Сооружения, специально предназначенные для очистки воды с использованием явлений контактной коагуляции, называются контактными осветлителями; в них вода сразу после смешивания с коагулянтом проходит через слой песка. За короткий промежуток времени от момента поступления воды в фильтрующий слой в воде успевают образоваться лишь микроэлементы слипшихся частиц, которые прилипают к поверхности зерен песка. Такой же процесс имеет место при фильтровании воды через фильтры после коагулирования и предварительного осветления. Вместе с водой в фильтры поступают мелкие хлопья, не успевшие осесть в отстойниках или осветлителях. При фильтровании эти хлопья прилипают к зернам фильтрующего материала и осветляют воду. Основным фактором, определяющим эффект осветления воды фильтрами, является не соотношение размеров частиц, поступающих на фильтр, и пор в фильтрующем слое, как это предполагалось раньше, а способность частиц прилипать к поверхности зерен загрузки фильтров, которая является результатом химической обработки воды коагулянтом. Опыт показывает, что при фильтровании устойчивой суспензии, не обработанной коагулянтом, даже довольно крупные частицы свободно проходят через весь фильтрующий слой. Наоборот, при фильтровании коагулированной воды в фильтрующем слое задерживаются частицы любых размеров вплоть до мельчайших, чем достигается высокий эффект осветления воды при сравнительно высоких скоростях фильтрования. Таким образом, принцип скорой фильтрации заключается в фильтровании неустойчивой коагулирующей суспензии. Это же явление лежит в основе рассмотренного выше технологического процесса осветлителей со взвешенным осадком.

Умягчение воды методом осаждения накипеобразователей заключается в обработке исходной воды такими реагентами, как $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2CO_3 , NaOH , Na_3PO_4 , анионы которых образуют с катионами Ca^{2+} и Mg^{2+} трудно растворимые соединения: карбонат кальция CaCO_3 , гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$, фосфат кальция и магния $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, которые отделяются от умягченной воды сначала в виде осадка в осветлителях, а затем

в осветлительных фильтрах. При обработке воды содой, известью, гидроксидом натрия и тринатрийфосфатом протекают следующие процессы.

Протекают следующие процессы:



Методом осаждения не удастся получить достаточно полного умягчения природной воды. Поэтому обычно применяют комбинированные схемы, в которых предварительная обработка воды (предочистка) осуществляется методом осаждения, а окончательная – методом ионного обмена. В этих схемах предочистка используется главным образом для снижения щелочности воды. Для этого применяется обработка воды известью, сочетая ее в необходимых случаях с коагуляцией. Эффективность обработки воды методами осаждения определяется скоростью процесса выделения растворенных в воде веществ в твердую фазу, что связано с процессами кристаллизации. В зависимости от ряда условий процессы кристаллизации могут протекать с различной скоростью. Основным приемом интенсификации процесса кристаллизации является использование выпавших ранее твердых частиц в качестве центров кристаллизации. Благодаря своей большой поверхности эти частицы способствуют более быстрому росту кристаллов и их дальнейшему укрупнению, что облегчает процесс отстаивания. Процесс кристаллизации еще более интенсифицируется с повышением температуры и при перемешивании вводимы.