

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Чипрякова Анастасия Павловна

**Гибридный реагентно-ультразвуковой метод
очистки воды**

05.17.08 - Процессы и аппараты химических технологий

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Кулов Николай Николаевич

Москва – 2015 год

Содержание

Введение	6
Глава 1. Литературный обзор	12
1.1. Кристаллизация.....	12
1.1.1. Механизм и кинетика кристаллизации	12
1.1.2. Гомогенная нуклеация.....	15
1.1.3. Индукционный период	17
1.1.4. Межфазное натяжение.....	21
1.1.5. Экспериментальная часть	23
1.1.6. Гетерогенная нуклеация	25
1.1.7. Способы интенсификации процесса кристаллизации.....	25
1.2. Жёсткость воды.....	28
1.2.1. Основные промышленные способы умягчения воды	30
1.3. Методы очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.....	35
1.3.1. Химическое осаждение	36
1.3.2. Адсорбция	38
1.3.3. Ионный обмен.....	40
1.3.4. Коагуляция и флокуляция	40
1.3.5. Другие методы.....	41
1.4. Ультразвук и его применение для интенсификации.....	42
1.4.1. Воздействие ультразвука на процессы разделения	43
1.4.2. Воздействие ультразвука на процесс кристаллизации	44
1.5. Аппаратурное оформление.....	45
1.5.1. Процесс умягчения воды.....	45
1.5.2. Очистка воды от ионов тяжелых металлов	46
Выводы из литературного обзора.....	49
Глава 2. Установка и методика проведения экспериментов. Исходные растворы, реагенты, материалы	52
2.1. Установки для изучения процессов.....	52

2.1.1. Установка для изучения процесса кристаллизации	52
2.1.2. Установка для процесса микрофльтрации	53
2.1.3. Ультразвуковая установка	54
2.2. Методы измерения.....	55
2.3. Методика определения концентрации рабочих растворов.....	55
2.3.1. Определение общей жесткости	55
2.3.2. Определение кальциевой жесткости.....	56
2.3.3. Определение концентрации ионов никеля.....	56
2.3.4. Определение концентрации ионов меди	57
2.3.5. Определение концентрации ионов свинца.....	57
2.3.6. Оценка погрешности экспериментального определения концентраций.....	58
Глава 3. Очистка воды от ионов жесткости.....	59
3.1. Методика проведения экспериментов.....	59
3.1.1. Реактивы.....	59
3.1.2. Приготовление модельных растворов	59
3.2. Изучение кристаллизации на модельных растворах	60
3.2.1. Эксперименты по кристаллизации карбоната кальция.....	60
3.2.2. Эксперименты по кристаллизации гидроксида магния	64
3.2.3. Исследование кристаллизации карбоната кальция и гидроксида магния.....	64
3.3. Кристаллизация в реальных растворах.....	64
3.4. Результаты экспериментов и их обсуждение.....	65
3.4.1. Исследование процесса кристаллизации карбоната кальция.....	65
3.4.2. Исследование кристаллизации гидроксида магния	80
3.4.3. Исследование кристаллизации карбоната кальция и гидроксида магния.....	81
3.4.4. Умягчение образцов артезианской воды.....	82
3.4.5. Исследование кинетики фильтрования	83

Глава 4. Определение энергетических характеристик процесса.....	86
4.1. Основные расчетные формулы.....	86
4.2. Процесс кристаллизации карбоната кальция.....	86
4.2.1. Исследование кинетики кристаллизации карбоната кальция при различных пересыщениях и постоянной температуре.....	86
4.2.2. Исследование кинетики кристаллизации карбоната кальция при различных температурах и постоянном пересыщении	89
4.3. Процесс кристаллизации гидроксида магния.....	90
4.3.1. Исследование кинетики кристаллизации гидроксида магния при различных пересыщениях и постоянной температуре.....	90
4.3.2. Исследование кинетики кристаллизации гидроксида магния при различных температурах и постоянном пересыщении	92
Глава 5. Очистка воды от ионов тяжелых металлов и ионов фтора.....	94
5.1. Интенсификация процесса кристаллизации солей тяжелых металлов.....	94
5.1.1. Очистка воды от ионов никеля.....	94
5.1.1.1. Методика проведения эксперимента	94
5.1.1.2. Анализ результатов очистки от ионов никеля.....	95
5.1.2. Очистка воды от ионов меди	97
5.1.2.1. Методика проведения экспериментов.....	98
5.1.2.2. Анализ результатов удаления ионов меди	98
5.1.3. Очистка от ионов свинца	100
5.1.3.1. Методика проведения экспериментов.....	100
5.1.3.2. Анализ результатов.....	101
5.1.4. Очистка от ионов фтора	103
5.1.4.1. Методика проведение экспериментов.....	103
5.1.4.2. Анализ результатов.....	103
5.2. Ультразвуковая интенсификация очистки воды с использованием мелкодисперсных адсорбентов.....	104
5.2.1. Адсорбционная очистка воды.....	105

5.2.1.1. Методика проведения эксперимента	105
5.2.1.2. Анализ результатов.....	106
5.2.2. Кристаллизационно-адсорбционная очистка.....	113
5.2.3. Седиментационная стадия процесса	116
Глава 6. Технология очистки сточных вод.....	125
6.1. Алгоритм расчета кристаллизатора.....	125
6.2. Техничко-экономические расчеты очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.....	134
Выводы.....	142
Список обозначений.....	144
Список литературы.....	146

Введение

Актуальность работы. Ежегодно во всем мире фиксируется увеличение численности населения, увеличиваются мощности тяжелой и легкой индустрии, что ведет к росту водопотребления и водоотведения. Как следствие, ухудшается экологическая обстановка. Поэтому проблемы водоподготовки и водоочистки приобретают все большую актуальность.

В промышленности одной из основных проблем является наличие ионов жесткости в воде, которые способствуют образованию отложений на поверхности теплообменного оборудования, технологических аппаратов и трубопроводов. Эти отложения ухудшают теплообмен, уменьшая коэффициенты теплопередачи, что приводит к повышению энергозатрат на производство, уменьшению проходного сечения оборудования и трубопроводов, увеличению его гидравлического сопротивления. Поэтому удаление солей жесткости – одна из важнейших стадий водоподготовки [1].

Другой важной проблемой является присутствие в сточных водах ионов тяжелых металлов, которые даже при малых концентрациях могут оказывать канцерогенное воздействие на здоровье человека, вызывать тяжелые патологии жизненно важных органов и т.д. Источниками загрязнений окружающей среды тяжелыми металлами служат различные отрасли промышленности: гальваническое и кожевенное производства, предприятия машиностроения, черной и цветной металлургии и т.д. [1 – 4].

Помимо решения энергетических и экологических проблем также необходимо учитывать рост стоимости аренды производственных площадей, ужесточение требований к качеству очистки воды, политику государства, направленную на поддержку и развитие промышленных предприятий, включая малые и средние. Все эти факторы определяют необходимость в совершенствовании существующих технологий очистки воды с целью:

- снижения эксплуатационных затрат;
- экономии ресурсов;

- обеспечения компактности и простоты конструкций очистных сооружений.

На практике для удаления солей жесткости и ионов тяжелых металлов часто применяют реагентный способ очистки, когда вредные примеси выделяются с твердой фазой. Недостатками этого способа являются: низкая скорость спонтанного зарождения (нуклеации) и роста кристаллов, особенно при небольших пере-
сыщениях и пониженных температурах, высокие остаточные концентрации, повышенные расходы реагентов.

Для частичного устранения недостатков традиционного метода обработки воды применяют гетерогенную кристаллизацию на поверхности частиц (гранул). Интенсификацию процесса в этом случае можно осуществить с помощью перспективного, но малоизученного, метода воздействия на вещества, основанного на механических колебаниях ультразвукового диапазона. Ультразвуковые колебания (УЗ), в основном, используются в процессах с жидкой фазой, так как именно в ней наблюдается ультразвуковая кавитация, обеспечивающая максимальные энергетические воздействия на различные вещества.

Воздействие УЗ колебаний на различные технологические процессы в жидких средах позволяет изменять скорость кристаллизации, диспергирования, химических реакций, коагуляции, растворения, очистки и др.

Учитывая недостатки реагентного способа очистки воды и достоинства УЗ-колебаний, представляется целесообразным исследовать воздействие ультразвука на традиционные физико-химические методы обработки воды с целью их интенсификации.

Цель работы. Исследование предпринято с целью разработки научных основ ресурсосберегающей технологии очистки воды от ионов жесткости и тяжелых металлов, позволяющей повысить эффективность реагентных методов и снизить затраты на процесс очистки за счет применения небольших количеств мелкодисперсных добавок, активированных в ультразвуковом поле.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи:

- исследовано влияние природы и концентрации затравочных частиц на кинетику нуклеации и роста кристаллов карбоната кальция и гидроксида магния в водных растворах;

- исследовано влияния температуры и степени пересыщения на продолжительность индукционного периода при гомогенной и гетерогенной нуклеации карбоната кальция и гидроксида магния;

- определены энергетические характеристики процесса кристаллизации;

- изучены эффекты и механизм ультразвукового воздействия на вспомогательные добавки, используемые с целью интенсификации отдельных стадий гибридного (комбинированного) процесса очистки воды;

- исследована кинетика гетерогенной кристаллизации и адсорбции ионов тяжелых металлов на глинистых веществах, а также кинетика осаждения (сидиментации) труднорастворимых соединений тяжелых металлов из водных растворов;

- исследован кристаллизационно-адсорбционный процесс удаления соединений тяжелых металлов из воды;

- изучено влияние ультразвуковых волн на адсорбенты в гибридном процессе.

В работе использовали комплексный подход к изучению процесса с использованием комбинированных методов, а именно – кондуктометрию, ионометрию, комплексометрию, потенциометрию, колориметрию.

Научная новизна:

В результате проведения сравнительных исследований процессов кристаллизации:

- разработаны методы увеличения скорости кристаллизации солей жесткости (карбоната кальция и гидроксида магния);

- прояснен механизм ультразвуковой интенсификации гетерогенной кристаллизации;

- впервые получены энергетические характеристики процесса гетерогенной кристаллизации солей жесткости на обработанных ультразвуком частицах;

- разработан новый совмещенный кристаллизационно-адсорбционный процесс с применением ультразвука для интенсификации очистки воды от ионов тяжелых металлов;

- увеличены скорости адсорбции, коагуляции, седиментации в комбинированном методе очистки воды от ионов тяжелых металлов

Практическая значимость. Полученные в работе результаты по кинетике кристаллизации могут быть использованы для создания научно обоснованных методов расчета процессов удаления ионов жесткости и ионов тяжелых металлов из природных и сточных вод. Понимание механизма ультразвуковой активации вспомогательных частиц дает возможность управлять ходом процессов выделения и осаждения соединений металлов. Ускорение этих процессов может быть использовано для интенсификации умягчения и очистки воды в промышленном масштабе.

На основании полученных значений межфазного натяжения и энергии активации разработана методика расчета процесса кристаллизации, предложена принципиальная схема очистки воды от солей жесткости, ионов тяжелых металлов.

На защиту выносятся:

- результаты экспериментального исследования воздействия ультразвука на физико-химические процессы очистки воды от солей жесткости и катионов тяжелых металлов;

- результаты кинетического исследования нуклеации и кристаллизации, а также полученные на их основе количественные характеристики;

- результаты исследования воздействий добавок затравочных частиц и ультразвука на кинетику удаления ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} из воды и умягчения природной воды;

- результаты исследования воздействия добавок затравочных частиц и ультразвукового поля на кинетику удаления ионов тяжелых металлов;

- результаты исследования комбинированного метода.

Методика исследования: Поставленные задачи решены путем проведения экспериментальных исследований с использованием кристаллизационного и ульт-

тразвукового оборудования, аналитических методов ионометрии, потенциометрии, фотоколориметрии, титриметрии. В работе использованы теоретические положения кристаллизации, а также методы физического моделирования и математической обработки экспериментальных данных.

Достоверность полученных результатов обеспечена применением различных методов, основанных на разных физических принципах, и использованием гостированных поверенных приборов. Измерительные приборы для экспериментальных исследований были сертифицированы и аттестованы согласно требованиям ГОСТ и технических условий. Обработка экспериментальных данных проведена на ЭВМ с помощью программ Mathcad 14, Microsoft Excel. Оценка достоверности результатов исследований проводилась с определением толерантного интервала погрешности.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на: 1-ой Международной конференции РХО им. Д.И. Менделеева «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности», (Москва, ЦВК «Экспоцентр», 2009); научной конференции студентов и молодых ученых МГУИЭ (Москва, МГУИЭ, 2010); 2-ой Международной конференции РХО им. Д.И. Менделеева «Инновационные химические технологии и биотехнологии материалов и продуктов», (Москва, ЦВК «Экспоцентр», 2010); VI Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании», (Иваново, ИВГУ, 2010 г.); X Международном Симпозиуме молодых ученых, аспирантов и студентов «Инженерные и технологические исследования для устойчивого развития», (Москва, МГУИЭ, 2010); 3-ей Международной конференции РХО им. Д.И. Менделеева «Ресурсосберегающие и энергоэффективные технологии в химической и нефтехимической промышленности», (Москва, ЦВК «Экспоцентр», 2011); 2-ой Международной научно-технической конференции «Нестационарные, энерго- и ресурсосберегающие процессы и оборудование в химической, нано- и биотехнологии (НЭРПО-2011)», (Москва, МГОУ, 2011); 4-ой Международной конференции РХО им. Д.И. Менделеева «Химическая технология и биотехнология новых материалов и про-

дуктов», (Москва, ЦВК «Экспоцентр», 2012); IV Всероссийской конференции по химической технологии, (Москва, ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, 2012).

Работа выполнена в соответствии с планами НИР ИОНХ РАН по Программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2008-2012 годы: направление 5.3. Научные основы экологически безопасных и ресурсосберегающих химико-технологических процессов, тема «Разработка научных основ гибридных процессов разделения гомогенных и гетерогенных систем на примере каталитической дистилляции, совмещенной кристаллизации и ультразвуковых технологий очистки воды и переработки нефтесодержащих смесей» № гос. регистрации 01200955676 и гранту РФФИ 09-03-00842 на 2009-2011 гг. «Научные основы гибридных ультразвуковых технологий умягчения и очистки воды или извлечения нефтепродуктов из многофазных смесей».

Автор выражает благодарность научному руководителю, доктору технических наук, профессору, Кулову Н.Н.; кандидату технических наук, ведущему научному сотруднику лаборатории ТОХТ ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, Мясникову С.К.; сотрудникам кафедры «ТЭЧП» МГТУ «МАМИ» (МГУИЭ): кандидату химических наук, профессору, Беренгартену М.Г., кандидату технических наук, доценту, Ключенковой М.И; выпускникам РХТУ им. Менделеева: Фатееву В. В., Никищенко Т.А., Нигматуллиной А.А..

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Кристаллизация

Кристаллизация из растворов является основным процессом во многих отраслях химической промышленности. От хода процесса кристаллизации в значительной мере зависит рентабельность различных производств. С изучением процесса кристаллизации из растворов непосредственно связана проблема улучшения физических свойств кристаллических продуктов, получение продуктов высокой чистоты. В частности, реагентные методы очистки воды основаны на процессе кристаллизации и сорбции. Несмотря на очевидную важность теории кристаллизации из растворов, этот процесс до сих пор недостаточно изучен. Например, определение индукционного времени и расчет межфазного натяжения, что открывает большие возможности для исследования [5].

1.1.1. Механизм и кинетика кристаллизации

Кристаллизация представляет собой процесс образования новой твердой фазы, выделяющейся из раствора, расплава или пара. Образование твердой фазы может происходить только в пересыщенных растворах. Пересыщение является движущей силой процесса кристаллизации [6].

Классификация процессов кристаллизации представлена на рисунке 1 [7]:

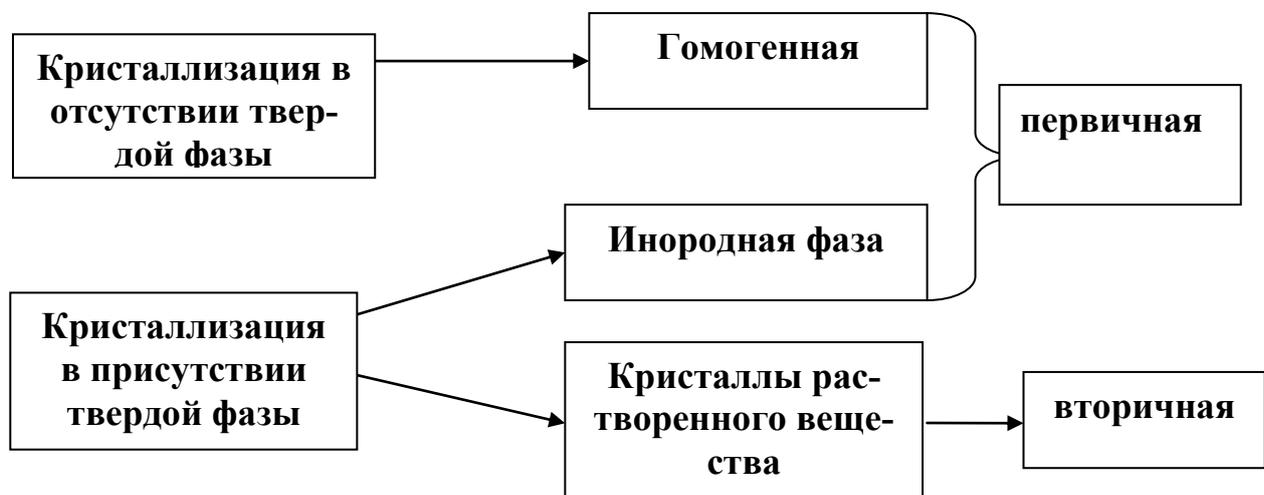


Рисунок 1. Классификация процессов кристаллизации.

Гомогенной или первичной кристаллизацией называется кристаллизация в отсутствии кристаллов растворенного вещества или при полном отсутствии любой твердой фазы. Если в процессе кристаллизации присутствует твердая фаза, будь то стенки сосуда или затравочные кристаллы растворенного вещества, такая кристаллизация называется гетерогенной. Кристаллизация, проходящая в присутствии кристаллов растворенного вещества, называется вторичной или гетерогенной [7].

Гетерогенная кристаллизация тоже имеет стадию образования зародышей, но энергетический барьер стадии нуклеации ниже, чем для гомогенной кристаллизации, за счёт процессов адгезии и смачивания между новой фазой и инородной поверхностью.

Образование единичного кристалла состоит из двух последовательных стадий: стадия нуклеации, т.е. возникновение в пересыщенном растворе центра кристаллизации - зародыша будущего кристалла [8, 9]; и стадия роста кристалла на базе этого зародыша.

Стадия нуклеации. Время между моментом возникновения пересыщения и началом кристаллизации называется индукционным периодом. Индукционный период сокращается с ростом пересыщения и при некоторой критической величине индукционного периода метастабильный раствор превращается в лабильный, в котором идет самопроизвольная кристаллизация. Процесс кристаллизации сопровождается уменьшением удельной энергии системы. Объединение частиц в субмикрочристалл (дозародышевый ассоциат) понижает энергию системы, а появление новой поверхности раздела фаз ее увеличивает. С ростом субмикрочристалла работа, требующаяся на ее образование, сначала растет, а затем убывает. Субмикрочристалл, для которого работа образования максимальна, называется критическим зародышем. Ассоциаты с размерами, большими критического, устойчивы, и становятся зародышами, вырастающими в кристалл. Чем меньше работа образования зародыша, тем вероятнее его возникновение. С этим связано преимущественное появление устойчивых зародышей на имеющихся в растворе

посторонних частицах, пылинках, особенно имеющих электростатический заряд, на поверхности твердых тел (стенках кристаллизатора) и их дефектах [10].

Скорость образования зародышей резко возрастает после достижения некоторого критического пересыщения. Вероятность образования зародышей возрастает с повышением температуры, а также в результате возмущений внутри раствора, вызванных перемешиванием, встряхиванием или наложением ультразвукового, электрического, магнитного полей [11, 12].

Рост кристаллов. Термодинамически устойчивые зародыши увеличивают свою массу за счет растворенного вещества и вырастают в кристаллы. Рост кристаллов происходит в результате диффузии образующих кристаллическую решетку частиц (ионов, молекул) и их ассоциатов из раствора к поверхности растущего кристалла через примыкающий к ней диффузионный пограничный слой жидкости. Через этот же слой в обратном направлении движутся молекулы воды, освободившиеся после разрушения гидратных оболочек частиц у границы с твердой поверхностью. В результате происходит ориентированное сращивание достигших поверхности частиц в кристаллическую решетку, механизм которого окончательно не установлен [13 – 15].

В общем виде скорость роста кристаллов можно представить в виде:

$$G(S) = K_s \times f(S) \quad (1)$$

где K_s – константа, не зависящая от степени пересыщения раствора; $G(S)$ – скорость роста кристаллов; $f(S)$ – функция, зависящая от пересыщения и от выбранной модели (механизма) роста кристаллов [16]:

$f(S) = S - I$, для нормального роста кристаллов;

$f(S) = (S - I)^2$, для спирального роста кристаллов.

Предложено несколько теорий кристаллизации, базирующихся на разных механизмах образования кристаллической решетки:

- Диффузионная теория роста кристаллов, движущей силой роста кристаллов в которой является пересыщение раствора, и рост кристалла описывается диффузионными уравнениями.

- Молекулярно-кинетическая теория, в которой частицы, образующие кристаллическую решетку, сначала адсорбируются на поверхности кристалла, сохраняя при этом часть своей энергии, и, вследствие этого, перемещаются по поверхности. Сталкиваясь друг с другом, они превращаются в двухмерные зародыши, которые создают новый слой на поверхности кристалла. Каждый новый слой образуется после завершения предыдущего. Так как скорость роста кристалла увеличивается с пересыщением по-разному для разных граней, поэтому и грани растут по-разному, что влияет на форму частиц.

- Блочная теория, в основе которой лежит предположение, что чем больше пересыщен раствор, тем он более структурирован, т.е. содержит агломераты или блоки субмикрорекристаллов, и кристаллизация происходит за счет этих блоков.

1.1.2. Гомогенная нуклеация

Объяснение механизмов формирования новой фазы, например, при конденсации пара, кристаллизации жидкости или выпадения осадка из раствора, вызывает некоторые затруднения. Классическая теория нуклеации рассматривает гомогенную нуклеацию с точки зрения образования капель из однокомпонентного пара.

Важным применением теории нуклеации стала оценка межфазной энергии на границе «твердое тело – жидкость». Изменение свободной энергии при формировании кристалла в гомогенном растворе обычно выражается как:

$$\Delta G = -\alpha \frac{L^3 \Delta\mu}{v_m} + \beta L^2 \sigma \quad (2)$$

где α – объемный фактор формы; β – поверхностный фактор формы; $\Delta\mu$ – разница химических потенциалов между двумя фазами; L – размер кристалла; v_m – молекулярный объем; σ – межфазное натяжение. Свободная энергия Гиббса на всем участке L проходит через максимум, соответствующий критическому размеру L^* . С учетом $(\partial\Delta G/\partial L) = 0$, получаем:

$$L^* = \frac{2}{3} \frac{\beta \sigma v_m}{\alpha \Delta \mu} \quad (3)$$

где

$$\Delta \mu = kT \ln \left(\frac{a_i}{a_0} \right) \quad (4)$$

В (4), a и a_0 – активности ионов в растворе и в насыщенном растворе. Пересыщение $S = a/a_0$. Замена этих величин в (2) приведет к изменению в свободной энергии Гиббса во время формирования критического зародыша:

$$\Delta G^* = \frac{4}{27} \frac{\beta^3 v_m^2 \sigma^3}{\alpha^2 k^2 T^2 \ln S} \quad (5)$$

Скорость нуклеации, J , или количество ядер, сформированных в единицу времени в единичном объеме, может быть выражена в виде уравнения скорости реакции Аррениуса:

$$J = A \exp \left(- \frac{\Delta G^*}{kT} \right) \quad (6)$$

Из (5) и (6) нетрудно получить:

$$J = A \exp \left(- \frac{4}{27} \frac{\beta^3 v_m^2 \sigma^3}{\alpha^2 k^3 T^3 (\ln S)^2} \right) \quad (7)$$

Из (7) следует, что скорость нуклеации зависит от температуры, степени пересыщения и межфазного натяжения. В логарифмической форме выражение (7) может быть записано в виде:

$$\ln J = \ln A - \frac{4}{27} \frac{\beta^3 v_m^2 \sigma^3}{\alpha^2 k^3 T^3 (\ln S)^2} \quad (8)$$

Из (8) видно, что при постоянной температуре межфазное натяжение σ может быть определено по графику в линейных координатах $\ln J$ от $(\ln S)^{-2}$. Было предпринято много попыток, чтобы определить межфазное натяжение, используя этот подход.

На практике, после создания пересыщения осадок выпадает не сразу, а по прошествии индукционного времени, τ . Индукционный период меньше, чем время, через которое могут быть обнаружены кристаллы. Время τ – комплексная ве-

личина, включающая в себя и образование ядра, и компоненты роста. Если сделать предположение, что:

$$\tau \propto J^{-1}, \quad (9)$$

то с учетом классической теории нуклеации (7), получим:

$$\ln \tau \propto (-\ln A + \frac{4}{27} \frac{\beta^3 v_m^2 \sigma^3}{\alpha^2 k^3 T^3 (\ln S)^2}) \quad (10)$$

Таким образом, при гомогенной нуклеации график в координатах $\ln \tau$ от $(\ln S)^{-2}$ должен представлять собой прямую линию, по наклону которой можно найти значение межфазного натяжения.

1.1.3. Индукционный период

Период кристаллизации, в течение которого концентрация раствора не меняется, называется индукционным (латентным, или скрытым). Длительность индукционного периода зависит от степени пересыщения раствора, природы кристаллизуемого вещества и растворителя, интенсивности перемешивания раствора, наличия примесей и других факторов [17, 18]. Изучение периода зародышеобразования интересно не только с точки зрения проведения самого процесса кристаллизации, раскрытия природы отдельных его этапов, но и определения некоторых физических величин, характеризующих свойства кристаллических веществ. Индукционное время может быть выражено, как [19, 20]:

$$t_{ind} = t_n + t_g, \quad (11)$$

где t_{ind} - общее индукционное время, t_n - время необходимое для образования критических зародышей в системе, t_g - время необходимое для того, чтобы критические зародыши выросли до детектируемого размера.

Далее можно рассмотреть три случая, в зависимости от соотношения t_n и t_g :

1. $t_n \gg t_g$, то есть индукционное время лимитируется временем, требуемым для образования критических зародышей. Соответственно в этом случае индукционное время будет полностью определяться скоростью нуклеации J [7]:

$$t_{ind} \cong J^{-1} \quad (12)$$

$$J = A \cdot \exp \left[\frac{\beta \cdot \sigma^3 \cdot V_m^2}{(k_g \cdot T)^3 \cdot (\ln SR)^2} \right], \quad (13)$$

где SR – степень пересыщения раствора; β – геометрический фактор, $\beta = (4 \times S^3 / 27 \times V^2)$; где S и V соответственно поверхность и объем зародышей, для сферических зародышей $\beta = 16\pi/3$; σ – межфазное натяжение (или поверхностная энергия); V_m – молекулярный объем; N_A – число Авогадро; T – абсолютная температура (К); k_B – константа Больцмана.

Следовательно:

$$\log t_{ind} = \left[\frac{\sigma^3}{T^3 \cdot SI^2} \right] \quad (14)$$

где $SI = \log(SR)$

Таким образом, построив график в координатах $\log t_{ind} - SI^2$, можно опреде-

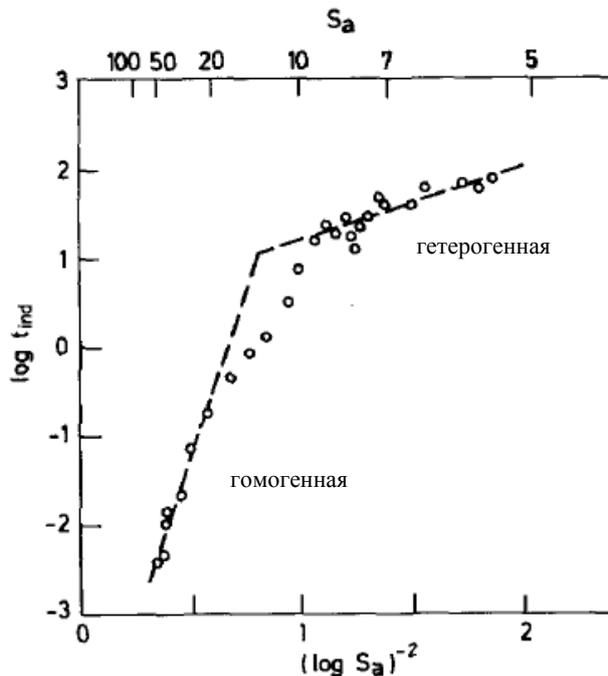


Рисунок 2. Зависимость индукционного времени от пересыщения для карбоната кальция в линеаризованных координатах (где $S_a = SR^{0.5}$).

пересыщения следующим образом:

$$\log t_{ind} = B \cdot SI^{-2} + C, \quad (15)$$

лить межфазное натяжение. Маллин в своей работе [9] построил эту зависимость для карбоната кальция в широком диапазоне пересыщений и получил результаты, представленные на рисунке 2.

Считается, что изменение хода зависимости на рисунке 2 соответствует изменению механизма кристаллизации от гетерогенного к гомогенному при переходе в зону высоких пересыщений.

Нильсен [21] предположил, что индукционное время зависит от

где C – константа; B – функция температуры и межфазного натяжения, имеющая вид:

$$B = \frac{\beta \cdot \sigma^3 \cdot V_m^2 \cdot N_A \cdot f(\theta)}{(k_B \cdot T)^3}, \quad (16)$$

где β – геометрический фактор формы; σ – межфазное натяжение (или поверхностная энергия); $f(\theta)$ – корректирующий фактор, для гомогенной кристаллизации $f(\theta)=1$, для гетерогенной кристаллизации $f(\theta) < 1$.

