

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Владимирский государственный университет
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»

М. Е. ИЛЬИНА О. Г. СЕЛИВАНОВ
Т. В. ЛИЦОВА

ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭКОЛОГИЯ. РАЦИОНАЛЬНОЕ ВОДОПОЛЬЗОВАНИЕ

Лабораторный практикум

Под редакцией профессора Т. А. Трифоновой



Владимир 2016

УДК 574:502.171
ББК 28.08
И46

Рецензенты:
Доктор технических наук
профессор кафедры химической технологии
Владимирского государственного университета
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых
В. Ю. Чухланов

Кандидат технических наук
заместитель коммерческого директора по научно-технической информации
ООО «Баромембранная технология»
А. С. Сенатов

Печатается по решению редакционно-издательского совета ВлГУ

Ильина, М. Е. Промышленная экология. Рациональное во-
И46 допользование : лаб. практикум / М. Е. Ильина, О. Г. Селиванов,
Т. В. Лицова ; под ред. проф. Т. А. Трифионовой ; Владим. гос.
ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир : Изд-во ВлГУ,
2016. – 76 с.

ISBN 978-5-9984-0682-9

Содержит сведения об основных современных методах очистки природных и сточных вод, аппаратурном оформлении процессов очистки, устройствах и принципах работы оборудования по очистке загрязненных стоков, методах оценки и способах определения степени очистки воды. Дано описание лабораторных работ, направленных на развитие практических навыков обучаемых. Работа выполнена в рамках государственного задания ВлГУ № 936/14 «Обеспечение проведения научных исследований», а также при поддержке Минобрнауки (договор от 12.02.13 № 02.G25.31.0066).

Разработан для выполнения лабораторных работ студентами направления 20.03.01 (бакалавриат) по дисциплине «Промышленная экология», направления 05.03.069 (бакалавриат) по дисциплинам «Охрана окружающей среды» и «Рациональное природопользование». Может быть использован при выполнении дипломных и научно-исследовательских работ, магистерских диссертаций на установках научно-образовательного центра «Чистая вода» ВлГУ, а также полезен специалистам, занимающимся вопросами очистки воды.

Рекомендовано для формирования профессиональных компетенций в соответствии с ФГОС ВО.

Табл. 1. Ил. 17. Библиогр.: 7 назв.

ISBN 978-5-9984-0682-9

УДК 574:502.171
ББК 28.08

© ВлГУ, 2016

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время роль пресной воды как природного сырья постоянно возрастает. Потребности в воде огромны. Современные технологические процессы основаны на использовании больших объемов воды. Она нужна как в промышленном, так и в сельскохозяйственном производстве. Общеизвестна необходимость воды для бытовых потребностей человека, жизни растений и животных. Для многих живых существ она служит средой обитания.

При использовании воды в быту, сельском хозяйстве и промышленности она загрязняется веществами минерального и органического происхождения, образуются сточные воды, причем их количество непрерывно возрастает. В этой связи сохранение водных ресурсов и предотвращение загрязнения природных водоемов и водотоков сточными водами – одна из актуальных проблем. В число основных задач по охране окружающей среды и, в частности, защите водного бассейна входят как рациональное использование водных ресурсов, так и очистка стоков до уровня требований к их сбросу в водные объекты. Современная очистка сточных вод подразумевает полное или максимально возможное удаление загрязнений, примесей и вредных веществ. Для обработки сточных вод применяют механическую, физико-химическую и биологическую очистку.

Механические методы очистки (фильтрование и отстаивание) используют для удаления из сточных вод нерастворенных примесей и крупных загрязнений. Физико-химические методы применяют главным образом для очистки производственных сточных вод. К ним относят: реагентную очистку, сорбцию, экстракцию, ионный обмен, озонирование, электрофлотацию, хлорирование, электродиализ, обратный осмос и др. С каждым годом область применения данных методов расширяется. Для очистки бытовых сточных вод используют биологические методы, к которым относят: биологические пруды, аэротенки, биофильтры.

В данном издании рассматриваются механические и физико-химические методы очистки воды, как классические (отстаивание, фильтрация, электрокоагуляция), так и современные (ультрафильтрация, обратный осмос). Его назначение – дать студентам необходимые знания и практические навыки по основным современным методам очистки промышленных сточных вод.

В настоящем издании применяют несколько единиц измерения давления (Па, бар, кгс/см², атм), что обусловлено техническими характеристиками приборов контроля, используемых в лабораторных установках.

1. МЕХАНИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Осаждение твердых частиц в водной среде

Процесс осаждения (отстаивания) взвешенных веществ в водной среде происходит под действием силы тяжести. Простое механическое отстаивание проводят в песколовках, отстойниках и осветлителях различных конструкций (рис. 1.1).

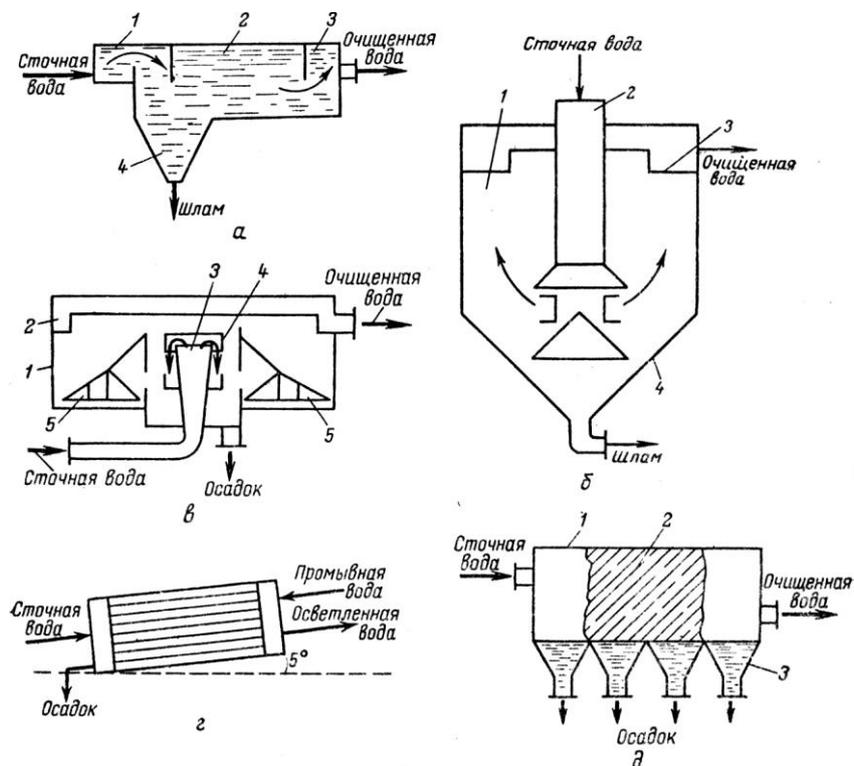


Рис. 1.1. Отстойники: а – горизонтальный: 1 – входной лоток; 2 – отстойная камера; 3 – выходной лоток; 4 – приямок; б – вертикальный: 1 – цилиндрическая часть; 2 – центральная труба; 3 – желоб; 4 – коническая часть; в – радиальный: 1 – корпус; 2 – желоб; 3 – распределительное устройство; 4 – успокоительная камера; 5 – скребковый механизм; г – трубчатый; д – с наклонными пластинами: 1 – корпус; 2 – пластины; 3 – шламоприемник

В отстойниках выделяют три основные зоны: I – зона осветленной воды; II – зона сгущаемой воды и III – зона сгущенного осадка (рис. 1.2).

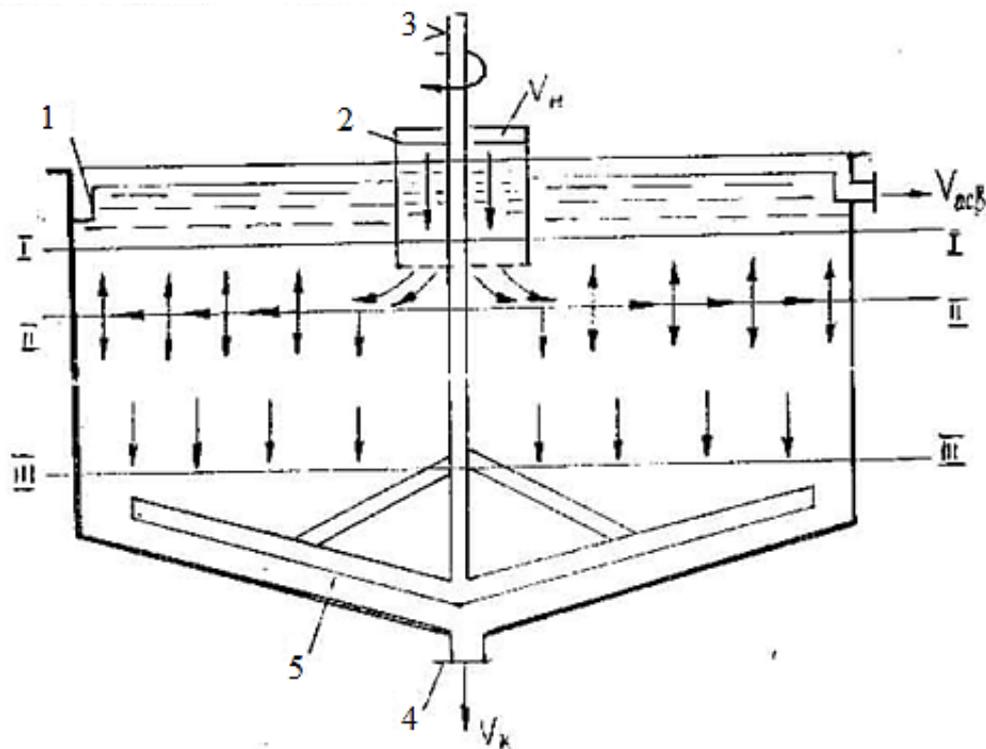


Рис. 1.2. Схема сгустителя-отстойника

Исходная суспензия поступает в центральную трубу 2, которая имеет днище с отверстиями для равномерного распределения суспензии и устранения взмучивания суспензии в отстойнике.

Исходная суспензия растекается по всему поперечному сечению цилиндрической части отстойника, например на уровне II – II, где концентрация отстаивающейся суспензии такая же, как и исходной.

Через уровень II – II вниз перемещаются твердые частицы, а вверх – чистая жидкость.

Чистая (осветленная) жидкость стекает по всей окружности сгустителя в кольцевой желоб 1. Частицы твердой фазы осаждаются под собственным весом на дно сгустителя и удаляются скребковым устройством 5, вращающимся при помощи привода 3, через шламовый патрубок 4.

Эффективность отстаивания зависит от размера и формы частиц, находящихся в очищаемой воде, от плотности частиц и воды, времени и гидродинамических параметров отстаивания, температуры и вязкости воды, ее рН, концентрации взвешенных частиц, конструктивных особенностей аппаратов и др. Основным параметром, который используют при расчете отстойников, – скорость осаждения частиц.

Для ускорения процессов отстаивания в сточную воду добавляют коагулянты ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , FeSO_4) и флокулянты (полиакриламид (ПАА) и др.). В этом случае имеет место не простой механический процесс осаждения, а физико-химический.

Существует два метода приближенного расчета скорости осаждения.

1. Для сильно разбавленных исходных суспензий определяющим является процесс свободного осаждения одиночных мелких частиц в неограниченном пространстве, поэтому в этих условиях скорость осаждения $\omega_{\text{ос}}$ принимают равной скорости свободного осаждения $\omega_{\text{св}}$.

Для шарообразных твердых частиц скорость свободного осаждения частиц $\omega_{\text{св}}$ определяется по следующим формулам.

При $\text{Ar} < 36$

$$\text{Re} = 0,056\text{Ar}; \quad (1.1)$$

$$\omega_{\text{св}} = \frac{d^2(\rho_{\text{ТВ}} - \rho_{\text{Ж}})g}{18\mu_{\text{Ж}}}. \quad (1.2)$$

В формулах (1.1), (1.2)

$$\text{Ar} = \frac{d^3(\rho_{\text{ТВ}} - \rho_{\text{Ж}})\rho_{\text{Ж}}g}{\mu_{\text{Ж}}^2}; \quad (1.3)$$

$$\text{Re} = \frac{\omega_{\text{св}}d\rho_{\text{Ж}}}{\mu_{\text{Ж}}}, \quad (1.4)$$

где $\omega_{\text{св}}$ – скорость свободного осаждения шарообразных твердых частиц, м/с; d – диаметр шарообразных частиц, м; $g = 9,81$ – ускорение свободного падения, м/с²; $\rho_{\text{ТВ}}$ – плотность твердых частиц, кг/м³; $\rho_{\text{Ж}}$ – плотность чистой (осветленной) жидкости, кг/м³; $\mu_{\text{Ж}}$ – динамический коэффициент вязкости жидкости, Па · с; Ar , Re – критерии Архимеда и Рейнольдса соответственно.

Скорость осаждения нешарообразных частиц меньше, чем шарообразных. Для приближенного расчета скорость осаждения нешарообразных частиц можно принять равной $0,75\omega_{\text{св}}$, где $\omega_{\text{св}}$ – скорость осаждения шарообразных частиц.

Расчет отстойника производят для самых мелких частиц, находящихся в исходной суспензии. Для них значение критерия Архимеда обычно меньше 36, поэтому при расчетах используется лишь формула (1.2).

2. Для концентрированных исходных суспензий определяющим может оказаться процесс стесненного осаждения. В этом случае сопротивление движению частиц складывается из сопротивления среды и сопротивления, вызываемого трением и ударами частиц друг о друга, поэтому скорость стесненного движения всегда меньше скорости свободного движения тех же частиц.

Исходя из того, что при осаждении самых мелких частиц обычно $Ar < 36$, скорость стесненного осаждения $\omega_{ст}$ приближенно определяется для шарообразных твердых частиц по следующим формулам:

$$\text{при } E > 0,7 \quad \omega_{ст} = \omega_{св} E^2 10^{-1,82(1-E)}; \quad (1.5)$$

$$\text{при } E \leq 0,7 \quad \omega_{ст} = \omega_{св} \frac{0,123 E^3}{1-E}, \quad (1.6)$$

где $\omega_{св}$ – скорость свободного осаждения наименьших шарообразных частиц, определяемая по формуле (1.2); E – объемная доля жидкости в суспензии.

$$E = 1 - \frac{\bar{x} \rho_{сус}}{\rho_{тв}}, \quad (1.7)$$

где \bar{x} – массовая доля твердой фазы в суспензии; $\rho_{тв}$ – плотность твердых частиц, кг/м^3 ; $\rho_{сус}$ – плотность суспензии, кг/м^3 .

$$\rho_{сус} = \frac{1}{\bar{x}/\rho_{тв} + (1-\bar{x})/\rho_{ж}}, \quad (1.8)$$

где $\rho_{ж}$ – плотность чистой жидкости, кг/м^3 .

Поверхность осаждения промышленного аппарата $F_{ос}$ определяют по формулам

$$F_{ос} = \frac{G_H (1 - \bar{x}_H / x_K)}{\rho_{ж} \omega_{ос.пр}}; \quad (1.9)$$

$$F_{ос} = A \frac{G_H (1 - \bar{x}_H / x_K)}{\rho_{ж} \omega_{ос}}, \quad (1.10)$$

где $F_{ос} = 0,785 D^2$ – поверхность осаждения, м^2 ; D – диаметр цилиндрической части отстойника, м; G_H – начальное количество суспензии (исходной), поступающей в отстойник, кг/с ; \bar{x}_H – массовая доля твердой фазы в исходной (начальной) суспензии, $\text{кг твердого} / \text{кг суспензии}$; \bar{x}_K – массовая доля твердой фазы в конечной (сгущенной) суспензии.

пензии, кг твердого / кг суспензии; $\rho_{ж}$ – плотность чистой (осветленной) жидкости, кг/м³; $\omega_{ос.пр}$ – приведенная скорость осаждения, вычисленная на основании опытных данных работы промышленного аппарата такого же диаметра с той же суспензией, м/с; $\omega_{ос}$ – скорость осаждения наименьших твердых частиц, полученная в лабораторных условиях путем расчета, м/с; A – коэффициент, учитывающий неравномерность распределения исходной суспензии по всей площади осаждения и, следовательно, неравномерность отстаивания, а также вихреобразование и другие факторы, проявляющиеся при отстаивании в производственных условиях. Коэффициент A – переменная величина, возрастающая с увеличением диаметра отстойника. В промышленности принимают при расчете отстойников (небольших диаметров) $A = 1,33$.

Лабораторная работа № 1

Осветление водных суспензий в тонкослойных отстойниках

Цель работы – изучение процесса осветления сильноразбавленных водных суспензий в тонкослойном (полочном) отстойнике с использованием флокулянта; определение мутности исходной суспензии и очищенного раствора при помощи мутномера.

Оборудование, приборы, материалы: установка на стенде механических методов очистки; весы аналитические SCL-150, мутномер «HANNA» HI 93703; секундомер; реагенты для приготовления модельной исходной суспензии – хлорное железо (III), едкий натр, 0,01 %-й раствор флокулянта «PRAESTOL»; транспортир.

Общие положения. Для повышения эффективности очистки сточных вод при предварительном грубом разделении неоднородных сред в качестве первичного процесса разделения широко применяется отстаивание в тонкослойных (полочных) отстойниках. Эффект достигается за счет обеспечения ламинарного движения жидкости при разделении всего рабочего объема на тонкие слои полками. Скорость потока в межполочном пространстве определяется из условия обеспечения ламинарного движения воды. Толщина слоя воды в каналах тонкослойного блока 2 ... 5 см, длина каналов до 1,5 м. Блоки изготавливают из полимерных материалов, обеспечивающих легкое сползание осадка взвешенных веществ. Угол наклона элементов принимается

обычно $45 \dots 60^\circ$ в зависимости от угла сползания осадка. Использование тонкослойного отстаивания позволяет повысить производительность отстойника на единицу его площади в три и более раз. Наиболее эффективны отстойники с перекрестной схемой движения воды и осадка, когда выделенный осадок движется перпендикулярно к движению осветляемого потока воды.

Продолжительность осветления воды τ и длину полочного пространства L определяют по формулам

$$\tau = h_{\text{яп}} / (w_o \cos \alpha); \quad (1.11)$$

$$L = K_3 t w_{\text{п}}, \quad (1.12)$$

где $h_{\text{яп}}$ – высота яруса (внутриполочного пространства), мм; w_o – гидравлическая крупность частиц, осадение которых обеспечивает необходимый эффект осветления воды, мм; $\cos \alpha$ – угол наклона полки; K_3 – коэффициент запаса, $K_3 = 1,3$; t – время, с; $w_{\text{п}}$ – скорость потока в межполочном пространстве, м/с.

При $w_{\text{п}} < w_o$ частицы оседают. При $w_{\text{п}} > w_o$ частицы уносятся потоком воды, т. е. осадения не происходит.

Описание установки. Тонкослойный отстойник (ТСО) представляет собой прозрачную трубу прямоугольного сечения (50×50 мм, $L = 1\,000$ мм, объем полки 1,25 л; материал оргстекло). Нижнее сечение отстойника герметично соединено с емкостью E2, угол наклона полки можно вручную изменять от 45 до 75° (рис. 1.3).



