

Сформульовано основні проблеми головних стадій технологічного процесу очищення природної води, показано можливість використання екотехнологій в процесах водопідготовки. Наведено рівняння хімічної термодинаміки і нерівноважної хімічної кінетики для опису процесів очищення води. Дослідження, що проводилися, дозволили сформулювати основні принципи екотехнологій водопідготовки

Ключові слова: водопідготовка, кінетика, термодинаміка

Сформулированы основные проблемы основных стадий технологического процесса очистки природной воды, показана возможность применения экотехнологий в процессах водоподготовки. Приведены уравнения химической термодинамики и неравновесной химической кинетики для описания процессов очистки воды. Проведенные исследования позволили сформулировать основные принципы экотехнологий водоподготовки

Ключевые слова: водоподготовка, кинетика, термодинамика

Main problems of main stages of process technology of natural water treatment are formulated, also the possibility of application of ecotechnologies is shown. Equations of chemical thermodynamics and equations of nonequilibrium chemical kinetics for the process description of water treatment are posed. Researches that were made give the possibility for main principles of water treatment's ecotechnologies formulation

Key words: water treatment, kinetics, thermodynamics

ЭКОТЕХНОЛОГИЯ ВОДОПОДГОТОВКИ

Г. В. Слепцов

Кандидат технических наук, старший научный сотрудник*

Контактный тел. (057) 719-98-89

E-mail: sleptsov@ecopolymer.com

В. Г. Слепцов

Кандидат технических наук, начальник отдела*

*НПФ «Экополимер

ул. Тобольская, 42А, г. Харьков, Украина, 61072

Е. С. Лисогор

Кандидат технических наук, доцент

Кафедра охраны труда и окружающей среды

Национальный технический университет «ХПИ»

ул. Фрунзе, 13, г. Харьков, Украина, 61002

1. Введение

Процесс водоподготовки в основном является физико-химическим и предусматривает использование оборудования, материалов и энергии, в результате чего производится вода определенного качества и образуются отходы очистки.

Современные технологии водоподготовки могут быть отнесены к категории «грязных», т.к. характеризуются существенным воздействием на окружающую среду, рассеянием энергии, а также низким качеством и/или непостоянством состава очищенной воды не только из-за несовершенного оборудования, а также из-за использования несовершенных процессов.

Например, очистка воды из поверхностных источников по существующей технологии с использо-

ванием устаревших методов обеззараживания хлорированием, особенно в период «биологического лета», сопровождается большой хлоропоглощаемостью, появлением в очищенной воде полихлорированных углеводородов различных классов, что вызывает рост агрегативной устойчивости коллоидных примесей, и, естественно, увеличивает токсичность последних.

В число хлорированных углеводородов входят не только хлорпроизводные метана, но и более тяжелые (как правило, неконтролируемые лабораториями санэпиднадзора) – хлорированные гумусовые кислоты, фенолы и др [1]. Хлорирование примесей, кроме всего прочего, затрудняет коагуляцию, хлопьеобразование и осаждение.

Использование низкоточного дозирующего оборудования приводит к тому, что в питьевой воде повы-

шается содержание алюминия, которое в отдельных случаях может достигать 1,0-1,3 мг/л, что превышает допустимый в настоящее время уровень, равный 0,5 мг/л. Выделившийся углекислый газ из-за локального понижения рН в результате гидролиза сульфата алюминия адсорбируется частицами гидроксида и примесями воды, что приводит к флоатации коагулированной примеси. Этот процесс нарушает работу отстойников и фильтров, а локальное снижение рН приводит к росту концентрации алюминия в очищенной воде.

В технологии питьевого водоснабжения в результате очистки воды появляются жидкие отходы (так называемые «промстоки»), в которых содержание реагентов, применяемых при водоподготовке, повышено, а также увеличено содержание взвешенных веществ и других извлеченных из воды примесей. Эти отходы, как правило, не утилизируются, и в виде жидкого осадка (концентрация взвешенных веществ ~2%) сбрасываются либо в водоем, либо «на рельеф». При этом теряется вода и энергия, наносится ущерб окружающей среде.

Требования экотехнологии во многом совпадают с принципами развивающейся в последние годы так называемой «зеленой» химии. «Первый принцип зеленой химии: лучше не создавать отходов, чем потом искать способы переработки и очистки» [2].

Экотехнологии исключают образование не утилизируемых отходов, характеризуются минимально возможным рассеянием энергии, постоянством высокого качества получаемых продуктов и минимальным воздействием на окружающую среду. Они предполагают также гибкость процессов, мало чувствительны к изменению показателей качества определенного вида исходных вод.