Уравнение (16) является развитием полуэмпирической теории, выдвинутой Нильсеном, согласно которой [22]:

$$t_{ind} = k \cdot c^{1-p}, \quad (17)$$

где t_{ind} – индукционное время; k – константа; c – начальная концентрация (например, ионов кальция); p – количество молекул в критическом зародыше. Было замечено, что индукционное время может варьироваться от микросекунд до дней в зависимости от начальной степени пересыщения раствора SR . Вскоре была предложена более точная формулировка обсуждаемой зависимости [23]:

$$t_{ind} = k \cdot SR_0^{-n}, \quad (18)$$

где n – константа, SR_0 – начальная степень пересыщения раствора:

$$SR = \frac{a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}}}{K_{sp}}, \quad \text{где } a_{Ca^{2+}}, a_{CO_3^{2-}} - \text{активности ионов кальция и карбонат-ионов, } K_{sp} - \text{произведение растворимости карбоната кальция.}$$

Вскоре Хи [24], базируясь на классической теории нуклеации, установили следующую эмпирическую зависимость индукционного времени для карбоната кальция от температуры и пересыщения:

$$\log(t_{ind}) = 4.22 - \frac{13.8}{SI} - \frac{1876.4}{T} + \frac{6259.6}{SI \cdot T}, \quad (19)$$

Это уравнение было получено для интервала температур 25-90°C и интервала пересыщений SI 1.0 – 2.6 (t_{ind} – мин)

2. $t_n \ll t_g$, в этом случае индукционное время полностью определяется временем необходимым для того, чтобы зародыш вырос до детектируемого размера.

Уравнения для определения индукционного времени могут быть определены интегрированием уравнений для скорости роста кристаллов.

Например, для полинуклеального роста индукционное время имеет следующий вид [19]:

$$t_{ind} = \frac{r_y}{C * f(S)} \cdot \exp \left[\frac{\beta V_m^{\frac{4}{3}} \sigma_{SL}^3 N_A^{\frac{2}{3}}}{3 \cdot (RT)^2 v \cdot \ln SR} \right] \quad (20)$$

$$\beta = \frac{p^2}{4\beta_s}, \quad C = D \cdot V_m^{\frac{1}{3}} \cdot c^{\frac{2}{3}} \cdot N_A, \quad f(S) = S^{\frac{7}{6}} \cdot (S - 1)^{\frac{2}{3}} \cdot (\ln SR)^{\frac{1}{6}}$$

где β – геометрический фактор; p – фактор периметра; β_s – фактор поверхности; D – коэффициент диффузии в растворе; r_y – минимально детектируемый размер частиц.

Вердос [16] для гетерогенной кристаллизации на частицах рассматривает как раз такой случай. Индукционное время определяется только скоростью роста кристаллов в зависимости от механизма кристаллизации:

$$G = K_G \cdot f(SR), \quad (21)$$

если $f(SR) = (SR^{0.5} - 1)$, это соответствует модели нормального роста; если $f(SR) = (SR^{0.5} - 1)^2$, это соответствует модели спирального роста:

$$f(SR) = (SR^{0.5} - 1)^{\frac{2}{3}} \cdot (SR^{0.5})^{\frac{1}{3}} \cdot \exp\left(\frac{-\beta_{2D}}{3 \cdot \ln(SR^{0.5})}\right), \quad (22)$$

здесь G – скорость роста кристаллов; K_G – константа, не зависящая от пересыщения. Тогда индукционное время можно выразить следующим образом:

$$t_{ind} = \frac{A_s}{f(SR)}, \quad (23)$$

где A_s – константа, которая зависит от следующих параметров:

$$A_s = r_s \frac{\left(1 + \frac{3\alpha}{4\pi \cdot r_s^3 N}\right)^{\frac{1}{3}} - 1}{K_G}, \quad (24)$$

где r_s – исходный размер частиц, на которых идет кристаллизация; α – наименьшая детектируемая фракция новой кристаллической фазы; N (м^{-3}) – количество частиц на 1 м^3 .

Христакис в своей работе [25] для оценки времени индукции дает следующую формулу:

$$t_{ind} = A \exp\left(\frac{\beta \cdot \sigma^2 \cdot V_m^{\frac{4}{3}}}{3(k_b T)^2 \ln(SR)}\right) \quad (25)$$

3. $t_n \sim t_g$, когда индукционный период определяется и скоростью нуклеации, и скоростью роста кристаллов.

Вердос [16] для гомогенной кристаллизации рассматривает именно этот случай и дает следующую формулу:

$$t_{ind} = \left(\frac{3\alpha}{\pi \cdot G^3 \cdot J}\right)^{\frac{1}{4}}, \quad (26)$$

где J и G соответственно скорость нуклеации и роста кристаллов.

Если нуклеация сопровождается диффузионным ростом:

$$t_{ind} = \frac{V_m^{\frac{2}{3}}}{2D\chi^{\frac{1}{5}}N_A^{\frac{2}{3}}} \cdot \exp\left[\frac{2\beta V_m^2 \sigma^3 N_A}{5v^2 (RT)^3 \ln^2 S}\right] \quad (27)$$

Если нуклеация сопровождается полинуклеационным ростом:

$$t_{ind} = \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{V_m^{\frac{5}{3}}}{N_A^{\frac{8}{3}} D^4 c_{eq}}\right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{S}{(S-1)^2}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left[\frac{\beta V_m^2 \sigma^3 N_A}{4v^2 (RT)^3 \ln^2 S} + \frac{\beta V_m^{\frac{4}{3}} \sigma^2 N_A^{\frac{2}{3}}}{4v (RT)^2 \ln S}\right] \quad (28)$$

1.1.4. Межфазное натяжение

В системах «твердое тело-жидкость» межфазная энергия играет важную роль не только при оценке стабильности коллоидных растворов и адсорбции молекул на твердой поверхности, но и в классическом описании формы и кинетики роста кристаллов из растворов. Однако величину поверхностной энергии очень трудно определить точно, поскольку она не поддается непосредственному изме-

рению. Понятие «межфазное натяжение» появилось около 100 лет назад, когда стало развиваться понятие смачиваемости твердых тел жидкостями. Начиная с того времени, научные знания постоянно расширяются, пополняя фундаментальные основы. В результате многих исследований было показано, что значения межфазного натяжения, полученные для конкретной твердой поверхности при контакте с водой, могут сильно отличаться друг от друга не только при использовании различных методов измерения и моделей, но даже при использовании одного и того же метода [26].

Определение межфазного натяжения

Понятие поверхностного натяжения жидкостей (на границе жидкость – воздух или вакуум выражается как сила на единицу длины, мН/м, или как свободная энергия на единицу площади, мДж/м²), как межфазного натяжения на границе Ж-Ж, или Ж-Т, на первый взгляд легко понять. Межфазное натяжение твердого тела сложно оценить, ввиду его недеформируемости. Межфазное натяжение σ для твердых тел и жидкостей может быть выражено в виде зависимости:

$$\sigma_i = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, V, n_j}, \quad (29).$$

Поскольку межфазное натяжение обратно пропорционально работе, требуемой на создание единицы поверхности при постоянной температуре, объеме, и химическом потенциале.

В случае описания капиллярных явлений необходимо различать поверхностное натяжение σ и свободную поверхностную энергию f . Поверхностное натяжение равно свободной поверхностной энергии только в случае одного компонента. В случае многокомпонентных систем:

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, V} = \sigma + \sum_{i=1}^n \mu_i \Gamma_i, \quad (30)$$

где μ_i и Γ_i – химический потенциал и поверхностный избыток i -го компонента, соответственно. По мнению многих исследователей, выражение (30) является излишне абстрактным определением межфазного натяжения, хотя его применение оправдывается трудностями, с которыми сталкиваются, используя другие методы. Кроме того, это единственный путь, пользуясь которым можно изучать твердые

поверхности и явления на границе Т-Ж. Часто адсорбция растворителя бывает ничтожно мала, и σ действительно становится равной f .

Понятия поверхностного натяжения и свободной поверхностной энергии часто используют при описании систем газ (пар) - жидкость, тогда как межфазное натяжение используется при описании систем Ж-Ж и Ж-Т. Важно помнить это, сравнивая данные о поверхностном или межфазном натяжениях, которые можно получить разными методами измерения. К примеру, Нильсен и Шонель [27] рассчитали поверхностное натяжение фтористого кальция (система Т – Ж), которое составило величину порядка 280 мДж/м^2 , а де Жонг и др. [27], используя измерения контактного угла (система Т – П), получили значения порядка 40 мДж/м^2 .

1.1.5. Экспериментальная часть

Для систем с жидкой фазой теория нуклеации дает удовлетворительное сходство между теорией и экспериментом [27]. Однако, для системы Т-Ж такие данные менее надежны. Не только теория является спорной, но и эксперименты трудно выполнять по следующим причинам:

1. Трудно подготовить системы без примесей, которые действуют как катализатор при нуклеации; устранить влияние стенок сосуда, которые также влияют на образование ядра. Экспериментальное линейное соотношение между $\ln t$ и $\ln J$ или $(\ln S)^{-2}$ не дает гарантии, что прошло гомогенное образование ядра. Шонель и Маллин [9] показали, что две различные прямые линии могут быть получены при кристаллизации CaCO_3 . Было сделано предположение, что изменение наклона прямых является переходом от гомогенного образования ядра к гетерогенному.

2. Экспериментальные методы, используемые для изучения нуклеации, очень просты. Однако визуальное наблюдение видимого начала образования ядра не приводят к воспроизводимым результатам. Поэтому были развиты более сложные методы, такие как интерферометрия, нефелометрия и дилатометрия, рассеяние света, кондуктометрия, потенциометрия, использование радиоактивных изотопов. Все эти экспериментальные подходы не соответствуют требованиям тео-

рии образования ядра. Согласно Нильсену [22], размер критического ядра, n^* , может быть оценен по формуле:

$$n^* = \frac{d \ln J}{d \ln S} = \frac{8\beta^3 v_m^2 \sigma^3}{27\alpha^2 (kT \ln S)^3}, \quad (31)$$

Из экспериментального графика $\ln J$ от $\ln S$, размер критического зародыша приблизительно равен 10 молекулам, или меньше, чем 10 нм. Однако, критические размеры, полученные из классических уравнений образования ядра, в большинстве случаев больше, чем 100 нм (некоторые около 50 мкм). В (26), J описывает число ядер, которые достигают критического размера в единичном объеме за секунду. Многие экспериментальные методы позволяют определять лишь выросшие зародыши.

3. Теоретическое значение предэкспоненциального фактора A в уравнении (7) приблизительно равно $10^{33\pm 3} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$, но значение, вычисленное по экспериментальным данным, составили величину лишь порядка $10^6 - 10^{13} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$.

4. Неопределенность геометрического фактора формы также может приводить к ошибкам в расчете межфазного натяжения.

5. Классическая теория гомогенного образования ядра не может применяться к гетерогенной нуклеации.

6. Некоторые сложности могут возникать при определении растворимости экспериментальным путем. Частицы, имеющие поверхностные неровности, шероховатости, склонны к большей растворимости, нежели монодисперсные частицы. Во многих исследованиях пытались определить растворимость как функцию размера частиц. Сложность заключается в том, что мелкие частицы проскакивают через обычные фильтры.

7. Присутствие примесей в микроконцентрациях может существенно влиять на растворимость.

8. Поверхностные свойства частиц могут изменяться при механическом диспергировании.

9. Электропроводность не является точным методом измерения концентрации ионов в растворе.

1.1.6. Гетерогенная нуклеация

Присутствие инородного тела или поверхности может вызвать нуклеацию при пересыщениях ниже, чем требуется при гомогенной нуклеации. Поэтому изменение полной свободной энергии, связанное с образованием критического зародыша при гетерогенных условиях, ΔG^{*he} , должно быть меньше, чем ΔG^* , связанное с гомогенной нуклеацией:

$$\Delta G^{*he} = \phi \Delta G^* \quad (32)$$

где фактор ϕ меньше 1 и может быть выражен в виде соотношения:

$$\phi = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (33)$$

В (33) θ – угол контакта между кристаллом и инородной твердой поверхностью, соответствует углу смачивания в системе Ж-Т (уравнение Янга). При $\theta = 180^\circ$ – имеет место полное несоответствие между инородными частицами и растущими кристаллами, а когда $\theta = 0$ – полное смачивание. Однако, эти два граничных случая не описывают влияние свойств поверхности на нуклеацию. Таким образом, невозможно определить межфазное натяжение в случае гетерогенной нуклеации. Кроме того, ошибочное применение уравнения Янга к системам Т – Ж подверглось критике с термодинамической точки зрения [27].

1.1.7. Способы интенсификации процесса кристаллизации

Существует несколько способов интенсификации процесса кристаллизации:

- Перемешивание
- Использование различных температурных режимов
- Кристаллизация на инородных частицах (гетерогенная кристаллизация)
- Ультразвуковое воздействие (сонокристаллизация)
- Кристаллизация на активированных ультразвуком частицах.

Перемешивание системы является важным фактором, влияющим на скорость кристаллизации, на размеры и габитус кристаллов, уменьшается доля агре-

гированных или сросшихся кристаллов в общей массе. При повышении скорости перемешивания скорость кристаллизации растёт, а размеры получаемых кристаллов уменьшаются [28].

Влияние температуры на процесс нуклеации в общем случае можно описать уравнением, которое было предложено в 1972 году Мерфи [29]. Оно описывает влияние температуры на индукционное время:

$$\log\left(\frac{1}{t_{ind}}\right) = A - \frac{E_a}{2.303 \cdot R \cdot T}, \quad (34)$$

здесь A – константа; E_a – энергия нуклеации; t_{ind} – индукционное время.

На данный момент однозначной точки зрения о характере pH -фактора не существует [30]. Гомез-Моралез и др. [31] отмечают, что начальное значение pH является одним из важнейших факторов, определяющих индукционное время, причем, чем ниже pH , тем больше индукционное время и тем сильнее равновесие сдвигалось в сторону образования метастабильного ватерита (в противовес кальциту). Чен [32] пришел к таким же результатам. В другой работе Спанос и Кустокас [33] делают вывод, что pH само по себе не влияет на кинетику осаждения карбоната кальция, а является всего лишь следствием изменения пересыщения, которое в свою очередь и является определяющим кинетику процесса фактором. Эта точка зрения является наиболее адекватной, так как не противоречит другим предпосылкам и обобщает в себе результаты ряда работ.

Влияние природы частиц определяется сходством кристаллических решеток кристаллизуемого вещества и частицы. В качестве критерия затравочной активности поверхности (подложки) используют величину кристаллографического несоответствия [34]:

$$y = |y_1 - y_2| / y_2 = |y_1 / y_2| - 1 = |1 - y_2 / y_1| \quad (35)$$

где y_1 – параметр a кристаллической решетки подложки (инородной частицы); y_2 – параметр a кристаллической решетки кристаллизующегося вещества. Принято считать, что параметры кристаллических решеток не должны отличаться более, чем на 10-20% для того, чтобы рост кристаллов происходил именно на этих частицах. Например, в работе [25] было изучено влияние кальцита и кварца на

осаждение карбоната кальция путем измерения индукционного времени. При низких пересыщениях и добавлении частиц кальцита происходила мгновенная дестабилизация раствора и выпадение осадка, а добавление кварца не влияло на процесс – нуклеация CaCO_3 проходила в объеме раствора. Одной из возможных причин может являться кристаллографическое несоответствие образующегося кальцита и частиц кварца [35].

Индукционный период при постоянной температуре уменьшается с увеличением пересыщения. При добавлении органических веществ индукционный период при высоких пересыщениях сопоставим, а при малых намного выше, чем без добавки. Таким образом, можно утверждать, что добавление органических веществ существенно влияет на процесс нуклеации [36 – 38].

Наличие примесей на затравочных частицах (подложке) является важным фактором кинетики кристаллизации. Так, к примеру, присутствие небольших примесей ионов магния может привести к существенному ухудшению ускорения скорости снятия пересыщения. В работе [39] было протестировано несколько материалов в качестве затравок и получены следующие результаты: самые лучшие показатели ускорения кинетики кристаллизации карбоната кальция дали добавки на основе кальцита. Однако добавка на основе кальцита, которая была взята непосредственно с цикла водоподготовки и обладала наибольшей удельной поверхностью ($4.32 \text{ м}^2/\text{г}$), дала самый худший результат из всех добавок на основе кальцита. Оказалось, что причиной этому стало высокое содержание магния в этой добавке (14.1 мг/г) по сравнению с другими, а, как известно из работ [40 – 42], магний является ингибитором осаждения карбоната кальция.

Влияние размера и концентрации затравочных частиц на нуклеацию описали в своей статье Вердос и др.[16], которые предположили следующую зависимость:

$$t_{ind} = \frac{A_s}{f(SR)}, \quad (36)$$

где A_s - константа, зависящая от исходного размера частиц, наименьшей детектируемой фракции новой кристаллической фазы и от количества частиц на 1 м^3 . Бы-

ло установлено, что, чем больше размер добавляемых частиц и меньше концентрация, тем больше индукционное время [43].

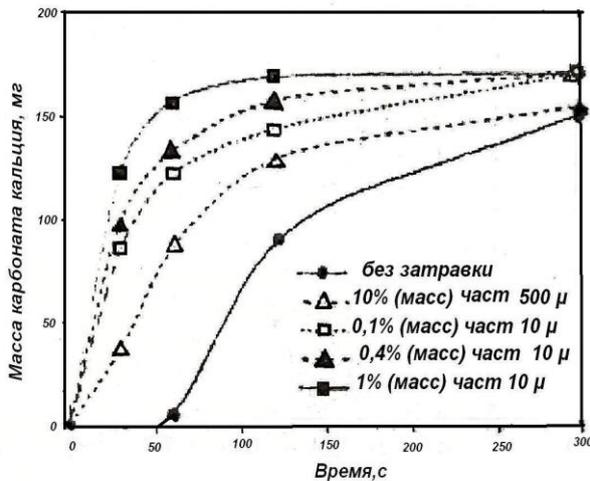


Рисунок 3. Кинетика кристаллизация карбоната кальция при различных условиях [44].

Экспериментально [44] были получены представленные на рисунке 3 кривые для осаждения карбоната кальция на частицах песка. Показана зависимость скорости осаждения карбоната кальция от времени при гомогенной и гетерогенной кристаллизации с использованием песка в качестве затравки при разных его концентрациях и размерах частиц.

В работе [45] (рисунок 4) были получены зависимости индукционного времени от концентрации введенных в раствор частиц при различных пересыщениях. В качестве добавки использовали диатомитовую землю (кизельгур). Было обнаружено, что при больших пересыщениях концентрация частиц мало влияет на индукционное время.

1.2. Жёсткость воды

Большинство проблем, возникающих при промышленном и хозяйственно-бытовом использовании воды, обусловлены ее жесткостью. Жесткая вода приводит к образованию отложений на поверхности котлов, бойлеров, трубопроводов,

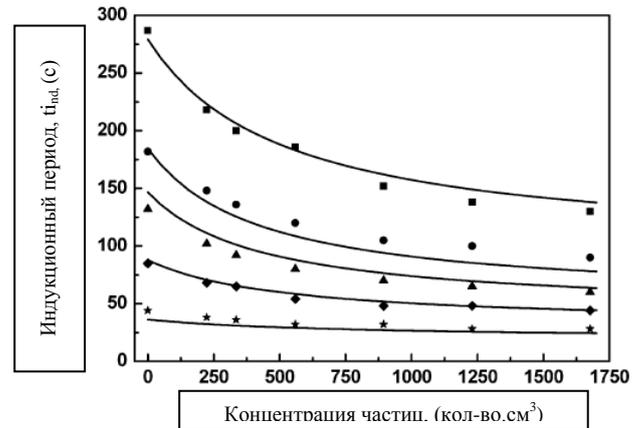


Figure 7. Calculated curves of induction period calculated by using eq 24 for diatomaceous earth as the foreign particle: (■) experimental points for $S_a = 4.59$; (●) experimental points for $S_a = 5.49$; (▲) experimental points for $S_a = 5.85$; (◆) experimental points for $S_a = 6.41$; (★) experimental points for $S_a = 6.90$.

Рисунок 4. Зависимость индукционного времени от концентрации инородных частиц в растворе при различных пересыщениях.

технологических аппаратов; не мылится мыло, увеличивая его расход [19]. Под жесткостью воды понимают [1] совокупность свойств воды, обусловленных наличием в ней катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Соли жесткости относятся к «нерастворимым» или «малорастворимым» веществам, при нагревании уровень растворимости снижается и происходит выделение твердой фазы в виде накипи на поверхностях.

Различают карбонатную или временную жесткость (обусловлена присутствием в воде гидрокарбонатов кальция, магния и железа, устраняется при длительном кипячении) и некарбонатную, или постоянную жесткость (обусловлена присутствием в ней сульфатов, хлоридов, силикатов, нитратов и фосфатов кальция, магния и железа).

Общая жесткость складывается из карбонатной и некарбонатной жесткости и равна сумме концентраций ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} . Общая жесткость воды примерно на 1/3 обусловлена присутствием в воде магния, а на остальные 2/3 - присутствием кальция.

Количественно жесткость воды в России выражают единицами жесткости. За единицу жесткости принимают жесткость воды в одном литре которой содержится один миллимоль (ммоль)-эквивалент ионов Ca^{2+} или Mg^{2+} . Числовое значение жесткости, выраженное в ммоль/л, совпадает со значением, выраженным в моль/м³. Одна единица жесткости соответствует массовой концентрации ионов Ca^{2+} равной 20.04 мг/л или ионов Mg^{2+} , равной 12.15 мг/л.

По величине жесткости различают воду:

- очень мягкую < 1.5 единиц;
- мягкую 1.5 – 3 единиц;
- среднюю 3.6 – 6.0 единиц;
- жесткую 6.0 – 9.0 единиц;
- очень жесткую > 9.0 единиц.

1.2.1. Основные промышленные способы умягчения воды

Под умягчением воды подразумевается процесс удаления из нее катионов жесткости, т. е. ионов кальция и магния. В соответствии с ГОСТ 2874—82 «Вода питьевая» жесткость воды не должна превышать 7 мг-экв/л. Глубина умягчения изменяется в зависимости от производства, вплоть до 0.005...0.01 мг-экв/л. Умягчение воды производят в основном при ее подготовке для технических целей [19, 46 – 48].

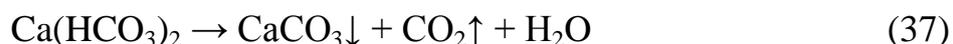
Из основных промышленных методов умягчения воды можно выделить:

- термический способ (основан на нагревании воды, ее дистилляции или вымораживании);
- реагентные методы (основаны на осаждении кальция и магния в виде нерастворимого осадка под воздействием реагентов);
- ионнообменный способ (основан на замене ионов кальция на другие ионы);
- электродиализ;
- обратный осмос;
- комбинированные способы (основаны на сочетании процессов осаждения (кристаллизации), ионного обмена, фильтрования и др.).

Критериями выбора конкретного метода очистки раствора являются общая жесткость неумягченной воды, стоимость и доступность осадительных реагентов, возможность использования коагулянтов или флокулянтов.

Термический метод умягчения

Термический метод умягчения воды основан на смещении углекислотного равновесия при ее нагревании в сторону образования карбоната кальция, что описывается реакцией:

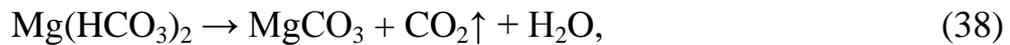


Поскольку растворимость солей жесткости падает с ростом температуры раствора, то, нагревая до 120–200°C очень жесткую воду, например, с общей жесткостью 17 мг-экв/л, и заставляя карбонат кальция выпадать в осадок, можно

снизить как карбонатную, так и общую жесткость в 620–3700 раз. При этом необходимо решить следующие технико-экономические проблемы: обеспечить дешевое тепло и быструю кристаллизацию карбоната кальция, желательно в объеме раствора; проведение фильтрации осадка и очистку рабочих поверхностей оборудования для термического умягчения воды от карбоната кальция.

Полностью устранить временную жесткость как правило не удастся, так как карбонат кальция хоть и незначительно, но растворим в воде.

При наличии в воде гидрокарбоната магния процесс его осаждения происходит следующим образом: вначале образуется сравнительно хорошо растворимый карбонат магния по реакции:



который при продолжительном кипячении гидролизуеться, в результате чего выпадает осадок малорастворимого гидроксида магния:



Реагентные методы умягчения

На ТЭЦ для глубокой очистки воды, заполняющей теплотрассы и являющейся теплоносителем, чаще всего применяются два метода химического умягчения: известковый и известково-содовый [4, 5]. Другие методы умягчения, описанные в литературе [19], применяются гораздо реже. Сущность химических методов очистки заключается в переводе ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в малорастворимые соединения: карбонат кальция CaCO_3 и гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [49].

Известковый метод (очистка суспензией гидроксида кальция, известковым молоком) применяется для умягчения довольно жесткой воды и предусматривает образование гидроксида магния в соответствии с химической реакцией [50, 51]:



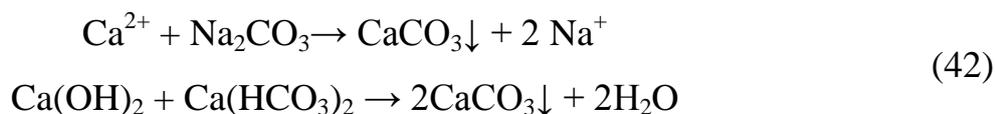
При этом образование карбоната кальция с последующей кристаллизацией возможно при наличии карбонатной жесткости. При постоянном производстве растворимости [16] за счет смещения равновесия по уравнению (40) поступающее

с известковым молоком избыточное количество ионов кальция приводит к кристаллизации карбоната кальция:



Известково-содовый метод применяется для умягчения жесткой и очень жесткой воды, когда общая жесткость существенно превышает карбонатную. В этом методе гидроксид магния и карбонат кальция образуются по тем же ионно-молекулярным уравнениям (40) и (41). Этот метод позволяет более глубоко очистить раствор от кальция и магния, но при этом приходится тратить дорогостоящую кальцинированную соду на очистку от кальция, внесенного в раствор вместе с известковым молоком. Сложность решаемой задачи заключается в том, что это многостадийный процесс, на каждой стадии которого протекает столько реакций (процессов), сколько в исходном растворе загрязняющих примесей.

При известково-содовом умягчении происходят следующие реакции (в большинстве случаев реакции умягчения воды проводятся при величине рН ~ 10):



Во время проведения этих процессов важно обеспечить возврат ранее образовавшегося осадка в реакционную камеру для смешения с подаваемой на обработку водой и химическими веществами, которые применяются для обработки воды, так как один из основных принципов процесса осаждения заключается в том, что химическая реакция протекает на ранее осажденных частицах, то количество выпадающего в осадок вещества увеличивается [19].

Особенности кристаллизации карбоната кальция

Карбонат кальция встречается в трёх кристаллических модификациях: кальцит, арагонит, ватерит. Кальцит широко распространен в природе, его кристаллы имеют гексагональную форму. Все модификации имеют различную растворимость в воде; зависимость растворимости от температуры представлена на рисунке 5 [34]. Её конкретное значение для кальцита в диапазоне температур раствора

20°C - 200°C позволяет с точностью $\pm 0,031$ мг-экв/л рассчитать по следующему уравнению [19]:

$$P_{CaCO_3} \text{ (мг-экв/л)} = [2.684 \cdot 10^{-3} \cdot t \cdot \exp(-0.05064 \cdot t)]^2 \quad (43)$$

Кристаллизация карбоната кальция является основной стадией в реагентных методах умягчения воды. Для карбоната кальция пересыщение (S) можно выразить в следующей форме:

$$S = [(Ca^{2+})(CO_3^{2-}) / K_{sol}]^{1/2}, \quad (44)$$

где соответственно (Ca^{2+}) и (CO_3^{2-}) активности ионов кальция и карбонат ионов, K_{sol} – константа равновесия для карбоната кальция (или иначе произведение растворимости ПР).

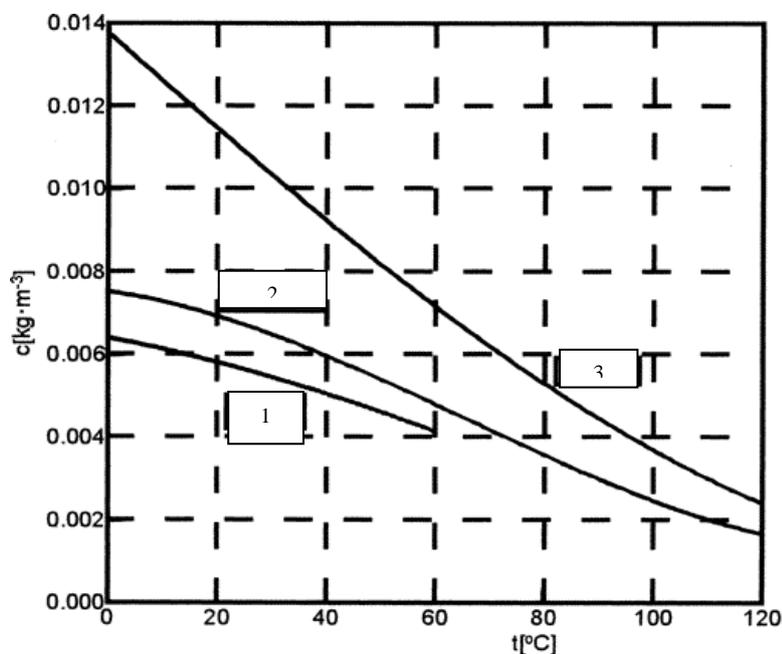


Рисунок 5. Зависимость растворимости различных модификаций карбоната кальция от температуры: 1 – кальцит, 2 – арагонит, 3 – ватерит.

ми умягчения воды — дешевизна и простота в эксплуатации. Механизм предотвращения накипеобразования на теплообменных поверхностях с помощью магнитной обработки (магнитогидродинамического резонанса) сводится к инициированию в воде структурной перестройки, фазового перехода второго рода (ФП2). В результате карбонат кальция, который обычно кристаллизуется в кристаллографической модификации кальцит, начинает кристаллизоваться в модификации ара-

Безреагентная водоподготовка

Безреагентная водоподготовка, или магнитная обработка воды (магнитогидродинамический резонанс) известен с 1936 г. Этот метод основан на предотвращении отложений на теплообменных поверхностях без нагрева и не снижает ее карбонатную и общую жесткость. Главные его преимущества перед известными метода-

гонит. Арагонит не откладывается на теплообменных поверхностях. Более того, если отложения кальцита промывать «омагниченной водой», он переходит в арагонит, отложения разрыхляются, отслаиваются от поверхности и уносятся потоком воды.

Комбинированные способы

Из комбинированных способов можно выделить известково-катионитовый метод умягчения воды, который относится к реагентно-катионитовому способу. Карбонатную жесткость исходной воды устраняют известкованием, затем вода поступает на последующее натрий-катионирование. Известкование применяют для снижения щелочности (или карбонатной жесткости).

Из новых комбинированных методов умягчения можно выделить гибридный процесс умягчения воды.