Рис. 1.3. Технологическая схема осветления воды в тонкослойном отстойнике

Е1 – емкость с мешалкой для приготовления исходной суспензии (материал сталь нержавеющая, объем 30 л).

НЗ – насос самовсасывающий мембранный GRUNDFOS DME 18-6A RAP ($P = 6$ бар, $Q = 18,5$ л/ч, $N = 220$ Вт, $U = 220$ В).

Е2 – емкость для сбора осадка (сгущенной суспензии), материал полипропилен, объем колбы 3 л.

Е3 – емкость с раствором флокулянта, объем 5 л.

Е4 – емкость для сбора осветленной жидкости, объем 10 л.

Н_д – насос дозирующий ETATRON DS, тип DLV-MA/AD.

Р1 – датчик давления DMP 33/110-0600-1-8-100-1-00А ($P = 0 \dots 6$ бар).

F1 – датчик расхода SM 600.

L1 – датчик уровня.

K1, K9, K20 – запорная арматура.

ПО1 – пробоотборник.

M – мешалка.

Принцип работы тонкослойного отстойника. Исходная суспензия из емкости Е1 насосом НЗ с заданной производительностью непрерывно подается в основание полки отстойника ТСО, установленной под заданным углом β (см. рис. 1.3). По мере продвижения суспензии вверх по полке твердые частицы оседают на ее поверхности под действием силы тяжести и медленно сползают вниз, накапливаясь в емкости Е2. Осветленная вода собирается в емкости Е4 или сливается в канализацию.

Для обеспечения наибольшей эффективности очистки в поток исходной суспензии непрерывно дозируется флокулянт насосом Н_д из емкости Е3.

Эффективность очистки оценивается по показаниям мутности исходной суспензии (M1) и осветленной жидкости (M2). Мутность замеряется вручную мутномером «HANNA».

Порядок проведения работы. 1. Приготовление модельной исходной суспензии гидроксида железа.

1.1. Открыть кран K20, остальные краны закрыть.

1.2. Заполнить емкость Е1 водопроводной водой от распределительного щитка, для этого: включить шкаф управления, выйти на ок-

но «Главный» → «Автоматизированный режим» → «Автоматическое управление» → «Приготовление растворов и реагентная обработка» → «Приготовление раствора». В строке «Задание объема в Е1» задать объем 20 л при помощи клавиатуры экрана ввода. При помощи клавиатуры вновь вернуться к окну «Приготовление раствора», нажать на строку «Заполнение водопроводной водой».

1.3. Вернуться к окну «Автоматическое управление» → «Тонкослойный отстойник». В окне «Задание расхода» установить расход $Q = 0,25$ л/мин, включить насос НЗ кнопкой «Пуск» и заполнить водой на $2/3$ емкость Е2, после чего насос отключить.

1.4. Вернуться к окну «Приготовление раствора» и довести объем водопроводной воды в Е1 до 20 л.

1.5. Включить мешалку М с пульта управления мешалки, выставив число оборотов $n = 300 \dots 400$ об/мин. Мешалка работает в течение всего эксперимента.

1.6. Взвесить на весах навеску хлорного железа (7,7 г) и растворить в 0,5 л воды.

1.7. Взвесить на весах навеску едкого натра (5,9 г) и растворить в 0,5 л воды.

1.8. Вылить растворы хлорного железа и едкого натра в Е1 и перемешивать не менее 15 мин.

1.9. Отобрать пробу готовой исходной суспензии гидроксида железа для анализа (определение мутности).

2. Подача флокулянта. Включить насос-дозатор Н_д, установив подачу раствора флокулянта «PRAESTOL» четыре импульса в минуту (на панели насоса Н_д).

3. Осветление суспензии. Параметры следующие:

– угол наклона полки $\beta = \text{const} = 60^\circ$;

– расход суспензии $Q_1 = 0,1$ л/мин; $Q_2 = 0,15$ л/мин; $Q_3 = 0,25$ л/мин.

3.1. Перейти к окну «Тонкослойный отстойник». В окне «Задание расхода» установить расход исходной суспензии $Q_1 = 0,1$ л/мин. При помощи клавиши «Назад» вновь вернуться к окну «Тонкослойный отстойник» и клавишей «Пуск» включить насос НЗ.

3.2. Заполнить исходной суспензией весь объем емкости Е2 и полки, зафиксировать время начала эксперимента и через 10 мин отобрать пробу фильтрата из полки для контроля мутности. Время за-

полнения полки рассчитывается исходя из задаваемого расхода суспензии и объема полки (1,25 л): $\tau = V_{\text{полки}} / Q_{\text{суспензии}}$. Эксперимент повторить при следующих значениях расхода суспензии: $Q_2 = 0,15$ л/мин, $Q_3 = 0,25$ л/мин. Данные эксперимента занести в таблицу.

Расход суспензии Q , л/мин	Время заполнения объема полки, мин	Время эксперимента, мин	Мутность исходной суспензии M_1 , единицы NTU	Мутность осветленной воды M_2 , единицы NTU	Степень осветления, %
0,25					
0,15					
0,1					

4. Осветление суспензии. Параметры следующие:

- расход суспензии $Q = \text{const} = 0,25$ л/мин;
- угол наклона полки $\beta_1 = 60^\circ$, $\beta_2 = 45^\circ$, $\beta_3 = 30^\circ$.

Результаты испытаний при $Q = 0,25$ л/мин и $\beta_1 = 60^\circ$ взять из предыдущего эксперимента. Далее повторить эксперимент при $\beta_2 = 45^\circ$ и $\beta_3 = 30^\circ$. Данные занести в таблицу.

Угол наклона полки β	Время заполнения объема полки, мин	Время эксперимента, мин	Мутность исходной суспензии M_1 , единицы NTU	Мутность осветленной воды M_2 , единицы NTU	Степень осветления, %
60°					
45					
30					

Обработка результатов измерений. 1. Степень осветления (очистки) суспензии рассчитать по формуле

$$\alpha = \frac{M_1 - M_2}{M_1} 100 \%. \quad (1.13)$$

2. Построить графики:

- зависимости степени очистки от угла наклона полки;
- зависимости степени очистки от расхода исходной суспензии.

Лабораторная работа № 2

Сгущение водных суспензий

Цель работы – исследование динамики сгущения водных суспензий; определение скорости осаждения твердых частиц, чистоты слива.

Оборудование, приборы, материалы: стеклянные цилиндры емкостью 250 ... 500 мл; стеклянные стаканчики; пипетки; мешалка; весы аналитические SCL-150; мутномер «HANNA» HI 93703; секундомер; сушильная печь; пылевидный материал; флокулянт ПАА; вода.

Общие положения. Основные положения процесса отстаивания изложены ранее. Формулы (1.1) – (1.8) приведены для шарообразных частиц. В реальных условиях частицы отличаются не только по размерам, но и по форме. Некоторые частицы могут быть достаточно большими и оседают быстро, в то время как мелкие частицы (менее 5 мкм) в обычных условиях могут вообще не осаждаться. Взаимодействие между жидкой и твердой фазами приобретает очень сложный характер: концентрация и скорость осаждения непрерывно изменяются по высоте столба суспензии.

Кривые отстаивания (рис. 1.4) обычно состоят из трех характерных участков:

- участок АВ соответствует зоне свободного осаждения;
- участок ВС характеризует зону стесненного осаждения;
- участок CD – зона замедленного уплотнения осадка (окончание процесса сгущения).

Образующиеся осадки могут быть сжимаемыми и несжимаемыми. Сжимаемые осадки – гидроксиды металлов (Al, Fe, Cu), а также осадки легкодеформируемых агломератов, состоящих из первичных мелких частиц. Несжимаемые осадки занимают больший объем по сравнению со сжимаемыми.

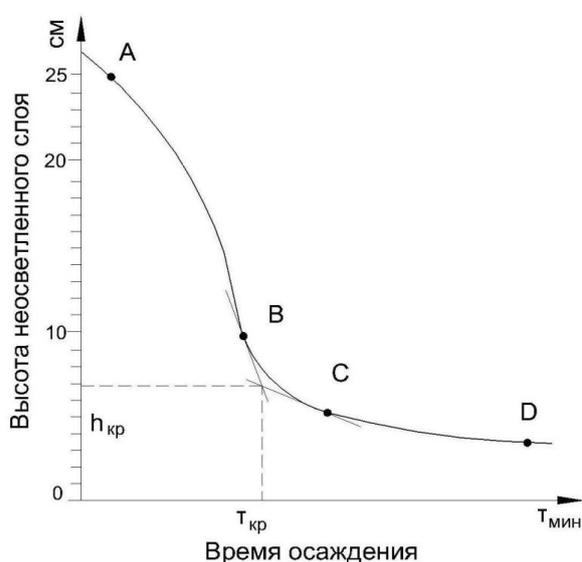


Рис. 1.4. Кривая осаждения

Для получения относительно трудно деформируемых агломератов частиц и ускорения процессов осаждения используют флокулянты и коагулянты. В качестве флокулянтов применяют растворимые высокомолекулярные соединения, в отечественной практике чаще всего полиакриламид. Из коагулянтов наибольшее распространение получили соли металлов переменной валентности – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и др.

Порядок проведения работы. 1. Для испытания берется проба твердого пылевидного материала, например глины, крупностью менее 100 мкм, массой 10 г и помещается в градуированный стеклянный цилиндр. На цилиндр с внешней стороны вертикально наклеена узкая полоска миллиметровой бумаги длиной 25 ... 30 см (за нулевую берется нижняя отметка).

Цилиндр заполняется водой несколько выше верхней отметки (+ 5 мм), после чего его содержимое перемешивается специальной мешалкой (вверх-вниз) с определенной скоростью. Чтобы исключить эффект турбулентности после перемешивания, секундомер включают после того, как граница осветления достигнет верхней отметки. Затем через определенные промежутки времени фиксируется положение границы осветления, т. е. измеряется высота неосветленного слоя суспензии.

2. Через 10 мин от начала опыта отбирают пипеткой пробу осветленного слоя жидкости на глубине 10 см от верхней границы объемом 20 мл для определения содержания твердого вещества. Последнее проводят либо с помощью мутномера, либо следующим путем: отобранная проба (20 мл) помещается в предварительно взвешенный стеклянный стаканчик объемом 50 ... 100 мл; стаканчик ставят в сушильный шкаф на два часа (температура 105 ... 110 °С) для удаления влаги. В этом случае содержание твердого вещества в осветленном сливе рассчитывают по формуле

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m} 100 \%, \quad (1.14)$$

где m_1 – масса стаканчика с пробой до высушивания, г; m_2 – масса стаканчика с пробой после высушивания, г; m – масса пустого стаканчика, г.

3. После сгущения измерить высоту осадка до и после его уплотнения (т. е. сразу после осаждения твердой фазы и через 20 ... 30 мин). Сделать вывод о сжимаемости осадка.

4. Провести аналогичные исследования, применив для ускорения осаждения флокулянт, например 0,1 %-й раствор ПАА, который подается в цилиндр перед перемешиванием суспензии в объеме 1 ... 2 мл.

5. Вместо флокулянта (по заданию преподавателя) можно применить коагулянт, например 5 %-й раствор $Al_2(SO_4)_3$, расход которого определяется экспериментально.

Результаты измерений заносят в таблицу.

Время осаждения, с (мин)	Высота неосветленного слоя H , см	Высота осадка, мм		Скорость осаждения в начальный период и в критической точке, см/с (см/мин)
		до уплотнения	после уплотнения	

Обработка результатов измерений. 1. Построить кривую осаждения, где по оси ординат откладывать высоту неосветленного слоя суспензии, а по оси абсцисс – время осаждения.

2. Рассчитать скорость осаждения по заданному диаметру осажденных частиц согласно уравнению (1.2). Экспериментально установить скорость осаждения. Её можно охарактеризовать по начальному участку кривой осаждения, так как осаждение происходит в основном за первые три минуты, затем наступает уплотнение образовавшегося осадка, кривая осаждения приобретает более пологий характер, она почти параллельна оси абсцисс.

Эта начальная скорость осаждения равна отношению высоты осветленного слоя суспензии к времени её осветления, т. е. тангенсу угла между касательной к началу участка кривой осаждения и осью ординат.

Скорость осаждения в критической точке определяют в точке пересечения касательных к кривой в начале осаждения (см. рис. 1.4) путем деления высоты осветленного слоя суспензии в критической точке на время осаждения.

3. Сравнить чистоту слива, а также расчетную и экспериментальную скорости осаждения с флокулянтом и без него.

Контрольные вопросы

1. Каков принцип действия отстойников-осветлителей?
2. Какие исходные данные определяющие при расчете и выборе отстойников?
3. Назовите три основные зоны в отстойнике. Как их можно охарактеризовать?
4. Назовите факторы, влияющие на скорость стесненного и свободного осаждения частиц.
5. Каково назначение коагулянтов и флокулянтов?
6. Как рассчитать скорость стесненного осаждения частиц?
7. Как рассчитать степень очистки воды?
8. Как определить содержание твердых частиц в суспензии и осветленном сливе?
9. Назовите преимущества тонкослойных отстойников.

Фильтрация

Фильтрация – процесс разделения суспензий с использованием пористых перегородок, которые задерживают твердую фазу суспензии (*влажный осадок*) и пропускают ее жидкую фазу (*фильтрат*).

Разность давлений по обе стороны фильтровальной перегородки создают разными способами, что определяет существование различных способов фильтрации. Различают следующие процессы фильтрации:

- при постоянной разности давлений;
- при постоянной скорости;
- при переменной разности давлений и переменной скорости.

В производственных условиях под фильтрацией понимают не только операцию разделения суспензии на осадок и фильтрат, но и последующие операции промывки, продувки и сушки осадка на фильтре.

Осадки, получаемые при фильтрации, подразделяют на *несжимаемые* и *сжимаемые*. Под несжимаемыми понимают такие осадки, в которых пористость, т. е. отношение объема пор к объему осадка, не уменьшается при увеличении разности давлений. Пористость сжимаемых осадков с увеличением разности давлений уменьшается.

Уравнения фильтрации. Скорость фильтрации (W_ϕ) – это объем фильтрата, проходящий через единицу поверхности фильтровальной перегородки за единицу времени. Так как в общем случае в процессе фильтрации значения разности давлений и гидравлического сопротивления слоя осадка с течением времени изменяются, переменную скорость фильтрации выражают в дифференциальной форме:

$$W_\phi = \frac{dV}{Sdt}, \quad (1.15)$$

где V – объем фильтрата, м^3 ; S – поверхность фильтрации, м^2 ; t – продолжительность фильтрации, с.

Скорость фильтрации пропорциональна движущей силе и обратно пропорциональна сопротивлению осадка и фильтровальной перегородки.

Основное дифференциальное уравнение фильтрации имеет вид

$$\frac{dV}{Sdt} = \frac{\Delta P}{\mu(R_{oc} + R_{\phi n})}, \quad (1.16)$$

где V – объем фильтрата, м^3 ; S – площадь поверхности фильтрации, м^2 ; t – продолжительность фильтрации, с; ΔP – разность давлений, Па; μ – вязкость жидкой фазы суспензии, Па · с; R_{oc} – сопротивление слоя осадка, м^{-1} ; $R_{\phi n}$ – сопротивление фильтровальной перегородки, м^{-1} .

Сопротивление фильтровальной перегородки можно считать приблизительно постоянной величиной, а R_{oc} с возрастанием толщины слоя осадка изменяется от нуля в начале фильтрации до максимальных значений в конце процесса.

Сопротивление слоя осадка можно выразить равенством

$$R_{oc} = r_o h_o = r_o x_o \frac{V}{S}, \quad (1.17)$$

где r_o – удельное сопротивление осадка, м^{-2} ; h_o – высота слоя осадка, м; x_o – отношение объема осадка к объему фильтрата.

Подставив равенство (1.17) в формулу (1.16), получим уравнение фильтрации в следующем виде:

$$\frac{dV}{Sdt} = W_\phi = \frac{\Delta P}{\mu(r_o x_o \frac{V}{S} + R_{\phi n})}. \quad (1.18)$$

Уравнение фильтрования при постоянной разности давлений: при $\Delta P = \text{const}$ и неизменной температуре уравнение (1.18) примет вид

$$V^2 + \frac{2R_{\text{фп}}SV}{r_0x_0} = \frac{2\Delta PS^2}{\mu r_0x_0}. \quad (1.19)$$

Из уравнения (1.18) следует, что при $\Delta P = \text{const}$ по мере увеличения объема фильтрата, а следовательно, и продолжительности фильтрования скорость фильтрования уменьшается.

Уравнение фильтрования при постоянной скорости процесса имеет вид

$$\Delta P = \mu r_0x_0W^{2t} + \mu R_{\text{фп}}W, \quad (1.20)$$

где W – скорость фильтрования, м/с.

При $W = \text{const}$ разность давлений возрастает по мере увеличения продолжительности фильтрования.

Материальный баланс процесса разделения. Введем обозначения: $G_{\text{см}}, G_{\text{ф}}, G_{\text{ос}}$ – масса исходной разделяемой суспензии, фильтрата и получаемого осадка соответственно, кг; $x_{\text{см}}, x_{\text{ф}}, x_{\text{ос}}$ – массовые доли содержания твердого вещества в исходной суспензии, фильтрате и осадке соответственно.

При отсутствии потерь вещества в процессе разделения уравнения материального баланса имеют вид:

– по общей массе вещества:

$$G_{\text{см}} = G_{\text{ф}} + G_{\text{ос}}; \quad (1.21)$$

– по дисперсной фазе (твердому веществу):

$$G_{\text{см}}x_{\text{см}} = G_{\text{ф}}x_{\text{ф}} + G_{\text{ос}}x_{\text{ос}}. \quad (1.22)$$

Совместное решение уравнений (1.21) и (1.22) позволяет определить массу фильтрата и осадка, получаемых при заданных значениях содержания твердого вещества в фильтрате и осадке, которые выбирают в зависимости от конкретных технологических условий.

Лабораторная работа № 3

Исследование процесса напорной фильтрации

Цель работы – изучить принцип работы напорного фильтра в двух режимах:

- при постоянной скорости фильтрации;
- при постоянной разнице давления по обе стороны фильтровальной перегородки.

Оборудование, приборы, материалы: установка напорной фильтрации на стенде механических методов очистки; весы аналитические SCL-150; мутномер «HANNA» HI 93703; мерный цилиндр объемом 500 ... 1 000 мл; секундомер; шкаф сушильный; ткань полиэфирная фильтровальная техническая; полиэтиленовая пленка с окном 6 × 6 см; разделяемая среда – суспензия гидроксида железа (фильтрат из емкости E4 после очистки в тонкослойном отстойнике, см. лаб. работу № 1).

Описание установки. Ф1 – фильтр (нестандартизированное оборудование), представляет собой конструкцию из нержавеющей стали, состоящую из верхней крышки и дна, соединенных специальными зажимами для герметизации. На крышке имеется верхний штуцер, в который ввернут по резьбе адаптер – быстросъемное соединение для подключения фильтра к линии подачи исходной суспензии. В днище имеется вогнутая внутренняя полость, в которой на ребрах жесткости лежит пористая поддерживающая перегородка (фритта) из пористого титана. Днище соединено с трубопроводом для слива фильтрата (рис. 1.5).