Цель данной работы – обосновать экотехнологии водоподготовки и установить возможность повышения КПД оборудования и эффективности процессов водоподготовки в целом.

2. Основания экотехнологии

Как правило, природные и сточные воды можно классифицировать как идеальные растворы, т.к. концентрации растворенных компонентов в них значительно меньше значения, принятого за стандартное в химической термодинамике (один моль на литр). Реальные природные воды – это открытые системы, при очистке обменивающиеся с окружающей средой веществом и энергией. Этот обмен характеризуется соответствующими потоками и термодинамическими силами. Поэтому, процессы очистки могут быть описаны категориями химической неравновесной термодинамики и химической кинетики. Именно принципы и категории химической неравновесной термодинамики и химической кинетики должны быть основанием экотехнологии водоподготовки.

Для процессов очистки природных вод примем, что все изменения происходят в результате химических реакций и физико-химических процессов, протекающих как в объеме воды (в гомогенной фазе), так и на границе раздела фаз «взвешенные, нерастворимые вещества – вода».

Допущение о возможности существования локальных равновесий в системе при протекании неравновесного процесса дает возможность записать уравнение для

функции диссипации σ , отражающей потери энергии при протекании неравновесных процессов, в виде [3]:

$$\sigma = \frac{J_s}{T} \text{grad}(-T) + \sum_i \frac{J_i}{T} \text{grad}(-\mu_i) + \frac{J_{ch}}{T} A, \quad (1)$$

где J_s – поток энтропии, кДж/(К·см²)⁻¹;
 J_i – поток компонента i , г/(с·см²)⁻¹;
 μ_i – химический потенциал компонента i , г·см²(с²·моль)⁻¹;
 J_{ch} – скорость химического изменения в единице объема, г·с⁻³;
 T – температура системы, К;
 A – химическое сродство i -ой реакции, г·с⁻³, определяемое соотношением [4]:

$$A_i = R \times T \times \ln \frac{K_i}{\prod C_k^j}, \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная;

$\prod C_k^j$ – произведение начальных концентраций реагентов в степенях j , равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам;

Функция диссипации σ связана производством энтропии $\frac{d_i S}{dt}$ (местное производство энтропии) уравнением

$$T \frac{d_i S}{dt} = \int_V [J_s \text{grad}(-T) + \sum_i J_i \text{grad}(-\mu_i) + J_{ch} A] dV. \quad (3)$$

При этом, КПД процесса равно [4]:

$$\vartheta = \frac{-T \Delta S / \Delta t}{-T \Delta S / \Delta t + T d_i S / dt}, \quad (4)$$

где $-T \Delta S / \Delta t$ – полезная энергия;
 $-T \Delta S / \Delta t + T d_i S / dt$ – полная энергия, затраченная при проведении процесса водоподготовки;
 ΔS – изменение энтропии очищаемой воды;
 Δt – продолжительность процесса.

Применение принципов неравновесной химической термодинамики позволяет оценить коэффициент полезного действия (ϑ) инженерной системы водоподготовки по величине производства энтропии, т.к. неравновесность процессов водоподготовки является источником энтропии. В настоящее время энтропию рассматривают как меру степени деградации, или диссипации энергии, в результате чего она частично теряет способность превращаться в работу [5].

Приведенные уравнения неравновесной термодинамики свидетельствуют, что, чем выше скорость процесса, тем больше производство энтропии, т.е. рассеяние энергии. К этому же эффекту приводит увеличение объемов отходов очистки. Иными словами, производство энтропии – своеобразная плата за скорость водоподготовки и за загрязнение окружающей среды.

Требования к водоподготовке не дают возможность, с целью достижения высоких скоростей и высоких КПД, использовать в технологии любые химические реагенты и любые физические воздействия. Необходимо, чтобы энергия, применяемая в процессе водоподготовки, максимально полно использовалась, и ее переход в энтропию был минимальным.

Анализ результатов водоподготовки, проведенной различными способами, показал, что если энтропийный КПД для обычной (грязной) технологии колеблется в пределах 8...51%, то энтропийный КПД экотехнологий повышается до 80...85%. При этом экотехнологии обеспечивают достижение стабильно высокого качества очищенной воды.

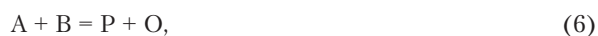
Термодинамику процесса необходимо учитывать на всех стадиях водоподготовки. Например, большое значение имеет процесс образования новой фазы – путем гидролиза катионов алюминия или железа, коагуляции или образования нерастворимых соединений в результате химической реакции. Известно, что при наличии центров зародышеобразования работа образования гетерогенного критического зародыша $W_c^{гет}$ связана с работой образования гомогенного зародыша соотношением [6]:

$$W_c^{гет} = f(\beta) \times W_c^{гом}, \quad (5)$$

где $f(\beta)$ – функция, зависящая от угла смачивания, меняющаяся от 1 до 0.