Гибридный процесс умягчения воды

Гибридный процесс представляет собой последовательно идущие друг за другом стадии кристаллизации и фильтрования. Жесткая вода поступает в перемешивающее устройство, где смешивается с затравкой и реагентами. Далее смесь попадает в кристаллизатор, где осаждаются ионы жесткости и другие ионы, которые нужно удалить из потока. Затем суспензия идет на фильтрационную установку. Пермеат (умягченная вода) уходит из системы на потребление, а концентрат переходит на следующую стадию - гидроциклон, в котором происходит разделение. Крупные частицы выводятся из системы, а мелкие идут на рецикл [44, 52].

В гибридном процессе используются частицы размером ≤ 20 мкм, а в обычном реакторе взвешенного слоя – в среднем 500-1000 мкм. Скорость кристаллизации линейно увеличивается с площадью поверхности, следовательно, процесс кристаллизации в гибридном процессе идет быстрее. Более того, гибридный процесс имеет большую гибкость в выборе скорости потока, что возможно благодаря отсутствию псевдооживленного слоя. Сравнительный анализ этих двух систем приведен в таблице 1.

Таблица 1.

Сравнение обычного реактора умягчения и установки на основе гибридного процесса.

	Обычный реактор умягчения	Гибрид
Принцип работы	Псевдооживленный слой	Гетерогенная кристаллизация и фильтрация
Размер частиц	500 – 1000 микрон	10 микрон
Преимущества	Простота Экономически выгоден при больших нагрузках (>200 м ³ /час) Возможен рецикл частиц	Высокая скорость кристаллизации Большая гибкость в выборе производительности
Недостатки	Громоздкость Ограниченность в выборе производительности	Кристаллизация на фильтре / внутри фильтра Забивание фильтра

1.3. Методы очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов

Загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами – одна из самых серьезных проблем. С развитием промышленности (гальваническое производство, добыча полезных ископаемых, производство удобрений и пестицидов, кожевенные заводы, бумажная промышленность и т.д.) в сточные воды попадает все большее количество тяжелых металлов. В отличие от органических загрязнителей, тяжелые металлы не разлагаются микроорганизмами, а, наоборот, имеют свойство накапливаться в живых организмах, причем многие из них являются ядовитыми или канцерогенными, нанося непоправимый вред здоровью. Особое внимание уделяется очистке промышленных сточных вод, которые содержат ионы цинка, меди, никеля, ртути, кадмия, свинца и хрома [53 – 57].

Для защиты людей и окружающей среды от их воздействия необходимо полностью удалять их из стоков. В последние годы изучаются различные методы удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод. Наиболее часто применяются следующие способы очистки сточных вод [58 – 60]:

- химическое осаждение;
- адсорбция;
- ионный обмен;
- коагуляция – флокуляция;
- мембранная фильтрация;
- флотация;
- электрохимические методы.

1.3.1. Химическое осаждение

Химическое осаждение наиболее широко используется в промышленности, потому что это относительно простой и недорогой метод. В процессах осаждения растворимые соединения металлов переводятся в труднорастворимые [61]. Полученный осадок отделяется от воды седиментацией или фильтрацией. Очищенная вода еще раз фильтруется и сбрасывается в водоем или поступает обратно в цех. Обычно металлы осаждают в виде гидроксидов или сульфидов.

Осаждение в виде гидроксидов металлов

Наиболее широко используемый метод удаления ионов тяжелых металлов – осаждение гидроксидов металлов – из-за его относительной простоты, низкой стоимости и легкого контроля pH -фактора [62 – 64]. Растворимость различных соединений $Me(OH)_2$ минимальна в диапазоне $pH=8.0-11.0$. В различных исследованиях указывается разный оптимальный диапазон pH -фактора для одного и того же металла. Поэтому необходимо тщательно подбирать условия выпадения гидроксидов металлов. Для удаления соединений типа $Me(OH)_2$ используют флоку-

лянты и коагулянты, с последующим осаждением образованных флокул. В качестве реагента чаще всего применяют известь [65].

В процессе осаждения с использованием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и NaOH необходимо учитывать, что для полного выделения катионов металлов в осадок необходимо вводить реагенты в количестве, превышающем эквимолярное, т.к. щелочь будет расходоваться на нейтрализацию свободной кислоты. Для увеличения осаждения также можно применять различные добавки. Так, в исследованиях, описанных в [65], в качестве частиц-добавок использовали золу. Введение добавок увеличило конечный размер частиц и значительно улучшило эффективность очистки от ионов тяжелых металлов. Концентрации хрома, меди, свинца и цинка в сточных водах снизились со 100.0 мг/л до 0.08, 0.14, 0.03 и 0.45 мг/л, соответственно. При этом реагент использовали в избытке.

В процессе осаждения гидроксидов металлов с целью повышения эффективности удаления катионов используют коагулянты (квасцы, соли железа, органические полимеры). В работе [66] для очистки сточных вод от ионов Zn , Cd , Mn и Mg (с начальной концентрацией 450, 150, 1085 и 3154 мг/л, соответственно) использовалась известь с последующим добавлением коагулянта. Было найдено, что оптимальное значение pH больше 9.5, а конечные значения концентраций соответствовали нормам ПДК. Кроме того, при добавлении коагулянта конечные концентрации могут быть ниже значений ПДК.

У метода есть несколько недостатков. Во-первых, при осаждении образуются большие объемы шлама, который нужно обезвоживать и утилизировать. Во-вторых, некоторые соединения $\text{Me}(\text{OH})_2$ являются амфотерными, и соосаждение нескольких металлов может вызвать затруднение, т.к. идеальный pH-фактор для удаления одного металла может приводить к растворению гидроксида другого металла. В-третьих, наличие в стоках комплексообразующих веществ ухудшает осаждение гидроксидов металлов.

Осаждение в виде сульфидов металлов

Эффективно осаждают металлы в виде сульфидов. Одним из основных преимуществ этого метода является то, что растворимость MeS ниже растворимости гидроксидов, и сульфиды металлов не являются амфотерными. Следовательно, процесс можно проводить в широком диапазоне pH, при этом достигая высокой степени очистки. К тому же плотность осадка и его способность к обезвоживанию намного лучше, чем у гидроксидов.

Однако у этого метода есть существенный недостаток. В кислой среде во время протекания реакции образования соединений типа MeS может образовываться сероводород, являющийся ядом. Также необходимо помнить, что этот процесс проходит в нейтральной или щелочной среде. А сульфиды металлов часто представляют собой коллоидный осадок, который затрудняет процессы разделения и фильтрации.

Комбинированные методы

Химическое осаждение может успешно комбинироваться с другими методами. Например, с нанофильтрацией или ионным обменом [67].

1.3.2. Адсорбция

В настоящее время адсорбция признана эффективным и экономически выгодным методом удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод. Неоспоримыми достоинствами процесса адсорбции являются гибкость при проектировании, простота в обслуживании, и при этом обеспечение высокой степени очистки. Кроме того, большинство адсорбентов легко регенерируется [68].

Активированные углеродистые адсорбенты

Адсорбенты на основе активированного углерода (АУ) широко используются для удаления вредных веществ. Полное извлечение происходит из-за большой микропористости и, как следствие, огромной площади поверхности [69].

Для повышения эффективности адсорбции на активированных углях без существенного повышения стоимости адсорбента добавляют различные соединения. Также ведется поиск альтернативных недорогих источников АУ.

Дешевые адсорбенты

В качестве адсорбентов можно использовать не только дорогостоящие углеродные нанотрубки и активированный уголь, но и более дешевые и доступные вещества, такие как сельскохозяйственные и промышленные отходы, каолин, монтмориллонит [70 – 81]. В работе [82] для удаления ионов Pb (II), Cd (II), Ni (II) и Cu (II) в качестве адсорбента использовали каолин из Ляньяня (Китай). Концентрация ионов свинца была снижена со 160.00 мг/л до 8.00 мг/л.

Глины представляют собой осадочные горные породы, состоящие в основном из глинистых минералов. По размеру частиц к глинам принадлежат породы, состоящие по массе более чем на 50% из частиц до 0.01 мм. Главные химические компоненты глин – SiO₂ (30-70%), Al₂O₃ (10-40%) и H₂O (5-10%); в подчинённых количествах присутствуют Fe₂O₃ (FeO), TiO₂, CaO, MgO, K₂O, Na₂O, CO₂, реже MnO, SO₃, P₂O₅.

Каолин – разновидность глины, сложенная преимущественно каолинитом, не имеет присущей глинам пластичности, высокой дисперсности и значительной связующей способности.

Монтмориллонитовые глины (адсорбционные), характеризуются большой пластичностью и применяются в нефтеперерабатывающей промышленности (компонент глинистых растворов при бурении), в металлургии, в пищевой, химической, фармацевтической промышленности и т.д.

Адсорбционные глины по минералогическому составу в основном монтмориллонитовые, отличаются повышенной связующей способностью, высокой ёмкостью обменных оснований, адсорбционной и каталитической активностью. К этой группе глин относятся бентониты [83 – 86].

В таблице представлены данные [85] по очистке сточных вод от ионов Ni²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ с использованием каолина.

Концентрация, мг/л	pH	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺
Начальная	8.91	0.74	0.18	0.3	24.9
Конечная		0.17	0	0.06	6.27
Начальная	1.9	30	232	160	98
Конечная		12	226	8	72

1.3.3. Ионный обмен

Процесс ионного обмена широко применяется для удаления тяжелых металлов из сточных вод. К неоспоримым преимуществам этого метода можно отнести: высокую производительность, обеспечение глубокой очистки воды практически от любых ионогенных соединений, простое аппаратное оформление процесса, высокую надежность очистки при переменных нагрузках и т.д. Ионообменная смола (синтетические или натуральные твердые смолы) обладает способностью менять катионы, входящие в ее структуру, на катионы металлов, находящиеся в сточных водах. Обычно используют синтетические смолы, т.к. они наиболее эффективны в процессах удаления тяжелых металлов из сточных вод.

В качестве природных ионообменных материалов в настоящее время стали использовать цеолиты. Но их применение пока находится на стадии разработки.

1.3.4. Коагуляция и флокуляция

Коагуляция – образование и осаждение в жидкой фазе гидроксидов железа или алюминия с адсорбированными на них коллоидными загрязнениями и соосажденными гидроксидами тяжелых металлов. Один из основных способов обработки загрязненных вод. Главным условием для коагуляции является наличие гидрофобных коллоидных и взвешенных частиц [87].

Флокуляция – процесс агрегации частиц, в котором в дополнение к непосредственному контакту частиц происходит их адсорбционное взаимодействие.

Коагуляция и флокуляция сопровождаются седиментацией и фильтрацией, используются для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Много коагулянтов широко используются в обычных процессах очистки сточных вод (оксид алюминия, сульфат и хлорид железа), которые способствуют более эффективному удалению взвешенных частиц и примесей, нейтрализуя поверхностный заряд на сформированных аморфных частицах гидроксидов металлов.

В действительности процессы флокуляции и коагуляции не могут полностью очистить сточные воды от ионов тяжелых металлов. Поэтому, они должны комбинироваться с другими методами обработки воды (например, химическое осаждение с добавлением коагулянтов и флокулянтов).

1.3.5. Другие методы

- мембранная фильтрация (отличительными чертами является высокая производительность, простота использования и компактность. Для удаления ионов используют: ультрафильтрацию, обратный осмос, нанофильтрацию, электродиализ) [88];
- флотация (применяется для разделения ионов тяжелых металлов из жидкой фазы, используя пузырьки воздуха) [89];
- электрохимическая очистка (основана на восстановлении металлов на поверхности катода. Метод требует крупного капиталовложения и больших энергозатрат [90].

Все вышеперечисленные методы могут использоваться для обработки сточных вод, содержащих ионы металлов, но выбор подходящего способа очистки зависит от начальной концентрации вредных веществ, состава сточных вод, капиталовложений и эксплуатационной стоимости, надежности, воздействии на окружающую среду и т.д. [91, 92].

1. Химическое осаждение – основной метод удаления тяжелых металлов из воды из-за простоты процесса и малых капитальных затрат. Но этот метод эффек-

тивен при высоких концентрациях, т.к. расходуется избыточное количество реагентов. К тому же образуется большое количество шлама, который трудно утилизировать.

При расчете/проектировании возникают сложности с расчетом оптимального рН-фактора, т.к. отсутствуют достоверные данные о растворимости гидроксидов металлов при различных рН. В каждом конкретном случае надо проводить исследования диапазона.

2. Ионный обмен также широко применяется для удаления катионов металлов из сточных вод. Ионообменные смолы необходимо регенерировать химическими реагентами, что может привести к их вторичному загрязнению. Это дорогой процесс, особенно при больших нагрузках по сточным водам с низкой концентрацией ионов металлов, поэтому не используется в крупных масштабах.

3. Адсорбция – общепризнанный метод очистки низкоконцентрированных стоков. Ограничивает его применение высокая стоимость активированного угля. Были найдены и проверены различные дешевые адсорбенты. Но адсорбционная емкость зависит от типа адсорбента.

4. При использовании коагулянтов – флокулянтов образуется шлам с хорошими характеристиками. Однако флокулянты-коагулянты работают в паре с химическими реагентами, что приводит к увеличению объема осадка.

1.4. Ультразвук и его применение для интенсификации

Скорость большинства гетерогенных процессов очень мала и поэтому большое значение имеет их интенсификация. В большинстве случаев в гетерогенных системах процессы протекают на поверхности раздела фаз (межфазной поверхности), где молекулы той и другой фазы соприкасаются друг с другом. Поэтому скорость процесса зависит от величины поверхности соприкосновения реагирующих компонентов. Таким образом, увеличение удельной межфазной поверхности обеспечивает увеличение скорости процессов [93].

Ультразвук (УЗ) способен обеспечивать очень тонкое диспергирование, тем самым значительно увеличивая межфазную поверхность реагирующих компонентов.

1.4.1. Воздействие ультразвука на процессы разделения

УЗ используется для разделения систем: Ж-Ж, Ж-Т, Ж-Г. Примерами могут служить деэмульгирование и коагуляция гидрозолей.

Коагуляция гидрозолей – обычно очень трудоемкий и дорогой процесс. В настоящее время для его осуществления все больше начинают применять ультразвуковые технологии. Например, под воздействием УЗ частотой 1 МГц на водную суспензию Al_2O_3 за несколько секунд происходит разделение веществ.

Ультразвук способствует ускорению осаждения частиц в воде (к примеру, взвешенные в воде частицы угля, масла, ртути под действием УЗ коагулируют и оседают). Из растворов яичного белка белок выпадает белыми хлопьями, в которых находятся пузырьки воздуха.

Есть несколько гипотез, касающихся механизма коагуляции. Основными причинами коагуляции называют:

1. дифракция УЗ энергии и образование стоячих волн;
2. электрические силы. Под действием УЗ волн нарушается симметрия ДЭС вокруг отдельных частиц, появляется дипольный момент, вследствие чего частицы начинают коагулировать;
3. кавитационные процессы разрушают защитный слой поверхностно-активного вещества, и частицы объединяются.

Особенности УЗ коагуляции:

1. на низких частотах (4, 8, 18 кГц) лучшие результаты наблюдаются для системы Ж-Т;
2. на ВЧ (400 – 800 кГц) лучше коагулируют системы Ж-Ж;
3. увеличение силы тока способствует коагуляции;
4. оптимальное время – 1..3 минуты.

На сегодняшний момент в промышленных установках для разделения гидрозолей используются центрифугирование и фильтрация. Перспективным направлением является одновременное применение фильтрации и центрифугирования с ультразвуком.

1.4.2. Воздействие ультразвука на процесс кристаллизации

Обычно методы кристаллизации не удовлетворяют требованиям производства из-за малой скорости, а также потому, что не удается получить желаемый выход и кристаллы нужных размеров. Для интенсификации этого процесса можно использовать ультразвук.

Сонокристаллизация – это кристаллизация, проводимая под воздействием УЗ. Следующие характерные признаки отличают сонокристаллизацию от обычной кристаллизации:

- сокращение индукционного времени процесса;
- увеличение скорости стадии нуклеации;
- увеличение выхода продукта (выпадает больше осадка);
- уменьшение ширины метастабильной зоны;
- образование большого количества мелких кристаллов, размеры которых примерно одинаковы и зависят от свойств исследуемой системы.

Из многочисленных работ можно сделать вывод, что УЗ всегда ускоряет стадию нуклеации процесса кристаллизации, а эффект УЗ на стадию роста кристаллов зависит от величины пересыщения [94, 95]. При низких степенях пересыщения скорость роста ускоряется, а при высоких пересыщениях скорость роста остается неизменной и даже может замедляться по сравнению с обычной кристаллизацией [8, 96].

Предположительно существует два эффекта влияния ультразвука на основные характеристики процесса кристаллизации:

- физический эффект, который способствует механическому перемешиванию;

○ химический эффект, который связан с кавитацией и ее воздействием на образование радикалов.

Оба эффекта влияют на процесс кристаллизации изменением таких параметров процесса, как:

- индукционное время
- ширина метастабильной зоны
- растворимость кристаллизуемого вещества

В работе [97, 98] подтверждается сокращение индукционного периода при использовании УЗ. При сонокристаллизации размеры кристаллов получаются меньше, чем при обычной [99].

На процесс кристаллизации влияют такие параметры ультразвука, как частота УЗ [95, 96]; мощность, интенсивность и тип зонда [100, 101]; влияние глубины погружения зонда [99]; а также величина объема облучаемого раствора [96]; время ультразвукового воздействия [102].

1.5. Аппаратурное оформление

1.5.1. Процесс умягчения воды

На рисунке 6 представлена схема типичной установки для осаждения в процессе умягчения воды известью при низкой температуре, так называемый вихревой реактор [103]. Реактор представляет собой железобетонный или стальной корпус, суженный книзу (угол конусности 15... 20°) и наполненный примерно до половины высоты контактной массой. Скорость движения воды в нижней узкой части вихревого реактора равна 0.8 ... 1 м/с; скорость восходящего потока в верхней части на уровне водоотводящих устройств — 4 ... 6 мм/с. В качестве контактной массы применяют песок или мраморную крошку с размером зерен 0.2 ... 0.3 мм из расчета 10 кг на 1 м³ объема реактора. При винтовом восходящем потоке воды контактная масса взвешивается, песчинки сталкиваются друг с другом и на их поверхности интенсивно кристаллизуется СаСО₃; постепенно песчинки превращаются в шарики правильной формы. Гидравлическое сопротивление

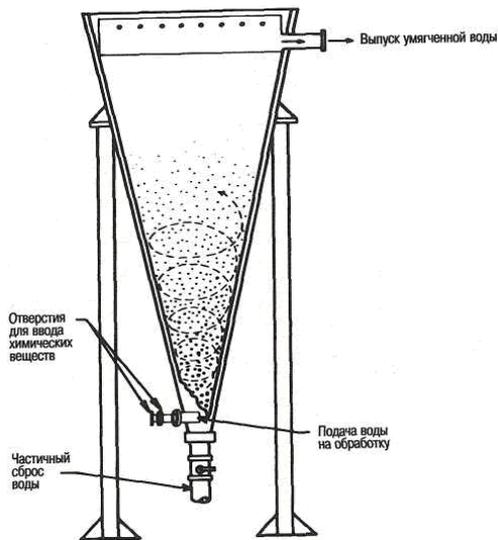


Рисунок 6. Вихревой реактор.

контактной массы составляет 0.3 м на 1 м высоты. Когда диаметр шариков увеличивается до 1.5 ...2 мм, наиболее крупную тяжелую контактную массу выпускают из нижней части реактора и догружают свежую [1, 104].

На рисунке 7 приведена схема установки для умягчения известью со слоем гранулированного осадка, осадок получают в виде плотных гранул [105].

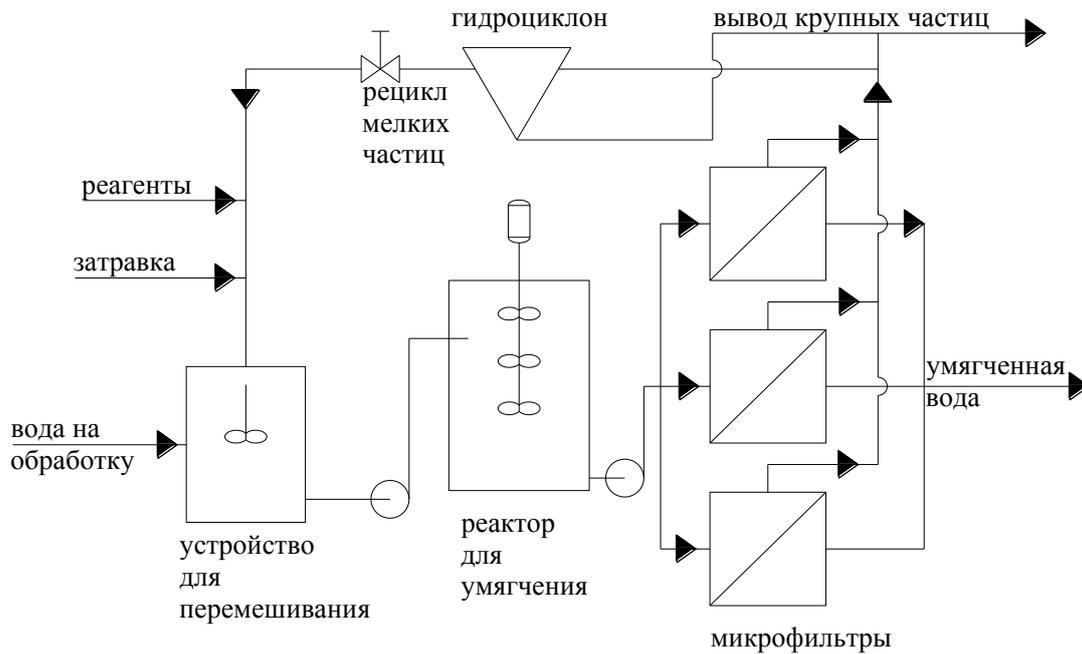


Рисунок 7. Схема установки для умягчения воды.

1.5.2. Очистка воды от ионов тяжелых металлов

Для удаления солей жесткости и ионов тяжелых металлов в зарубежной промышленности часто используют реактор взвешенного слоя [57, 106]. Основные преимущества такого реактора:

- компактность установки;
- получение продуктов в виде гранул;
- низкое содержание воды в получаемом продукте;
- возможность вторичного использования шариков.

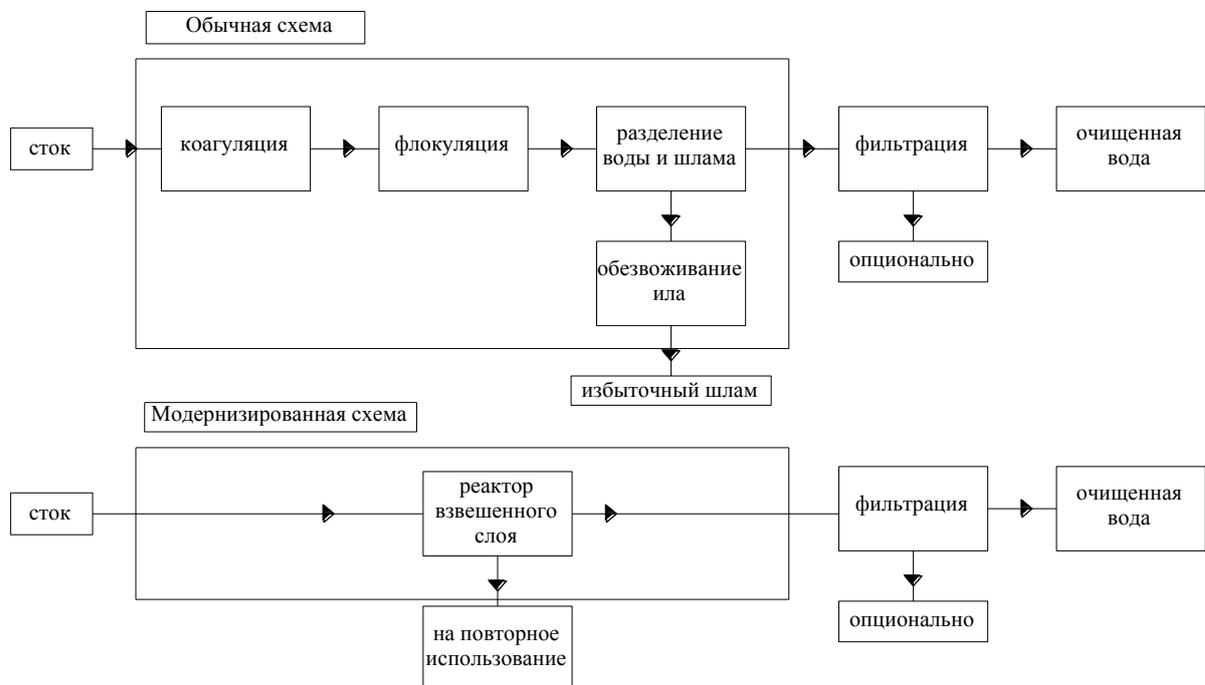


Рисунок 8. Принципиальная схема очистки воды.

Следует отметить, что в таком реакторе полные затраты составляют около 25 % от затрат при обычном осаждении.

Одним из недостатков химического осаждения является образование большого объема шлама, в котором содержится много воды. Чтобы удалить влагу из осадка применяют механическое обезвоживание. В обычной схеме очистки воды применяют четыре последовательных операции (рисунок 8):

- коагуляция;

- флокуляция;
- разделение осадка и воды;
- обезвоживание осадка.

Для проведения всех операций можно использовать реактор со взвешенным слоем (рисунок 9).

Фактически, химический процесс в таком реакторе сопоставим с обычным осаждением. Добавляя в воду реагенты, происходит обычная кристаллизация солей металлов. Однако главным отличием от обычного осаждения является получение и контроль размеров полученных шариков, вместо микроскопических частиц осадка.

Реактор со взвешенным слоем – цилиндрический реактор, частично запол-



Рисунок 9. Реактор взвешенного слоя.

ненный контактной массой (чаще всего песок или минералы). Сточные воды подаются в восходящем направлении, образуется взвешенный слой [107 – 110]. Для создания пересыщения подают реагенты. Выбирая соответствующие условия процесса, можно получать продукт с определенной чистотой, минимизируя сокристаллизацию примесей. После того, как шарики выросли до определенного размера, их выводят из аппарата и добавля-

ют новую контактную массу. Полученный таким образом осадок подвергается атмосферной сушке. Затем шарики перерабатываются или используются на других заводах [111 – 115].

Таким образом, применение реакторов со взвешенным слоем позволяет уменьшить эмиссию, решить проблемы образования ненужного шлама и другие вопросы. К тому же повышается эффективность и надежность, а также компактность технологических схем.

Выводы из литературного обзора

Литературные данные, представленные в настоящем обзоре, позволяют сделать следующие выводы:

- Существуют различные методы очистки воды. Выбор подходящего способа очистки зависит от начальной концентрации веществ, состава сточных вод, капиталовложения и эксплуатационной стоимости, надежности, воздействия на окружающую среду и т.д. По-прежнему наиболее распространены реагентные методы, основанные на обработке воды реагентами, образующими с ионами металлов малорастворимые соединения, отделяемые после осаждения. В качестве реагентов используют известь, кальцинированную соду, гидроксид натрия и т.п. К недостаткам этого метода относятся низкая скорость спонтанного зарождения (особенно при небольших пересыщениях и пониженных температурах) и роста кристаллов, большой расход реагентов.

- Для ускорения осаждения применяют гетерогенную кристаллизацию на поверхности твердых частиц, которые по мере их роста периодически выводятся из процесса и заменяются свежей контактной массой (0,5-1 мм). Дополнительную интенсификацию процесса позволяет обеспечить применение более мелких частиц-зародышей (5-15 мкм). Преимущества такого процесса связаны с повышением удельной поверхности кристаллизации, недостатком этого процесса является использование микрофильтрации с применением мембранных фильтров [9].

- Процессы гомогенной и гетерогенной кристаллизации зависят от таких параметров как пересыщение, температура, характеристика добавляемых частиц, причем гомогенная кристаллизация является более чувствительной к изменению температуры и пересыщения.

- Химическое осаждение – основной метод удаления тяжелых металлов из воды, вследствие простоты процесса и относительно небольших капитальных и энергозатрат. Но этот метод эффективен при высоких концентрациях вредных веществ, требует больших расходов реагентов. К тому же образуется большое количество шлама, который трудно утилизировать.

○ Применение ультразвуковых колебаний обеспечивает ускорение процессов, протекающих в жидких и гетерогенных (твердо-жидких) средах. Удаётся получить продукт с новыми свойствами (тонкодисперсные эмульсии и суспензии) [116, 117]. Дает возможность для контроля этой скорости с помощью параметров ультразвука (мощность, частота и т.д). Изменяя эти параметры и степень насыщения раствора, можно в определенной степени менять форму и размер кристаллов, что дает возможность контролировать качество получаемого продукта.

Основные цели настоящей работы можно сформулировать следующим образом:

- Исследование влияния природы и концентрации добавляемых мелко-дисперсных частиц (затравок) на кинетику нуклеации и роста кристаллов карбоната кальция и гидроксида магния в водных растворах.
- Возможность применения ультразвукового воздействия для активации затравочных частиц и интенсификации процесса кристаллизации (на примере реальных и модельных систем).
- Исследование влияния температуры и степени пересыщения на продолжительность индукционного периода при гомогенной и гетерогенной нуклеации карбоната кальция, в том числе с использованием активированных ультразвуком частиц.
- Исследование влияния температуры и степени пересыщения на продолжительность индукционного периода при гомогенной и гетерогенной нуклеации гидроксида магния
- Определение основных энергетических характеристик (энергия активации, межфазное натяжение) процесса кристаллизации солей жесткости.
- Изучение эффектов и механизма ультразвукового воздействия на вспомогательные добавки, используемые с целью интенсификации отдельных стадий гибридного (комбинированного) процесса очистки воды.
- Изучение процесса удаления ионов тяжелых металлов с использованием добавляемых частиц.
- Исследование кинетики гетерогенной кристаллизации и адсорбции ионов тяжелых металлов на глинистых веществах, а также кинетика осаждения (седиментации) труднорастворимых соединений тяжелых металлов из водных растворов;
- Исследование кристаллизационно-адсорбционного процесса удаления соединений тяжелых металлов из воды.
- Изучение влияния ультразвуковых волн на адсорбенты в гибридном процессе.

Глава 2. Установка и методика проведения экспериментов.