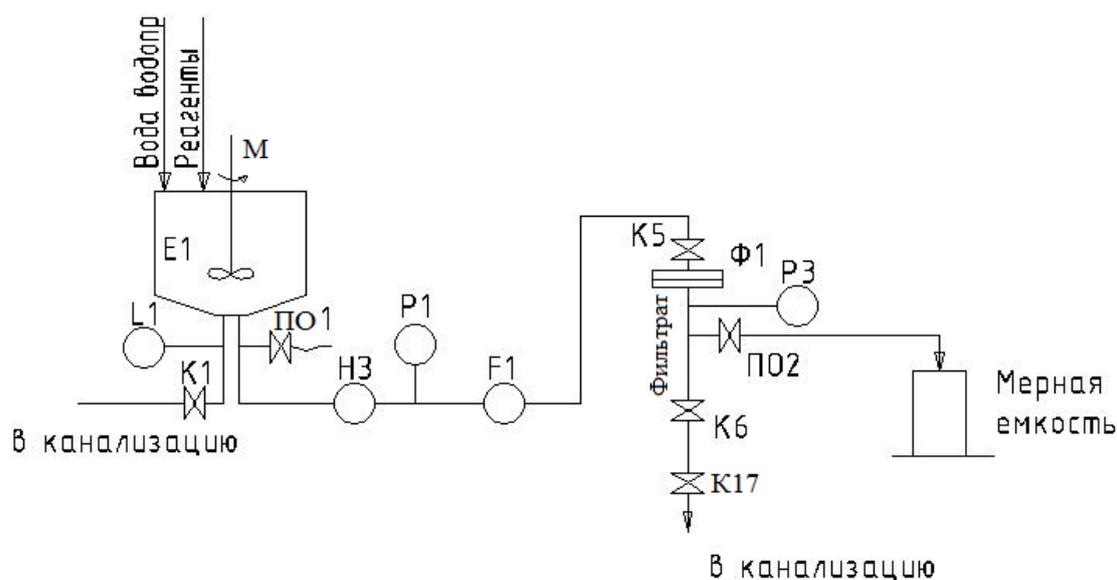


Рис. 1.5. Схема установки напорной фильтрации

Е1 – емкость с мешалкой М и датчиком уровня L1 для исходной суспензии (материал сталь нержавеющей, объем 30 л).

НЗ – насос самовсасывающий мембранный GRUNDFOS DME 18-6ARAP ($P = 6$ бар, $Q = 18,5$ л/ч, $N = 220$ Вт, $U = 220$ В).

P1, P3 – датчик давления DMP 33/110-0600-1-8-100-1-00A ($P = 0 \dots 6$ бар).

F1 – датчик расхода SM 600.

K1, K5, K6, K17 – запорная арматура.

ПО1, ПО2 – пробоотборники.

Принцип работы установки. Исходная суспензия загружается в емкость Е1, откуда насосом НЗ подается в верхнюю камеру напорного фильтра Ф1, фильтрация происходит через специальную фильтровальную перегородку, фильтрат собирается с помощью пробоотборника ПО2 в мерную емкость (или цилиндр), при этом фиксируется время фильтрации с помощью секундомера. Параметры процесса – давление и расход исходной суспензии – задаются автоматически с панели шкафа управления. Контроль параметров процесса осуществляется датчиком давления P1 и датчиком расхода F1, их значения выводятся на панель шкафа управления. Мутность исходной суспензии и фильтрата контролируется с помощью мутномера «HANNA».

Порядок проведения работы. 1. Залить в емкость Е1 20 л исходной суспензии – фильтрат из тонкослойного отстойника.

2. Включить мешалку М с пульта управления мешалки, выставив число оборотов $n = 300 \dots 400$ об/мин; перемешать в течение не менее 15 мин, отобрать пробу исходной суспензии для контроля мутности (M1) на мутномере. Мешалка работает в течение всего эксперимента.

3. Установить на фритту фильтра Ф1 заранее подготовленную перегородку из фильтровальной ткани, положить на перегородку полиэтиленовый экран с окном 6×6 см, собрать фильтр.

4. Вручную открыть кран K5, остальные краны при этом закрыты.

5. Отбор фильтрата производить через пробоотборник ПО2 в мерную емкость, $V = 10$ л.

6. Процесс фильтрования при постоянной скорости фильтрации состоит в следующем.

6.1. Включить панель управления. В окне «Главный» выбрать «Автоматизированный режим» → окно «Автоматическое управление» → клавиша «Напорная фильтрация» → окно «Напорная фильтрация» → клавиша «При постоянном расходе» → окно «Напорная фильтрация. Расход». В поле «Задание расхода» задать расход 0,3 л/мин при помощи клавиатуры экрана ввода. При помощи клавиши «Возврат» вернуться в окно «Напорная фильтрация. Расход».

6.2. Включить насос НЗ, нажав на клавишу «Пуск». Фиксировать время по секундомеру и давление над перегородкой в поле P1 окна «Напорная фильтрация. Расход». Результаты эксперимента занести в таблицу.

При $P1 > 2$ бар насос НЗ автоматически отключается. Процесс фильтрации прекращается.

Расход исходной суспензии, л/мин	Время фильтрации, с	Давление, бар	Мутность исходной суспензии M1, единицы NTU	Мутность фильтрата M2, единицы NTU	Удельная производительность по фильтрату, л / (м ² · ч)

6.3. Замерить объем полученного фильтрата и его мутность (M2).

7. Процесс фильтрования при постоянной разнице давлений состоит в следующем.

7.1. Установить на фритту фильтра Ф1 новую фильтровальную перегородку из фильтроткани и полиэтиленовый экран с окном 6 × 6 см, собрать фильтр Ф1.

7.2. На панели управления в окне «Главный» выбрать «Автоматизированный режим» → окно «Автоматическое управление» → клавиша «Напорная фильтрация» → окно «Напорная фильтрация» → клавиша «Постоянное давление» → окно «Напорная фильтрация. Давление». В поле «Задание рабочего давления» задать давление 3 бар при помощи клавиатуры экрана ввода. При помощи клавиши «Возврат» вернуться в окно «Напорная фильтрация. Давление».

7.3. Включить насос НЗ нажатием на клавишу «Пуск», фиксировать время процесса по секундомеру и измерять объем фильтрата при помощи мерного цилиндра, а его мутность – при помощи мутномера. Отбор фильтрата проводить через пробоотборник ПО2 в мерный цилиндр.

7.4. По завершении фильтрования насос НЗ отключается автоматически. Данные замеров занести в таблицу.

Расход исходной суспензии, л/мин	Время фильтрации, с	Давление, бар	Мутность исходной суспензии М1, единицы NTU	Мутность фильтрата М2, единицы NTU	Удельная производительность по фильтрату, л / (м ² · ч)

Обработка результатов эксперимента. 1. Рассчитать удельную производительность фильтрования.

2. Рассчитать степень очистки исходной суспензии:

$$\alpha = \frac{M1 - M2}{M1} 100 \% \quad (1.23)$$

3. Построить график процесса фильтрования: $P = f(\tau)$ при постоянной скорости фильтрации ($V = \text{const}$).

4. Построить график процесса фильтрования: $V = f(\tau)$ при постоянной разнице давлений ($\Delta P = \text{const}$).

Лабораторная работа № 4

Обезвоживание осадка на вакуум-фильтре

Цель работы – изучение принципа работы вакуум-фильтра; составление материального баланса процесса обезвоживания; расчет степени обезвоживания осадка.

Оборудование, приборы, материалы: установка для фильтрования под вакуумом на стенде механических методов очистки; весы аналитические SCL-150; мерный цилиндр объемом 500 ... 1000 мл; секундомер; шкаф сушильный; ткань фильтровальная техническая; разделяемая среда – сгущенная суспензия гидроксида железа объемом 1 л (обезвоженный осадок с узла сбора осадков полочного отстойника, см. лаб. работу № 1).

Описание установки (рис. 1.6). Ф2 – фильтр, $V = 0,8$ л (нестандартизированное оборудование).

Pc1, Pc2 – ресивер для отбора фильтрата объемом 1 л.

P2 – вакуумметр (рассчитан на максимальное давление 80 кПа).

PВ – регулятор вакуума.

K10, K11, K12, K13, K14, K15 – запорная арматура.

B, B1, B2 – воздушные краны (краны Маевского).

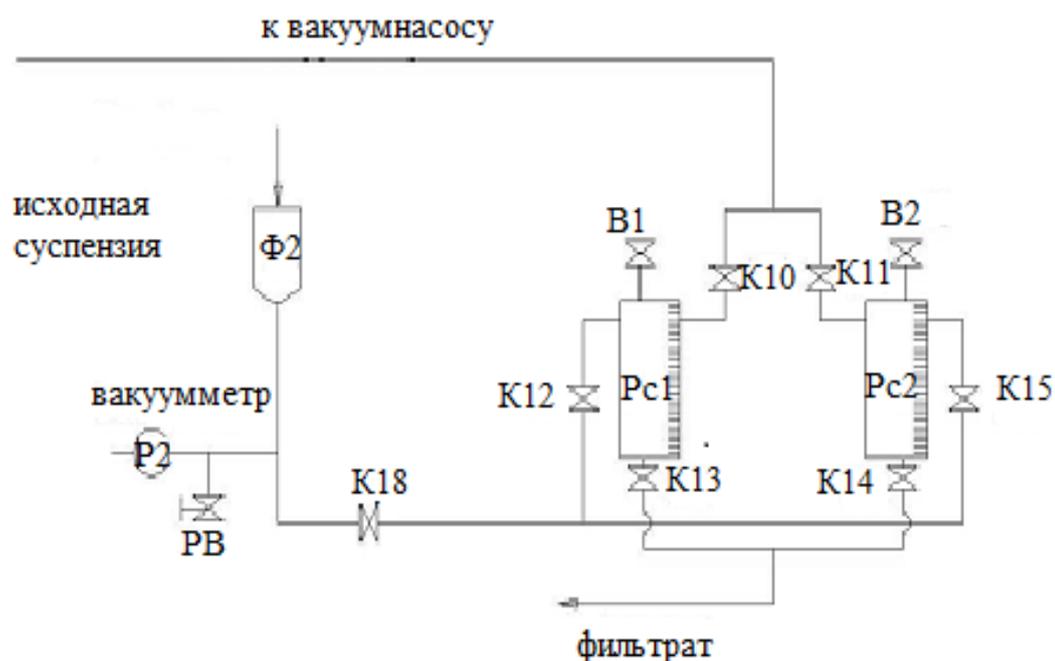


Рис. 1.6. Установка для фильтрования под вакуумом

Принцип работы установки. Исходная суспензия загружается в верхнюю камеру фильтра Ф2 ($V = 1$ л), представляющего собой конструкцию из нержавеющей стали, состоящую из днища и корпуса, соединенных между собой зажимами. В днище на ребрах жесткости лежит пористая поддерживающая перегородка – фритта – из пористого титана, на которую устанавливается фильтровальная перегородка. Пространство под перегородкой подключается к вакуумной линии при помощи штуцера в днище фильтра через систему ресиверов Pc1 и Pc2. За счет перепада давлений до и после фильтрующей перегородки происходит процесс фильтрации, при этом фильтрат поочередно собирается в ресиверах Pc1 и Pc2 и далее сливается в приемную емкость, а осадок остается на фильтре, где обезвоживается и подсушивается.

Значение вакуума отображается в окне «Вакуумная фильтрация» панели шкафа управления. Время фильтрации от момента подключения к вакуумной линии и до того, как прекращается изменение уровня фильтрата в ресивере, замеряется секундомером. Содержание твердой фазы в фильтрате и осадке определяют весовым методом.

По завершении процесса фильтрования вакуум на ресиверах снимается при помощи кранов В1 и В2.

Порядок проведения работы. 1. Из фильтровальной ткани по шаблону вырезать фильтровальную перегородку, взвесить ее, записать вес, измерить диаметр, рассчитать площадь фильтрующей поверхности.

2. Установить фильтровальную перегородку на фритту фильтра Ф2.

3. Собрать фильтр Ф2.

4. Подключить внешнюю вакуумную линию, для этого:

– открыть кран вакуумной линии на распределительном щитке;

– открыть полностью вентиль регулятора вакуума РВ;

– открыть краны К10, К12, К18 (подключить ресивер Рс1) или К11, К15, К18 (подключить ресивер Рс2);

– включить вакуумную станцию.

5. На панели управления выбрать «Автоматизированный режим» → «Вакуумная фильтрация».

6. Тщательно перемешать исходную суспензию и отобрать пробу объемом 100 мл в предварительно взвешенную тару для определения содержания твердой фазы в исходной суспензии весовым методом ($x_{исх}$).

7. Перемешать исходную суспензию, отмерить пробу объемом 800 мл и залить ее в верхнюю камеру фильтра Ф2 двумя порциями ($Q_{исх}$).

8. Прикрывая вентиль регулятора вакуума РВ, отрегулировать оптимальное давление (~ 0,4 бар), отфильтровать пробу, фиксируя время начала и окончания процесса фильтрации (τ). Для предотвращения растрескивания осадка и обеспечения более полного обезвоживания при толщине осадка более 5 мм изолировать поверхность осадка трафаретом из полиэтиленовой пленки.

9. Завершить процесс фильтрации после того, как уровень фильтрата в ресивере перестанет увеличиваться.

10. По окончании эксперимента:

- медленно открывая вентиль регулятора вакуума РВ или краны Маевского В1 (В2), уравнивать давление в ресивере с атмосферным;
- отключить вакуумную станцию;
- разобрать ячейку фильтра Ф2;
- перенести фильтр с осадком в предварительно взвешенную чашку и определить массу влажного осадка ($Q_{ос}$);
- просушить фильтр с осадком в сушильном шкафу при температуре $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, доведя его массу до постоянного значения, вычислить содержание твердой фазы в осадке ($x_{ос}$).

11. Слить фильтрат из ресивера Рс1 (Рс2) в мерную емкость через кран К13 (К14) для определения объема фильтрата и его массы ($Q_{ф}$).

12. Тщательно перемешать фильтрат, отобрать пробу в тарированный стаканчик в объеме 200 мл и далее определить концентрацию твердой фазы в фильтрате весовым методом ($x_{ф}$).

13. Результаты эксперимента и расчетов занести в таблицу.

Исходная суспензия		Фильтрат		Осадок		Площадь фильтровальной перегородки, м^2	Время фильтрования, ч
Масса $Q_{исх}$, кг	Содержание твердой фазы $x_{исх}$, г/л	Масса $Q_{ф}$, кг	Содержание твердой фазы $x_{ф}$, г/л	Масса обезвоженного осадка $Q_{ос}$, кг	Содержание твердой фазы $x_{ос}$, г/л		

Обработка результатов эксперимента. 1. Рассчитать удельную производительность фильтрования ($\text{л} / (\text{м}^2 \cdot \text{ч})$) по исходной суспензии и фильтрату:

$$G_{уд} = 60V/(\tau S),$$

где V – объем исходной суспензии (или фильтрата), л; τ – время фильтрования, ч; S – площадь фильтровальной перегородки, м^2 .

2. Составить уравнение материального баланса процесса обезвоживания осадка:

– по потокам:

$$G_{исх} = G_{ф} + G_{ос} + G_{пот};$$

– по твердой фазе:

$$G_{\text{исх}} x_{\text{исх}} = G_{\text{ф}} x_{\text{ф}} + G_{\text{ос}} x_{\text{ос}} + G_{\text{пот}},$$

где $G_{\text{исх}}$, $G_{\text{ф}}$, $G_{\text{ос}}$, $G_{\text{пот}}$ – объем (масса) исходной суспензии, фильтрата, осадка и потерь в процессе фильтрования соответственно, л (г); $x_{\text{исх}}$, $x_{\text{ф}}$, $x_{\text{ос}}$ – содержание твердого вещества в исходной суспензии, фильтрате и осадке после фильтрования соответственно, г/л (или в долях); $G_{\text{исх}} x_{\text{исх}}$ – масса твердого вещества в исходной суспензии, г; $G_{\text{ф}} x_{\text{ф}}$ – масса твердого вещества в фильтрате, г; $G_{\text{ос}} x_{\text{ос}}$ – масса твердого вещества в осадке после фильтрования, г.

3. Степень очистки (осветления) суспензии рассчитать исходя из содержания твердого вещества в исходной суспензии и фильтрате по формуле

$$\alpha = \frac{x_{\text{исх}} - x_{\text{ф}}}{x_{\text{исх}}} 100 \%. \quad (1.24)$$

Контрольные вопросы

1. Что представляет собой процесс фильтрования?
2. Какова движущая сила процесса фильтрования?
3. Назовите основные способы фильтрования.
4. Назовите основное уравнение фильтрования.
5. Назовите основные закономерности процесса фильтрования при постоянной разности давлений и постоянной скорости фильтрования.
6. Как выглядит уравнение материального баланса процесса фильтрования по потокам?
7. Как выглядит уравнение материального баланса процесса фильтрования по дисперсному (твердому) веществу?
8. Как рассчитать степень очистки суспензии при фильтровании?

2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Очистка воды с помощью пористых мембран

К мембранным методам разделения относят (рис. 2.1):

- обратный осмос;
- ультрафильтрацию;
- испарение через мембрану;
- диализ;
- электродиализ;
- диффузное испарение через мембрану.

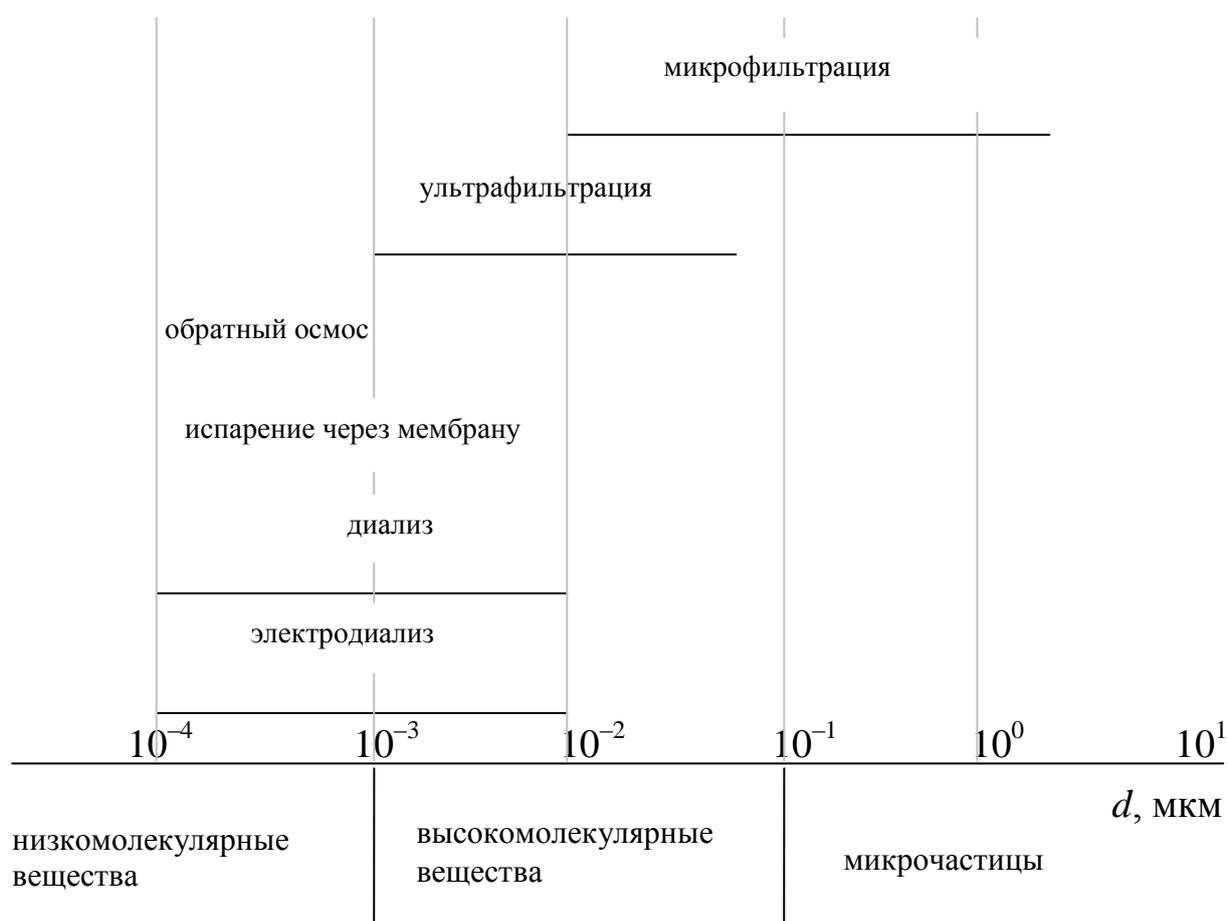


Рис. 2.1. Области применения мембранных методов разделения в зависимости от диаметра частиц

В любом из этих процессов раствор приводится в соприкосновение с полупроницаемой мембраной с одной её стороны. Вследствие особых свойств полупроницаемых мембран прошедшая через них смесь обогащается (обедняется) одним из компонентов примесей.