Уравнение (6) свидетельствует о том, что отсутствие центров зародышеобразования приводит при образовании и осаждении осадка к перерасходу реагентов и энергии, а использование в качестве центров крупных осаждающихся частиц обеспечивает снижение потерь реагентов. Пример использования центров зародышеобразования при реагентном умягчении воды – осаждение карбоната кальция и гидрата магния во взвешенном слое осадка. Это дает существенный выигрыш в скорости осаждения и обеспечивает образование компактного осадка.

Все процессы очистки сточных вод являются превращением примеси в отделяемый «продукт», образующийся путем взаимодействием примеси с каким-либо реагентом. Любые превращения при очистке воды можно записать в виде простого уравнения



где А – примесь, от которой очищают сточную воду;

В – воздействующий фактор (реагент, электро-энергия и др.);

Р – целевой продукт очистки – очищенная вода;

О – отходы очистки (газообразные, жидкие, твердые).

Ранее [7] нами показана целесообразность использования для характеристики процессов очистки воды математического аппарата формальной химической кинетики. Для описания кинетики процессов типа (6) применимо уравнение

$$\frac{dC_A}{dt} = -k \times C_A^{n_A} \times C_B^{n_B}, \quad (7)$$

где C_A и C_B – концентрации А и В, соответственно; n_A и n_B – кинетические порядки по А и В;

t – время;

k – константа скорости процесса.

Формальная химическая кинетика предусматривает, что кинетические порядки реакций (процессов) могут быть только целыми числами: 0, 1, 2, 3. Общий кинетический порядок процесса (6) $n = n_A + n_B$, в со-

ответствии с формальной химической кинетикой, является целым числом, и равен 2. Между тем, реальные процессы водоподготовки являются многостадийными. Поэтому, часто общий кинетический порядок интегрального (обобщенного) уравнения может иметь дробный порядок, так как кинетический порядок процесса определяется суммой порядков всех процессов, происходящих при водоподготовке, с учетом степени вклада каждого в общий процесс. Это означает, что точное определение кинетического порядка водоподготовки может дать информацию о возможных процессах, суммарное действие которых приводит к очистке воды, и позволяет оптимизировать управление процессом в целом. Поэтому, в данном случае более правильным является применение категорий неформальной химической кинетики, которая допускает существование дробных кинетических порядков [8].

Простые на первый взгляд уравнения химической термодинамики и химической кинетики позволяют описать огромное множество примеров обработки природных вод для технических и питьевых целей. Поэтому, при разработке экотехнологии водоподготовки в случае очистки природных (технологических, сточных) вод необходимо использовать принципы и категории неравновесной химической термодинамики и неравновесной химической кинетики, а также достижений современной инженерной экологии. Следует также оптимизировать применение флокулянтов и коагулянтов, химических и физических методов обеззараживания. Этот тезис распространяется не только на процессы водоподготовки, но и на очистку сточных вод, утилизацию отходов, а также разработку или выбор оборудования.

Исследования, проведенные на ряде объектов, свидетельствуют о возможности повышения энтропийного КПД системы водоподготовки до 85% за счет применения экотехнологий. Более подробно конкретные примеры будут рассмотрены в последующих публикациях.

Литература

1. Слепцов Г.В., Ибрагимов Р.Б. Технология очистки высокоцветных и маломутных природных вод. – «Вода и экология». - №2, 2006, С. 28-32.
2. Поляков М. Зеленая химия: очередная промышленная революция? – «Химия и жизнь – XXI век». – №6, 2006, 8 – 11 с.
3. Takeshi Goda, Shingo Tai, Atsuko N. Yamane. Evaluation of thermodynamical efficiency of reverse osmosis process using entropy// Water Research, 1981. - v.15. - N12. – P. 1305-1311.
4. Пригожин И., Деффэй Р. Химическая термодинамика: Пер. с англ. - Новосибирск: Наука, 1966. – 510 с.
5. Фен Дж. Машины, энергия, энтропия: Пер. С англ. – М.: Мир, 1986. – 336 с.
6. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. – М.; Изд-во Моск. Ун-та, 1982. – 348 с.
7. Слепцов Г.В., Собина М.А., Ионенко В.И. Про кінетику електрофлокоагуляції синтетичного латексу// Доповіді АН УРСР. – Сер. Б., 1974. - №6. – с.560-563.
8. Шмид Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика. В поисках путей химических реакций: Пер. с англ. – М.; Мир, 1985. – 264 с.