Исходные растворы, реагенты, материалы

В этой главе описаны экспериментальные установки для проведения процессов: гомогенной и гетерогенной кристаллизации солей жесткости, удаления ионов тяжелых металлов, адсорбции ионов тяжелых металлов на глинистых веществах, а также седиментации полученных соединений. Представлены методики анализа растворов.

2.1. Установки для изучения процессов

2.1.1. Установка для изучения процесса кристаллизации

Лабораторные исследования по изучению процесса кристаллизации проводились на установке, представленной на рисунке 10.



Рисунок 10. Установка для изучения процесса кристаллизации.

1 – кристаллизатор с рубашкой

- 2 – комбинированный электрод
- 3 – рН-метр, иономер или кондуктометр
- 4 – мешалка
- 5 – термостат
- 6 – иономер
- 7 – кондуктометр

Также использовался колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК- 2МП для определения оптической плотности и количественного анализа.

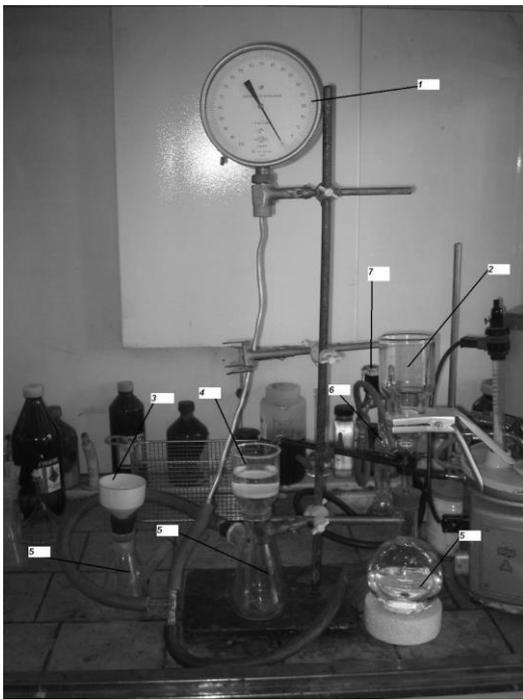


Рисунок 11. Установка для процесса фильтрации.

Процесс кристаллизации проводился в емкости с рубашкой 1 – основном элементе установки. Для интенсификации кристаллизации периодически осуществлялось перемешивание с помощью мешалки 4. В процессе кристаллизации постоянная температура поддерживалась термостатом 5. Для косвенного измерения скорости процесса использовался рН-метр 3 с комбинированным электродом 2, состоящим из стеклянного электрода и электрода сравнения, и колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК – 2МП (1). Периодически для измерения электропроводности растворов использовался кондуктометр.

2.1.2. Установка для процесса микрофильтрации

Фильтрация растворов проводилась на установке, представленной на рисунке 11 [118].

- 1 – вакуумметр образцовый
- 2 – микрофильтр "Миллипор"

3 – воронка Бюхнера

4 – статическая фильтровальная ячейка №3

5 – сборники фильтрата

6 – водоструйный насос

7 – вентиль для регулировки давления

Разделение исходной суспензии проводилось либо на микрофилт্রে «Миллипор» (2) с диаметром пор 0.7 мкм и фильтровальной бумаги с размером пор 2-4 мкм, которая была положена на воронку Бюхнера (3), либо на статическую ячейку №3. Фильтрат собирался в сборники для фильтрата (5). Вакуум создавался водоструйным насосом (6), значение рабочего давления устанавливалось с помощью вакуумметра (1) и регулировалось вентилем (7).

2.1.3. Ультразвуковая установка

Обработка частиц проводилась с помощью УЗ-ванночки, представленной на рисунке 12.

Технические характеристики

Ванна, производства ООО «ТНЦ Техносоник», предназначена для очистки изделий ультразвуком. Ванна изготовлена из цельнотянутой нержавеющей стали и выполнена в виде моноблока. Оснащена системой электронной защиты, таймером, системой автоподстройки частоты.



Рисунок 12. Ультразвуковая ванна.

Рабочий объем, л	Рабочая частота, кГц	Мощность генератора, Вт	Масса нетто, кг	Габариты, мм
1,0	35	40	0.9	150*135*65

2.2. Методы измерения

Для изучения процессов и анализа использовались следующие методики.

Метод	Цель применения
рН-метрия	измерение концентрации ионов $[H]^+$ в растворе, связанной с концентрацией ионов $[CO_3]^{--}$
Ионометрия	отслеживание кинетики удаления ионов металлов из раствора
Нефелометрия	измерение оптической плотности при кристаллизации и осаждении
Кондуктометрия	измерение электропроводности раствора, определяемой концентрацией ионов
Титрование и фотометрия	количественный анализ (измерение концентрации ионов жесткости и тяжелых металлов)

В таблице сведены основные характеристики используемых приборов:

Прибор	Параметр	Диапазон	Дискретность	Погрешность
рН-метр	рН	0-14	0.001	± 0.002
Иономер	ЭДС, мВ	-3200/ +3200	0.01	± 0.2
Колориметр	Оптическая плотность	0-2	0.001	$\pm 0.3\%$
Кондуктометр	Электропроводность, См	0-500 мСм	0.1 мкСм	$\pm 0.5\%$

2.3. Методика определения концентрации рабочих растворов

2.3.1. Определение общей жесткости

Метод основан на образовании прочного комплексного соединения трилона Б с ионами кальция и магния [119].

Проведение анализа. В коническую колбу вносят 100 см^3 отфильтрованной испытуемой воды или меньший объем, разбавленный до 100 см^3 дистиллированной водой. Затем прибавляют 5 см^3 буферного раствора, 5-7 капель индикатора или приблизительно 0.1 г сухой смеси индикатора эриохрома черного с хлоридом натрия и сразу же титруют при сильном взбалтывании 0.05Н раствором трилона Б до изменения окраски в эквивалентной точке (окраска должна быть синей с зеленоватым оттенком).

Если на титрование было израсходовано больше 10 см^3 0.05N раствора трилона Б, то это указывает, что в отмеренном объеме воды суммарное количество вещества эквивалента ионов кальция и магния больше 0.5 моль. В таких случаях следует определение повторить, взяв меньший объем воды и разбавив его до 100 см^3 дистиллированной водой.

Обработка результатов

Общую жесткость воды (X), моль/ м^3 , вычисляют по формуле

$$X = \frac{0,05vK1000}{V} \quad (45)$$

где v - количество раствора трилона Б, израсходованного на титрование, см^3 ; K - поправочный коэффициент к нормальности раствора трилона Б; V - объем воды, взятый для определения, см^3 .

2.3.2. Определение кальциевой жесткости

Определение кальция проводится в сильнощелочной среде, как было сказано ранее, для маскирования влияния магния. Большие количества магния мешают из-за того, что образующийся $\text{Mg}(\text{OH})_2$ соосаждается с кальцием. Кроме того, на осадке адсорбируется индикатор, из-за чего переход окраски становится нечетким. Разбавление пробы предотвращает выпадение осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

В качестве индикатора используют мурексид. К пробе объемом 100 мл добавляют NaOH до $\text{pH}=11-12$ и индикатора на шпателе. Титруют до перехода окраски от красной в фиолетовую.

2.3.3. Определение концентрации ионов никеля

Метод основан на образовании растворимых, малодиссоциированных комплексных соединений в присутствии мурексида как металлиндикатора. К 100 мл анализируемого раствора прибавляют индикатор и вводят по каплям столько аммиака, чтобы раствор окрасился в интенсивно желтый цвет. Титруют раствором комплексона почти до начинающегося изменения окраски. Затем прибавляют 10

мл концентрированного раствора аммиака и заканчивают титрование при переходе окраски из желтой в сине-фиолетовую. При этом методе переход окраски очень четкий. Чувствительность метода $5 \text{ мг/дм}^3 \text{ Ni}^{2-}$. Проведение анализа описано в [120].

2.3.4. Определение концентрации ионов меди

Метод основан на образовании растворимых, малодиссоциированных комплексных соединений в присутствии мурексида как металлиндикатора.

При $\text{pH}=0.5$ и выше фиолетово-красный дитизонат меди экстрагируется хлороформом или четыреххлористым углеродом. В сильно кислых средах это соединение экстрагируется очень медленно. Отбирают 20 мл анализируемого раствора, в котором должно содержаться 5-10 мкг меди, приводят этот раствор к $\text{pH}=2-3$, прибавляют 20 мл раствора дитизона и энергично взбалтывают в течение 3 мин. Затем отделяют слой органического растворителя и определяют оптическую плотность при длине волны $\lambda = 510 \text{ мкм}$ или при $\lambda = 620 \text{ мкм}$ [121].

2.3.5. Определение концентрации ионов свинца

При титровании свинца раствором ЭДТА образуется комплекс PbY^{2-} . Индикатором служит эриохром черный Т. Титрование проводится в аммиачной среде.

Этот метод определения свинца может быть использован после осаждения свинца в виде сульфата свинца и растворения последнего в аммиачном растворе винной кислоты или тартрата.

На 200 мл анализируемого раствора прибавляют 2 г винной кислоты и 25 мл концентрированного раствора аммиака. Нагревают до $70-80^\circ\text{C}$, прибавляют 7 капель раствора индикатора и титруют раствором ЭДТА до перехода окраски из розовой в синюю [122].

2.3.6. Оценка погрешности экспериментального определения концентраций

Принято допущение, что на экспериментальные результаты влияют только случайные ошибки. Расчет стандартного отклонения проводился по уравнению:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (46)$$

где x_i – отдельное значение; \bar{x} – среднее значение всех x_i ; n – общее число измерений.

Для каждой концентрации проводилось три измерения оптической плотности. Вследствие наличия результатов многократного анализа проб различного содержания, можно вычислить общее стандартное отклонение s_j . Если взято m проб и для каждой из них сделано n_j параллельных определений, то получается следующее уравнение:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{n_j} (x_{ji} - \bar{x}_j)^2}{n-m}} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m s_j^2}{m}} \quad (47)$$

со степенями свободы $f=n-m$. Здесь n – общее число всех анализов; m – число проб.

Доверительный интервал вычислялся по уравнению:

$$\Delta x = \frac{t(P, f) s}{\sqrt{n}} \quad (48)$$

где f – число степеней свободы; s , n – число параллельных определений \bar{x} .

В главе 2:

1. Описана установка для изучения процесса кристаллизации, ультразвуковая ванночка для обработки частиц.
2. Описаны методы физико-химического анализа, использованные при изучении процесса кристаллизации, химического и фазового состава исходных растворов и продуктов.

Глава 3. Очистка воды от ионов жесткости

Жесткость воды определяется солями кальция и магния. В этой главе внимание уделено очистке воды от соединений CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Удаление солей жесткости из воды осуществляется с помощью:

- реагентного метода;
- ионного обмена;
- нанофильтрации.

В настоящей работе применяется реагентный метод умягчения с использованием ультразвуковых технологий.

3.1. Методика проведения экспериментов

3.1.1. Реактивы

В процессе работы использовались следующие реактивы (марки ч.д.а.): CaCl_2 , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , CaSiO_3 , CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, трилон Б, песок измельченный, алюмосиликат, эфиопская глина, бидистиллированная и дистиллированная вода, минеральная вода "Новотерская», раствор аммиачного буфера (с $\text{pH}=7$), индикатор «Эриохром черный Т».

3.1.2. Приготовление модельных растворов

Растворы приготавливались с использованием вышеперечисленных реактивов и дистиллированной или бидистиллированной воды.

Процесс кристаллизации карбоната кальция

Пересыщение создавали, используя раствор карбонатов (Na_2CO_3 и NaHCO_3) с концентрацией $5.1 \cdot 10^{-3}$ М и раствор CaCl_2 с концентрацией $28 \cdot 10^{-3}$ М.

Для приготовления раствора карбонатов использовались 0.05 М раствор Na_2CO_3 и 0.1 М раствор NaHCO_3 , полученные из стандартных титров. Для этого содержимое ампул переносилось в колбы емкостью 1 литр. Затем растворы в колбах доводились дистиллированной водой до метки. Разбитые ампулы многократ-

но промывались дистиллированной водой. Растворы тщательно перемешивались. Рабочий раствор объемом 360 мл получали путем смешения 25 мл раствора Na_2CO_3 и 7.7 мл раствор NaHCO_3 и разбавления дистиллированной водой.

Раствор CaCl_2 готовился из навески CaCl_2 . Для этого на электронных весах взвешивалось 0.7 г хлорида кальция, затем навеска переносилась в стакан и растворялась в 225 мл дистиллированной воды. В ходе эксперимента использовали раствор хлорида кальция объемом 40 мл.

Процесс кристаллизации гидроксида магния

Пересыщение создавали, используя раствор сульфата магния и раствора гидроксида натрия.

Раствор MgSO_4 готовился из 0.4 г $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Навеска переносилась в стакан и растворялась в 200 мл бидистиллированной воды. Затем отбирался необходимый для эксперимента объем этого раствора и разбавлялся бидистиллированной водой до 200 мл.

Раствор NaOH с концентрацией 0.25 М готовился из навески NaOH . Для этого на электронных весах взвешивалось 2 г гидроксида натрия, затем навеска переносилась в стакан и растворялась в 200 мл бидистиллированной воды. В ходе эксперимента использовали раствор гидроксида натрия объемом 40 мл.

3.2. Изучение кристаллизации на модельных растворах

Системы, встречающиеся в природе, сложны по составу, который меняется от источника к источнику. Для того, чтобы выяснить общие закономерности, эксперименты проводили на модельных растворах.

3.2.1. Эксперименты по кристаллизации карбоната кальция

Кинетику кристаллизации Ca^{2+} можно изучать с помощью различных методов: потенциометрическим, ионометрическим, визуальным и т.д. Для повышения достоверности, а также воспроизводимости и повторяемости результатов в части

основных закономерностей, необходимо проводить исследования с помощью различных методов.

3.2.1.1. Исследование кинетики кристаллизации карбоната кальция потенциометрическим/ионометрическим методом

Растворы заливались в кристаллизатор, туда же вводили небольшую навеску мелкодисперсной добавки и перемешивали полученную суспензию. Затем в кристаллизатор добавляли раствор хлорида кальция и наблюдали процесс осаждения карбоната кальция из пересыщенного раствора. Кинетику снятия пересыщения и образования новой фазы изучали по изменению рН/концентрации ионов жесткости.

Величину рН раствора измеряли непрерывно потенциометрическим методом с помощью комбинированного электрода и рН-метра. Концентрацию ионов жесткости определяли с помощью ионселективного электрода. В качестве затравочных частиц использовали измельченный кварцевый песок, глину, кристаллы алюмосиликата, силиката кальция и карбоната кальция (реактив ч.д.а.). Масса вводимой добавки во всех экспериментах составляла 0.1 г.

Опыт с ультразвуковым воздействием проводился аналогично вышеуказанной методике. Частицы силиката кальция перед введением в кристаллизатор подвергались ультразвуковому воздействию в течение 2 мин, во время самого процесса кристаллизации ультразвук не использовался.

Также проводился опыт с различными концентрациями силиката кальция для определения оптимального количества добавляемых частиц. В этих опытах в кристаллизатор добавлялись соответственно 0.02 г; 0.05 г; 0.1 г и 0.3 г частиц.

В опыте с различным временем ультразвуковой обработки частицы силиката кальция перед экспериментом подвергались воздействию ультразвука в течение: 15 с, 30 с, 60 с и 300 с. Эксперименты проводились по отработанной методике.

Для прояснения механизма ультразвуковой интенсификации процесса были проведены эксперименты по кристаллизации карбоната кальция в присутствии частиц обычного кварцевого песка ($d_{cp} = 0.25$ мм), предварительно обработанным ультразвуком песка того же типа, механически измельченного (перетертого) песка ($d_{cp} \approx 0.1$ мм) и песка, сначала механически измельченного и затем обработанного в УЗ-поле. Методика эксперимента аналогична вышеуказанной.

Определение зависимости концентрации ионов Ca^{2+} в растворе от pH

Для построения кривой соответствия pH и содержания ионов кальция в растворе были проведены следующие эксперименты: приготовлены 8 буферных растворов карбонатов с одинаковым начальным pH по вышеуказанной методике, далее к каждому из растворов был добавлен раствор хлорида кальция с различной начальной концентрацией. После прохождения реакции в каждом из 8-ми стаканов была измерена конечная концентрация ионов кальция с помощью титрования (методика см. выше) и измерено конечное значение pH.

Изучение влияния пересыщения

Опыты проводили с использованием растворов карбонатов с pH = 10.5 и растворами хлорида кальция, приготовленных таким образом, что пересыщение по карбонату кальция составляло: $S = 12.5, 17, 26, 53$. Далее проводились эксперименты по аналогичной методике.

3.2.1.2. Исследование кинетики кристаллизации карбоната кальция нефелометрическим методом

Эксперименты проводили в лабораторном стеклянном кристаллизаторе объемом 500 мл. Раствор карбонатов заливали в кристаллизатор. Замерялась оптическая плотность в момент времени «ноль». Потом в стакан заливался хлорид кальция и включался секундомер. Начиналось помутнение. Мутность раствора определяли путем периодического отбора проб и измерения их оптической плот-

ности с помощью колориметра (нефелометра). Когда оптическая плотность выходила на постоянную величину или начинала падать, отбор проб прекращался и эксперимент завершался.

Опыт с перемешиванием проводился аналогичным образом, только перед началом в кристаллизатор помещалась механическая лопастная мешалка и в течение всего опыта проводилось перемешивание раствора со скоростью 400 об/мин.

Во время сонокристаллизации раствор подвергался ультразвуковому воздействию в течение всего опыта.

3.2.1.3. Исследование кинетики кристаллизации карбоната кальция визуальным методом при различных пересыщениях и постоянной температуре

Опыты проводили при $T = 282$ К в диапазоне пересыщений по карбонату кальция S от 20 до 70. Для этого были приготовлены растворы карбонатов по вышеуказанной методике и растворы хлорида кальция с различной концентрацией, соответствующей различным степеням пересыщений: $S = 20, 27, 33, 40, 45, 50, 60, 70$. Далее эти растворы смешивались, включался секундомер и при первых появлениях помутнения секундомер выключался, фиксировалось индукционное время, соответствующее данному значению рН, далее опыт повторялся несколько раз для получения воспроизводимых результатов. Аналогично проводились опыты с добавлением 0.1 г силиката кальция для трех пересыщений: $S = 27, 40$ и 60.

3.2.1.4. Исследование кинетики кристаллизации карбоната кальция визуальным методом при различных температурах и постоянном пересыщении

Опыты проводились при постоянном пересыщении $S = 27$ для температур 10, 15, 20, 25, 30 и 35 °С. Согласно вышеуказанной методике готовились растворы карбонатов и раствор хлорида кальция. Далее раствор карбонатов заливался в кристаллизатор, оснащенный термостатом, устанавливалась нужная температура.

Когда температура раствора карбонатов начинала соответствовать требуемой, в него заливался раствор хлорида кальция, включался секундомер и при первых признаках помутнения секундомер выключался, фиксировалось индукционное время процесса. Аналогично проводились опыты с добавлением 0.1 г силиката кальция или 0.1 г обработанного ультразвуком силиката кальция при температурах 10, 15, 20 °С.

3.2.2. Эксперименты по кристаллизации гидроксида магния

Кинетику кристаллизации гидроксида магния изучали кондуктометрическим методом.

Раствор сульфата магния заливался в кристаллизатор. Затем в кристаллизатор добавляли раствор гидроксида натрия и наблюдали процесс осаждения $Mg(OH)_2$ из пересыщенного раствора. Кинетику снятия пересыщения и образования новой фазы отслеживали по изменению электрического сопротивления. Величину сопротивления раствора измеряли непрерывно с помощью кондуктометра.

3.2.3. Исследование кристаллизации карбоната кальция и гидроксида магния

Исследование проводили без снятия кинетики кристаллизации. В ходе экспериментов определяли конечное значение рН и концентрацию ионов кальция и магния. Изучали действие добавки реагента от последовательности добавления в раствор.

В качестве реагентов применяли гидроксид натрия и смесь карбонатов натрия в стехиометрическом соотношении.

3.3. Кристаллизация в реальных растворах

Для проведения экспериментов по умягчению использовалась минеральная вода "Новотерская" с жесткостью 24 мг-экв/л. При проведении опытов вода разбавлялась в 4 раза (на 400 мл: 100 мл "Новотерской" + 300 мл дистиллированной

воды). Таким образом, начальная жесткость исходного раствора составляла 6 мг-экв/л. Далее во всех экспериментах предварительно воду подщелачивали, добавляя NaOH до значения $pH=10.3$, и после этого включался секундомер. Пробы для титрования отбирались через 50 с, 3 мин и 10 мин. Значение жесткости определялось с учетом времени титрования через 1.83 мин; 4 мин и 11 мин. После этого по аналогии проводились опыты с использованием 0.1 г частиц силиката кальция, предварительно обработанного в ультразвуковом поле силиката кальция такой же навески, частиц песка, активированных ультразвуком частиц песка, а также с обычным ультразвуковым воздействием в процессе умягчения.

3.4. Результаты экспериментов и их обсуждение

В разделе 3.4 приведены результаты проведенных экспериментов, полученные графики зависимости, а также описание полученных результатов.

3.4.1. Исследование процесса кристаллизации карбоната кальция

3.4.1.1. Исследование кинетики кристаллизации карбоната кальция потенциометрическим методом

При использовании различных добавок в качестве частиц-зародышей были получены результаты, представленные на рисунке 13. Из рисунка видно, что медленнее всего идет процесс гомогенной кристаллизации. Помутнение раствора и снижение пересыщения начинаются в этом случае после определенного индукционного периода (до 2–3 мин), а общая продолжительность процесса составляет 25–30 мин. Все без исключения добавки ускоряют процесс кристаллизации, но в разной степени. Осаждение быстрее всего идет с силикатом кальция, в присутствии которого процесс происходит всего за 4 минуты. Далее в порядке убывания скорости процесса идут: карбонат кальция, алюмосиликат, глина. Таким образом, из всех использованных добавок наиболее эффективной является силикат кальция, на частицах которого кристаллизация $CaCO_3$ проходит даже быстрее, чем на затравочных кристаллах самого карбоната кальция.

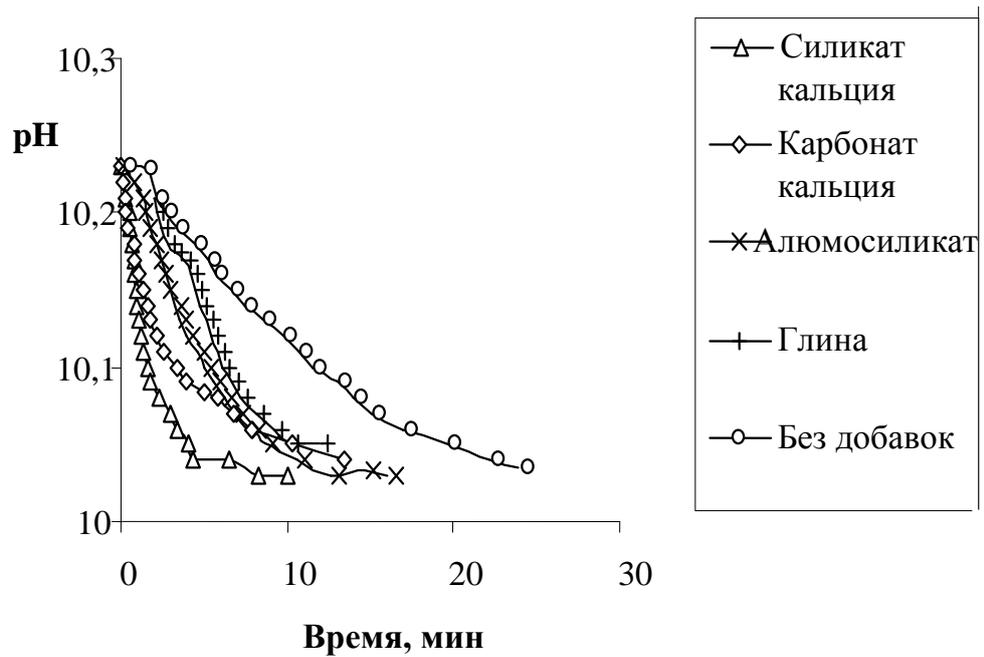


Рисунок 13. Изменение pH раствора в процессе гетерогенной кристаллизации карбоната кальция с использованием различных добавок массой 0,1 г.

На рисунке 14 представлены частицы силиката кальция, на которых проводилась кристаллизация карбоната кальция. Средний размер частиц 25 мкм.

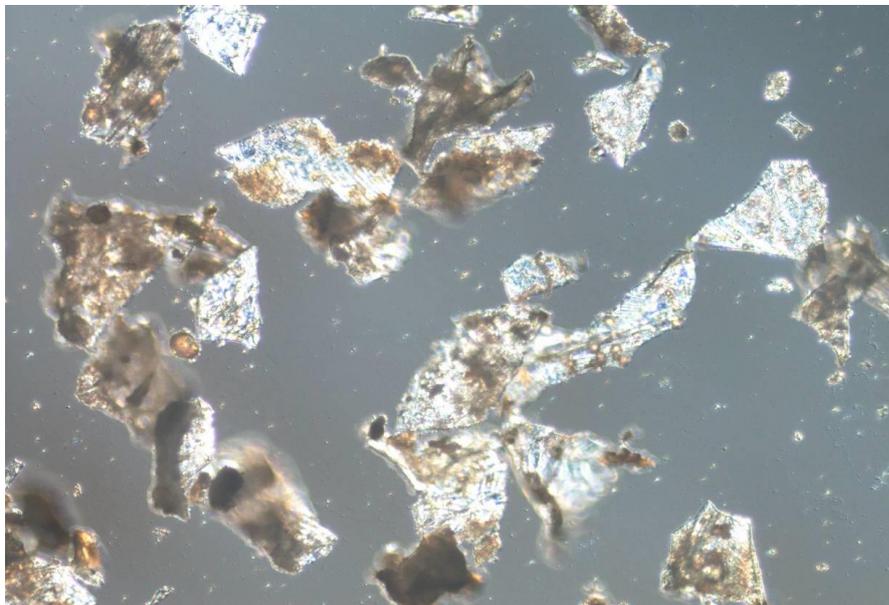


Рисунок 14. Исходные частицы силиката кальция.

Эксперимент с добавлением частиц силиката кальция, предварительно обработанных ультразвуком

Результаты, представленные на рисунке 15, свидетельствуют, что применение активированной добавки силиката кальция обеспечивает максимальную скорость кристаллизации (1–2 мин). Заметно медленней проходит гомогенная сонокристаллизация (3–4 мин) и еще медленнее процесс шел с добавкой необработанного силиката кальция (4–5 мин). Таким образом, предложенный вариант комбинированной интенсификации кристаллизационного умягчения за счет применения мелкодисперсных частиц-зародышей и ультразвукового воздействия позволяет более чем на порядок повысить скорость процесса по сравнению с обычной гомогенной кристаллизацией. Следует отметить, что на кинетических кривых после периода быстрой кристаллизации часто наблюдались волнообразные участки, характерные для затухающего колебательного процесса, отражающего наличие двух противоположных тенденций – образования новой фазы и ее растворения – т.е. карбонат кальция в форме «кальцит» переходит в форму «ватерит».

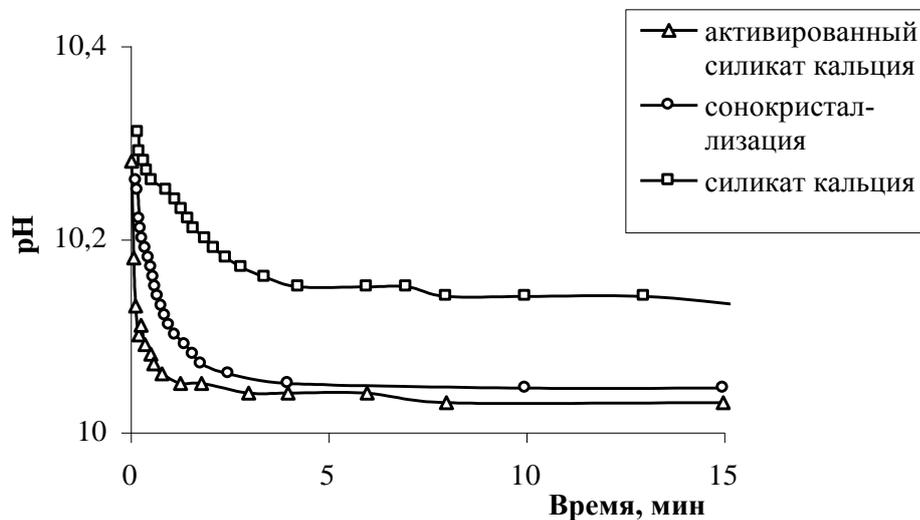


Рисунок 15. Изменение pH раствора при интенсификации кристаллизации карбоната кальция с помощью ультразвукового воздействия и добавки частиц силиката кальция.

Сравнение влияния затравочных частиц на кинетику кристаллизации карбоната кальция представлено на рисунке 16. Кинетику снятия пересыщения измеряли в растворе с начальной концентрацией ионов кальция $C_0 = 115$ мг/л при 25°C .

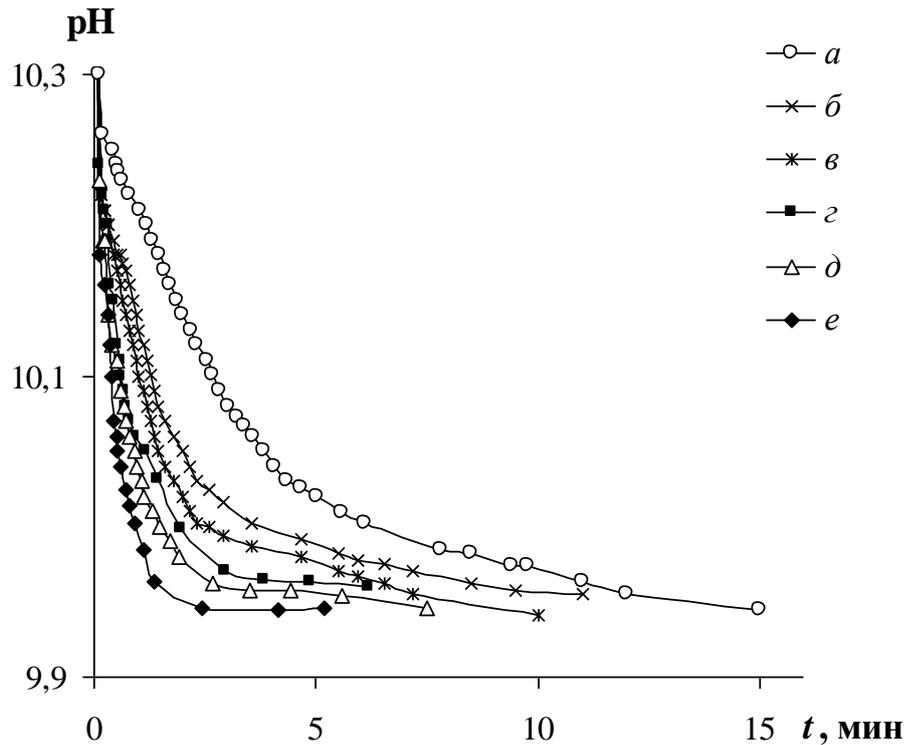


Рисунок 16. Изменение pH раствора в процессе кристаллизации карбоната кальция: а – без добавок, б – CaSiO_3 , в – перетертый CaSiO_3 , г - CaSiO_3 +ультразвук, д – перетертый CaSiO_3 + мешалка 6000 об/мин, е – перетертый CaSiO_3 + ультразвук.