Для разделения жидких систем и очистки промышленных сточных вод широко применяют обратный осмос и ультрафильтрацию. Основные преимущества этих методов:

- простота аппаратного оформления;
- возможность разделения растворов при нормальной температуре;
- выделение ценных компонентов;
- одновременная очистка воды от органических, неорганических и бактериальных загрязнений.

Протекание процесса без изменения фазового состояния приводит к низким энергетическим затратам, которые в 10 – 15 раз меньше, чем при дистилляции.

Установка включает в себя два основных элемента:

- 1) устройство для создания давления жидкости (насос);
- 2) разделительную ячейку с закрепленными в ней полупроницаемыми мембранами (в промышленных установках это многосекционный аппарат, обеспечивающий необходимую поверхность мембран).

Проведение процесса при температуре окружающей среды особенно важно для разделения нетермостойких растворов.

Недостатки методов обратного осмоса и ультрафильтрации:

- повышенное давление в системе;
- явление концентрационной поляризации (увеличение концентрации растворенного вещества у поверхности мембраны вследствие преимущественного переноса растворителя через мембрану).

Характеристика обратного осмоса и ультрафильтрации, движущая сила процессов. Метод обратного осмоса заключается в фильтровании растворов под давлением через полупроницаемые мембраны, пропускающие растворитель и полностью или частично задерживающие молекулы либо ионы растворенных веществ. Если раствор и растворитель разделены полупроницаемой перегородкой, то происходит самопроизвольный переход растворителя в раствор. Это явление называется *осмосом* (рис. 2.2, а). Давление, при котором наступает равновесие, называется *осмотическим* (рис. 2.2, б). Если со стороны раствора приложить давление, превышающее осмотическое, то растворитель перетекает в обратном направлении (отсюда термин

«обратный осмос»), а растворенное вещество задерживается либо частично, либо полностью (рис. 2.2, в).

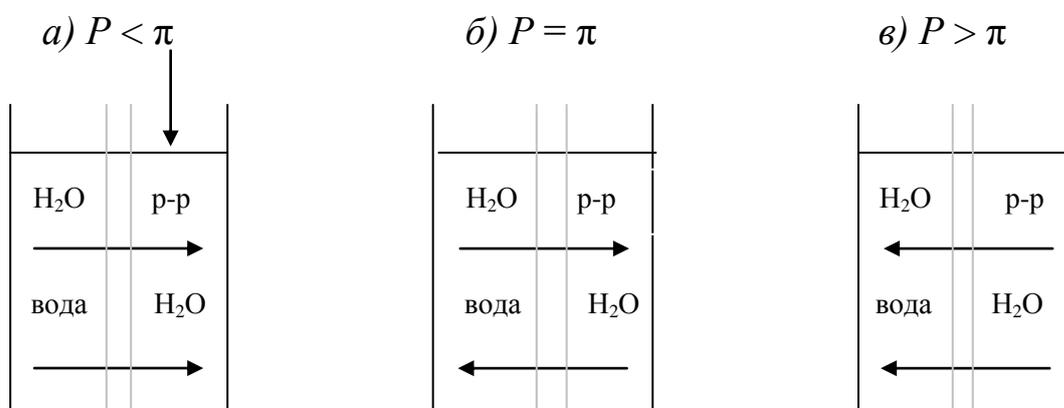


Рис. 2.2. Схема возникновения обратного осмоса
($\pi = \rho q H$ – осмотическое давление)

Движущую силу обратного осмоса в случае идеальной полупроницаемой мембраны находят по формуле

$$\Delta P = P - \pi_1, \quad (2.1)$$

где P – повышенное (рабочее) давление над раствором; π_1 – осмотическое давление раствора.

На практике не существует идеальных полупроницаемых мембран и какое-то количество раствора проходит через них, поэтому движущая сила обратного осмоса определяется как

$$\Delta P = P - \Delta\pi = P - (\pi_1 - \pi_2), \quad (2.2)$$

где π_2 – осмотическое давление фильтрата, прошедшего через мембрану.

Рабочее давление в обратноосмотических установках должно быть достаточно большим, поскольку их производительность определяется движущей силой процесса – разностью между рабочим и осмотическим давлениями, она достигает 6,85 ... 7,85 МПа (70 ... 80 кгс/см²).

Ультрафильтрация – процесс мембранного разделения, а также фракционирования и концентрирования растворов. Он протекает под действием разности давлений по обе стороны мембраны. Установки ультрафильтрации могут быть собраны на основе трубчатых керамических элементов, рулонных элементов и полых волокон. Размер пор ультрафильтрационных мембран составляет 0,01 ... 0,1 мкм.

Установки ультрафильтрации воды с полыми волокнами имеют следующие преимущества:

- высокая удельная поверхность мембран;
- отсутствие необходимости применения специальных систем дренажа;
- низкие энергозатраты на турбулизацию потока;
- простота и надежность в эксплуатации.

Ультрафильтрацию в отличие от обратного осмоса используют для разделения систем, в которых молекулярная масса растворенных компонентов намного больше молекулярной массы растворителя. Так как осмотическое давление высокомолекулярных соединений мало по сравнению с рабочим давлением жидкости, то ультрафильтрацию обычно проводят при невысоких давлениях – 0,3 ... 1 МПа (3 ... 10 кгс/см²).

Внешне обратный осмос и ультрафильтрация аналогичны фильтрованию через мембраны. Однако при фильтрации продукт откладывается в виде осадка на фильтре, а при обратном осмосе и ультрафильтрации образуется два раствора, один из которых обогащен растворенным веществом.

Между двумя рассматриваемыми методами много общего, в частности в конструкции аппаратов. Но существует и целый ряд отличий, представленных в следующей таблице.

Сравнение обратного осмоса и ультрафильтрации

Сравниваемая характеристика	Обратный осмос	Ультрафильтрация
Прилагаемое давление	1 ... 10 МПа	0,07 ... 0,7 МПа
Осмотическое давление разделяемого раствора	Имеет большое значение	Не имеет значения
Назначение	Разделение растворов низкомолекулярных веществ, $M < 500$	Разделение растворов веществ с молекулярной массой $M > 500$
Материал мембраны	Имеет значение	Практически любой
Механизм разделения	Ситовой + физико-химическое воздействие	Обычно ситовой

Энергия при разделении обратным осмосом A_T (так же, как и ультрафильтрацией) расходуется в основном на создание давления исходной жидкости и на её продавливание через мембрану:

$$A_T = A_c + A_{пр}, \quad (2.3)$$

где A_T – теоретические затраты энергии; A_c – работа на сжатие жидкости (так как вода практически несжимаемая, то этой величиной можно пренебречь); $A_{пр}$ – работа на продавливание жидкости:

$$A_{пр} = \Delta P V, \quad (2.4)$$

где ΔP – перепад давления на мембране; V – объем продавливаемой жидкости.

Работа на продавливание 1 м^3 воды, например при давлении $P = 4,9 \text{ МПа}$ (50 кгс/см^2), составляет всего $1,36 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$, поэтому теоретический расход энергии на обратноосмотическое разделение невелик и приближается к минимальной термодинамической работе разделения. Реальный расход энергии при обратном осмосе и ультрафильтрации составляет $2 \dots 2,5 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$ на 1 м^3 очищенной воды.

Простейшая установка обратного осмоса имеет вид, представленный на рис. 2.3.

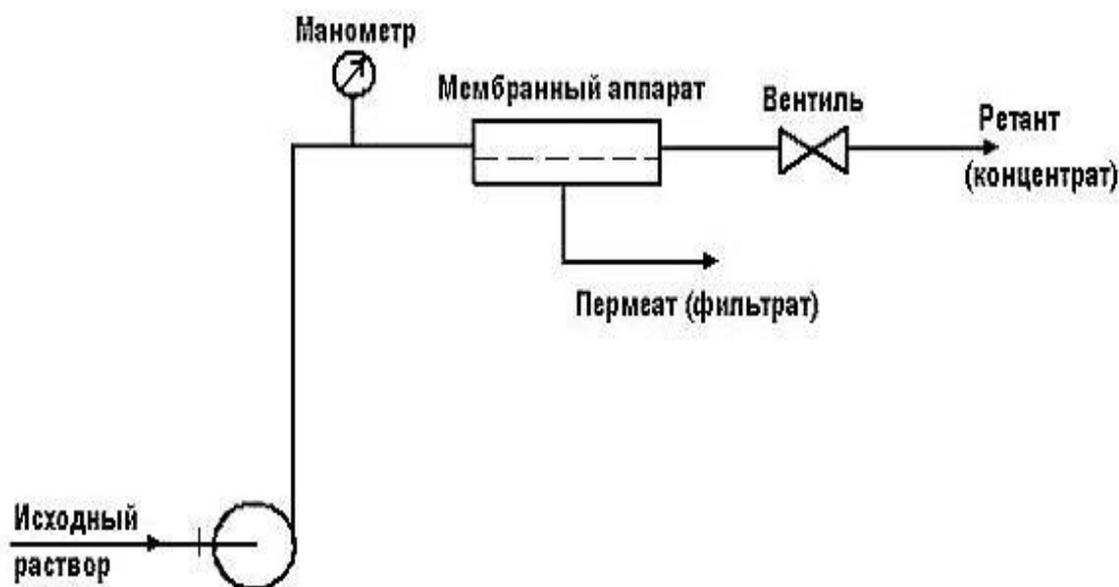


Рис. 2.3. Схема установки обратного осмоса

Исходный раствор подается насосом в напорный канал мембранного аппарата, где разделяется на два потока – прошедший через мембрану (пермеат, или фильтрат) и задержанный мембраной (ретант,

или концентрат). Необходимое рабочее давление в системе поддерживается с помощью вентиля на линии концентрата и контролируется по манометру.

Ориентировочные показатели качества исходной воды для обратного осмоса:

- общая минерализация до 5 г/л (3 ... 20 г/л);
- содержание нефтепродуктов до 0,5 мг/л;
- концентрация общего железа 0,1 ... 0,3 мг/л;
- концентрация соединений кремния до 0,5 ... 1 мг/л;
- мутность до 1 ... 5 единиц NTU.

Селективность и проницаемость мембран. Селективность – способность полупроницаемой мембраны задерживать примеси, содержащиеся в воде.

Селективность ϕ , %, находят по формуле

$$\phi = \frac{x_1 - x_2}{x_1} 100 \%, \quad (2.5)$$

где x_1 , x_2 – концентрации растворенного вещества в исходной смеси и фильтрате. Селективность ϕ часто называют коэффициентом солезадержания, или солезадержанием мембраны.

Проницаемость – это объем фильтрата, получаемый в единицу времени с единицы рабочей поверхности мембраны. Проницаемость (или удельную производительность) G рассчитывают по формуле

$$G = V/(F\tau), \quad (2.6)$$

где G – проницаемость, л / (м² · ч) или л / (м² · сут); V – объем, л; F – площадь мембраны, м²; τ – время, ч, сут.

Основные факторы, влияющие на скорость и селективность процессов обратного осмоса и ультрафильтрации, – рабочее давление, гидродинамические условия в аппарате, природа и концентрация разделяемого раствора, температура и тип мембраны. Главный фактор, оказывающий влияние на процессы обратного осмоса и ультрафильтрации, – рабочее давление. С его возрастанием увеличиваются эффективная движущая сила процесса и значение проницаемости мембраны. В тех случаях, когда мембрана не изменяет свою структуру под действием давления, проницаемость воды линейно возрастает с

увеличением эффективной движущей силы, поскольку проницаемость растворенного вещества мала по сравнению с проницаемостью воды. Однако на практике при повышенных давлениях полимерные мембраны не сохраняют свою первоначальную структуру и уплотняются. В связи с этим, начиная с некоторого значения рабочего давления, проницаемость снижается. В результате воздействия высокого давления на полимерные мембраны наблюдаются значительные остаточные деформации: при снятии давления структура мембраны не возвращается в исходное состояние. Медленное, но непрерывное снижение удельной производительности происходит в течение всего срока службы полимерной мембраны.

Критерием вязкоэластичных свойств мембраны, а следовательно, и срока её службы может служить площадь петли гистерезиса, описываемая кривой $G = f(P)$ при последовательном увеличении давления P от нуля до некоторого значения, а затем снижении его в обратной последовательности (рис. 2.4).

Чем жестче структура мембраны, тем меньшую площадь имеет петля гистерезиса. Для такой мембраны характерна повышенная селективность и устойчивость в работе. У мембраны с большой площадью петли гистерезиса значение селективности при непрерывной работе снижается значительно быстрее.

Для мембраны с жесткой структурой, например для стеклянных мембран, при вязком характере течения жидкости существует линейная зависимость проницаемости от движущей силы процесса.

Концентрация растворенных веществ в разделяемом растворе – один из основных факторов, определяющих не только характеристики процессов обратного осмоса и ультрафильтрации, но и саму возможность использования этих методов разделения.

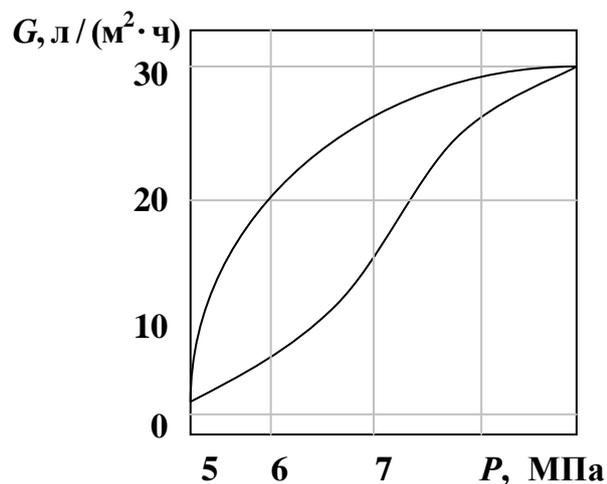


Рис. 2.4. Петля гистерезиса $G = f(P)$ для ацетатцеллюлозной мембраны

Увеличение концентрации растворенных веществ приводит к повышению вязкости и осмотического давления раствора, что снижает эффективную движущую силу процесса. С увеличением концентрации уменьшается толщина слоя связанной воды на поверхности и в порах мембраны, что приводит к снижению селективности. Кроме того, часто возникают и другие осложнения процесса: смещаются значения рН в кислую или щелочную среду, что ускоряет гидролиз полимерных мембран; возможно обезвоживание набухающих мембран, сопровождающееся необратимыми изменениями их структуры. В концентрированных растворах органических соединений может происходить растворение мембран. На мембране могут выпадать в осадок малорастворимые соли или образуется гелеобразный слой высокомолекулярных соединений, что нарушает нормальную работу аппаратов.

В случае использования ацетатцеллюлозных мембран рабочий диапазон концентраций не должен выходить за пределы $3 < \text{pH} < 8$.

Влияние природы растворенных веществ заключается в следующем:

- неорганические вещества задерживаются мембранами лучше, чем органические с той же молекулярной массой;
- вещества, которые могут образовывать связи с мембраной, например водородную, задерживаются мембраной тем лучше, чем менее прочна эта связь.

Достоинства метода обратного осмоса:

- 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 конструкции аппаратов.

Недостатки метода обратного осмоса:

- возникновение явления концентрационной поляризации, которое заключается в увеличении концентрации растворенного вещества у поверхности мембраны, что приводит к снижению производительности установки, степени разделения компонентов и срока службы мембраны;

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

Для тонкой фильтрации (ультрафильтрация, обратный осмос низкого и высокого давления) обычно применяют мембраны из следующих материалов: смеси триацетата целлюлозы с ацетатом целлюлозы (СТА), полиамида (тонкослойная полупроницаемая мембрана – TLC), модифицированного полисульфона (SPSF).

В настоящее время все большее распространение получают композитные мембраны, состоящие обычно из трех, а иногда четырех слоев. Например, композитная обратноосмотическая полиамидная мембрана ОПАМ-К имеет строение, показанное на рис. 2.5.

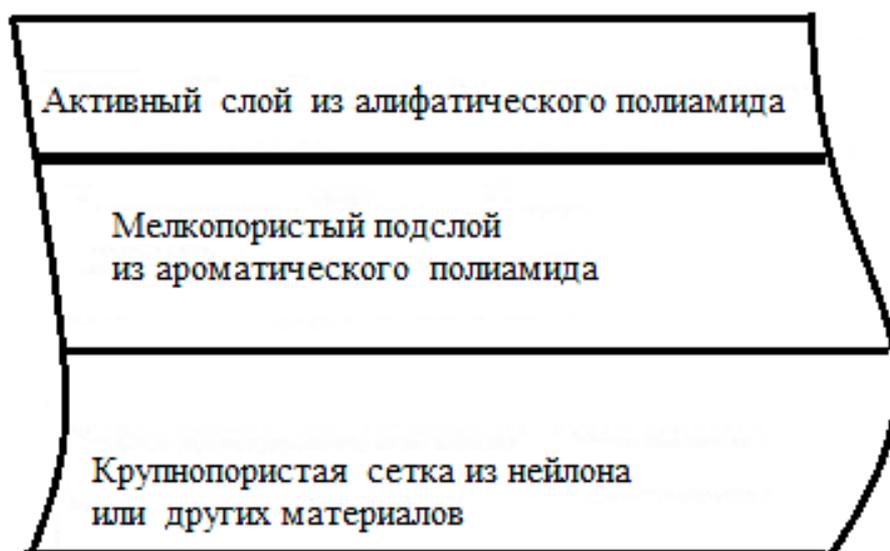


Рис. 2.5. Схема строения композитной мембраны

Благодаря небольшой толщине активного слоя в таких мембранах и отсутствию переходной области между микропористым и макропористым слоями такие мембраны имеют удельную производительность порядка $100 \text{ л} / (\text{м}^2 \cdot \text{ч})$.