Самая низкая скорость кристаллизации наблюдалась при отсутствии добавок. Время t_{cr} до выхода значения pH на постоянную величину составило около 25 мин. Наиболее эффективными частицами оказались кристаллы силиката кальция (при концентрации 0.25 г/л скорость процесса повысилась примерно в 2 раза). Механическое измельчение затравочных кристаллов CaSiO_3 путем перетирания их в ступке (со снижением величины d в 2.5–3 раза) позволило дополнительно ускорить кристаллизацию (линия в). Аналогичный результат был получен при добавлении силиката кальция, предварительно обработанного в УЗ-поле в содовом растворе (линия г). Заметим, что средний размер частиц при этом снизился также в 2–3 раза. Такое же повышение скорости кристаллизации было получено при добавлении перетертых и затем интенсивно перемешанных мешалкой (скорость 6000 об/мин) кристаллов CaSiO_3 в таком же растворе (линия д). Самая высокая скорость кристаллизации была достигнута в опыте с использованием механически измельченной и обработанной в УЗ-поле добавки CaSiO_3 , когда продолжитель-

ность процесса снизилась до 2 мин (линия е). Поэтому, при одинаковом конечном размере частиц ультразвуковое воздействие более эффективно, чем простое механическое измельчение.

На рисунке 17 изображены частицы силиката кальция после двухминутного ультразвукового воздействия. Видно, что размер частиц уменьшился в 2 – 3 раза, что еще раз доказывает: под действием ультразвукового поля происходит измель-

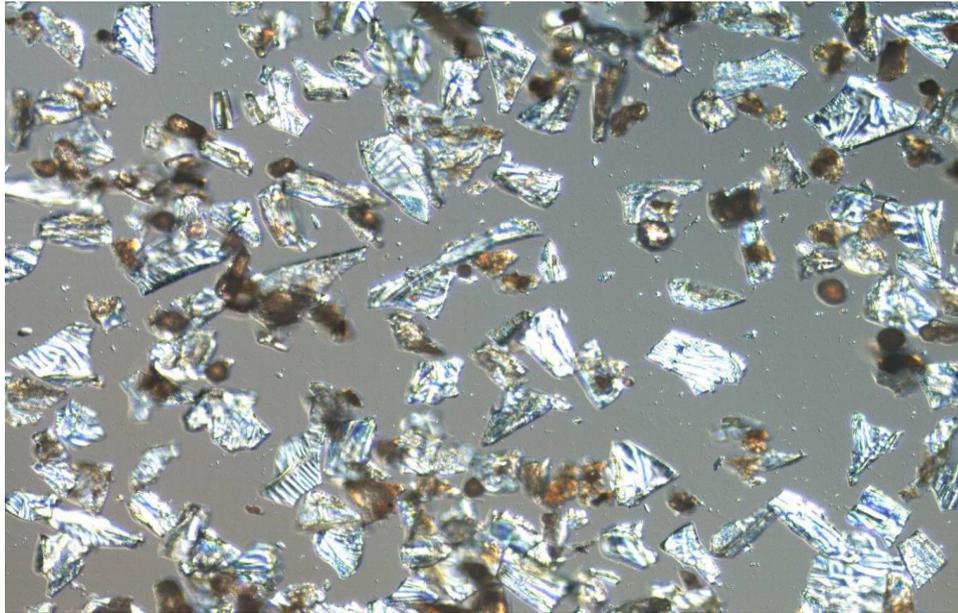


Рисунок 17. Частицы силиката кальция после воздействия ультразвука.

чение частиц.

Влияние концентрации силиката кальция

Также было изучено влияние количества (концентрации) добавки на скорость кристаллизации карбоната кальция. Для этого были проведены опыты с добавкой навесок активированного в ультразвуковом поле силиката кальция различной массы в диапазоне 0.02–0.3 г. Как и следовало ожидать, сначала с увеличением концентрации добавки и соответственно площади поверхности затравочных частиц, скорость снятия пересыщения увеличивается (рисунок 18). При увеличении массы добавки в интервале 0.1–0.3 г скорость процесса изменяется мало, а свыше 0.3 г – практически не изменяется, поэтому оптимальной является концентрация порядка 0.5–1 г/л.

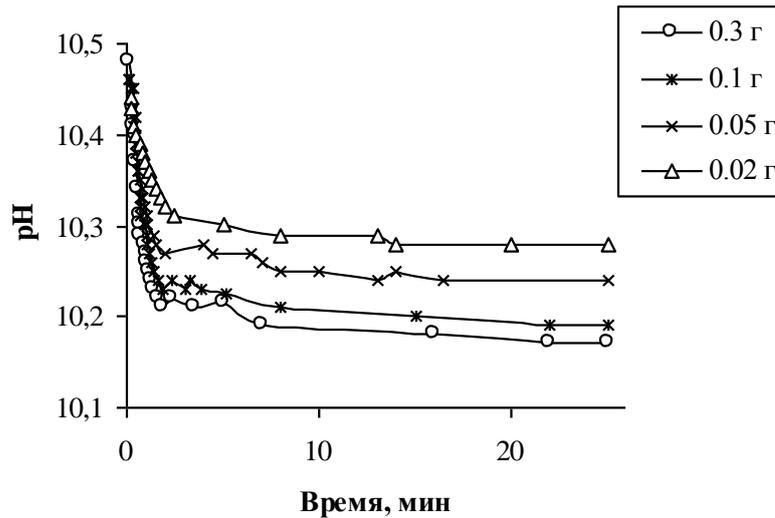


Рисунок 18. Изменение pH раствора в процессе гетерогенной кристаллизации карбоната кальция при добавке различных количеств активированного силиката кальция на 0.4 л раствора.

Влияние времени обработки силиката кальция в УЗ-ванночке

Для определения оптимального времени активации частиц в ультразвуковом поле был проведен эксперимент, результаты которого представлены на рисунке 19.

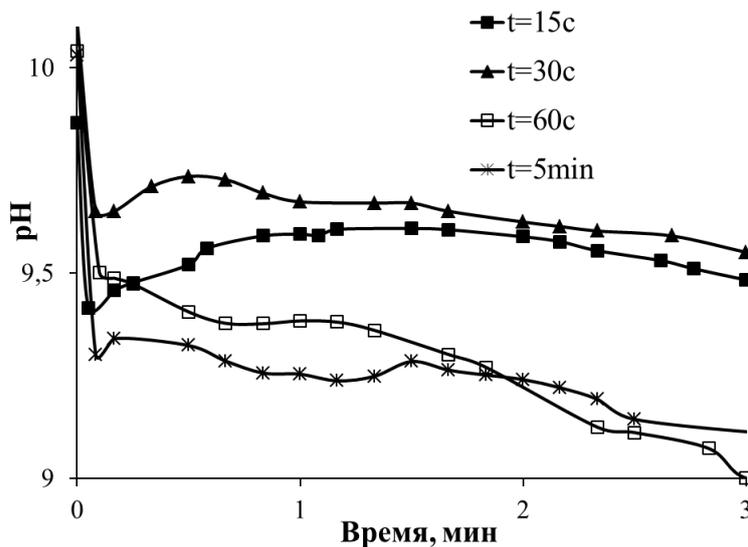


Рисунок 19. Изменение pH раствора в процессе гетерогенной кристаллизации карбоната кальция при добавке силиката кальция, обработанного в ультразвуковом поле в течение разного времени.

Температура раствора составляла 9°C, силикат кальция добавлялся в концентрации 0.25 г/л. Из графика видно, что индукционное время при ультразвуковой обработке затравки в течение 30 сек снизилось с 1.5 до 0.5 мин по сравнению с опытом, где добавочные частицы активировались в течение 15 сек. Дальнейшее разви-

тие процесса идентично. Существенная разница наблюдается только при обработке суспензии в течение 60 – 300 сек. При этом индукционный период сократился до секунд, конечное значение рН – намного ниже двух других опытов. Однако нет сильного различия между ходом процесса при ультразвуковой обработке затравочных частиц в течение 1 мин или 5 мин. Таким образом, оптимальное время обработки добавочных частиц составляет порядка 1 – 2 мин, что, в первую очередь, связано с большим измельчением поверхности.

Эксперимент с различным временем обработки частиц силиката кальция в ультразвуковом поле

На рисунке 20 представлена зависимость начального падения ΔpH при различном времени активации добавляемых частиц. Результаты показывают, что при небольшом времени активации начальное падение ΔpH растет пропорционально времени обработки частиц. При дальнейшей обработке добавки в районе 1–1.5 мин ее значение выходит на постоянное и приближается к асимптоте. Соответственно можно сделать вывод, что оптимальное время активации частиц соответствует примерно 1 – 1.5 мин.

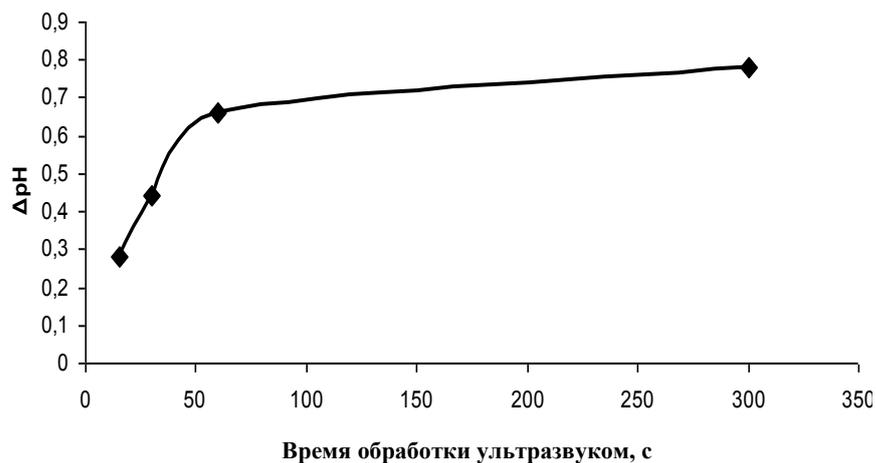


Рисунок 20. Зависимость начального падения pH от времени ультразвуковой активации частиц силиката кальция.

Механизм ультразвуковой интенсификации

На рисунке 21 представлена кинетика снятия пересыщения при добавлении частиц природного силиката кальция (волластонита) и полученного в лабораторных условиях, в том числе обработанных в УЗ-поле. Как видно из рисунка, волластонит слабо влияет на скорость процесса.

В одинаковой мере ускоряют процесс добавка свежеполученного силиката

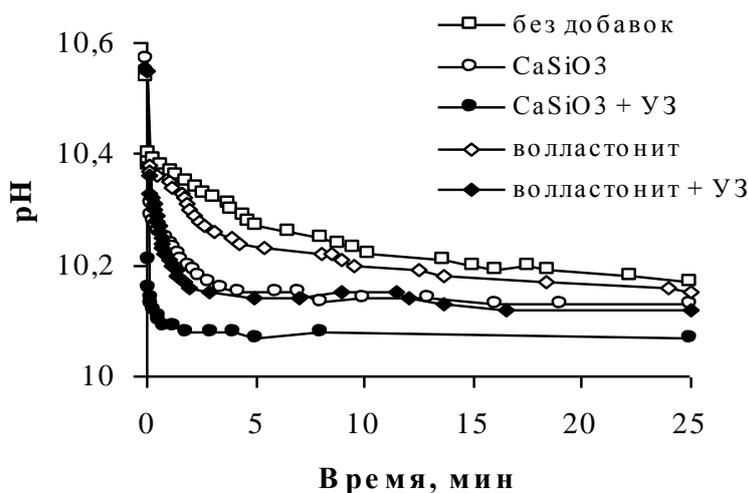


Рисунок 21. Влияние волластонита и свежего силиката кальция на процесс кристаллизации карбоната кальция.

кальция и волластонита, предварительно обработанного в ультразвуковой ванночке. Наибольшая скорость процесса достигается при добавлении в раствор предварительно обработанного в УЗ-ванне свежесозданного силиката кальция. Время кристаллизации сократилось с 25 мин (при гомогенной кристаллизации) до 1-2 мин.

Отсюда следует, что поверхность затравочных частиц играет роль во время кристаллизации. Ультразвук способствует ее диспергированию, очистке от окислов и активации.

Для прояснения механизма ультразвуковой интенсификации гетерогенной кристаллизации были проведены эксперименты по кристаллизации карбоната кальция в присутствии частиц обычного кварцевого песка ($d_{cp} = 0,25$ мм), предварительно активированного ультразвуком песка того же типа, механически измельченного (перетертого) песка ($d_{cp} \approx 0,1$ мм) и песка, обработанного ультразвуком после механического измельчения. Кинетику кристаллизации и снижения содержания ионов кальция в растворе отслеживали по изменению величины pH раствора (рисунок 22). Видно, что даже добавка обычного песка в концентрации 0,5

г/л ускоряет процесс снятия пересыщения и кристаллизации карбоната кальция. Механическое измельчение песка, сопровождающееся обновлением и увеличением его поверхности, еще больше повышает скорость кристаллизации. Примерно такой же эффект дает и ультразвуковая обработка обычного песка, хотя она не вызывает такого же снижения среднего размера кварцевых частиц, как механическое перетирание.

Максимальную интенсификацию процесса вызывает введение в раствор предварительно механически измельченных и затем обработанных ультразвуком

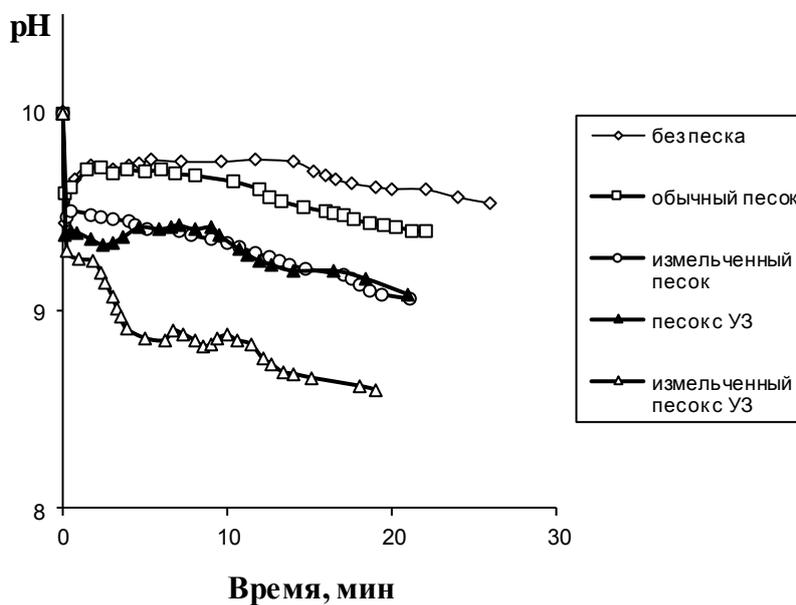


Рисунок 22. Кинетика изменения pH раствора при гомогенной кристаллизации карбоната кальция и гетерогенной кристаллизации на частицах кварцевого песка ($d_{cp} = 0.25$ мм), прошедшего механическую и/или ультразвуковую обработку.

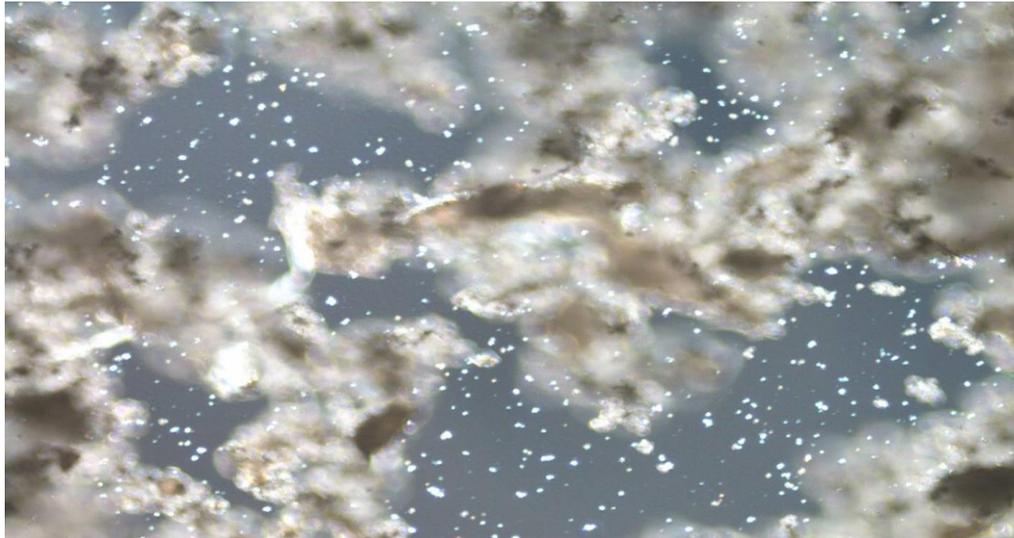
сопоставимы.

На рисунке 23 представлены частицы силиката кальция после неоднократного проведения на них осаждения карбоната кальция при низких пересыщениях. Мы видим, что при низких пересыщениях частицы силиката кальция обрастают лучше, а белых мелких кристаллов карбоната кальция становится значительно

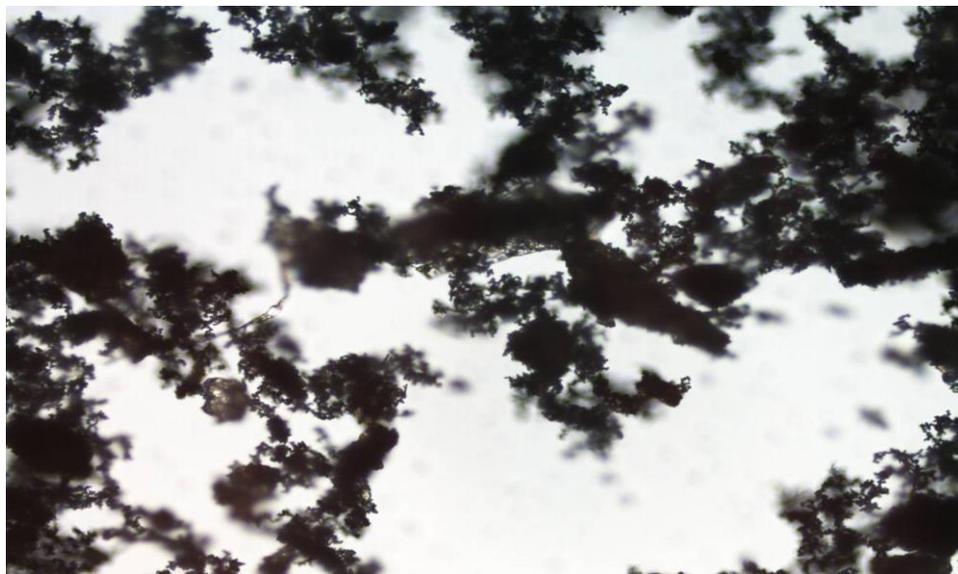
частиц песка. Таким образом, механизм ультразвукового воздействия на частицы-затравки не сводится только к увеличению их удельной поверхности, а в значительной степени связан с активацией этой поверхности и снижением энергетического барьера для нуклеации (величины E_a). В случае ультразвуковой обработки менее прочных частиц, чем песок (например, $CaSiO_3$) эффекты увеличения поверхности и ее одновременной активации могут быть

меньше и их размер приблизительно в 4 раза больше по сравнению с частицами, полученными при высоких пересыщениях.

Таким образом, получено, что при высоких пересыщениях значительная часть осадка выпадает в объеме раствора, а не на частицах. А также показано, что гетерогенная кристаллизация проходит преимущественно на затравочных частицах, а не в объеме раствора.



а



б

Рисунок 23. Частицы силиката кальция после неоднократного проведения на них кристаллизации карбоната кальция при низких пересыщениях: а – цветная фотография; б – черно-белая фотография.

Влияние пересыщения

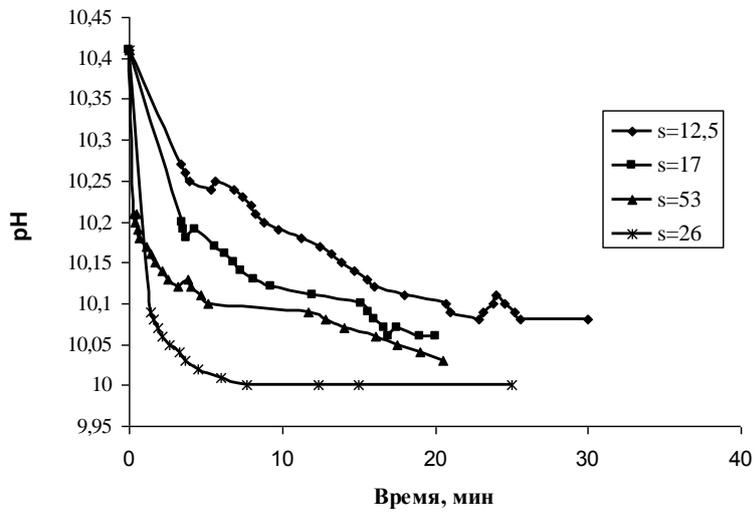
В экспериментах по кристаллизации карбоната кальция при различных пересыщениях ($S = 12.5; 17; 26; 53$) были получены результаты, представленные на рисунке 24. Видно, что при увеличении пересыщения скорость кристаллизации возрастает. Для определения механизма кристаллизации и порядка реакции этот график был переведен в координаты «концентрация – время», который изображен на рисунке 25. Далее для каждой степени пересыщения по тангенсу угла наклона была найдена начальная скорость кристаллизации. Для расчета R использовали уравнение, имеющее следующий вид [32]:

$$R = k_{spp} \cdot \sigma^n \quad (49),$$

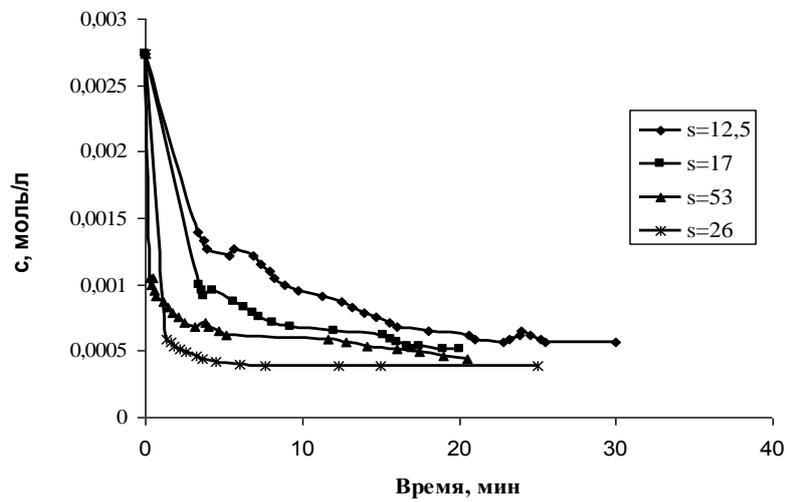
где R – скорость кристаллизации; k_{spp} – константа скорости реакции; σ – степень пересыщения; $\sigma = SR^{0.5} - 1 = S - 1$; n – порядок реакции. После логарифмирования правой и левой части данное уравнение преобразуется к виду:

$$\lg R = \lg k_{spp} + n \cdot \lg \sigma \quad (50).$$

Для получения линейной зависимости по начальным скоростям кристаллизации для каждой степени пересыщения были построены графики в логарифмических координатах в соответствии с уравнением (50), представленные на рисунке 24. По тангенсу угла наклона найден порядок реакции $n = 1.9$, что ближе всего к спиральному механизму роста кристаллов, для которого $n = 2$. А также найдена константа скорости реакции $k_{spp} = 3.02 \cdot 10^{-6}$.



**Рисунок 24. Кинетика кристаллизации карбоната кальция при различных пере-
сыщениях в координатах «рН – время».**



**Рисунок 25. Кинетика кристаллизации карбоната кальция при различных пере-
сыщениях в координатах «концентрация – время».**

3.4.1.1.2. Исследование кинетики кристаллизации карбоната кальция ионометрическим методом

Ионометрия является прямым методом измерения концентраций (изменение концентрации ионов кальция в растворе). В то время как рН-метрия – косвенным (измерение содержания карбонат-ионов). Кинетические кривые, полученные при использовании Са-селективного электрода, представлены на рисунке 26.

Нетрудно заметить отличие кривых, полученных при использовании рН-метра и иономера. Это можно объяснить следующим образом. После добавления раствора хлорида кальция в раствор карбонатов рН последнего снижается. При

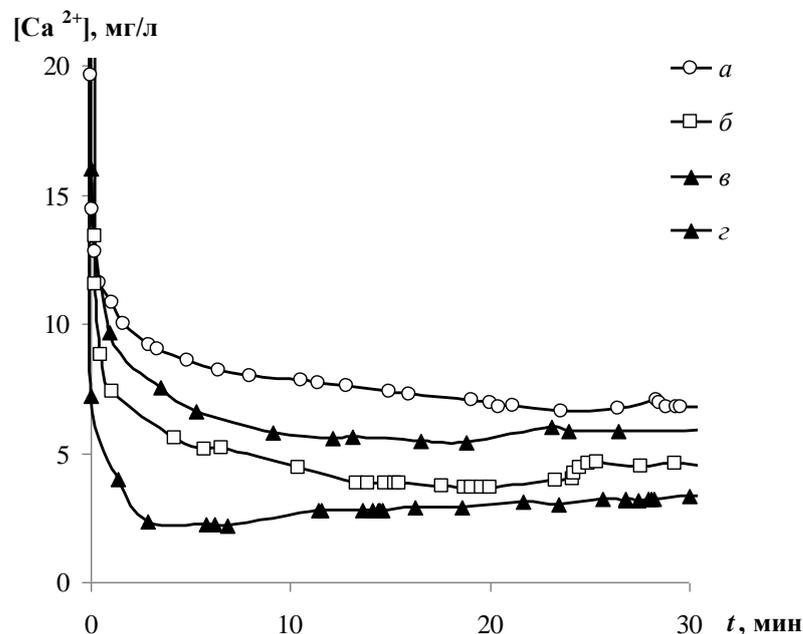


Рисунок 26. Кинетика удаления ионов кальция из раствора при осаждении карбоната кальция: а – без добавок, б – CaSiO_3 , в – сонокрystalлизация, г - CaSiO_3 +ультразвук.

этом концентрация ионов кальция в нем резко возрастает и достигает максимума на 2–3 мин (рисунок 26), что соответствует окончанию индукционного периода (рисунок 13). После этого содержание ионов кальция в растворе снижается за счет развития процесса кристаллизации.

С добавками кварцевого песка и силиката кальция максимумы на рисунке 26 менее выражены. Если добавки предварительно подвергнуть ультразвуковой

обработке, то кристаллизация начинается с первых секунд, а максимумы практически отсутствуют. Однако общая продолжительность процесса, соответствующая выходу концентрации на постоянные значения, согласуется с данными, полученными при измерении рН. Измеренные конечные значения содержания ионов кальция 2–4 мг/л находятся на уровне фонового раствора или немного ниже, поэтому точность ионометрических показаний в этой области низкая (ошибка может достигать 50–100%). Контрольное титрование дает для этих проб значения концентрации 3–5 мг/л.

3.4.1.1.3. Исследование кинетики кристаллизации карбоната кальция нефелометрическим методом

При исследовании кинетики кристаллизации карбоната кальция нефелометрическим методом максимальное помутнение раствора наблюдалось при сонокристаллизации с достаточно мощным ультразвуковым воздействием, меньшее –

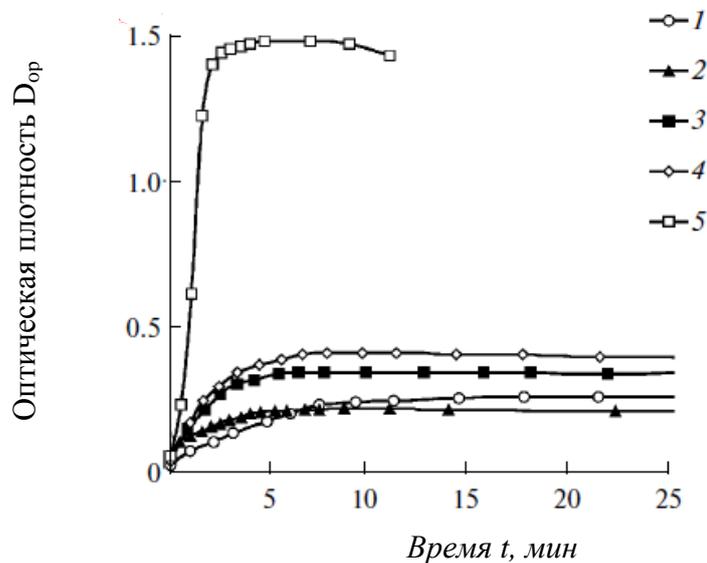


Рисунок 27. Изменение оптической плотности раствора при кристаллизации карбоната кальция: 1 – без добавок и перемешивания, 2 – добавка 0.15 г CaCO₃, 3 – ультразвук амплитудой 2 мкм, 4 – мешалка, 5 – ультразвук амплитудой 5 мкм.