Кроме полимерных мембран в обратном осмосе иногда используют мембраны из неорганических материалов, например стекла. Важно лишь, чтобы мембрана была гидрофильной и пористой.

Мембраны из стекла, а также полимерные мембраны в некотором диапазоне давлений ведут себя, как жесткие: не деформируются, не уплотняются при увеличении давления.

Наиболее перспективные области использования обратного осмоса и ультрафильтрации – обработка воды при водоподготовке, глубокой очистке сточных вод, например опреснение морских и солоноватых вод с целью получения пресной питьевой воды; очистка сточных вод, образующихся при металлообработке, травлении, окраске, нанесении гальванических покрытий и др.; получение особо чистой деминерализованной воды для электронной промышленности, промышленности полупроводников и др.

Ниже приведена технология очистки гальванических сточных вод с применением методов электрофлотации, микрофильтрации (ультрафильтрации) и обратного осмоса:

- извлечение дисперсных веществ в электрофлотаторе;
- микрофильтрационная тонкая очистка воды;
- обратный осмос для обессоливания (рис. 2.6).

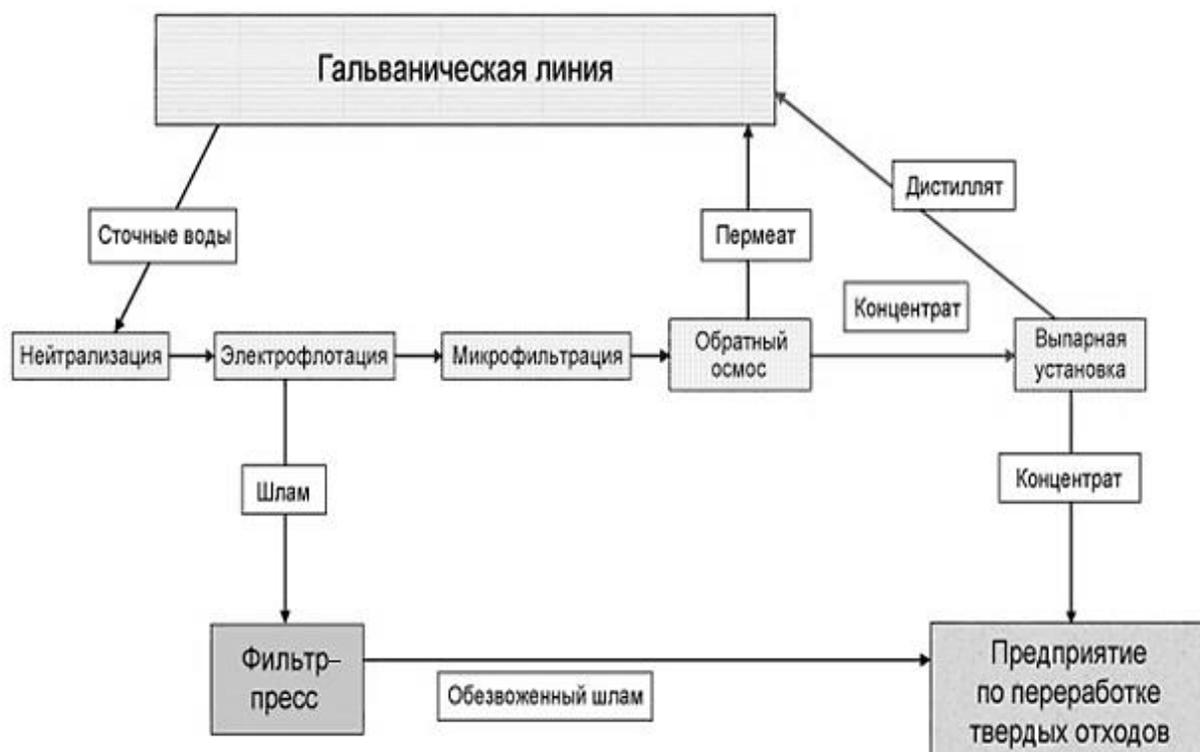


Рис. 2.6. Технология очистки гальванических сточных вод

Такая схема обеспечивает очистку сточных вод и сокращение водопотребления предприятия на 95 %.

Исходный раствор из емкости E1 насосом H3 подается в установку предварительной очистки «Ручеек» Ф2 и далее насосом H2 на разделение в аппарат мембранный А2. Аппарат мембранный состоит из металлического корпуса, рассчитанного на давление 6,99 МПа, в котором установлен мембранный элемент SWC 1-2540.

Исходная вода прокачивается вдоль мембраны и разделяется на два потока. Поток, прошедший через мембрану (фильтрат), содержит меньше солей, чем исходная вода. Второй поток – исходная вода, которая по мере продвижения вдоль мембраны становится все более концентрированной, унося с собой задержанные соли. Этот поток называется концентратом.

Часть потока концентрата в качестве рецикла возвращается на всасывающую линию насоса H2 для повышения скорости потока на мембране и в конечном итоге для снижения концентрационной поляризации, другая часть потока концентрата выводится из системы.

В зависимости от целей и задач эксперимента потоки фильтрата и концентрата могут быть направлены в емкости E1 и E2 или в дренаж (канализация). Направление потоков задается на панели оператора шкафа управления и регулируется электрическими клапанами КЭ5, КЭ6, КЭ7, КЭ8, КЭ9, КЭ10.

Поток на рецикл устанавливается вентилем В2 по расходомеру F3, а поток концентрата – вентилем В1 по расходомеру F2 вручную. Давление в аппарате контролируется электроконтактным манометром (ЭКМ) SP3. Расход фильтрата замеряется расходомером F1 или при помощи мерного цилиндра и секундомера. Проба отбирается через пробоотборник ПО6.

Давление раствора на входе в аппарат контролируется по манометру P1, а на выходе из аппарата – по манометру P2, перепад давлений (P1 – P2) не должен превышать 0,2 МПа, в случае необходимости проводится корректировка параметров процесса при помощи вентиля В1 и В2.

Качество поступающей на очистку воды контролируется датчиком электропроводности Q2, а качество фильтрата – датчиком Q4, показания которых вынесены на панель оператора шкафа управления. Кроме того, для этих целей используется кондуктометр «HANNA» HI 8333.

Порядок проведения работы. 1. В емкость E1 залить 90 л водопроводной воды шлангом от распределительного щита, включить мешалку M ($n = 300 \dots 350$ об/мин).

2. Включить шкаф управления и панель оператора. В окне «Модуль обратного осмоса» выбрать окно «Неавтоматизированная часть стенда».

Выбрать направление потоков на экране ввода значений: «Фильтрат» → «В емкость E1»; «Концентрат» → «В емкость E1». В окне «Насос H2» задать производительность насоса H2 70 %.

3. Открыть вручную краны K3, K4, K5, K6, закрыть кран K7, полностью вывернуть вентиль В1, с панели оператора включить насос H2.

4. Прикрывая вентиль В1 и открывая вентиль В2, установить расход концентрата по ротаметру F2 около 15 л/мин и расход потока на рецикл по ротаметру F3 2 ... 3 л/мин, контролируя при этом давление в аппарате по электроконтактному манометру SP3. Далее, регулируя потоки вентилями В1 и В2, выставить рабочее давление в аппарате А2, заданное преподавателем ($10 \dots 40$ кгс/см²), по SP3. После выхода на заданный режим зафиксировать время начала эксперимента. По истечении пяти минут снять показания датчиков SL1, Q2, Q4, T1, T2 (экран «Показания датчиков»), показания приборов SP3, P1, P2, F1, F2, F3 и занести в таблицу.

Давление, кгс/см ²			Расход, л/мин			Электропроводность, мкСм/см		φ, %	G, л/(м ² ·ч)
на мембране ЭКМ SP3	на входе в аппарат P1	на выходе из аппарата P2	концентрата, F2	на рецикл, F3	фильтрата, F1	исходного раствора, Q2	фильтрата, Q4		

При необходимости отобрать пробы исходного раствора (пробоотборник ПО4) и фильтрата (пробоотборник ПО6) для анализа электропроводности кондуктометром «HANNA» HI 8333. Все операции повторить при других значениях давления в аппарате А2 (три-пять значений).

Обработка результатов эксперимента. 1. Рассчитать селективность мембраны:

$$\varphi = (1 - Q4/Q2)100,$$

где φ – селективность мембраны, %; Q2, Q4 – электропроводность исходной воды и фильтрата, мкСм/см.

2. Рассчитать водопроницаемость мембраны:

$$G = V/(F\tau),$$

где G – водопроницаемость мембраны, л / (м² · ч); V – объем фильтрата, л.

Лабораторная работа № 6

Очистка воды нанофльтрационной мембраной

Высокая задерживающая способность мембран обратного осмоса сопряжена с необходимостью применять высокое рабочее давление для достижения приемлемой производительности мембран, и, наоборот, высокая удельная производительность мембран для ультрафльтрации сопровождается полным отсутствием задерживающей способности по неорганическим ионам. Попытка совместить свойства мембран обоих типов привела к тому, что появился промежуточный процесс, называемый *нанофльтрацией* и характеризующийся следующими свойствами:

1) высокая задерживающая способность по многозарядным ионам; селективность по 0,15%-му раствору NaCl от 30 до 70 % при достаточно высокой селективности по ионам тяжелых металлов и солям жесткости (80 ... 95 %);

2) низкое рабочее давление от 4 до 13 атм за счет большого размера пор (от 0,001 до 0,01 мкм).

Эффект разделения достигается за счет того, что на мембране создается постоянный электрический заряд, отталкивающий от поверхности частицы и ионы, несущие заряд того же знака. Чем больше величина заряда у частиц, тем с большей силой они отталкиваются от мембраны. Это обстоятельство широко используется для фракционирования смесей. Например, можно задержать на мембране двухзарядные ионы Ca⁺² и Mg⁺², но пропустить ионы Na⁺ и K⁺ (эффект умягчения воды). Кроме того, наиболее эффективно из воды при этом удаляются разнообразные красители, пестициды, органические вещества с молекулярной массой более 300 Да, вирусы и некоторые растворимые соли. Организация процесса обессоливания на нанофльтрационных мембранных элементах позволила создать установки, обеспечивающие получение питьевой воды с общей минерализацией 200 ... 400 мг/л и жесткостью 2 ... 3 мг-экв/л.

Цель работы: изучение работы установки обратного осмоса с нанофильтрационной мембраной в автоматизированном режиме концентрирования; построение графика зависимости производительности нанофильтрационной мембраны от степени концентрирования.

Оборудование и материалы: модуль обратного осмоса БМ 683.05.00.00 ЗАО «БМТ» (автоматизированная часть); кондуктометр «HANNA» HI 8333 (солемер ЕС/TDC «HANNA»); стаканчики для отбора проб объемом 100 мл; вода водопроводная.

Схема установки представлена на рис. 2.8.

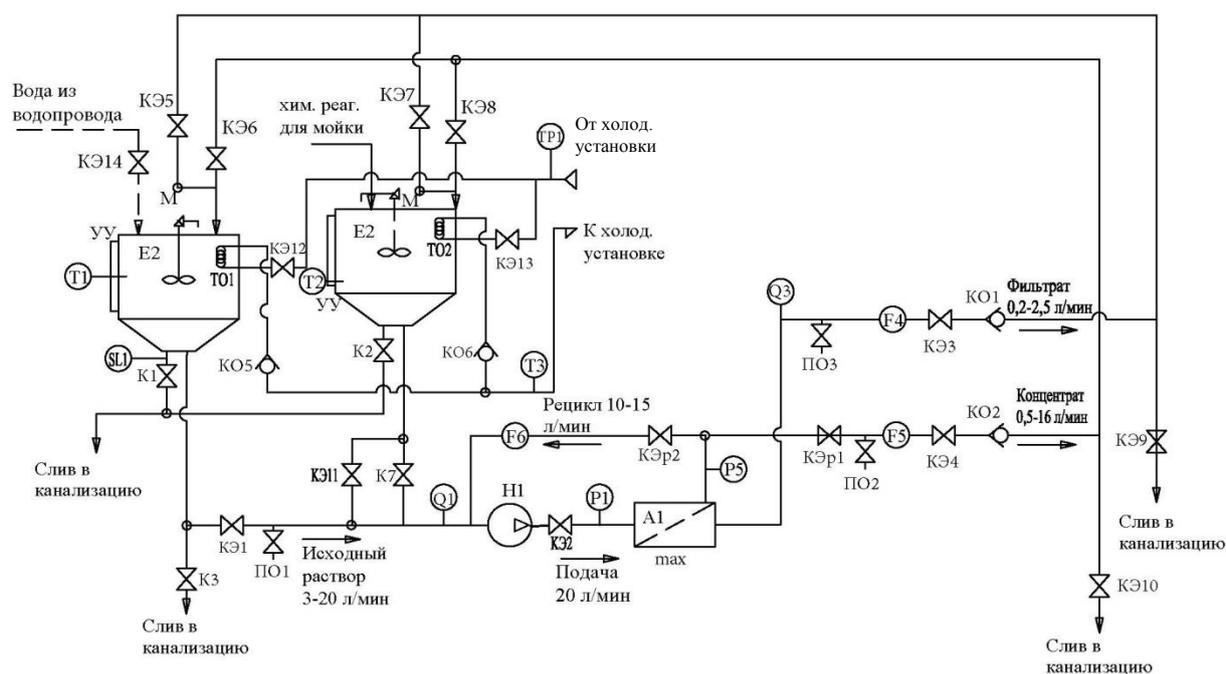


Рис. 2.8. Схема установки обратного осмоса с нанофильтрационной мембраной

Описание установки. Исходный раствор заливается в емкость E1 ($V = 130$ л). Температура исходного раствора в течение всего времени не должна превышать $40 \dots 45$ °С.

Контроль температуры в емкости E1 осуществляется датчиком температуры T1. При необходимости подключают теплообменник TO1, через который циркулирует охлажденная вода от холодильной установки (расположена во вспомогательном модуле).

Насос N1 подает очищаемую воду на разделение в мембранный элемент A1. Мембранный аппарат состоит из металлического корпуса, рассчитанного на давление 25 атм, в который установлен мембранный элемент ESNA-LF2-2540 из композитного полиамида (номи-

нальная площадь поверхности $2,6 \text{ м}^2$, производительность по пермеату $2,8 \text{ м}^3/\text{сут}$, селективность минимум 70% , рабочее давление $0,6 \dots 1,6 \text{ МПа}$). В аппарате А1 происходит разделение потока исходной воды на фильтрат (направляемый в зависимости от целей и задач эксперимента либо в исходную емкость Е1, либо в емкость Е2, либо в дренаж (канализацию) через соответствующие клапаны) и концентрат. Последний в свою очередь разделяется также на два потока: первый поток возвращается на всасывающую линию насоса Н1 (рецикл) для увеличения скорости потока над мембраной, второй поток – собственно концентрат, который в зависимости от целей и задач эксперимента может возвращаться в емкость Е1, сливаться в емкость Е2 или в дренаж (канализацию).

Регулирование потока на линии рецикла проводится электрическим регулирующим клапаном КЭр2, контроль расхода рецикла осуществляется по расходомеру F6. Давление в мембранном аппарате регулируется электрическим регулирующим клапаном КЭр1, расход концентрата устанавливается по расходомеру F5. Давление в мембранном аппарате контролируется датчиками давления P4 и P5.

Качество исходной воды и фильтрата отображается датчиками электропроводности Q1 и Q3 или кондуктометром «HANNA» HI 8333. Все показания датчиков вынесены на экран панели оператора.

Порядок проведения работы. 1. Залить в емкость Е1 100 л водопроводной воды шлангом от распределительного щита и включить мешалку М.

2. Включить шкаф управления и питание панели оператора. Перейти на окно «Модуль обратного осмоса» → «Автоматизированная часть стенда» → «Регулирование давления» → «Выбор направления потоков» → «Фильтрат в Е2» → «Концентрат в дренаж», далее перейти на рабочий экран режима регулирования давления. На экране ввода задать значения «Поток на рецикл» F6 5 л/мин и «Давление исходной воды» P4 6 бар. Кнопкой «Пуск» включить насос Н1, затем нажать кнопку «Датчики» и перейти на окно «Показания датчиков» (значения P4 и F6 задаются преподавателем и могут быть изменены).

3. После выхода на заданные значения P4 = 6 бар и F6 = 5 л/мин по часам засечь время начала эксперимента. Через пять минут снять показания датчиков с панели оператора, при необходимости отобрать пробы исходного раствора и фильтрата через пробоотборники ПО1 и ПО3 для замера электропроводности кондуктометром «HANNA» HI 8333.

4. Не отключая установку и не прекращая эксперимент, повторить п. 3 при других значениях давления исходной воды: P4 = 9; 12; 15 бар.

Результаты экспериментов занести в таблицу.

Давление, бар		Расход, л/мин				Электропроводность, мкСм/см		φ, %	G, л / (м ² · ч)
исходной воды, P4	концентрата, P5	исходной воды, F4 + F5	фильтрата, F4	концентрата, F5	на рецикл, F6	исходной воды, Q1	фильтрата, Q3		

Обработка результатов эксперимента. 1. Рассчитать значения селективности и водопроницаемости мембраны.

$$\varphi = (1 - Q3/Q1)100,$$

где φ – селективность мембраны, %; Q1, Q3 – электропроводность исходной воды и фильтрата, мкСм/см.

$$G = V/(F \tau),$$

где G – водопроницаемость (производительность) мембраны, л / (м² · ч); V – объем фильтрата, л.

2. Построить график зависимости водопроницаемости мембраны от рабочего давления процесса.

Лабораторная работа № 7

Изучение процесса разделения жидких смесей методом ультрафильтрации

Ультрафильтрация (УФ) – процесс разделения жидких систем на полупроницаемой мембране с величиной пор от 0,01 до 0,02 мкм, в которых молекулярная масса растворенных в растворителе компонентов значительно превышает молекулярную массу растворителя (500 Да и более). Осмотическое давление таких растворов очень мало, и им практически можно пренебречь. Ультрафильтрация применяется для удаления высокомолекулярной органики из воды, очистки промышленных и хозяйственных стоков, концентрирования соков, молока и т. д. Исходным сырьем для УФ могут быть сточные воды различных производств с содержанием эмульгированных масел до 10 г/л, ПАВ до 15 г/л, взвешенных неабразивных веществ до 150 г/л, рН среды 4 ... 10.

Цель работы: определение параметров процесса разделения жидких смесей методом ультрафильтрации; построение графиков зависимости селективности и проницаемости мембран от рабочего давления; концентрирование растворов высокомолекулярных соединений.

Оборудование и материалы: модуль ультрафильтрации БМ 683.06.00.00 с керамическим фильтрующим элементом Atech innovations MI-19/4-1000 (размер пор 0,05 мкм); мутномер «HANNA» 93703С; весы лабораторные SCL-150; мерный цилиндр объемом 1 л; стаканчики для отбора проб объемом 100 мл; секундомер; вода водопроводная; высокомолекулярное соединение (любое ПАВ, в данном случае используем ПАВ на основе сульфанола).

Характеристика керамического фильтрующего элемента: марка Atech innovations MI-19/4-1000; материал мембраны TiO_2 ; размер пор 0,05 мкм; молекулярная масса отсечения 20 кДа; длина 1 000 мм; диаметр 30 мм; площадь фильтрации 2 м²; рабочее давление 0,2 ... 0,6 МПа; подача разделяемой среды до 4,3 м³/ч; рН 0 ... 14.

Схема установки представлена на рис. 2.9.

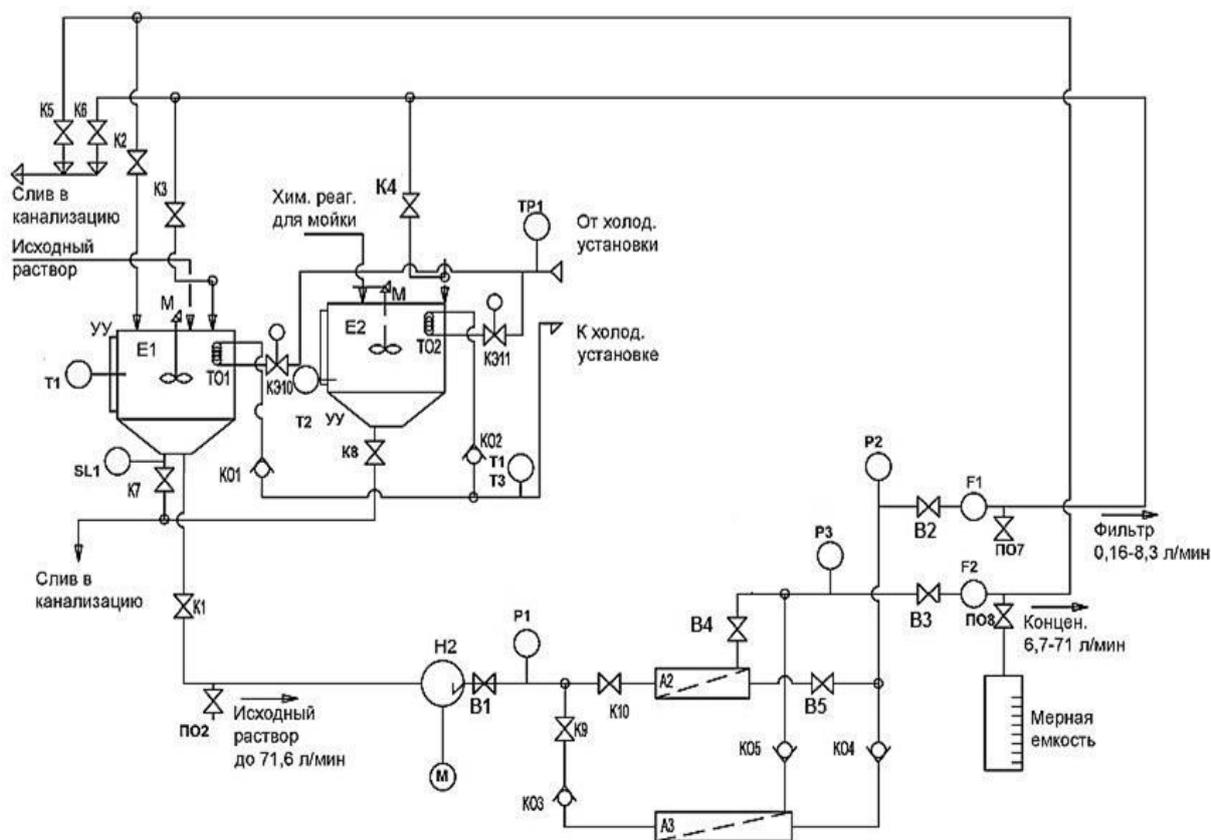


Рис. 2.9. Схема установки ультрафильтрации с керамическим фильтрующим элементом

Описание установки. Рабочий раствор высокомолекулярного соединения (ПАВ) приготавливается в емкости E1 ($V = 130$ л). Температура рабочего раствора в течение всего времени эксперимента не должна превышать $40 \dots 45$ °С. Контроль температуры в емкости E1 осуществляется датчиком температуры T1. При необходимости подключают теплообменник, через который циркулирует охлажденная вода от холодильной установки (расположена во вспомогательном модуле).

Насос H2 подает исходный раствор ПАВ на разделение в мембранный аппарат, состоящий из металлического корпуса, рассчитанного на давление 2,07 МПа, в котором установлена керамическая мембрана с размером пор 0,05 мкм и площадью фильтрации 2 м².

Процесс фильтрации происходит следующим образом. Разделяемая среда прокачивается со скоростью более 2 м/с над рабочей поверхностью мембраны. Под действием давления происходит разделение исходного потока на две части: прошедший через мембрану фильтрат и задержанный мембраной концентрат. За счет достаточно высокой скорости и турбулентности потока исключается накопление на поверхности мембраны большого количества загрязнений, что позволяет удерживать значение удельной производительности на заданном уровне.

В зависимости от целей и задач эксперимента потоки фильтрата и концентрата могут быть направлены в E1, E2 или в дренаж (канализацию). Направление потоков устанавливается вручную шаровыми кранами K2 – K6.

Расход концентрата регулируется вручную вентилем B3:

– по давлению (показания манометров P1 и P3), P1 не более 4 атм; разница давлений (P1 – P3) не более 1 атм;

– по расходу (показания расходомера F2).

Замеры расхода фильтрата проводятся при помощи мерного цилиндра и секундомера, пробы отбираются через пробоотборник ПО7.

Оценка качества процесса разделения проводится по показаниям мутности исходного раствора, фильтрата и концентрата. Замеры делают вручную мутномером «HANNA». Пробы исходного раствора отбирают через пробоотборник ПО2, пробы концентрата – через пробоотборник ПО8, пробы фильтрата – через пробоотборник ПО7.

Порядок проведения работы. 1. Проверить установку мембранного элемента, присоединение трубопроводов, состояние узлов, агрегатов.

2. Включить шкаф управления и панель оператора.

3. Приготовить рабочий раствор высокомолекулярного соединения. В емкость Е1 залить 100 л водопроводной воды, открыв вентиль в распределительном шкафу. Включить мешалку М в емкости Е1 переключением тумблера на самой мешалке. Установить число оборотов мешалки $n = 300 \dots 400$ об/мин и залить в Е1 предварительно взвешенное количество ПАВ – 50 г (концентрация исходного раствора около 0,05 %), перемешать в течение 10 ... 15 мин. Далее отобрать пробу исходного раствора на анализ.

4. В окне «Неавтоматизированная часть стенда» → «Задание насос Н2» выставить заданную производительность насоса Н2 70 %, открыть вручную краны К1, К9, вентили В2, В3, В1. Выбрать направление потоков: фильтрат в Е1 – открыть кран К3; концентрат в Е1 – открыть кран К2; остальные краны К4, К5, К6 закрыты.

5. Нажав кнопку «Пуск» на панели управления, включить насос Н2. Прикрывая вентиль В3, отрегулировать расход концентрата по давлению. Установить на входе в аппарат давление $P1 = 3,5$ кгс/см², при этом давление на линии Р3 должно быть около 3 атм (разница давлений ($P1 - P3$) не более 1 кгс/см²). Через 10 мин снять показания приборов Р1, Р2, Р3, F2.

Замерить расход фильтрата F3 при помощи мерного стакана и секундомера. Отобрать пробы исходного раствора, фильтрата и концентрата для анализа мутности.

Далее опыт повторить при других значениях давления Р1, заданных преподавателем (три-пять значений). Показания приборов, результаты замеров расхода фильтрата и мутности занести в таблицу, представленную ниже.

6. Без отключения установки перейти к концентрированию высокомолекулярных соединений.

Перенаправить поток фильтрата в емкость Е2, для чего вручную открыть кран К4 и закрыть кран К3.

Прикрывая вентиль В3, установить значение давления на входе в аппарат $P1 = 3,5$ кгс/см² (задается преподавателем). Засечь время

начала эксперимента и далее с интервалом в 10 или 15 минут регистрировать показания приборов SL1, P1, P2, P3, F2, замерить расход фильтрата F3 при помощи мерной емкости и секундомера, отобрать пробы исходного раствора, фильтрата и концентрата для контроля показателей мутности. Всего снять пять-семь показаний. Значения параметров процесса и результаты замеров занести в таблицу.

Показатель	Результаты эксперимента
Давление, кгс/см ² : на входе в аппарат P1 на линии концентрата P3 на линии фильтрата P2	
Расход, л/мин: концентрата, F2 фильтрата (мерная емкость), F3	
Мутность, единицы NTU: исходного раствора $M_{исх}$ фильтрата M_{ϕ} концентрата $M_{к}$	
Объем в E_1 , SL1, $V_1 \dots V_i$	
Селективность, %, $\phi = (1 - M_2/M_1)100$	
Удельная производительность, л / (м ² · ч), $G = \frac{60F3}{S_M}$	
Степень концентрирования, $K = V_1 / V_i$	

Обработка результатов эксперимента. 1. Рассчитать селективность процесса разделения:

$$\phi = (1 - C_2/C_1)100 \%,$$

где C_1 и C_2 – концентрация растворенного компонента в исходном растворе и фильтрате, г/л.

$$\text{Или } \phi = (1 - M_2/M_1)100 \%,$$

где M_1 и M_2 – мутность исходного раствора и фильтрата (единицы NTU).

2. Рассчитать удельную производительность (проницаемость) ультрафильтрационной мембраны по фильтрату:

$$G = \frac{60F3}{S_M},$$

где G – удельная производительность мембраны, л / (м² · ч); $F3$ – расход фильтрата, $F3 = V/\tau$, л/мин; S_M – рабочая поверхность мембраны, м².

3. Построить график зависимости $G = f(P)$, $\varphi = F(P)$.

4. Построить график зависимости производительности керамической мембраны по фильтрату ($F3$) от степени концентрирования раствора K : $K = V_1 / V_i$.

Лабораторная работа № 8

Очистка воды при помощи половолоконного фильтра

Половолоконный фильтр – разделительный элемент, состоящий из пучка параллельно установленных половолоконных трубок диаметром около 1 мм, концевые части которого закреплены в пластиковом блоке – коллекторе. При этом вода может подаваться как в каналы полых волокон, так и в межволоконное пространство. Размер пор, через которые происходит фильтрация, – около 1 мкм. Полое волокно изготавливается из поливинилиденфторида, обеспечивающего высокую химическую и механическую устойчивость, позволяющего проводить обратноточную промывку мембраны.

Установки с половолоконными мембранами предназначены в основном для предварительной подготовки воды и используются перед фильтрацией на установках обратного осмоса и ионообменных установках, а также для очистки от взвешенных, коллоидных, микробиологических и органических соединений. Эти установки максимально компактны. Затраты электроэнергии на выработку 1 м³ очищенной воды минимальны. По мере накопления твердых частиц на поверхности мембраны пропорционально возрастает трансмембранное давление (ТМД), и скопившиеся загрязнения удаляются физическим и химическим путем. Процесс физического удаления загрязнений – это обратноточная промывка, химическое удаление происходит с применением химикатов.

Половолоконные фильтры могут работать в режиме тангенциальной (cross-flow) и тупиковой фильтрации. При тангенциальной фильтрации разделяемую среду подают с определенной скоростью параллельно рабочему слою мембраны. Под действием давления происходит разделение исходного потока на две части: раствор, прошедший через мембрану (фильтрат, или пермеат), и раствор, задержанный мембраной (концентрат, или ретант), который содержит твердые частицы, бактерии и т. д. При тупиковой фильтрации подающийся на мембрану поток перпендикулярен ее поверхности. Весь объем жидкости проходит через мембрану, при этом твердые частицы образуют слой отложений и накапливаются на поверхности мембраны.

Чем больше время фильтрации, тем толще слой осадка. Как следствие, с увеличением толщины слоя уменьшается удельная производительность мембраны. Для удаления образовавшегося на поверхности мембраны слоя загрязнений используют регулярные прямые и обратноточные промывки.

На работу половолоконного фильтра оказывает влияние множество факторов: вязкость раствора, рН, температура, концентрация, размер задерживаемых частиц и т. д.

1. С увеличением вязкости проницаемость мембран падает.

2. С увеличением температуры проницаемость возрастает, однако повышение температуры приводит к изменению структуры мембраны и потере её селективных свойств.

3. Рост рН сопровождается увеличением потока пермеата в проточных аппаратах.

4. Рост концентрации взвешенных или коллоидных частиц в исходной смеси ведет к более сильному увеличению осадка и снижению производительности фильтра.

5. Размер взвешенных частиц оказывает влияние на процесс осадкообразования и формирования структуры осадка.

6. Проницаемость половолоконных мембран по чистой воде увеличивается с ростом давления, максимальное значение которого для ультрафильтрации не превышает 0,2 МПа. При дальнейшем увеличении давления наблюдаются усадка материала мембраны и ее необратимая механическая деформация, вызывающая резкий рост гидравлического сопротивления или частичный разрыв.

Различают два вида давления, воздействующего на разделяемую жидкость, – гидравлическое и трансмембранное. Гидравлическое давление действует вдоль фильтрационного элемента, и скорость фильтрации зависит от падения гидравлического давления

$$\Delta P = P_1 - P_2,$$

где P_1 – давление исходного раствора на входе в аппарат; P_2 – давление на выходе концентрата.

Трансмембранное давление – это перепад давлений между двумя сторонами мембраны в какой-то конкретной точке. В результате этого перепада возникает сила, проталкивающая фильтрат через мембрану. Максимального значения ТМД достигает на входе в фильтрационный элемент, минимального – на выходе из него. Среднее значение ТМД рассчитывается по формуле

$$\text{ТМД}_{\text{ср}} = (P_1 + P_2)/2 - P_3,$$

где P_3 – давление на выходе из фильтра.

Цель работы – изучение работы полуволоконного фильтра.

Оборудование и материалы: модуль ультрафильтрации БМ 683.06.00.00 ЗАО «БМТ» (автоматизированная часть) с полуволоконным мембранным элементом dizzer 220 производства INGE AG (Германия): длина 672 мм, диаметр 135 мм, площадь фильтрации 2,2 м²; мутномер «HANNA» 93703С; вода водопроводная; стаканчики для отбора проб объемом 100 мл.

Характеристика ультрафильтрационного полуволоконного элемента: марка элемента Inge dizzer 220; материал мембраны модифицированный полиэфирсульфон; молекулярная масса отсечения 100 ... 150 кДа; внутренний диаметр полого волокна 0,9 мм; площадь поверхности мембраны 2,2 м²; максимальное рабочее давление 0,5 МПа; рабочий диапазон рН 3 ... 10; диапазон рН в процессе химической мойки 1 ... 13; диапазон удельной производительности в процессе фильтрации 60 ... 140 л / (м² · ч); диапазон подачи в процессе обратноточной промывки 200 ... 250 л / (м² · ч); максимальная рабочая температура 40 °С.

Схема установки представлена на рис. 2.10.

Описание установки. Установка работает в автоматизированном режиме. На панели шкафа управления задают параметры процесса: подача исходной воды 300 ... 1 100 л/ч (давление в аппарате 0,1 ... 3,8 бар), продолжительность цикла фильтрации в диапазоне 10 ... 60 мин.

Принудительным переключением регулирующих клапанов проводится обратноточная промывка мембранного элемента (или при достижении значения ТМД, равного 0,6 бар) и выбирается направление потоков фильтрата (концентрата).

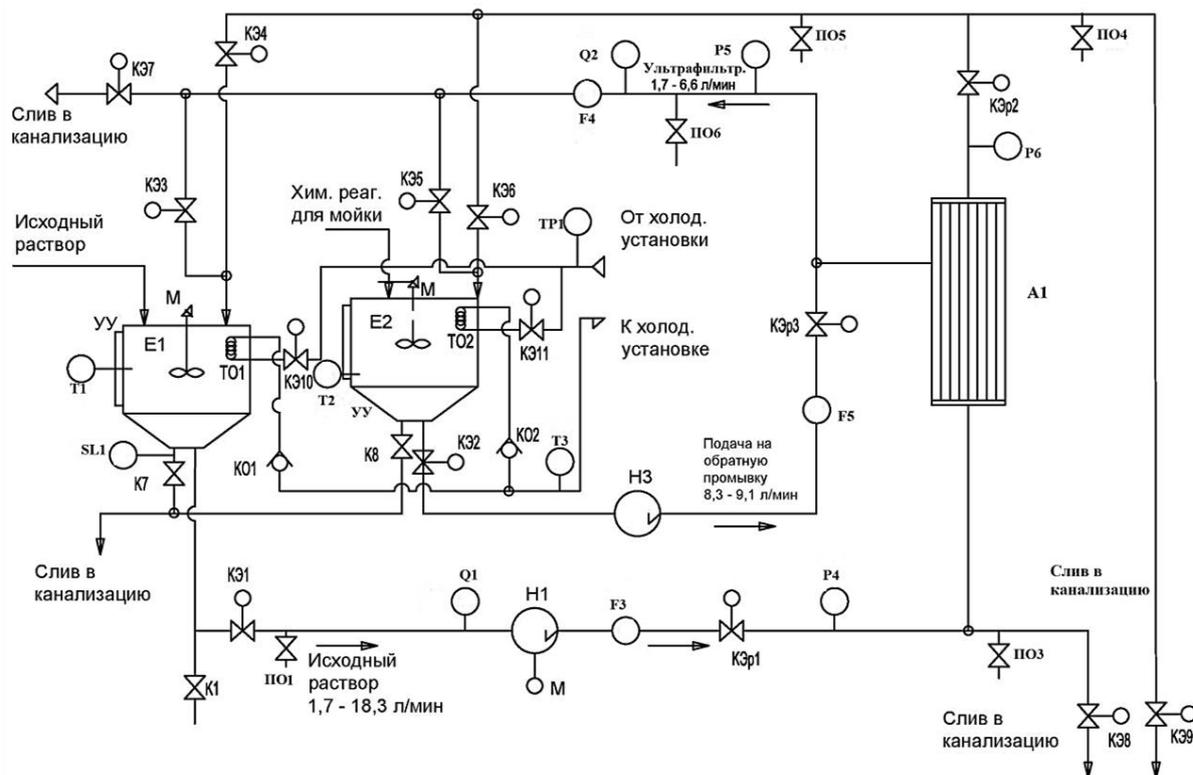


Рис. 2.10. Схема установки ультраfiltrации с полуволоконным фильтром

В емкость E1 заливается водопроводная вода через гибкий шланг от распределительного шкафа энергоносителей объемом 100 л.

Насосом Н1 исходная вода подается в аппарат А1 с полуволоконной мембраной, где в режиме тупиковой фильтрации проводится очистка исходной воды. Фильтрат сливается в емкость E2. В том случае, если выбирается направление потока фильтрата «В канализацию» или в «E1», часть потока в заданном объеме направляется в E2 для проведения обратноточных промывок. Периодически в соответствии с заданными параметрами процесса автоматически включается насос Н3, осуществляющий принудительную промывку аппарата А1 фильтратом из E2 в режиме «Прямоточная промывка» → «Обратноточная промывка вверх» → «Обратноточная промывка вниз», при этом образовавшиеся на стенках мембраны отложения удаляются потоком

фильтрата и сбрасываются в канализацию. По окончании цикла промывки установка автоматически переходит в режим фильтрации.