при механическом перемешивании и самое слабое – в отсутствие перемешивания (рисунок 27). В опытах без добавок значение оптической плотности повышалось

медленно. Максимум D_{op} образующейся суспензии достигается только к 20-й минуте. Введение частиц CaCO_3 повышает начальную скорость процесса и снижает время достижения максимальных значений D_{op} до 9–10 мин. Нуклеация в ультразвуковом поле проходит быстро (линия 3). Одновременно на ход кривых влияет процесс седиментации образующихся кристаллов, поэтому оптическая плотность суспензии начинает снижаться уже с седьмой минуты. Примерно такой же эффект дает и механическое перемешивание со скоростью 400 об/мин (линия 4). Ультразвуковое воздействие малой мощности сводится к усилению конвективного пере-

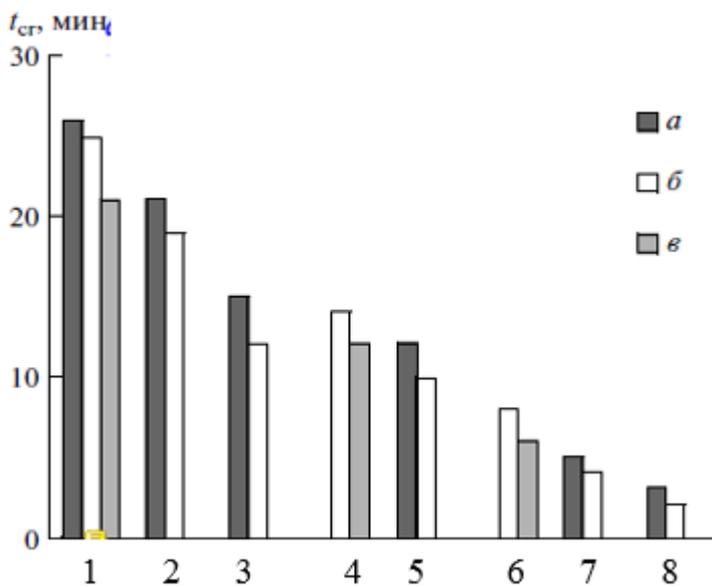


Рисунок 28. Продолжительность процесса кристаллизации карбоната кальция t_{cr} , полученная с использованием селективного ионометрического (а), потенциометрического (б) или нефелометрического (в) метода в различных условиях: 1 – гомогенная кристаллизация без добавок, 2 – добавка SiO_2 , 3 – SiO_2 + ультразвук, 4 – CaCO_3 , 5 – CaSiO_3 , 6 – сонокристаллизация без добавок, 7 – CaCO_3 + ультразвук, 8 – CaSiO_3 + ультразвук.

мешивания (похоже на действие мешалки). При более мощном ультразвуковом воздействии (амплитуда колебаний 5 мкм) в условиях развитого кавитационного режима тангенс угла наклона зависимости D_{op} от времени резко возрастает (линия 5). В таком кавитационном режиме нуклеация проходит быстро с образованием большого количества мелких кристаллов. При этом образуются мелкие кристаллы, которые способствуют быстрому и сильному помутнению раствора, а величина D_{op} достигает значения 1.5. Но из-за усиления влияния конкурирующего процесса – седиментации кристаллов, оптическая плотность суспензии начинает снижаться уже с седьмой минуты.

мешивания (похоже на действие мешалки). При более мощном ультразвуковом воздействии (амплитуда колебаний 5 мкм) в условиях развитого кавитационного режима тангенс угла наклона зависимости D_{op} от времени резко возрастает (линия 5). В таком кавитационном режиме нуклеация проходит быстро с образованием большого количества мелких кристаллов. При этом образуются мелкие кристаллы, которые способствуют быстрому и сильному помутнению раствора, а величина D_{op} достигает значения 1.5. Но из-за усиления влияния конкурирующего процесса – седиментации кристаллов, оптическая плотность суспензии начинает снижаться уже с седьмой минуты.

Итоговая диаграмма, представленная на рисунке 28, показывает суммарные результаты измерения продолжительности процесса кристаллизации тремя методами. На этой диаграмме представлены средние значения затрачиваемого времени, полученные в нескольких опытах (от 2 до 5) для каждого из восьми вариантов. Видно, что расхождения между разными методами хотя и существуют, но не очень сильные (в пределах 1–4 мин). Их относительная величина не превышает 30%. Это не много, учитывая неопределенность самого понятия продолжительности процесса. Во всех экспериментах это время максимально при измерении рН и минимально при определении D_{op} . Это объясняется тем, что в отличие от концентрации ионов водорода и кальция оптическая плотность характеризует состояние не только жидкой фазы, но и суспензии в целом. Она начинает снижаться раньше других измеряемых параметров из-за усиления влияния седиментации (осаждения) на величину D_{op} по мере укрупнения кристаллов. Поскольку нефелометрический метод может давать искаженную картину кинетики процесса, его следует применять либо на начальном этапе, где доминирует зарождение кристаллов, либо на конечном – для изучения скорости их седиментации.

Результаты, показанные на рисунке 28, подтверждают, что скорость кристаллизации CaCO_3 увеличивается за счет применения различных мелкодисперсных добавок и ультразвуковой обработки раствора или затравочных частиц. Главный результат – повышение скорости процесса на порядок при использовании предварительно обработанных ультразвуком частиц силиката кальция.

3.4.2. Исследование кристаллизации гидроксида магния

Кинетику кристаллизации гидроксида магния исследовали, используя метод титрования.

Начальная концентрация ионов магния в экспериментах по кристаллизации $\text{Mg}(\text{OH})_2$ составляла 100 мг/л. Анализ выполняли методом титрования (измерялась общая и карбонатная жесткость). Результаты, представленные на рисунке 29 показывают, что использование в качестве добавок частицы силиката магния

ускоряют снижение концентрации катионов магния в начальный момент процесса. Однако применение предварительно активированных ультразвуком частиц дает значительно больший эффект, позволяя за 3 мин снизить содержание ионов Mg^{2+} в 2 раза.

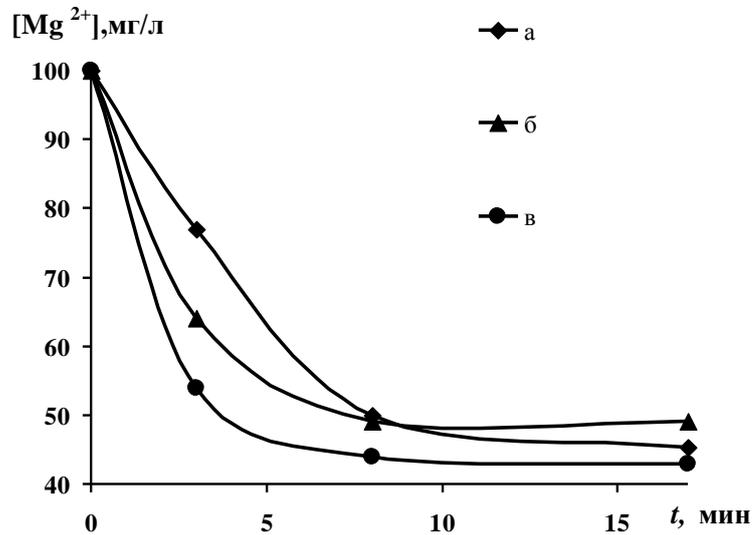


Рисунок 29. Зависимость продолжительности индукционного периода от температуры раствора при гомогенной и гетерогенной кристаллизации гидроксида магния: а – гомогенная кристаллизация; б – частицы силиката магния; в – силикат магния, предварительно обработанный в ультразвуковом поле.

3.4.3. Исследование кристаллизации карбоната кальция и гидроксида магния

Результат экспериментов представлен в таблице 2. Видно, что последовательность введения реагентов влияет на конечную концентрацию ионов жесткости. Сильнее всего действует гидроксид натрия. Добавление в раствор сначала NaOH способствует более глубокой очистке раствора от ионов жесткости. Это доказывает, что магний влияет на осаждение кальция. Однако при одновременном добавлении реагентов (гидроксид натрия и сода) жесткость стала еще ниже, что свидетельствует о сокристаллизации двух веществ.

Затравочные частицы повлияли только на удаление ионов кальция и не повлияли на ионы магния. Самый лучший результат дал эксперимент с добавлением

частиц, предварительно обработанных в ультразвуке. Общая жесткость снизилась на 30%.

Таблица 2.

Экспериментальные данные по очистке воды от ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Проба, название	Жесткость общая, мг-экв/л	Жесткость Ca^{2+} , мг-экв/л	Жесткость, магний, мг-экв/л	Конечное рН	Осадок
Реагент – сода	11.7	2.5	9.2	10.22	Очень мелкие частицы, практически не осаждаются
Сначала – сода, через час добавили щелочь	6.5	2.7	3.8	10.7	
Сначала - щелочь, через 30 мин соду	5.8	2.4	3.4	10.6	Осадок – в 2 слоя, снизу бесцветный, сверху белый
Одновременно соду и щелочь	5	2	3	10.7	
С затравкой	5.6	1.5	4.1	10.65	
УЗ-обработка	3.5	0.6	2.9	10.74	Осадок – в 2 слоя, снизу бесцветный, сверху белый

3.4.4. Умягчение образцов артезианской воды

Были проведены эксперименты по умягчению образцов природной воды из артезианской скважины с начальной жесткостью 6 мг-экв/л. Анализ выполняли методом титрования. Результаты, представленные на рисунке 30, показывают, что использование в качестве добавки необработанные в УЗ-поле частицы песка или силиката кальция ускоряет снижение жесткости в начальный момент процесса. Однако применение гомогенной сонокристаллизации (без частиц-затравок, но с

ультразвуковой обработкой всего объема воды) и гетерогенной кристаллизации на предварительно активированных ультразвуком частицах дает значительно больший эффект, позволяя за 1.5 мин снизить жесткость до 3 мг-экв/л. С экономической точки зрения гетерогенная кристаллизация с добавкой небольшого количества частиц-затравок намного выгодней сонокристаллизации, поскольку обрабатываемый ультразвуком объем в первом случае в сотни раз меньше. Соответственно многократно снижается мощность требуемой ультразвуковой установки, необходимые капитальные и энергетические затраты.

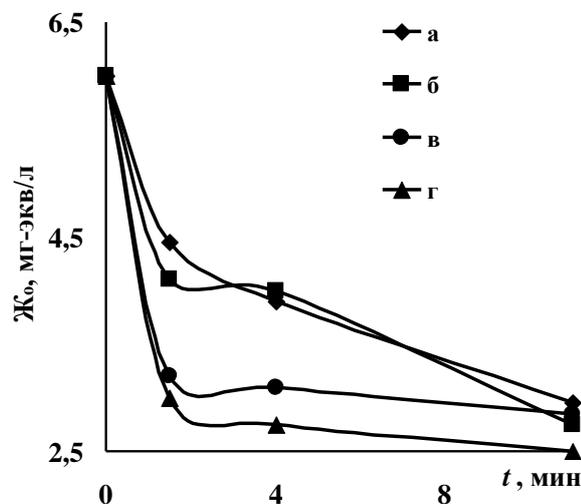


Рисунок 30. Кинетика реагентного умягчения образцов артезианской воды с применением различных методов гомогенной и гетерогенной кристаллизации: а – без добавок, б - CaSiO_3 , в – сонокристаллизация, г - CaSiO_3 +УЗ.

3.4.5. Исследование кинетики фильтрования

На основании данных, полученных в опыте по изучению проскока через обычный бумажный фильтр с использованием разных видов суспензий карбоната кальция, были построены кривые, изображенные на рисунке 31. Высокие значения оптической плотности в начальный момент при сонокристаллизации свидетельствуют о большей величине проскока мелких кристаллов через фильтр. Из графиков следует, что мелкодисперсная суспензия, полученная при гомогенной кристаллизации карбоната кальция под воздействием ультразвука, плохо задерживается фильтром. А суспензии, полученные при осаждении CaCO_3 на том же

CaCO_3 и на CaSiO_3 хорошо задерживаются на обычном бумажном фильтре. Это доказывает возможность перехода от микрофльтрации к фильтрации и обоснованность метода гетерогенной кристаллизации.

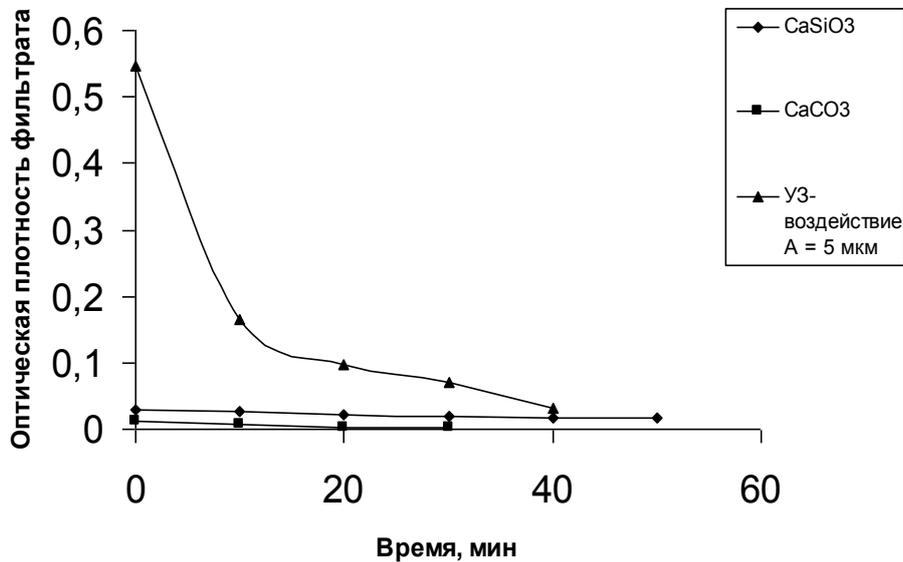


Рисунок 31. «Проскок» через обычный бумажный фильтр при различных видах суспензий CaCO_3 .

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Изучены различные способы интенсификации процесса кристаллизации карбоната кальция. Получены и сопоставлены кинетические кривые для гомогенной кристаллизации, сонокристаллизации, гетерогенной кристаллизации с применением различных частиц-затравок, в том числе активированных ультразвуковой обработкой. Показано, что использование активированных ультразвуком частиц позволяет получить максимальное увеличение скорости в 10 – 20 раз по сравнению с гомогенной кристаллизацией.

2. Исследовано влияние природы и концентрации добавляемых частиц на кинетику кристаллизации карбоната кальция. Показано, что максимальную интенсификацию процесса обеспечивает гетерогенная кристаллизация на частицах силиката кальция при их концентрации 0,5–1 г/л.

3. Проведено умягчение образцов артезианской, водопродной и колодезной воды с общей жесткостью от 4.5 до 20 мг-экв/л. Во всех образцах в процессе гетерогенной кристаллизации на активированных частицах общая жесткость в течение нескольких минут снижена до 1.5-2 мг-экв/л.

4. Показано, что механизм ультразвукового воздействия на частицы-затравки не сводится только к увеличению их удельной поверхности, а также связан с активацией этой поверхности и снижением энергетического барьера для нуклеации.

Глава 4. Определение энергетических характеристик процесса

4.1. Основные расчетные формулы

1) Поверхностное натяжение

Расчеты проводили с помощью уравнения (51), представляющего зависимость индукционного периода от пересыщения и температуры:

$$\lg t_{ind} = a(\lg S)^2 + C, \quad (51)$$

где $a = \frac{2\beta\sigma^3(V_m)^2}{5\nu^2(k_B T \ln 10)^3}$; β – фактор геометрической формы (для шара $16\pi/3$); σ – межфазное натяжение (или поверхностная энергия/натяжение); ν_m – мольный объем (для кальцита $18.47 \text{ см}^3/\text{моль}$); k_B – константа Больцмана; $C = \text{const}$.

2) Энергия активации

Расчеты проводили с помощью уравнения (52), представляющего зависимость индукционного периода от температуры:

$$\lg(1/t_{ind}) = A - E_a/2.303RT, \quad (52)$$

где E_a – энергия активации для нуклеации.

4.2. Процесс кристаллизации карбоната кальция

4.2.1. Исследование кинетики кристаллизации карбоната кальция при различных пересыщениях и постоянной температуре

Кристаллизацию CaCO_3 (рисунок 32) проводили в условиях, способствующих диффузионному росту: в области достаточно больших пересыщений (S до 27.5) и без перемешивания раствора. В этом случае зависимость индукционного периода от пересыщения может быть представлена уравнением такого же вида, как и при $t_n \gg t_g$ (34).

На рисунке 33 представлены экспериментальные данные по влиянию начального пересыщения раствора на продолжительность индукционного периода. Опыты проводили при $T = 282 \text{ К}$ в диапазоне пересыщений по карбонату кальция S от 20 до 70.

По модели гомогенной нуклеации, сопровождающейся диффузионным ростом, величина межфазного натяжения может быть определена по тангенсу угла наклона линейной зависимости (34). Подставляя известные значения в (19), получим при $T = 282$ К формулу для определения $\sigma = 274.4(4A/V_m^2)^{1/3} = 39.35a^{1/3}$ эрг/см² или мДж/м².

Линейная зависимость вида (15) хорошо описывает экспериментальные данные, представленные на рисунке 33. Тангенс угла наклона прямой, построенной для области гомогенной нуклеации, $a = 10.59$, и соответственно имеем $\sigma = 86$ мДж/м². Это значение попадает в середину интервала наиболее достоверных значений $\sigma = 60\text{--}100$ мДж/м² [30, 123, 124] и согласуются с данными, полученными с использованием той же модели в работах Шонела и Маллина [125, 126] (83

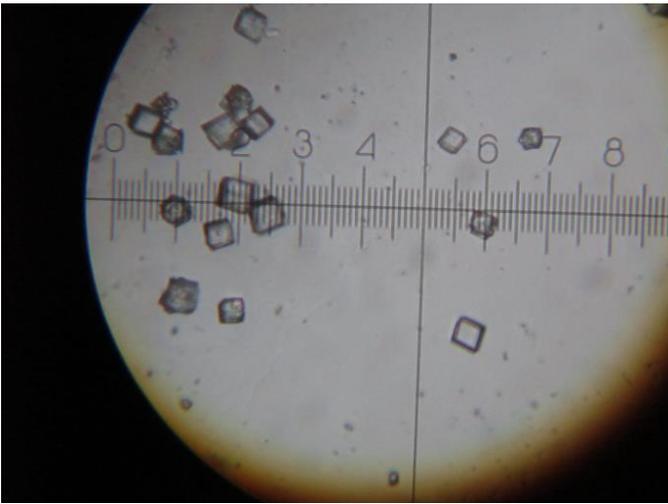


Рисунок 32. Фотография полученного кальцита

и 85 мДж/м²).

Для случая $t_n \gg t_g$ величина B в классическом уравнении вида (15) для времени образования критического зародыша отличается только отсутствием множителя $2/5$, поэтому рассчитываемые значения σ будут меньше в $(5/2)^{1/3} = 1.36$ раза.

Зависимость $t_{ind} = F(S)$ по модели нуклеации, сопровождаемой полинуклеационным ростом, представлена уравнением:

$$t_{ind} = \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/4} \left(\frac{V_m^{5/3}}{N_A^{8/3} D^4 C^*}\right)^{1/4} \left(\frac{S}{(S-1)^2}\right)^{1/4} \exp\left[\frac{\beta V_m^2 \sigma^3 N_A}{4v^2 (RT)^3 \ln^2 S} + \frac{\beta' V_m^{4/3} \sigma^2 N_A^{2/3}}{4v(RT)^2 \ln S}\right], \quad (53)$$

где N_A – число Авогадро; D – коэффициент диффузии компонента в разбавленном растворе; β' – геометрический фактор ($\beta' = 4$). Для использованного диапазона пересыщений по (53) получены значения $\sigma = 114\text{--}119$ мДж/м², которые заметно пре-

ной для области гомогенной нуклеации, $a = 10.59$, и соответственно имеем $\sigma = 86$ мДж/м². Это значение попадает в середину интервала наиболее достоверных значений $\sigma = 60\text{--}100$ мДж/м² [30, 123, 124] и согласуются с данными, полученными с использованием той же модели в работах Шонела и Маллина [125, 126] (83

вышают результаты расчета по модели диффузионного роста (86 мДж/м²) и немного выходят за верхнюю границу наиболее достоверных значений (100 мДж/м²). Отсюда можно сделать вывод, что рабочий диапазон пересыщений находится в начале диффузионной области, примыкающей к зоне полинуклеационного роста.

При гетерогенной нуклеации, начинающейся в более выгодных с энергетической точки зрения условиях на поверхности добавляемых кристаллических частиц или на поверхности раздела раствор-воздух (рисунок 33), значения межфазного натяжения (поверхностной энергии) снижаются. Величина a в (52) уменьшается с 10.59 до 3.27 (корректирующий фактор для гетерогенной нуклеации $\psi = 0.31$), а значение σ – в 1.48 раз до 58 мДж/м². Эксперименты с добавкой частиц, обработанных ультразвуком, не проводили из-за слишком короткого индукционного периода, недостаточного для приемлемой точности измерений.

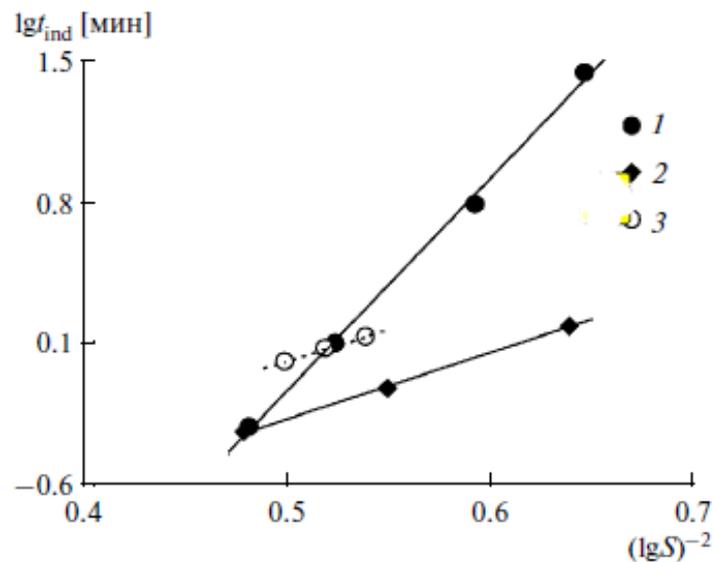


Рисунок 33. Зависимость продолжительности индукционного периода от пересыщения раствора при гомогенной (1) и гетерогенной кристаллизации карбоната кальция: 2 – на поверхности раствора, 3 – на затравочных частицах.

4.2.2. Исследование кинетики кристаллизации карбоната кальция при различных температурах и постоянном пересыщении

Наряду с пересыщением, значительное влияние на величину t_{ind} оказывает температура раствора. На рисунке 34 представлены экспериментальные данные, полученные при $S = 27$ в диапазоне температур 10-25 °С. Для получения линейных зависимостей использовано эмпирическое уравнение распространенного вида (51).

Сначала по тангенсу угла наклона линий на рисунке 34 были определены значения E_a для гомогенной нуклеации CaCO_3 (линия 1) и гетерогенной на частицах силиката кальция (линия 2), составившие соответственно 80 и 54 кДж/моль. Интересно, что наблюдаемое снижение энергии активации при смене режима в 1.48 раз соответствует снижению поверхностной энергии также в 1.48 раза.

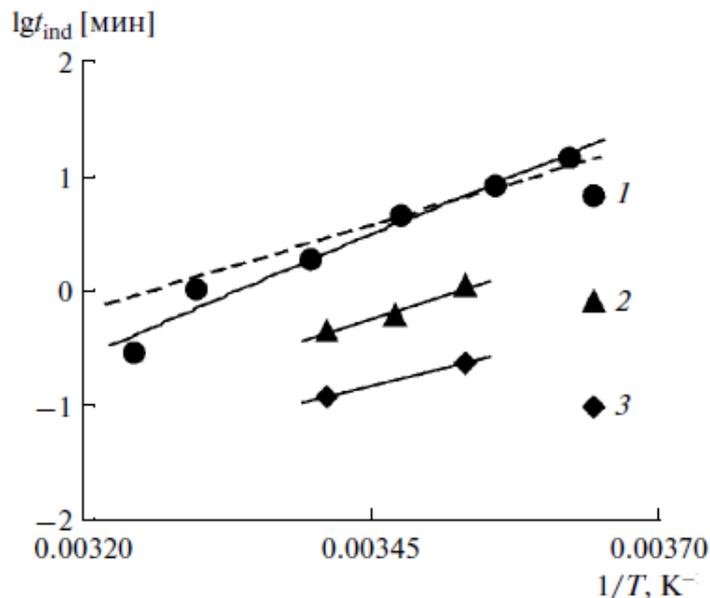


Рисунок 34. Зависимость продолжительности индукционного периода от температуры раствора при гомогенной (1) и гетерогенной кристаллизации карбоната кальция на необработанных (2) и обработанных ультразвуком (3) затравочных частицах. Пунктирная линия – скорректированная (1) с учетом зависимости растворимости и пересыщения от температуры.

Ультразвуковая обработка затравочных частиц ведет к дальнейшему снижению индукционного периода и соответственно энергетических характеристик.

Величина t_{ind} при этом сокращается до секунд, точность ее измерения снижается и сильно зависит от субъективных факторов. Поэтому оценить достигнутые минимальные значения E_a в этом случае удалось только для карбоната кальция (линия 3 на рисунке 34). Полученная величина $E_a = 36$ кДж/моль указывает на снижение энергетического барьера при кристаллизации на активированных частицах в 2.2 раза по сравнению с гомогенной нуклеацией.

Такая методика часто применяется для определения E_a . Однако в ней не учитывается зависимость растворимости (пересыщения) от температуры, т.к. эксперименты проводятся с раствором постоянной концентрации. Поэтому была проведена корректировка каждой экспериментальной точки для гомогенной нуклеации CaCO_3 с использованием полученных зависимостей t_{ind} и литературных данных о зависимости растворимости от температуры (рисунок 34, пунктирная линия). Значения E_a составили 57-58 кДж/моль [129].

4.3. Процесс кристаллизации гидроксида магния

4.3.1. Исследование кинетики кристаллизации гидроксида магния при различных пересыщениях и постоянной температуре

Индукционное время определяли по ходу кривых на рисунке 35. Горизонтальный участок свидетельствует о том, что идет процесс нуклеации. С падением электропроводности раствора начинается рост кристаллов.

На рисунке 36 представлены экспериментальные данные по влиянию начального пересыщения раствора на продолжительность индукционного периода. Опыты проводили при $T = 293$ К в диапазоне пересыщений по гидроксиду магния S от 2 до 5. По мере снижения пересыщения индукционный период увеличивается с 2 с до 10 мин. В области $S = 3$ кривая, отложенная в координатах $\langle \lg t_{ind} - (\lg S)^2 \rangle$, имеет излом, что косвенно свидетельствует о смене характера кристаллизации. Эксперименты по осаждению гидроксида магния проводили при меньших пересыщениях и без использования каких-либо добавок, ускоряющих нуклеацию. Несмотря на это, в сравнительно узком диапазоне

пересыщений $S = 2-5.1$ удалось охватить область не только гомогенной (линия 1 на рисунке 36), но и гетерогенной (линия 3) нуклеации, а также небольшую переходную область (точка 2).

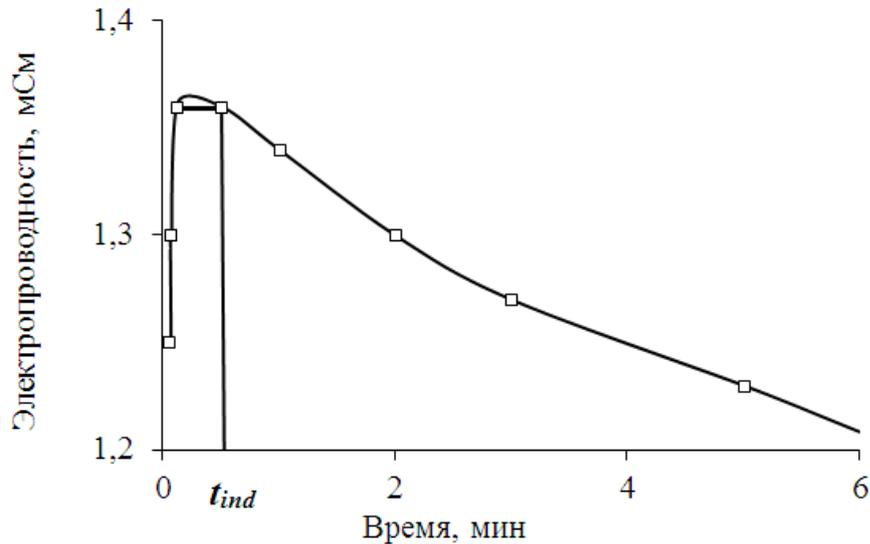


Рисунок 35. Зависимость электропроводности раствора от времени в процессе кристаллизации гидроксида магния.

Кристаллизация, проводимая при умеренных пересыщениях и слабом перемешивании раствора, в большей степени соответствует условиям нуклеации, сопровождающейся полинуклеационным ростом. К тому же в литературе есть данные [29], подтверждающие поликристаллический рост $Mg(OH)_2$. Значения межфазного натяжения для гомогенной нуклеации, рассчитанные на основании экспериментальных данных по такой модели с помощью уравнения (51) составляют $115-121$ мДж/м² (в зависимости от величины S). Это очень близко к имеющимся в литературе значениям 115 [125, 126] и 123 [109, 127, 128,] мДж/м².

При расчете по модели нуклеации, сопровождающейся диффузионным ростом [18, 19] с использованием величины $a = 1.72$ из графика на рисунке 35 (линия 1), $\beta = 16\pi/3$ и $V_m/3 = 8.2$ см³ получаем немного ниже — $\sigma = 95$ мДж/м². Таким образом, рабочий диапазон пересыщений для $Mg(OH)_2$ также находится вблизи границы перехода от полинуклеационного роста к диффузионному, но со стороны полинуклеационной области. Сопоставляя результаты, полученные для карбоната

кальция и гидроксида магния, приходим к выводу, что условная граница между двумя областями проходит где-то посередине между $S = 5$ и 17 .

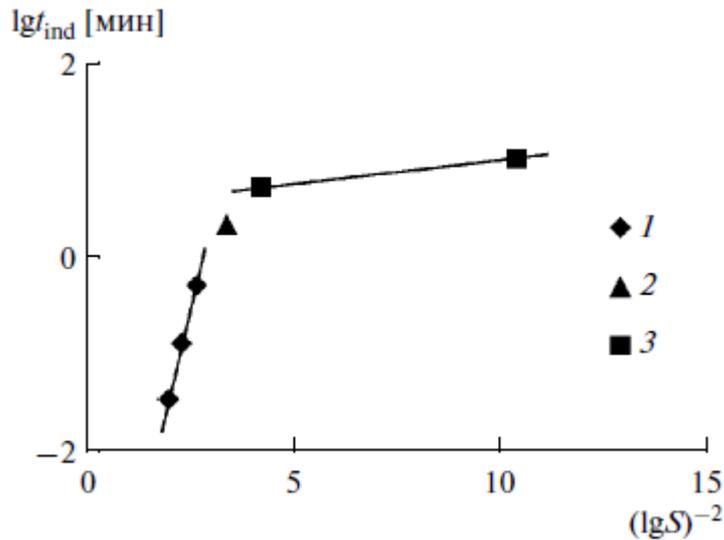


Рисунок 36. Зависимость продолжительности индукционного периода от пересыщения раствора при гомогенной (1) и гетерогенной (3) кристаллизации гидроксида магния (2 – переходная область).

Это согласуется с оценкой, приведенной в справочнике [28], где указано, что для малорастворимых соединений область диффузионного роста начинается при относительном пересыщении $S - 1 > 10$.

При гетерогенной нуклеации тангенс угла наклона зависимости вида (51) для гидроксида магния на рисунке 35 (линия 2) резко уменьшается до величины $a = 0.05$ ($\psi = 0.03$), что соответствует снижению σ до 30 мДж/м².

4.3.2. Исследование кинетики кристаллизации гидроксида магния при различных температурах и постоянном пересыщении

Наряду с пересыщением, значительное влияние на величину t_{ind} оказывает температура раствора. На рисунке 37 представлены экспериментальные данные, полученные при $S = 3$ и 4 в диапазоне температур 3 – 40°C .

Для гидроксида магния такой переход сопровождается еще большим снижением значения E_a в 2.8 раз с 76 до 27 кДж/моль (рисунок 36), что тоже достаточно близко к наблюдавшемуся уменьшению величины σ в 3.17 раз.

На рисунке 37 показана скорректированная линия (пунктирная линия 1) с учетом зависимости растворимости (пересыщения) от температуры (аналогично п. 4.2.2). В этом случае значения E_a составили 7 кДж/моль.

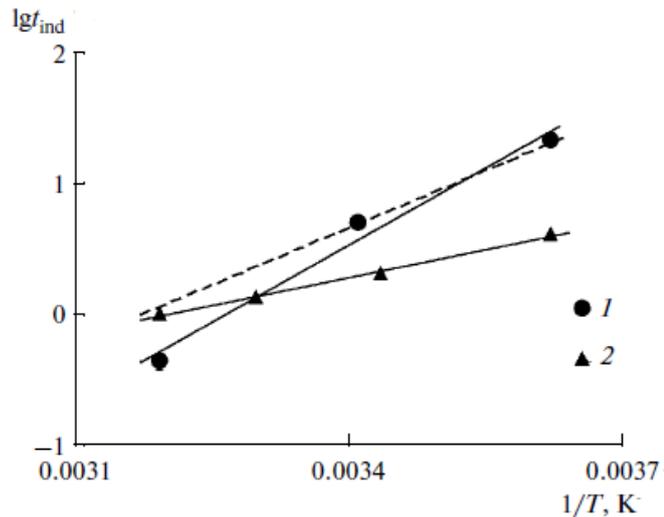


Рисунок 37. Зависимость продолжительности индукционного периода от температуры раствора при гомогенной (1) и гетерогенной (2) кристаллизации гидроксида магния; пунктирная линия – скорректированная (1) с учетом зависимости растворимости и пересыщения от температуры.

По полученным результатам можно сделать следующий вывод:

- за счет применения затравочных частиц, предварительно обработанных ультразвуком, удалось снизить поверхностное натяжение σ и энергию активации E_a в случае CaCO_3 – в 1.48 раза, а в случае $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – величину σ в 3.17 раза, а E_a – в 2.8 раза;

- показана эффективность применения затравочных частиц, в том числе предварительно обработанных в ультразвуковом поле.

Глава 5. Очистка воды от ионов тяжелых металлов и ионов фтора

В сточных водах чаще всего встречаются ионы никеля, меди, свинца, а также ионы фтора. Наиболее распространенными способами удаления вредных веществ являются реагентный метод и адсорбция. На практике очистить воду от ионов до значения ПДК культурно-бытового водопользования (например, для меди – 1 мг/л, никеля – 0.02 мг/л, свинца – 0.01 мг/л, фтора – 0.7-1.5 мг/л (в зависимости от климатического района)) очень сложно, поэтому применяют комплексные решения (реагентный метод + адсорбция, флокуляция, коагуляция).

5.1. Интенсификация процесса кристаллизации солей тяжелых металлов

В рамках диссертации рассмотрим возможность применения метода гетерогенной кристаллизации для удаления труднорастворимых соединений тяжелых металлов. Для изучения возможности применения метода были выбраны ионы никеля, меди, свинца и анион фтора, как наиболее распространенные.

5.1.1. Очистка воды от ионов никеля

Никель распространен в природе и широко применяется в промышленности, например, является основой для сплавов, для никелирования, в химико-технологических процессах, в производстве аккумуляторов. Для рекуперации исходного продукта можно использовать гетерогенную кристаллизацию.

5.1.1.1. Методика проведения эксперимента

а) потенциометрический метод

Для изучения кинетики кристаллизации карбоната никеля использовали два раствора: раствор карбонатов натрия и раствор хлорида никеля. Раствор карбонатов натрия готовили путем смешения стандартных растворов NaHCO_3 (20 мл) и

Na_2CO_3 (10 мл), затем разбавляли дистиллированной водой до 360 мл. Второй раствор готовили из навески NiCl_2 массой 0.82 г, которую растворяли в 225 мл дистиллированной воды. Далее отбиралось 30 мл этого раствора и доводилось дистиллированной водой до 40 мл. После этого раствор карбонатов и раствор хлорида никеля смешивались, включался секундомер, кинетика реакции снималась потенциометрическим способом. Когда реакция заканчивалась, секундомер выключался. Аналогично проводились опыты с использованием УЗ воздействия (ультразвуком предварительно обрабатывался раствор карбонатов в течение 2 мин), активированных частиц силиката кальция массой 0.1 г и частиц карбоната никеля массой 0.1 г.

б) метод титрования

Для экспериментов использовали раствор с начальной концентрацией ионов никеля 1000 мг/л, приготовленные путем растворения 4.95 г $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 1 л дистиллированной воды. Рабочие растворы с концентрацией 100 мг/л и объемом 400 мл готовили путем разведения исходного раствора дистиллированной водой.

5.1.1.2. Анализ результатов очистки от ионов Ni^{2+}

а) потенциометрический метод

В опытах по кристаллизации карбоната никеля при различных условиях были получены кривые, представленные на рисунке 38. Из него следует, что медленнее всего идет процесс гомогенной кристаллизации, что и следовало ожидать. Далее в порядке возрастания скорости идет силикат кальция, предварительно активированный ультразвуком. А опыты с предварительной обработкой раствора УЗ и частицами карбоната никеля показали примерно одинаковые результаты по скорости. Поэтому, как и в случае с карбонатом кальция, ультразвук значительно ускоряет процесс кристаллизации, также, как и введение частиц в раствор интенсифицирует процесс, причем на «своих» частицах карбонат никеля осаждается лучше, чем даже на активированном ультразвуком силикате кальция. Вероятнее

всего это связано с расхождением в строении кристаллических решеток карбоната никеля и силиката кальция.

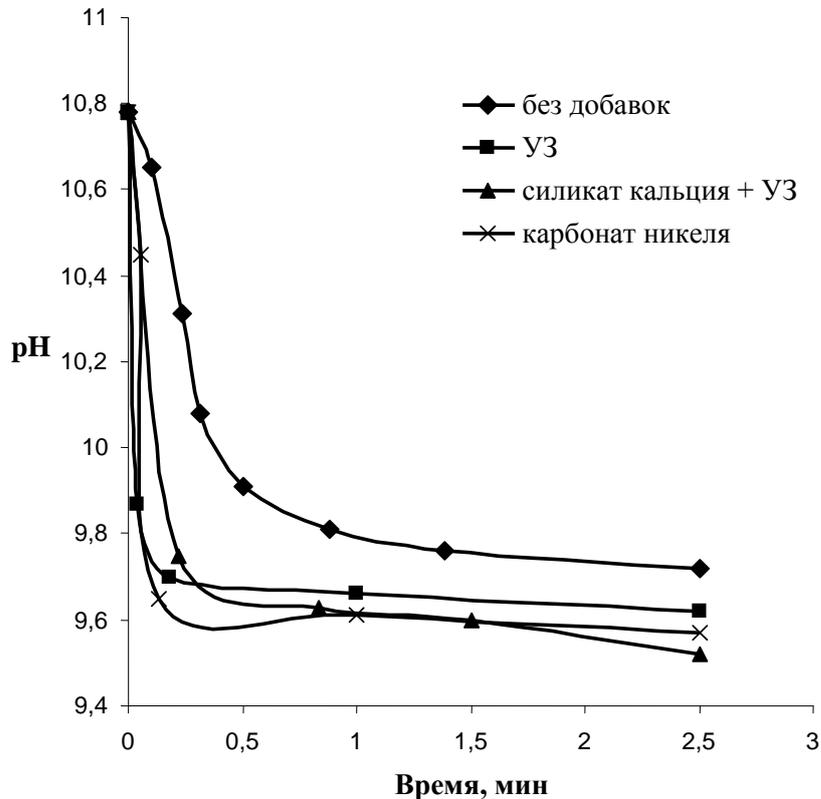


Рисунок 38. Кинетика кристаллизации карбоната никеля при различных условиях.

б) титриметрический метод

В качестве добавки использовали синтезированные частицы силиката и гидроксида никеля массой 0,1 г. Кинетика удаления катионов Ni^{2+} представлена на рисунке 39. Гидроксид натрия добавляли в избытке. Видно, что использование в качестве начальных зародышей частиц NiSiO_3 и $\text{Ni}(\text{OH})_2$ повышают скорость очистки, но в разной степени. Концентрации ионов Ni^{2+} в водном растворе к 5-6 минуте стали в 1,5 – 3 раза меньше значений, полученных при гомогенной кристаллизации. Наиболее эффективной добавкой, из двух примененных, оказался гидроксид никеля (содержание катионов Ni^{2+} к 5 мин составило 15 мг/л).

Содержание вредных веществ в водах может варьироваться в широких пределах. Поэтому были проведены эксперименты с начальной концентрацией ионов никеля 20 мг/л. В качестве затравочных частиц использовали силикат никеля. На рисунке 40 показана кинетика удаления катионов Ni^{2+} с использованием необра-

ботанной и обработанной в УЗ-поле добавки. Применение частиц, активированных в ультразвуке, позволило снизить концентрацию катионов к 5 минуте приблизительно в 2 раза.

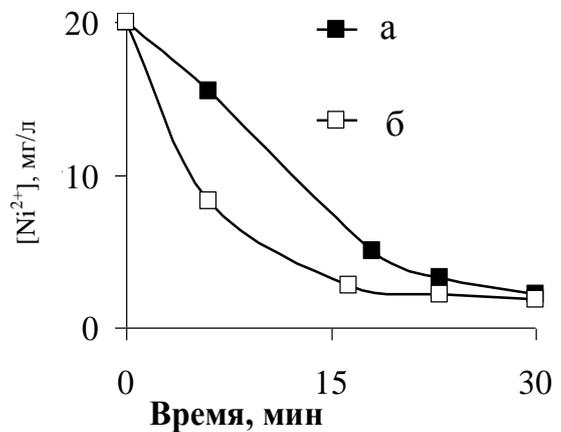
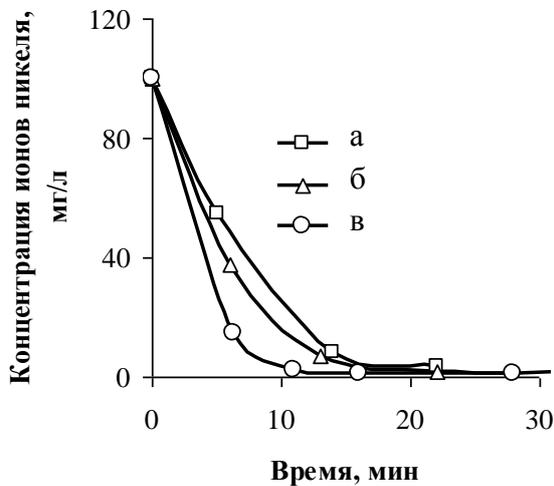


Рисунок 39. Кинетика удаления ионов никеля из раствора: а – без добавок, б – NiSiO_3 , в – Ni(OH)_2 . **Рисунок 40.** Кинетика удаления ионов никеля из раствора: а - NiSiO_3 ; б - $\text{NiSiO}_3 + \text{УЗ}$.

Применение затравочных частиц позволяет ускорить процесс кристаллизации до 5 раз, а концентрацию снизить до 6 раз. При более низких концентрациях использование обработанных ультразвуком частиц позволяет добиться 50%-го удаления загрязняющих ионов в 2 раза быстрее, чем при обычной кристаллизации.

5.1.2. Очистка воды от ионов меди

Медь – один из первых металлов, освоенных человеком. Широкое применение в промышленности обусловлено ее свойствами: высокая электрическая проводимость, пластичность, теплопроводность. Поэтому, для предотвращения потерь исходного продукта, необходимо очищать сточные воды.

5.1.2.1. Методика проведения экспериментов

а) ионометрический метод

Исходный раствор готовился путем разбавления навески $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ массой 16 г в 1 л бидистиллированной воды. Рабочий раствор с начальной концентрацией 12 мг/л готовился путем разведения исходного раствора бидистиллированной водой.

В приготовленный раствор с ионами меди помещали ионселективный электрод, измеряли начальную концентрацию Cu^{2+} . В момент добавления гидроксида натрия включался секундомер, значения концентрации катионов в растворе записывались в автоматическом режиме с использованием программы «Эксперт».

б) нефелометрический метод

Эксперименты проводились в кювете объемом 14 мл. Раствор объемом 10 мл с начальной концентрацией ионов меди 100 мг/л заливался в кювету. Замерялось начальное значение оптической плотности. Затем добавлялся гидроксид натрия в стехиометрическом соотношении объемом 2 мл, одновременно включался секундомер, снимались показания оптической плотности растворов.

В качестве затравочных частиц использовали черную глину и карбонат меди в концентрации (1.0 г/л). Частицы предварительно засыпали в раствор с реагентом, и, если требовалось, обрабатывали в УЗ-ванночке в течение 2 мин.

5.1.2.2. Анализ результатов удаления ионов Cu^{2+}

а) ионометрический метод

На рисунке 41 представлены результаты осаждения ионов меди в различных условиях. Концентрация ионов в растворе при гомогенной сонокристаллизации и гетерогенной кристаллизации на обработанных ультразвуком частицах карбоната меди меньше, чем за 1 минуту, снизилась ниже значения ПДК (1 мг/л). Однако при сонокристаллизации ультразвуком обрабатываются не затравочные частицы,

а весь объем раствора, и образуются слишком мелкие кристаллы, которые медленно осаждаются и могут проскакивать через фильтры.

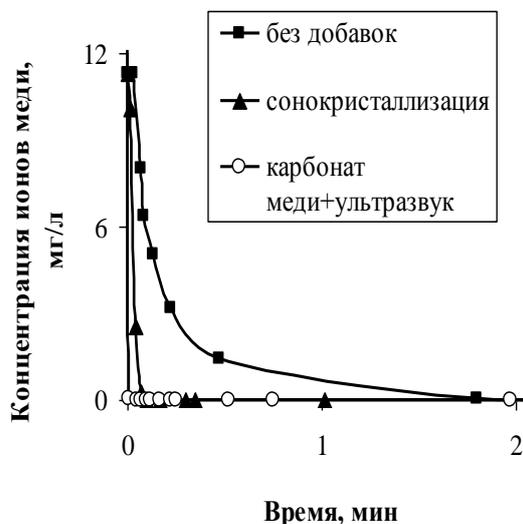


Рисунок 41. Кинетика кристаллизации гидроксида меди при различных условиях.

б) нефелометрический метод

На рисунке 42 представлена кинетика химического осаждения гидроксида меди. Время процесса складывается из времени, требующегося на реакцию; времени, необходимого на образование осадка; времени, необходимого на осаждение полученного соединения. Из графика видно, что при использовании в качестве добавки карбоната меди время процесса сокращается в 2 раза, а конечная оптическая плотность в 3 раза ниже, что свидетельствует о том, что полученный при гетерогенной кристаллизации раствор чище, чем при гомогенной кристаллизации.

Как видно из графика на ход процесса не влияет добавка черной глины. Однако при использовании обработанных в ультразвуковом поле частиц черной глины время реакции и образования осадка сокращается до 10 мин, а в случае с активированным в ультразвуковом поле CuCO_3 — до 3 мин. В обоих случаях резкий скачок оптической плотности в начальный момент времени свидетельствует о том, что произошло значительное диспергирование затравочных частиц.

Конечное значение оптической плотности при использовании обработанной ультразвуком глины совпадает со значениями плотности в опыте без добавления частиц. Это является следствием ультразвукового диспергирования глины и обра-

зования коллоидного раствора. Однако, измельчение добавки карбоната меди не повлияло на скорость седиментации, а наоборот, повысило скорость и эффективность осаждения (оптическая плотность при добавлении активированных ультразвуком частиц карбоната меди в 1.5 раза ниже, чем при обычной гомогенной кристаллизации).

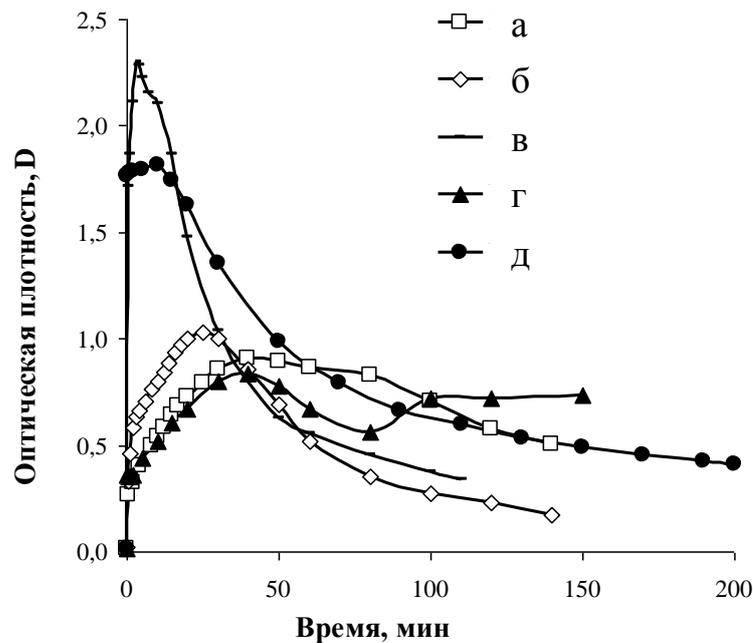


Рисунок 42. Кинетика кристаллизации гидроксида меди при различных условиях: а – без добавок; б – CuCO_3 ; в - $\text{CuCO}_3 + \text{УЗ}$; г – черная глина; д – черная глина + УЗ .

5.1.3. Очистка от ионов свинца

Свинец – один из компонентов в производстве аккумуляторов, взрывчатых веществ, в лакокрасочной промышленности. При этом является ядом, вызывая различные отравления. ПДК в воде – 0.03 мг/л.

5.1.3.1. Методика проведения экспериментов

Кинетику удаления ионов свинца изучали с помощью ионометрического метода.

Исходный раствор готовился путем разбавления навески $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ массой 0.16 г в 1 л бидистиллированной воды. Рабочий раствор с начальной концентра-

цией 100 мг/л готовился путем разведения исходного раствора бидистиллированной водой.

В приготовленный раствор с ионами свинца помещали ионселективный электрод, измеряли начальную концентрацию Pb^{2+} . В момент добавления фосфата натрия включался секундомер, запись значений концентрации катионов в растворе проходила в автоматическом режиме с использованием программы «Эксперт».

5.1.3.2. Анализ результатов

На рисунке 43 представлены результаты осаждения ионов свинца в различных условиях. Концентрация ионов в растворе при гомогенной сонокристаллизации и гетерогенной кристаллизации на обработанных ультразвуком частицах карбоната свинца меньше, чем за 1 минуту, снизилась ниже значения ПДК. При сонокристаллизации ультразвуком обрабатываются не затравочные частицы, а весь объем раствора. Кроме того, при этом образуются слишком мелкие кристаллы, которые медленно осаждаются и могут проскакивать через фильтры.

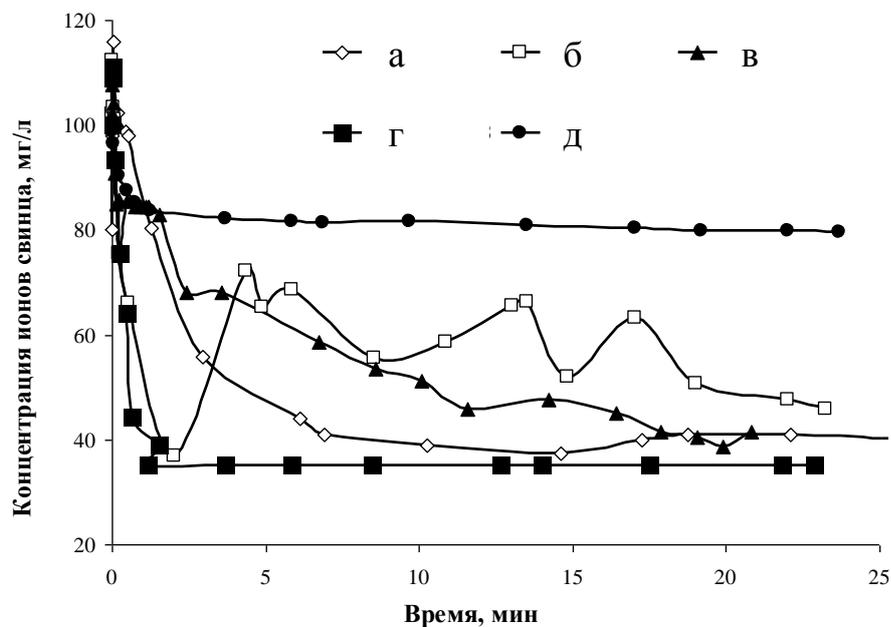
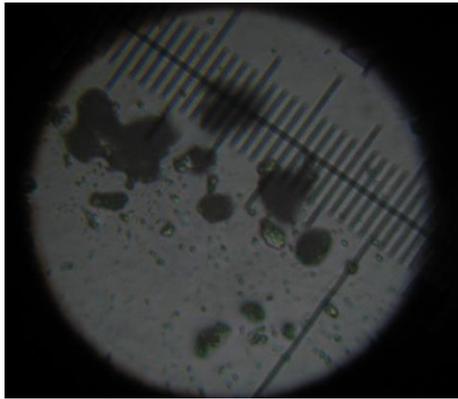


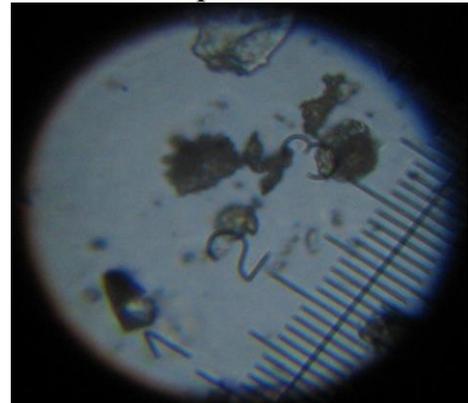
Рисунок 43. Кинетика кристаллизации фосфата свинца при различных условиях: а - без добавок; б – $PbPO_4$; в – $Pb(CO_3)_2$; г - $PbPO_4 + УЗ$; д - $Pb(CO_3)_2 + УЗ$.

На следующих фотографиях (рисунок 44) представлены исходные частицы образующихся веществ при гомогенной и гетерогенной кристаллизации. Во всех случаях видно, что при использовании в качестве затравок частиц, предварительно обработанных в ультразвуковом поле, их конечный размер в несколько раз больше, чем при гомогенной и обычной гетерогенной кристаллизации.

Частицы PbCO_3

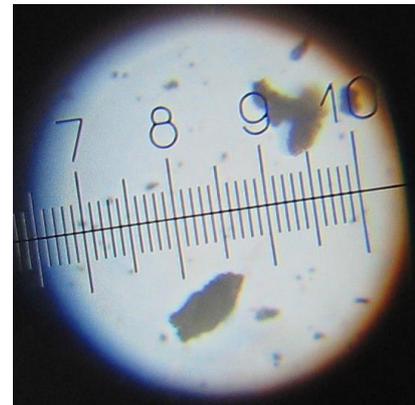
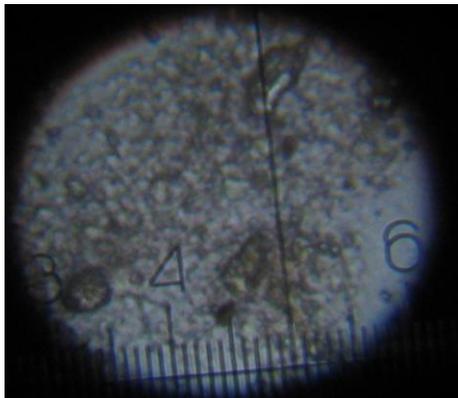


Кристаллизация $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ на частицах черной глины



Кристаллизация $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ на обработанных ультразвуком частицах черной глины

Кристаллизация $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ на частицах $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$



Кристаллизация $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ на частицах $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, активированных УЗ

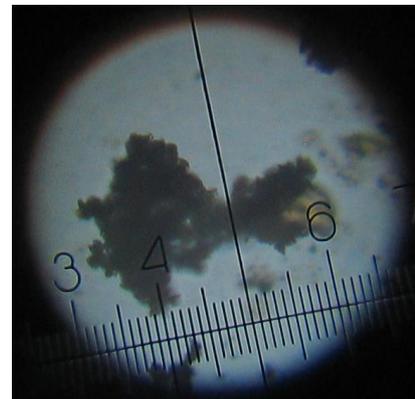
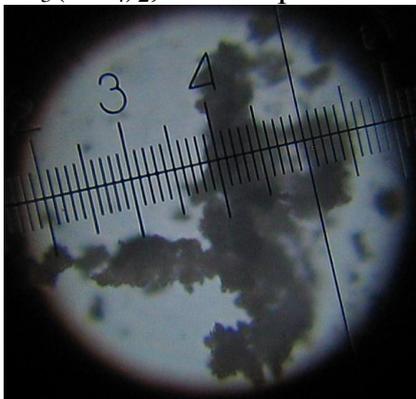


Рисунок 44. Фотографии частиц, полученных во время кристаллизации солей свинца.

При добавлении обработанных ультразвуком частиц концентрация ионов свинца снизилась до 1 мг/л за несколько секунд. Скорость процесса возросла в 5 раз (второй график), а конечная мутность оказалась в 1.5 раза ниже, т.е. вода стала чище.

5.1.4. Очистка от ионов фтора

Фтор применяется для получения фреонов, фторопластов, ракетного топлива, в медицине, и является токсичным, но в то же время необходимым для организма, элементом. ПДК в воде составляет 1.5 мг/л.

5.1.4.1. Методика проведение экспериментов

Кинетику удаления ионов фтора изучали с помощью ионометрического метода.

Исходный раствор готовился путем разбавления навески NaF массой 16 г в 1 л бидистиллированной воды. Рабочий раствор с начальной концентрацией 100 мг/л готовился путем разведения исходного раствора бидистиллированной водой.

5.1.4.2. Анализ результатов

При использовании различных частиц в качестве частиц-зародышей были получены результаты, представленные на рисунке 45. Из рисунка видно, что медленнее всего идёт процесс гомогенной кристаллизации. Все без исключения добавки ускоряют процесс кристаллизации, но в разной степени. Убывание скорости процесса идет в следующем порядке: фторид кальция, силикат кальция, черная глина. Скорость процесса при добавлении частиц, обработанных в ультразвуковом поле, убывает в том же порядке. Наиболее эффективной добавкой оказался фторид кальция, предварительно обработанный ультразвуком. Уже к концу первой минуты концентрация ионов фтора стала близка к 0, в то время как гомогенная кристаллизация заканчивается только к 40 минуте.

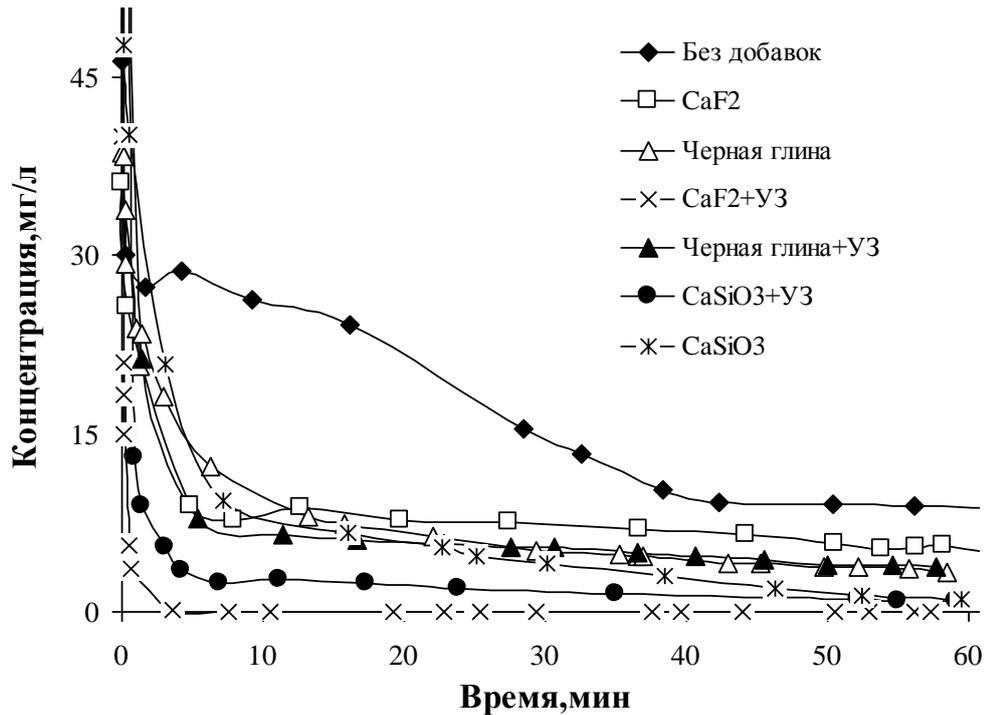


Рисунок 45. Кинетика кристаллизации фторида кальция при различных условиях.

Не трудно убедиться, что скорость процесса возросла в 5 раз, а конечная концентрация стала в 10 раз ниже. Снижение концентрации фторида кальция наблюдалось как в случае гомогенной кристаллизации, так и при использовании затравочных частиц, предварительно обработанных ультразвуком.