Температура в Е1 контролируется датчиком температуры Т1, при повышении температуры выше 40 °С вручную включают охлаждение (теплоноситель в ТО1 циркулирует через холодильную установку).

Уровень жидкости в Е1 контролируется датчиком уровня SL1 и визуально при помощи поплавкового уровнемера.

Расход исходного раствора контролируется расходомером F3, расход фильтрата – расходомером F4, расход воды на обратноточную промывку – расходомером F5.

Качество процесса очистки контролируется по показаниям мутности исходного раствора и фильтрата, определяемым переносным мутномером «HANNA». Проба исходного раствора отбирается через пробоотборник ПО1, проба фильтрата – через пробоотборник ПО6.

Значение ТМД отображено в окне «Датчики» на панели шкафа управления, куда выносятся и все остальные параметры процесса.

Порядок проведения работы. 1. Проверить установку мембранного элемента, присоединение трубопроводов, узлов, агрегатов. Заполнить емкость Е1 водопроводной водой, $V = 100$ л.

2. Включить общий тумблер в шкафу управления, подать питание на панель «Siemens», перейти к окну «Главный» → «Автоматизированная часть стенда» → «Задание промывки» и установить режим промывки:

- прямоточная промывка: $\tau = 10$ с, $Q = 5$ л/мин;
- обратноточная промывка «вверх»: $\tau = 20$ с, $Q = 8$ л/мин;
- обратноточная промывка «вниз»: $\tau = 25$ с, $Q = 8$ л/мин.

Установка на заполнение Е2 = 7 л (это минимально необходимый объем для проведения обратноточных промывок).

3. Вернуться в окно «Автоматизированная часть стенда» → «Тупиковая фильтрация», задать время между промывками $\tau = 10$ мин, значение потока $Q_1 = 1$ л/мин (проверить по расходомеру F4), установить направление потока фильтрата в Е2.

4. Включить насос Н1 кнопкой «Пуск» на панели управления и перейти к окну «Тупиковая фильтрация» → «Показания датчиков».

После выхода на режим через 1 мин снять показания датчиков Р4, Р6, Р5, F3, F4, объем Е1. Отобрать пробы исходного раствора и фильтрата через пробоотборники ПО1 и ПО6 для определения мутности. Кроме того, отобрать пробы концентрата для определения мутности в момент включения обратноточной промывки и в момент завершения обратноточной промывки «вниз». Далее снимать показания датчиков каждый раз до и после обратноточной промывки. Обратноточная промывка аппарата А1 проводится фильтратом из емкости Е2, который подается насосом НЗ, включающимся и отключающимся автоматически.

5. Довести уровень исходной воды в Е1 до 100 л и провести три-четыре цикла «Фильтрация» → «Прямоточная промывка» → «Обратноточная промывка вверх» → «Обратноточная промывка вниз».

6. Проверить наличие фильтрата в Е2, при необходимости добавить водопроводную воду и провести дополнительную принудительную промывку фильтра, нажав кнопку «Включить промывку».

7. Повторить эксперимент в соответствии с пп. 4 – 6 при следующих значениях потока: $Q_1 = 1$ л/мин, $Q_2 = 2,5$ л/мин, $Q_3 = 4$ л/мин, $\Delta q = 1$ л/мин или других значениях, заданных преподавателем. Занести все показания датчиков и результаты замеров мутности в таблицу, представленную ниже.

8. Отключить установку, нажав кнопку «Останов», слить раствор из емкостей Е1 и Е2 в дренаж через краны К8 и К9.

Обработка результатов эксперимента. 1. Рассчитать селективность по мутности раствора:

$$\varphi = (1 - M_2/M_1) 100 \%,$$

где M_1 – мутность исходного раствора, единицы NTU; M_2 – мутность фильтрата, единицы NTU.

2. Рассчитать удельную производительность (проницаемость):

$$G = V/(F\tau),$$

где G – проницаемость, л / ($m^2 \cdot ч$); V – объем фильтрата, л; F – рабочая поверхность, m^2 ; τ – время, ч.

3. Построить графики зависимостей селективности, проницаемости, ТМД от величины потока.

Этап цикла «Фильтрация – промывка»	I		II		III		IV	
	после выхода на режим	перед ОТП	после ОТП и выхода на режим	перед ОТП	после ОТП и выхода на режим	перед ОТП	после ОТП и выхода на режим	перед ОТП
Показатель процесса								
Давление на входе в аппарат P4, бар								
Давление на линии концентрата P6, бар								
Давление на линии фильтра P5, бар								
Расход исходного раствора, F3, л/мин								
Расход фильтра, F4, л/мин								
Объем в E1, л								
Время до промывки, с								
Температура в E1, °C								
ТМД, бар, (P4 + P6)/2 – P5								
Мутность исходного раствора M1, единицы NTU								
Мутность фильтра M2, единицы NTU								
Селективность, %								
Проницаемость, л / (м ² · ч)								

Контрольные вопросы

1. Какие методы мембранного разделения вы знаете?
2. Какова движущая сила процесса обратного осмоса?
3. Назовите основные характеристики процессов ультрафильтрации и обратного осмоса?
4. Каковы основные факторы, влияющие на процесс очистки воды методом обратного осмоса?
5. Какие типы мембран вы знаете?
6. Что такое коэффициент солеудержания мембраны? Как его рассчитывать?
7. Как рассчитать удельную производительность мембраны?
8. Как рассчитать селективность мембраны?
9. Что характеризует петля гистерезиса мембраны?
10. Как влияет концентрационная поляризация на производительность и селективность мембран?
11. Как влияет температура воды на селективность и проницаемость мембран?
12. Назовите достоинства и недостатки мембранных методов очистки воды.

3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Лабораторная работа № 9

Изучение процесса электрохимической очистки загрязненных природных и сточных вод методом электрокоагуляции

Цель работы – изучение процесса электрокоагуляции на примере обезвреживания хромсодержащего (Cr^{+6}) модельного раствора (содержание Cr^{+6} в исходном растворе $C_{\text{н}}$ 15 мг/л, содержание Cr^{+6} в очищенном растворе $C_{\text{к}} \leq 0,05$ мг/л).

Сущность процесса электрокоагуляции. При использовании в процессах электрохимической очистки анодов из железа и алюминия происходит их электролитическое растворение с переходом в раствор ионов этих металлов, которые затем при гидролизе образуют нерастворимые гидроксиды. Свежеприготовленные гидроксиды обладают повышенной адсорбционной активностью к коллоидам и взвешенным частицам. Этот процесс, называемый в общем случае электрокоагуляцией, широко используется при очистке воды от нерастворимых примесей, эмульгированных, а иногда и растворенных соединений, способных сорбироваться на хлопьях электрогенерированных коагулянтов (гидроксидов металлов). Причем сорбционная способность электрохимически генерируемых гидроокисей металлов выше, чем у таковых, полученных химическим путем.

Процесс электрокоагуляции можно разделить на следующие стадии:

- генерация ионов металла на поверхности электрода;
- миграция ионов металла с поверхности электрода в объем раствора;
- образование малорастворимых соединений металла с компонентами раствора;
- адгезия коллоидных частиц примесей и образовавшихся малорастворимых соединений.

В электрокоагуляторе стальной анод растворяется при пропускании постоянного тока: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e$.

Механизм анодного растворения железа можно представить по следующей схеме (при $\text{pH} > 2$):

- 1) $\text{Fe}^+\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{FeOH}^+ (\text{адс.}) + e^-$;
- 2) $\text{FeOH}^+ (\text{адс.}) + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 (\text{адс.})$;
- 3) $\text{Fe}(\text{OH})_2 (\text{адс.}) \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 (\text{водн.})$;
- 4) $\text{Fe}(\text{OH})_2 (\text{водн.}) \rightarrow \text{FeOH}^+ + \text{OH}^-$;
- 5) $\text{FeOH}^+ \rightarrow \text{Fe}^+ + \text{OH}^-$.

В данной схеме стадия, определяющая скорость реакции, – стадия 3, связанная с отрывом молекулы $\text{Fe}(\text{OH})_2$ от кристаллической решетки и транспортом ее в объем электролита. При этом если используется раствор серной кислоты, то приемлемая скорость растворения стального анода может быть достигнута лишь при наличии в этом растворе достаточного количества хлоридов, которые необходимы для активации стальных анодов.

При создании в приэлектродном слое условий, препятствующих диссоциации комплекса на простые ионы, а также при отсутствии механических воздействий, благоприятствующих отрыву молекулы от поверхности электрода (перемешивание жидкости, движение газовых пузырьков у поверхности электрода и т. д.), молекула закрепляется на поверхности электрода за счет физических связей, образуя мономолекулярный слой, а затем и полимолекулярный слой. Электропроводность границы раздела такого слоя и поверхности электрода резко падает по причине отсутствия химических связей между кристаллической решеткой электрода и молекулами формирующегося слоя. Наблюдается так называемый эффект «пассивации», т. е. резкое падение тока, проходящего через электродную ячейку при достижении определенного потенциала.

Основные факторы, влияющие на процессы анодного растворения и пассивации, – рН среды, температура, величина анодной плотности тока, ионный состав воды и др.

Стабильная генерация ионов металла возможна при снижении рН раствора, контактирующего с растворяющимся металлом, до значений, обеспечивающих предотвращение образования нерастворимых соединений на границе электрод – раствор.

Повышение концентрации иона-депассиватора интенсифицирует процесс растворения за счет вытеснения им с поверхности электрода ионов, способных образовывать нерастворимые соединения с генерируемым ионом металла.

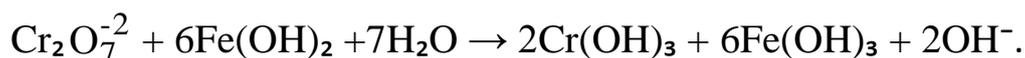
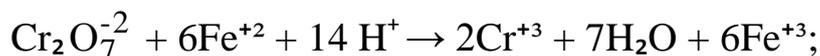
Процесс электрокоагуляции может быть значительно интенсифицирован при повышении температуры обрабатываемых вод до 60 ... 80 °С и анодной плотности тока до 2 ... 2,5 А/дм².

Ионный состав воды также оказывает воздействие на процесс растворения электродов. Пассивирующее влияние на процесс растворения оказывают анионы PO₄⁻³, CO₃⁻², HCO₃⁻, NO₂⁻, NO₃⁻. Активирующее действие на процесс анодного растворения оказывает анионный состав электролита. По своей активирующей способности анионы располагаются в следующем порядке: Cl⁻ > Br⁻ > I⁻ > F⁻ > ClO₄⁻ > OH⁻ > SO₄⁻². Таким образом, вводя в раствор поваренную соль (что и делают на практике), можно значительно увеличить время работы анода до пассивации. Другой, не менее эффективный способ активирования анодов – переполюсовка, т. е. очистка электрода выделяющимся водородом.

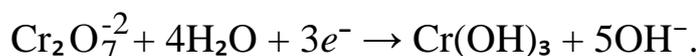
Величина анодной плотности тока – это токовая нагрузка в амперах (миллиамперах, килоамперах), которая подводится к единице площади поверхности электрода.

Оптимальная анодная плотность тока для алюминия лежит в пределах 2 ... 15 мА/см², для железа – в пределах 1 ... 10 мА/см². Повышение плотности тока выше 12 мА/см² ведет к пассивации железного анода.

При электрокоагуляционном методе происходит химическое восстановление Cr⁺⁶ ионами Fe⁺², образующимися в процессе электролитического растворения анодов, а также окисление гидроксида железа Fe(OH)₂, образующегося в обрабатываемой воде при взаимодействии Fe⁺² и OH⁻ при pH ≥ 5,5, согласно следующим химическим реакциям:



Дополнительно происходят катодные электрохимические процессы восстановления ионов хрома:



При выборе оптимальных технологических режимов электрокоагуляции необходимо по стехиометрическим соотношениям исходного содержания Cr^{+6} и требуемого расхода железа рассчитывать теоретическое количество электричества в соответствии с законом Фарадея.

Количество электричества, затрачиваемое на восстановление 1 мг Cr^{+6} , существенно зависит от рН обрабатываемой воды. При снижении рН исходной воды от 7,0 до 3 ... 3,5 количество электричества уменьшается в 1,3 ... 1,5 раза. Это позволяет использовать кислотный резерв для снижения расхода электричества на восстановление хрома.

Рекомендуемые анодные плотности тока для концентрированных растворов составляют 0,6 ... 1,5 А/дм², для слабоконцентрированных растворов (< 100 мг/л) – 0,15 ... 0,8 А/дм².

При электролизе обрабатываемый раствор подщелачивается, так как концентрация водородных ионов в результате вышеприведенных реакций, а также электрохимического выделения газообразного водорода уменьшается, что благоприятствует коагуляции гидроксидов хрома и железа с образованием хлопьев, на которых происходит адсорбция других примесей, содержащихся в сточных водах.

Для обеспечения лучшей седиментации гидроксидов металлов после электрокоагуляции необходимо подщелачивать раствор до рН 8 ... 10.

Метод электрохимической коагуляции целесообразно применять при содержании Cr^{+6} до 150 мг/л, так как увеличение его концентрации вызывает возрастание удельного расхода металла и электроэнергии, а также пассивацию железных анодов, вследствие чего ухудшается их электролитическое растворение и снижается выход по току. Для предотвращения пассивации предлагается использовать аноды из меди и ее сплавов, добавлять в сточные воды некоторый избыток NaCl. Электрообработка жидкости обычно осуществляется в пластинчатых электролизерах вертикального исполнения с подводом очищаемой жидкости снизу вверх.

Расстояние между электродами 6 ... 12 мм, толщина электродов 3 ... 8 мм, соотношение анодной и катодной площади 1:1, скорость воды 1 ... 2 м/мин. Расчет основных параметров экспериментального процесса электрокоагуляции см. в приложении.

Оборудование, материалы: 1) модуль электрохимической обработки БМ 683.01.00.000, который включает в себя: емкость исход-

Описание установки. Исходный раствор из емкости E1 дозирующим насосом НД1 с заранее рассчитанным расходом подается в электродную зону электрохимического модуля ЭХМ. После включения насоса НД1 автоматически включается насос НД2. Насос-дозатор НД2 предназначен для дозирования реагентов (раствор кислоты или щелочи) из емкости E2 непосредственно в поток исходного раствора с целью поддержания заданного значения рН. Последнее отображается датчиком контроля рН Q3. При необходимости подача насоса НД2 может быть откорректирована.

После заполнения исходным раствором электродной зоны ЭХМ автоматически с запаздыванием τ_1 включается выпрямитель постоянного тока ВАК и устройство снятия флотошлама ШУ. Запаздывание τ_1 рассчитывается исходя из времени заполнения электродной зоны ЭХМ. Значение токовой нагрузки, которая подается на клеммы электродов выпрямителя, определяется и выставляется на панели выпрямителя. Обработанный в электродной камере раствор через перегородку самотеком перемещается в зону отстаивания ЭХМ и далее через переливной карман в емкость-отстойник E4. Для обеспечения более эффективного осветления в поток перед отстойником E4 насосом НД3 дозируется флокулянт. Насос НД3 включается автоматически с запаздыванием τ_2 , которое рассчитывается исходя из общего объема ЭХМ.

В результате электрохимической обработки в аппарате ЭХМ происходит ряд процессов:

- изменение дисперсного состояния примесей за счет их коагуляции под действием потенциалообразующих ионов железа (или алюминия), образующихся при электрохимическом растворении электродов;
- сорбция примесей на поверхности получаемого электролитически гидроксида железа (или алюминия).

Шлам с поверхности ЭХМ собирается скребками шламоудалителя в приемный карман, откуда он самотеком перемещается в колбу Бунзена с воронкой Бюхнера КБ, где под вакуумом обезвоживается, и в случае необходимости направляется на анализ.

По окончании процесса, т. е. когда весь объем исходного раствора или некоторая его часть из емкости Е1 переработана, автоматически отключаются насосы, выпрямитель, шламоудалитель и вакуум-насос.

Затем проводится отбор пробы очищенной воды для определения содержания катионов Cr^{+6} . При необходимости процесс повторяется с другими заданными параметрами (токовая нагрузка, рН среды или расход).

Очищенная и осветленная вода после отстаивания в отстойнике Е4 сливается в приемную емкость Епр или канализацию. Осадок из нижней части отстойника Е4 при необходимости сливается в колбу Бунзена для обезвоживания.

Порядок проведения работы. 1. Включить установку через общий выключатель нагрузки, включить питание панели оператора переключателем «ВКЛ», открыть окно «Главный».

2. Приготовить хромсодержащий модельный раствор:

1) открыть кран подачи водопроводной воды на распределительном щитке;

2) на панели управления в окне «Главный» выбрать «Автоматизированный режим» → «Приготовление модельного раствора». В окне «Задание объема» задать объем 20 л.

После заполнения требуемого объема подача воды отключается автоматически. Уровень жидкости в Е1 контролируется датчиком уровня L1;

3) включить мешалку М, задать число оборотов $n = 300 \dots 400$ об/мин на пульте управления мешалки и при постоянном перемешивании засыпать предварительно взвешенные компоненты:

– хлорид натрия 8 г (концентрация 0,4 г/л);

– сульфат натрия 8 г (концентрация 0,4 г/л);

– бихромат натрия 0,756 г (концентрация $C_n \text{Cr}^{+6}$ 15 мг/л).

После перемешивания в течение 15 минут отобрать пробу исходного модельного раствора на анализ. Перемешивание непрерывное в течение всего времени эксперимента.

3. Подготовить к работе электрокоагулятор:

1) вставить в электродную камеру ЭХМ блок растворимых электродов (материал сталь (Ст3)), площадь электродов 24 дм²;

2) подключить электродные шины к кабелям источника тока ВАК: анодная шина – к плюсу, катодная – к минусу;

3) открыть вручную краны К, К7, К8.

4. Провести процесс электрокоагуляции: 1) на панели шкафа управления выбрать «Автоматизированный режим» → «Электрокоагуляция», в окне «Электрокоагуляция 1» задать параметры процесса:

– время до включения ВАК 12 мин (выбирается с учетом заполнения электродной камеры ЭХМ);

– время до включения насоса НД3 30 мин (выбирается с учетом заполнения всего объема ЭХМ);

– время эксперимента 130 мин (выбирается с учетом объема перерабатываемого модельного раствора и производительности насоса НД1).

Далее в окне «Электрокоагуляция 2» в поле «Задание НД1» ввести значение производительности насоса НД1 4 л/ч;

2) на панели насоса-дозатора НД2 (дозирование 0,5%-й серной кислоты) выставить производительность 4 % (80 мл/ч). Максимальная производительность насоса НД2 9,94 л/ч;

3) на панели насоса-дозатора НД3 (подача флокулянта) задать производительность пять импульсов в минуту (расчетная доза 0,1 % раствора флокулянта (концентрация 2 мг/л));

4) нажав кнопку «Пуск» в окне «Электрокоагуляция 2», включить насосы НД1, НД2 и заполнить исходным раствором электродную камеру ЭХМ, после чего автоматически (с запаздыванием τ_1) включается выпрямитель постоянного тока ВАК. На панели выпрямителя вручную установить значение токовой нагрузки $J = 1$ А. После нажатия кнопки «Старт» на панели выпрямителя на электродный блок подается ток, затем начинается процесс электрокоагуляции. Напряжение на рабочей панели ВАК $U = 0,1 \dots 10$ В не регламентируется. С этого момента с интервалом 15 мин фиксируются параметры процесса и отбираются пробы исходного и очищенного растворов для аналитического контроля;

5) шламоудалитель ШУ включается одновременно с выпрямителем. Шлам с поверхности ЭХМ собирается в приемный карман, откуда самотеком перемещается в колбу Бунзена (КБ) с воронкой Бюхнера, где под вакуумом обезвоживается, и при необходимости подается на анализ. Клапан К3 на линии, подводящей вакуум, открывается спустя 2 мин после включения выпрямителя;

6) очищенный раствор перетекает через перегородку в успокоительную камеру и далее через переливной карман самотеком перемещается в отстойник Е4;

7) после отстаивания осветленный раствор через кран К4 сливается в любую емкость, а осадок из нижней части Е4 через кран К3 дренируется в колбу Бюхнера на обезвоживание;

8) после завершения эксперимента автоматически отключается все электрооборудование модуля. Вручную открыть краны К14, К5, К9, К3. Остатки раствора из емкостей Е1, ЭХМ, Е4 сливаются в канализацию. Оборудование промывается водопроводной водой.

5. Контролировать параметры процесса и осуществлять аналитический контроль:

1) в течение всего времени эксперимента осуществляется автоматический контроль параметров процесса с отображением их значений на экране «Электрокоагуляция 2»:

- рН исходного раствора – датчик Q3;
- рН очищенного раствора – датчик Q4;
- электропроводность исходного раствора – датчик Q1;
- электропроводность очищенной воды – датчик Q2;
- уровень раствора в емкости Е1 – датчик L1;
- температура в ЭХМ – датчик T1.

В случае необходимости осуществляется контроль значений рН портативным рН-метром «HANNA», а значений электропроводности – кондуктометром «HANNA»;

2) аналитический контроль исходного раствора и очищенной воды провести по содержанию Cr^{+6} (ПНД Ф 14.1:2.52-96 «Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации хрома в природных и сточных водах фотометрическим методом с дифенилкарбазидом»);

3) все параметры процесса и результаты аналитического контроля занести в таблицу.

Показатель	Продолжительность процесса, мин			
	15	30	60	90
Контролируемые параметры:				
кислотность исходной воды, Q_3	+	+	+	+
кислотность очищенной воды, Q_4	-	-	-	+
электропроводность исходной воды, Q_1 , мкСм/см	+	+	+	+
электропроводность очищенной воды, Q_2 , мкСм/см	-	-	-	+
Аналитический контроль:				
кислотность исходной воды	+	-	-	-
кислотность очищенной воды	-	-	-	+
электропроводность исходной воды, мкСм/см	+	+	+	+
электропроводность очищенной воды, мкСм/см	-	-	-	+
концентрация хрома (VI) в исходной воде, мг/л	-	-	-	+
концентрация хрома (VI) в очищенной воде, мг/л	-	-	-	+

Примечание. «+» – в ходе эксперимента значение показателя определяют. «-» – в ходе эксперимента значение показателя не определяют.

Контрольные вопросы

1. Из каких элементов состоит электролизная система?
2. Какие электрохимические процессы протекают при электролизе?
3. Охарактеризуйте первый закон М. Фарадея.
4. Что такое выход по току?
5. Раскройте сущность процесса электрокоагуляции.
6. Нарисуйте схему и объясните аппаратное оформление процесса электрокоагуляции.
7. Назовите основные стадии процесса электрокоагуляции.
8. Охарактеризуйте явление пассивации электрода.
9. Перечислите основные факторы, влияющие на процессы анодного растворения и пассивации поверхности электрода.

Техника безопасности при проведении лабораторных работ

1. Соблюдать правила охраны труда при работе в химических лабораториях и правила безопасной работы с химическими веществами.
2. Работы в лаборатории должны проводиться только на исправном оборудовании.
3. Запрещается переносить включенные приборы и ремонтировать оборудование, находящееся под током.
4. При отключении силовой нагрузки все электрооборудование должно быть немедленно отключено.
5. Не оставлять без присмотра работающие установки.
6. По всем вопросам, возникающим в ходе работы, обращаться только к преподавателю и ведущему инженеру.
7. Содержать рабочее место в чистоте и порядке, не загромождать его посторонними предметами.
8. При несчастном случае пострадавшему немедленно оказать первую помощь и при необходимости вызвать врача. О происшествии немедленно сообщить зав. кафедрой, зав. лабораториями и в отдел охраны труда. До прибытия медицинского работника пострадавшему обеспечить покой, приток свежего воздуха.
9. По окончании работы выключить установки и привести в порядок рабочее место.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Лабораторные работы по основным современным методам очистки природных и сточных вод позволяют студентам ознакомиться с общими положениями очистки, с устройством и принципом работы оборудования по очистке загрязненных стоков, с приборами контроля, анализа и автоматического управления ведением процесса, освоить технику работы на современном технологическом оборудовании, учат выбирать оптимальную технологическую схему очистки сточных вод с учетом их качественного и количественного состава.

Объем представленного издания не позволяет раскрыть другие достаточно важные методы очистки природных и сточных вод, но качественное усвоение обучающимися тех методов, которые рассмотрены в данном лабораторном практикуме, способствует принятию ими правильных практических решений при выборе конкретной технологии очистки воды, что важно в их дальнейшей работе в качестве специалистов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Трифорова, Т. А.* Прикладная экология : учеб. пособие для вузов / Т. А. Трифонова, Н. В. Селиванова, Н. В. Мищенко. – М. : Академпроект, 2007. – 320 с. – ISBN 5-8291-0502-0.

2. *Родионов, А. И.* Техника защиты окружающей среды : учеб. пособие для вузов / А. И. Родионов, В. Н. Клушин, Н. С. Торочешников. – М. : Химия, 1989. – 512 с.

3. Руководство к практическим занятиям в лаборатории по процессам и аппаратам химической технологии : учеб. пособие для вузов / под ред. П. Г. Романкова. – Л. : Химия, 1987. – 248 с.

4. Гидромеханические процессы : метод. указания к лаб. работам. В 2 ч. Ч. 1 / сост. : В. А. Лабутин [и др.]. – Владимир, 1994. – 28 с.

5. *Касаткин, А. Г.* Основные процессы и аппараты химической технологии : учеб. для вузов / А. Г. Касаткин. – 10-е изд. – М. : Альянс, 2004. – 753 с. – ISBN 5-98535-004-5.

6. Основные процессы и аппараты химической технологии : пособие по проектированию / Г. С. Борисов [и др.] ; под ред. Ю. И. Дытнерского. – М. : Химия, 1991. – 496 с. – ISBN 5-7245-0133-3.

7. *Яковлев, С. В.* Технология электрохимической очистки воды / С. В. Яковлев, И. Г. Краснобородько, В. М. Рогов. – Л. : Стройиздат, 1987. – 312 с. – ISBN 5-274-00174-2.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Расчет основных параметров экспериментального процесса электрокоагуляции

Перед проведением экспериментальных работ рассчитывают токовую нагрузку, необходимую для наработки коагулянта, обеспечивающего нужную степень очистки в процессе электрокоагуляции.

Расчеты выполняют на основе законов Фарадея. Эти законы устанавливают пропорциональную и количественную зависимости между количеством электричества, прошедшего через границу электрод – раствор, и количеством вещества, претерпевшего те или иные изменения на этой границе.

Первый закон Фарадея определяет прямую пропорциональность химического действия электрического тока, т. е. отношение количества вещества, прореагировавшего на электроде, к абсолютному количеству прошедшего через систему электричества:

$$\Delta m = A_3 t_3,$$

где Δm – количество вещества, выделившегося на электроде; A_3 – коэффициент, представляющий собой количество вещества, прореагировавшего при прохождении через электролит единицы количества электричества, и называющийся электрохимическим эквивалентом, $A_3 = \Delta m$ при $q_3 = It_3 = 1 \text{ А} \cdot \text{ч}$; t_3 – время, ч.

Второй закон Фарадея отражает связь между количеством прореагировавшего на границе электрод – раствор вещества и его химической природой и формулируется следующим образом: при прохождении определенного количества электричества через электролит количества различных веществ Δm , прореагировавших (выделившихся) на электродах, пропорциональны их химическим эквивалентам A_x :

$$\Delta m_1/A_{x1} = \Delta m_2/A_{x2} = \Delta m_3/A_{x3} = \dots = \text{const.}$$

Химический эквивалент – это отношение атомной массы M какого-либо элемента к его валентности z , т. е. $A_x = M/z$.

Экспериментально было установлено, что при прохождении одного и того же количества электричества, равного 96 500 Кл (или 26,8 А · ч), на электродах выделяются одни и те же количества вещества, численно равные их химическим эквивалентам. Это количество электричества называют постоянной Фарадея F .

Согласно объединенному закону Фарадея количество электричества, равное 1 F, всегда изменяет электрохимически 1 г-экв вещества независимо от его природы, величины тока, формы и материала электрода, конструкции электролизера.

Математическая запись объединенного закона Фарадея имеет следующий вид:

$$\Delta m = \frac{It_{\text{э}}M}{96500z}$$

На практике электрохимические эквиваленты чаще всего относятся не к постоянной Фарадея F, а к 1 А · ч. В таком случае электрохимический эквивалент выразится как $M/26,8z$.

Значения электрохимических эквивалентов элементов, наиболее часто встречающихся при электрообработке водных систем, представлены в табл. П1.

Законы Фарадея принадлежат к числу наиболее точных законов природы и не имеют исключений в применении к процессам, протекающим на границе электрод – раствор, т. е. на границе между проводниками первого и второго рода. Однако при проведении на практике процессов электролиза встречаются кажущиеся отклонения от этих законов. Причины этих отклонений следующие: совместный разряд на электроде различных ионов, наличие в системе взаимодействия продуктов электродных реакций, реакции этих продуктов с электролитом (вторичные реакции), катодное восстановление анодных продуктов, утечка тока и другие затруднения.

С целью учета влияния побочных параллельных и вторичных реакций введено понятие выхода по току $V_{\text{т}}$, которое характеризует полезное использование тока и ту часть количества протекающего электричества, которая приходится на долю целевой электродной реакции:

$$V_{\text{т}} = \Delta m_{\text{пр}} / \Delta m_{\text{т}},$$

где $\Delta m_{\text{пр}}$ и $\Delta m_{\text{т}}$ – количество основного целевого продукта, которое выделилось и которое должно было выделиться теоретически по закону Фарадея при пропускании одного и того же количества электричества.

Выходы по току для процессов анодного растворения приведены в табл. П2.

После определения токовой нагрузки рассчитывают параметры очистки сточных вод методом электрокоагуляции. В данном случае речь идет о сточных водах гальванических производств, а также о сточных водах, которые необходимо очистить от примесей тяжелых металлов.

Доза тяжелого металла, который необходимо удалить из сточной воды,

$$m_{\text{мет}} = Q(C_{\text{нач}} - C_{\text{кон}}),$$

где $m_{\text{мет}}$ – доза тяжелого металла в исходной сточной воде, г/ч; Q – производительность установки по исходной сточной воде (задают исходя из времени пребывания исходной сточной воды в электродной зоне электрокоагулятора или из скорости движения воды в межэлектродном пространстве, табл. ПЗ), л/ч; $C_{\text{нач}}$ – концентрация тяжелого металла в исходной сточной воде (определяют по результатам анализа сточной воды), г/л; $C_{\text{кон}}$ – конечная концентрация тяжелого металла в очищенной воде (задают по данным заказчика), г/л.

Масса коагулянта (железа), которая необходима для удаления тяжелого металла (удельный расход коагулянта (железа) принять из табл. ПЗ),

$$m_{\text{Fe}} = k_{\text{уд}} m_{\text{мет}},$$

где m_{Fe} – масса коагулянта (железа), необходимая для удаления тяжелого металла, г; $k_{\text{уд}}$ – удельный расход железа, г/г (см. табл. ПЗ); $m_{\text{мет}}$ – доза тяжелого металла в исходной сточной воде, г/ч.

Токовая нагрузка, необходимая для выработки рассчитанного количества коагулянта,

$$I = \frac{m_{\text{Fe}}}{K\tau V_{\text{T}}^{\text{a}}},$$

где I – токовая нагрузка, которая необходима для выработки нужного количества коагулянта, А; m_{Fe} – масса коагулянта (железа или алюминия), необходимая для удаления тяжелого металла, г; K – массовый электрохимический эквивалент железа, г / (А · ч) (см. табл. П1); τ – время, ч; V_{T}^{a} – выход по току железа или алюминия на аноде (см. табл. П2).

Далее проводится процесс очистки согласно рассчитанному параметру (токовая нагрузка). Время процесса, рН обрабатываемой воды, тип электрода подбирают в соответствии с табл. ПЗ.

Для поддержания заданного значения рН раствора в установке электрокоагуляции предусмотрен узел дозировки реагента (кислоты

или щелочи). При расчете объема подаваемого реагента необходимо руководствоваться следующими данными:

– ориентировочная доза щелочи, необходимая для того, чтобы увеличить значение рН раствора на одну единицу, составляет 0,5 ... 0,6 мг-экв/л;

– ориентировочная доза кислоты, необходимая для того, чтобы уменьшить значение рН раствора на единицу, составляет 50 ... 100 мг/л.

Однако для уточнения указанных величин необходимо провести предварительное титрование обрабатываемой сточной воды.

По окончании эксперимента проводят анализ очищенной сточной воды.

Таблица П1

Электрохимические эквиваленты некоторых металлов и газов

Металл или сплав	Валентность	Электрохимический эквивалент K , г / (А · ч)
Алюминий	2	0,336
Ванадий	5	0,378
Вольфрам	6	1,14
Железо	2	1,044
	3	0,69
Кобальт	2	1,08
	3	0,756
Магний	2	0,45
Медь	1	2,37
	2	1,182
Молибден	4	0,894
Никель	2	1,092
	3	0,726
Ниобий	3	1,146
Олово	2	2,112
	4	1,056
Свинец	2	3,864
Тантал	3	2,25
	5	1,35
Титан	4	0,444
Хром	3	0,648
	6	0,324
Цинк	2	0,122
Водород	1	0,037
Кислород	–	0,299

Таблица П2

Характеристика анодных материалов для процессов электрокоагуляции

Материал анода	Плотность анодного материала, т/м ³	Выход по току анодного материала, %	Электрохимический эквивалент, г/(А · ч)	Коэффициент использования материала анода	Линейный электрохимический эквивалент, мм/(А · мин)
Сталь (0 – 10)	7,86	0,9	1,044	0,8 – 0,9	0,022
Алюминий	2,58	0,85	0,336	0,8 – 0,9	0,020

Таблица П3

Выбор условий процесса очистки сточных вод методом электрокоагуляции

Рекомендуемый параметр очистки	Категория сточных вод							
	Кожзаводы	Меховые фабрики	Фабрики искусственной кожи	Мясокомбинаты	Молокозаводы	Нефтепродукты сточные воды	Гальванические производства	
							Совместное присутствие Cr, Zn, Cu	Совместное присутствие Cr, Ni, Cd
Тип электрода: алюминий СтЗ	- +	- +	+ -	- +	+ -	+ -	- +	- +
Значение pH	8 – 10	8 – 10	6 – 7	8 – 9	6 – 8	7 – 8	4 – 7	5 – 7
Расход тока, (А · ч) / м ³	1100 – 2900	360 – 1100	55 – 60	290 – 430	360 – 540	140 – 220	110 – 540	110 – 540
Плотность тока, А/дм ²	50 – 100	100 – 200	50 – 70	150 – 200	40 – 60	150 – 200	30 – 50	30 – 50

Рекомендуемый параметр очистки	Категория сточных вод							
	Кожзаводы	Меховые фабрики	Фабрики искусственной кожи	Мясокомбинаты	Молокозаводы	Нефтедержажие сточные воды	Гальванические производства	
							Совместное присутствие Cr, Zn, Cu	Совместное присутствие Cr, Ni, Cd
Расстояние между электродами, мм	20	20	15	20	15	20	8 – 10	8 – 10
Скорость движения воды в межэлектродном пространстве, м/ч	40 – 100	40 – 100	30 – 100	30 – 90	20 – 80	60 – 100	50 – 100 (рекомендуемое время обработки в электрокоагуляторе 0,02 – 0,2 ч)	
Расход железа, г/г, для удаления металла:								
Zn (II)	–	–	–	–	–	2,5 – 3	2,5 – 3	2,5 – 3
медь (II)	3,0 – 3,5	–	–	–	–	3,0 – 3,5	3,0 – 3,5	3,0 – 3,5
кадмий (II)	–	–	–	–	–	4,0 – 4,5	4,0 – 4,5	4,0 – 4,5
никель (II)	–	–	–	–	–	5,5 – 6,0	5,5 – 6,0	5,5 – 6,0
хром (VI)	3,0 – 3,5	–	–	–	–	3,0 – 3,5	3,0 – 3,5	3,0 – 3,5

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. МЕХАНИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ	4
Осаждение твердых частиц в водной среде	4
<i>Лабораторная работа № 1. Осветление водных суспензий</i> <i>в тонкослойных отстойниках</i>	8
<i>Лабораторная работа № 2. Сгущение водных суспензий</i>	13
Контрольные вопросы	16
Фильтрование	16
<i>Лабораторная работа № 3. Исследование процесса</i> <i>напорной фильтрации</i>	19
<i>Лабораторная работа № 4. Обезвоживание осадка</i> <i>на вакуум-фильтре</i>	22
Контрольные вопросы	26
2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ	27
Очистка воды с помощью пористых мембран	27
<i>Лабораторная работа № 5. Изучение процесса</i> <i>обессоливания воды высоконапорным осмосом</i>	37
<i>Лабораторная работа № 6. Очистка воды</i> <i>наночисточной мембраной</i>	40
<i>Лабораторная работа № 7. Изучение процесса разделения</i> <i>жидких смесей методом ультрафильтрации</i>	43
<i>Лабораторная работа № 8. Очистка воды при помощи</i> <i>полуволоконного фильтра</i>	48
Контрольные вопросы	55
3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ	56
<i>Лабораторная работа № 9. Изучение процесса</i> <i>электрохимической очистки загрязненных природных</i> <i>и сточных вод методом электрокоагуляции</i>	56
Контрольные вопросы	65
Техника безопасности при проведении лабораторных работ	66
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	67
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	68
ПРИЛОЖЕНИЕ	69

Учебное издание

ИЛЬИНА Марина Евгеньевна
СЕЛИВАНОВ Олег Григорьевич
ЛИЦОВА Татьяна Владимировна

ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭКОЛОГИЯ. РАЦИОНАЛЬНОЕ ВОДОПОЛЬЗОВАНИЕ

Лабораторный практикум

Редактор Т. В. Евстюничева
Технический редактор С. Ш. Абдуллаева
Корректор Е. С. Глазкова
Компьютерная верстка Л. В. Макаровой

Подписано в печать 11.07.16.
Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 4,42. Тираж 80 экз.

Заказ

Издательство

Владимирского государственного университета
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых.
600000, Владимир, ул. Горького, 87.