5.2. Ультразвуковая интенсификация очистки воды с использованием мелкодисперсных адсорбентов

Как было уже сказано, большой интерес для очистки воды от различных ионов вызывает адсорбция. К наиболее перспективному материалу в качестве адсорбента относится натуральная глина, т.к. сорбционная способность глины обусловлена развитой площадью поверхности и ионообменными свойствами самой глины, а ее поверхность имеет отрицательный заряд, что способствует притягиванию ионов металлов за счет ван-дер-ваальсовых сил.

В данной работе для полного извлечения металла из стоков предлагается использовать комбинированный метод. В основе метода лежит гетерогенная кристаллизация, где глину можно использовать как на стадии доочистки, так и в ка-

честве затравочных частиц. В том числе и с предварительной обработкой глины в ультразвуковом поле.

5.2.1. Адсорбционная очистка воды

5.2.1.1. Методика проведения эксперимента

Для экспериментов использовали три раствора с начальной концентрацией иона никеля/меди/свинца 1000 мг/л, приготовленные путем растворения навески соответствующей массы (4.95 г $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 3.93 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 0.16 мг $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) в 1 л дистиллированной воды. Рабочие растворы с концентрацией 100 мг/л объемом 400 мл (никель, свинец) и объемом 200 мл (медь) готовили путем разведения исходного раствора дистиллированной водой.

Если требовалось, то в качестве реагента для осаждения использовали гидроксид натрия в стехиометрическом соотношении.

В качестве адсорбента применяли:

1. бентонитовую глину производства ООО «Ковчег СПб» для ионов никеля;
2. каолин производства ООО НПФ «Медикомед» для ионов меди;
3. бентонитовую глину производства ООО «Ковчег СПб» и цеолит производства ООО «Ковчег СПб» для ионов свинца.

Предварительную ультразвуковую обработку частиц бентонита проводили в ультразвуковой ванне «Сонотех» объемом 1 л и мощностью до 80 Вт.

Для экспериментов навеску адсорбента предварительно растирали с дистиллированной водой до образования суспензии. Затем образовавшуюся смесь добавляли в 360 или 160 мл раствора, содержащего ионы металла, и ставили на магнитную мешалку. В течение 10 мин перемешивали со скоростью 180 об/мин и оставляли на 1 час. По прошествии этого времени пробу фильтровали через два слоя фильтровальной бумаги и мембранный фильтр. Аналогично проводили эксперименты с предварительной ультразвуковой обработкой адсорбента. Анализ конечной концентрации выполняли:

1. для никеля – комплексонометрическим методом, контрольные проверки делали атомно-адсорбционным методом;
2. для меди – по методикам, описанным в [5] и [6], с использованием дити-зона и аммиака на фотоколориметре КФК-2МП;
3. для свинца – комплексонометрическим и ионометрическим методами.

5.2.1.2. Анализ результатов

Количественно величину адсорбции растворенных веществ на твердом сорбенте можно определить по уравнению:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}, \quad (54)$$

где C_0 и C_e – исходная и равновесная концентрации ионов в растворе, мг/л; m – масса сорбента, г; q_e – удельная величина адсорбции на единицу массы сорбента, мг/г; V – объем раствора, л.

О сорбционных свойствах материала и характере извлечения определенных веществ можно судить по изотермам сорбции.

а) изотерма Лэнгмюра

Модель Лэнгмюра предполагает мономолекулярный слой адсорбированных молекул на поверхности сорбента и описывается уравнением:

$$q_e = \frac{V_m k C_e}{1 + k C_e}, \quad (55)$$

где V_m – емкость монослоя; k – равновесная константа. Уравнение может быть записано в линейной форме:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k V_m} + \frac{C_e}{V_m}, \quad (56)$$

б) изотерма Фрейндлиха

Изотерма Фрейндлиха используется для описания сорбции на гетерогенной поверхности. В этом случае в первую очередь происходит заполнение активных сорбционных положений с наименьшей энергией, что сопровождается непрерыв-

ным изменением энергии сорбции. Изотерма Фрейндлиха чаще всего используется на практике для анализа и расчетов. Уравнение изотермы имеет вид:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}}, \quad (57)$$

где K_f и n – константы.

Линейная форма уравнения (2) имеет вид:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e, \quad (58)$$

в) изотерма Дубинина-Радушкевича

Изотерма Фрейндлиха не дает достаточных физико-химических характеристик адсорбции. Изотерма Дубинина-Радушкевича обычно используется, чтобы описать сорбцию из однокомпонентного раствора. Кроме того, она является более общим видом изотермы Лэнгмюра, поскольку не включает в себя мономолекулярный поверхностный слой или постоянный адсорбционный потенциал.

Уравнение Дубинина-Радушкевича имеет следующий вид:

$$\ln q_e = \ln V'_m - K' \varepsilon^2, \quad (59)$$

где q_e – количество адсорбированных ионов металлов на глине, мг/г; V'_m – адсорбционная емкость; K' – константа, связанная с энергией адсорбции (моль²К/Дж²); ε – потенциал Поляни.

С учетом уравнения (4) потенциал Поляни может быть записан как:

$$\varepsilon = RT' \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right), \quad (60)$$

где R – универсальная газовая постоянная (кДж/К моль); T' – температура (К).

Характеристическая энергия адсорбции E может быть вычислена по формуле:

$$E = (-2K')^{-0.5}, \quad (61)$$

где E – дает информацию о физических и химических особенностях адсорбции.

а) исследование адсорбции ионов свинца на цеолите

В таблице 3 представлены экспериментальные данные по адсорбционной емкости цеолита.

Таблица 3.

Экспериментальные данные по адсорбции свинца, $C_0 = 100$ мг/л.

Концентрация цеолита, г/л	До обработки ультразвуком		После обработки ультразвуком	
	C_e , мг/л	q_e , мг/л	C_e , мг/л	q_e , мг/л
0,3	83	22,6	80	26,6
1	47	21,2	53	18,8
2	12	17,6	15	17
4	0,1	9,99	1	9,9

Экспериментальные данные по адсорбции ионов свинца на цеолите, не активированном ультразвуком (рисунок 46), описываются зависимостью (62), соответствующей уравнению (56):

$$C_e/q_e = 0.045 C_e + 0.028, R^2 = 0.99, \quad (62)$$

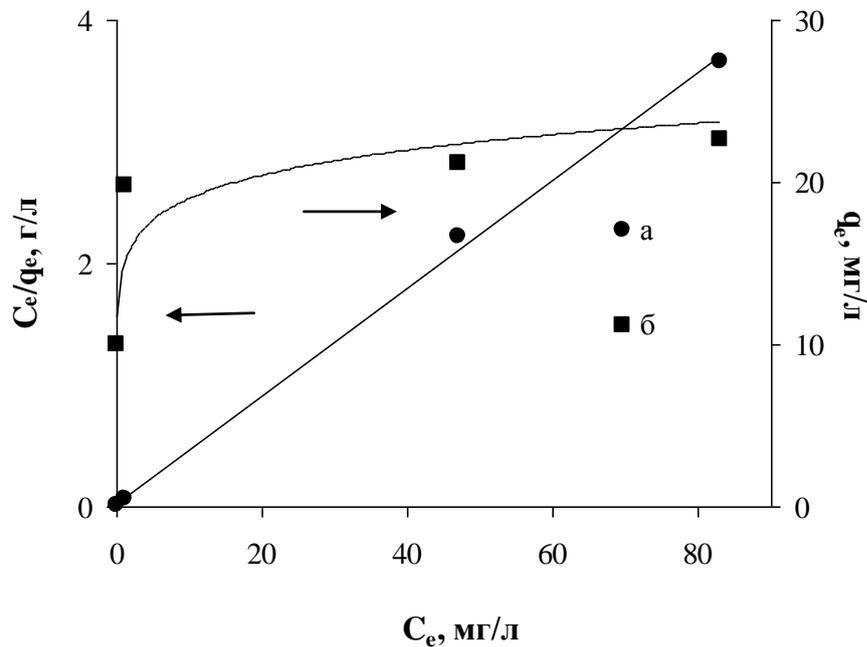


Рисунок 46. Изотермы сорбции ионов свинца цеолитом без обработки ультразвуком: а – изотерма Лэнгмюра; б – изотерма Фрейндлиха.

Найденные путем линейной аппроксимации значения констант уравнения (55) следующие: $K_f = 14.93$, $1/n = 0.11$ с $R_2 = 0.8$.

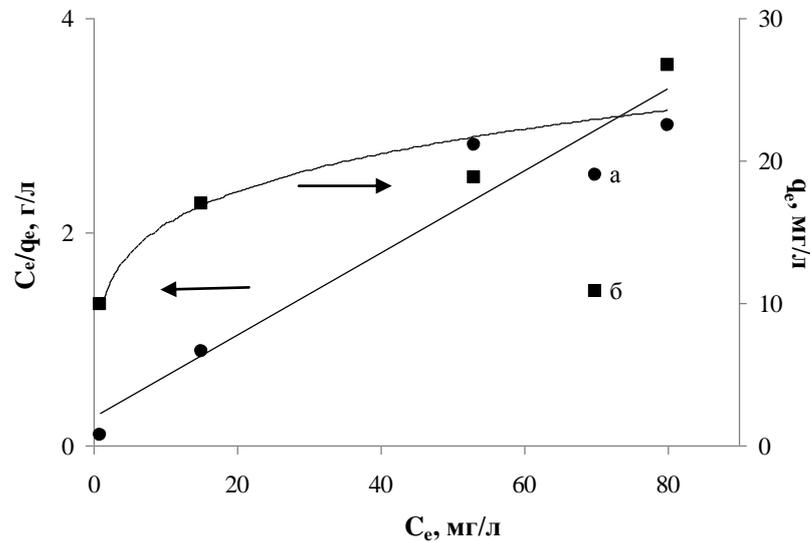


Рисунок 47. Изотермы сорбции ионов свинца цеолитом, предварительно обработанным в ультразвуковом поле: а – изотерма Лэнгмюра; б – изотерма Фрейндлиха.

Экспериментальные данные по адсорбции ионов свинца на цеолите, предварительно активированном ультразвуком (рисунок 47), описываются зависимостью (63), соответствующей уравнению (56):

$$C_e/q_e = 0.038 C_e + 0.27, R^2 = 0.93, \quad (63)$$

Найденные путем линейной аппроксимации значения констант уравнения (63) следующие: $K_f = 9.8$, $1/n = 0.20$ с $R_2 = 0.93$.

б) исследование адсорбции ионов никеля на бентоните российского производства

В таблице 4 представлены результаты исследования адсорбции катионов никеля на бентоните.

Таблица 4.

Экспериментальные данные по адсорбции никеля, $C_0 = 100$ мг/л.

m , г	C_e , мг/л	q_e , мг/г
1.0	85	6.0
2.2	68	5.75
3.9	53	4.84
8.0	26.5	3.68
10.0	14.5	3.42

Экспериментальные данные по адсорбции ионов никеля (рисунок 48) описываются зависимостью (64), соответствующей уравнению (56):

$$C_e/q_e = 0.133 C_e + 3.09, R^2 = 0.97, \quad (64)$$

Найденные путем линейной аппроксимации значения констант уравнения (64) следующие: $K_f = 0.342$, $1/n = 0.11$ с $R^2 = 0.95$.

в) исследование адсорбции ионов меди на каолине

В таблице 5 представлены экспериментальные данные по адсорбционной емкости каолина. Объем пробы составлял 0.3 л, масса каолина – 0.5 г.

На рисунке 49 представлены изотермы сорбции каолина при использовании глины от равновесной концентрации катионов меди в растворе.

Таблица 5.

Экспериментальные данные по адсорбции меди, $C_0 = 100$ мг/л.

C_0 , мг/л	C_e , мг/л	q_e , мг/г	C_e/q_e , г/л
200	142	34,8	4,08046
150	97	31,8	3,050314
78	34	26,4	1,287879
44	12	19,2	0,625
23	2	12,6	0,15873

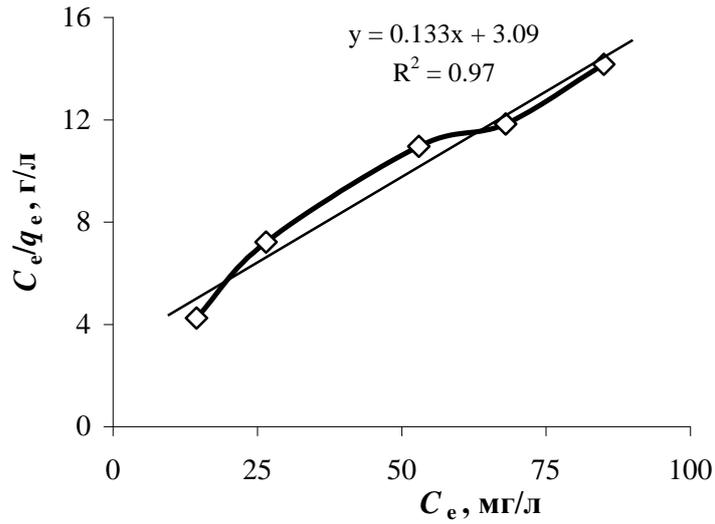


Рисунок 48. Изотерма сорбции ионов никеля бентонитом.

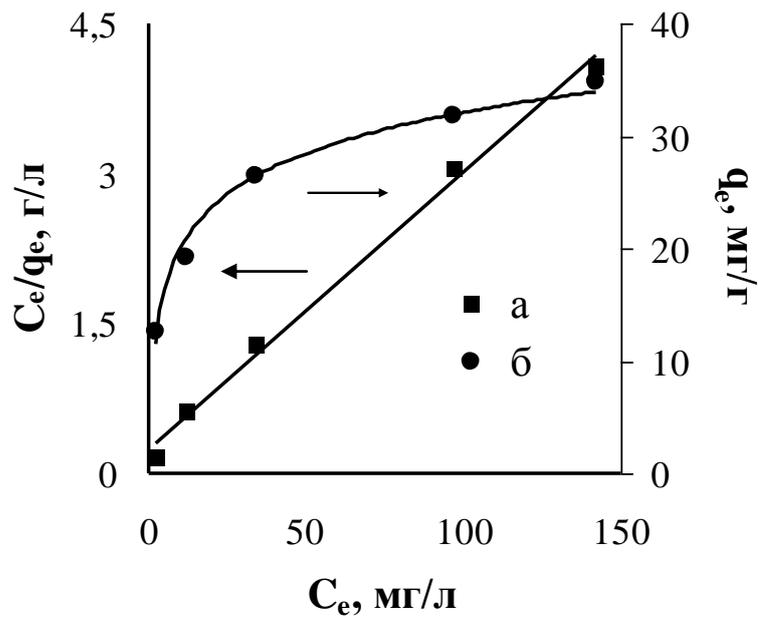


Рисунок 49. Изотермы сорбции ионов меди на каолине: а – изотерма Лэнгмюра; б – изотерма Фрейндлиха.

б) изотерма Дубинина-Радушкевича

На рисунке 50 представлена изотерма Дубинина-Радушкевича для двух случаев использования глины.

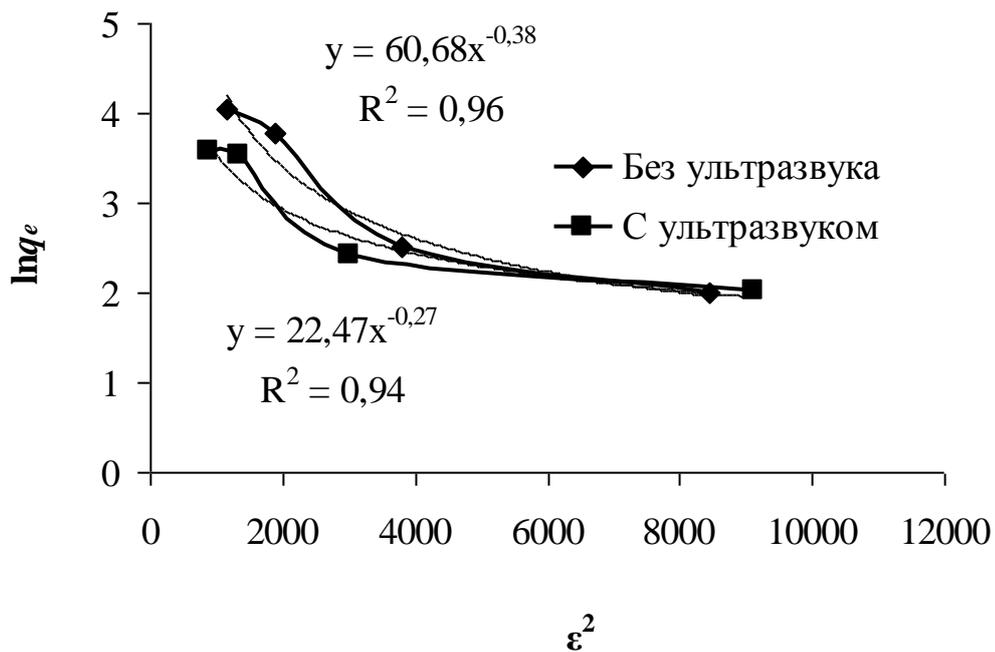


Рисунок 50. Изотермы сорбции ионов меди каолином.

Все параметры приведенных изотерм представлены в таблице 6.

Таблица 6.

Параметры уравнений Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича.

Режим обработки глины	Изотерма Фрейндлиха			Изотерма Дубинина-Радушкевича		
	K_f	n	R^2	K' , моль ² к/Дж ²	E , кДж/моль	R^2
Без УЗ	10.74	0.24	0.995	-0.38	1.99	0.951
С УЗ	0.063	0.69	0.92	-0.27	1.37	0.942

По изотерме Дубинина-Радушкевича можно вычислить энергию адсорбции. Энергия адсорбции в микропорах выше, чем при адсорбции в переходных порах и макропорах. Из таблицы видно, что энергия при различном использовании глины отличается на 20%. Если в раствор с катионами меди добавлять глину, предварительно обработанную в ультразвуковом поле, то происходит понижение характеристической энергии адсорбции. Поэтому, можно сделать предположение, что при обработке каолина ультразвуком происходит образование макропор (за счет измельчения сорбента). Вследствие чего повышается адсорбционная способность

в области малых концентраций целевого компонента. Адсорбция в макропорах приводит к их объемному заполнению молекулами адсорбата.

Таким образом показано, что каолин можно использовать в процессах очистки сточных вод с большим содержанием тяжелых металлов.

В целом, выполненные в настоящей работе исследования по адсорбционной очистке воды показали, что:

- Исследованные материалы имеют различную сорбционную емкость, поэтому для каждого конкретного случая нужно подбирать свои параметры.

- Адсорбенты целесообразнее использовать на стадии доочистки после реагентной обработки сточных вод.

- Другой путь применять в совмещенном кристаллизационно-адсорбционном процессе, где добавленный адсорбент может одновременно выполнять несколько функций: затравки для гетерогенной кристаллизации, сорбента и даже коагулянта.

5.2.2. Кристаллизационно-адсорбционная очистка

В предыдущих параграфах были рассмотрены методы очистки от ионов тяжелых металлов на основе разных процессов. В этом параграфе будет рассмотрен метод, который включает в себя как кристаллизацию, так и адсорбцию. Кристаллизационно-адсорбционный метод удаления ионов тяжелых металлов основан на гетерогенной кристаллизации, где в качестве затравочных частиц используются глинистые материалы.

а) удаление ионов никеля

Как было показано на примере осаждения карбоната кальция, оптимальная концентрация затравочных частиц при гетерогенной кристаллизации составляет величину порядка 0.5 – 1 г/л. Поэтому для проведения совмещенного процесса использовали добавку бентонита в концентрации 1 г/л. Результаты экспериментов представлены на рисунке 51.

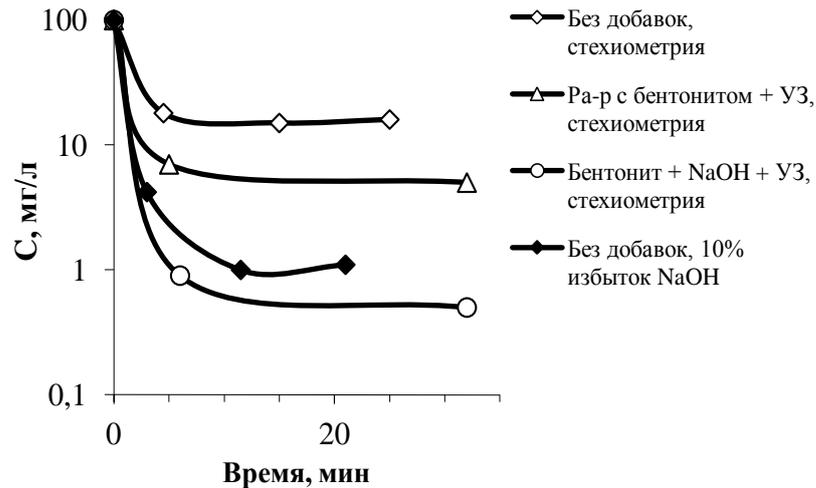


Рисунок 51. Кинетика очистки воды от ионов никеля при кристаллизации без добавок и в совмещенном процессе с использованием бентонита и ультразвуковой обработки.

Сначала проводили гомогенную кристаллизацию без добавок. Конечная концентрация ионов никеля после очистки 16-17 мг/л. Затем проводили совмещенный процесс с различными способами ультразвуковой обработки глины. Продолжительность ультразвуковой обработки 15 сек. В одном случае ультразвуковому воздействию подвергали весь раствор (400 мл) с ионами никеля, добавкой суспензии глины и гидроксида натрия в качестве осаждающего реактива. Конечный результат очистки 5 мг/л. Во втором случае ультразвуковой обработке подвергалась только суспензия бентонита в 40 мл раствора гидроксида натрия, которая затем добавлялась в основной раствор с ионами никеля. За то же время достигнут значительно лучший результат – 0,5 мг/л. К тому же второй вариант гораздо экономичней.

Предварительная ультразвуковая обработка в щелочном растворе активирует бентонит не только в результате увеличения и обновления поверхности, но и за счет ионообменных процессов с введением в его состав ионов натрия и поверхностных гидроксильных групп.

Для сравнения был проведен опыт по гомогенной кристаллизации гидроксида никеля с 10 %-ым избытком NaOH. Даже в этом случае результат оказался хуже – остаточное содержание ионов никеля 1-1.1 мг/л (рисунок 51).

б) удаление ионов меди

Для проведения совмещенных процессов использовали добавку каолина в концентрации 0.5 г/л.

Сначала провели гомогенную кристаллизацию гидроксида меди без добавок. Конечная концентрация катионов меди после очистки составила 12 мг/л. Затем проводили совмещенный процесс с различными способами введения глины. Продолжительность ультразвуковой обработки 2 мин. В первом опыте, через 0.5 мин после введения в раствор гидроксида натрия добавляли суспензию глины (таблица 7, опыт №2). Затем провели комбинированный процесс: к раствору с ионами меди добавляли каолин, смешанный с реагентом. Глина позволяет понизить конечную концентрацию катионов с 6.9 до 3 мг/л. Это объясняется тем, что при перемешивании глины со щелочью происходит ее активация, т.е. на поверхность каолина могут садиться дополнительные группы OH, что приводит к образованию гидроксида меди на глине (является центрами кристаллизации).

Как видно из изотерм сорбции (рисунки 46, 47) и из таблицы 6 ультразвуковая обработка незначительно, но влияет на свойства глины. Для проверки провели эксперименты, аналогичные вышеописанным, только с обработкой каолина в ультразвуковой ванне. Предварительная обработка ультразвуком раствора с ионами меди не дало значительного снижения концентрации. Затем провели эксперимент, в котором после гомогенной кристаллизации добавили обработанную ультразвуком водную суспензию глины. Конечная концентрация, по сравнению с результатами опыта без обработки ультразвуком, снизилась в 8 раз (таблица 7, глина в качестве доочистки). Следующим экспериментом был комбинированный процесс, в котором ультразвуковому воздействию подвергался раствор гидроксида натрия с глиной. В этом случае снижение концентрации катионов меди было практически до 0.

Таблица 7.

Конечная концентрация ионов меди при разных методах очистки воды.

Метод обработки каолина	Конечная концентрация ионов меди, мг/л		
	Гомогенная кристаллизация	Глина в качестве доочистки	Кристаллизационно-адсорбционный процесс
Без ультразвука	12	6.9	3
С ультразвуком	10	0.85	0.1

Предварительная ультразвуковая обработка в щелочном растворе активирует бентонит не только в результате увеличения и обновления поверхности, но и за счет ионообменных процессов с введением в его состав ионов натрия и поверхностных гидроксильных групп.

5.2.3. Седиментационная стадия процесса

Ультразвуковая обработка добавляемых частиц ускоряет не только процесс кристаллизации, но и последующие процессы коагулирования и седиментации.

а) осаждение солей никеля

Применение предварительно обработанных в ультразвуковом поле частиц-

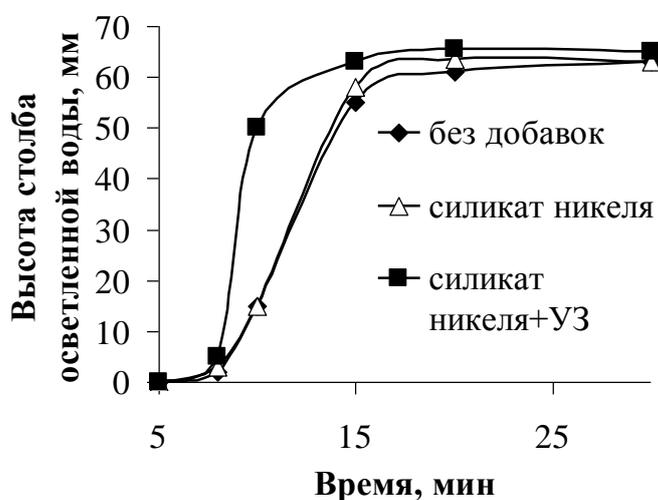


Рисунок 52. График осаждения полученного осадка.

зародышей позволяет повысить не только скорость и эффективность кристаллизации, но и скорость последующего процесса оседания (седиментации) образовавшихся соединений. На рисунке 52 представлен график осаждения твердой фазы при гомо-

генной и гетерогенной кристаллизации гидроксида никеля. Гидравлическая крупность при переходе от гомогенной к гетерогенной кристаллизации повысилась с 0.02 до 0.06 мм/с.

Во время проведения исследования кристаллизационно-адсорбционного процесса на глинах было замечено, что кратковременная ультразвуковая обработка бентонита способствует коагуляции и укрупнению осаждаемых частиц. Интенсификация коагуляции происходит за счет оксидов алюминия и железа, входящих в состав бентонита. На рисунке 53 представлен график осаднения твердой фазы при гомогенной и гетерогенной кристаллизации гидроксида никеля. Скорость оседания при переходе к гетерогенной кристаллизации с добавкой бентонита и ультразвуковом воздействии повысилась с 0.11 до 0.5 мм/с. Толщина осажденного слоя в случае предварительной УЗ-обработки только щелочной суспензии выше за счет осаднения более крупных агрегированных частиц.

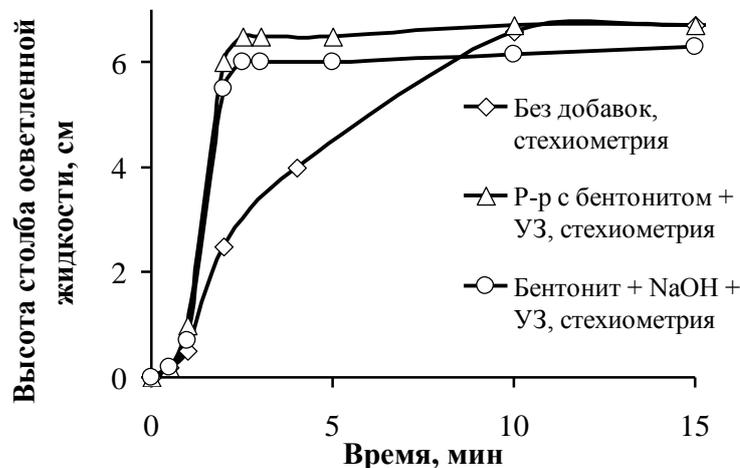


Рисунок 53. Скорость осаднения твердой фазы при гомогенной кристаллизации без добавок и в совмещенном процессе с использованием бентонита и ультразвуковой обработки.

б) осаднение солей меди

На рисунке 54 представлена фотография осадков, полученных при проведении кристаллизационно-адсорбционного процесса с одновременной ультразвуковой обработкой глины в растворе гидроксида натрия (а) и при использовании ак-

тивированной (в воде) глины в качестве доочистки. Через 1.5 минуты при обработке глины в щелочи натрия, химическая реакция уже прошла, успел сформироваться осадок и полностью осесть на дно кристаллизатора. В то время как при введении в раствор активированной ультразвуком глины в воде осадок частично начинает оседать только к 15 мин. Было замечено, что через 30 мин после начала эксперимента при использовании глины, необработанной и обработанной в УЗ-поле, раствор остается еще очень мутным, а при введении глины, активированной в гидроксиде натрия, раствор становится практически прозрачным.

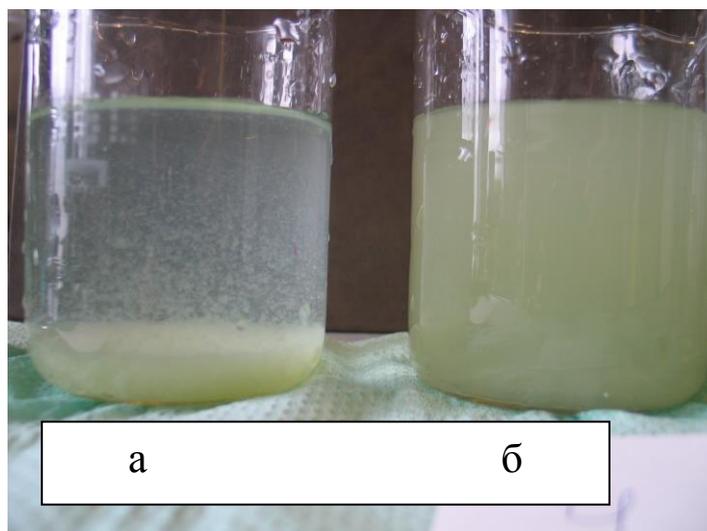


Рисунок 54. Фотография осадков при использовании глины: а – обработанной в растворе гидроксида натрия; б – в воде.

Повышение скорости оседания связано с увеличением размеров осаждаемых частиц, что влияет на дальнейшие стадии технологического процесса. Изменение размеров (укрупнение) позволяет использовать в качестве разделения взвеси обычное фильтрование. Во время проведения кристаллизации ортофосфата меди изучали проскок частиц через один слой фильтровальной бумаги. Для этого отбирали пробу и измеряли оптическую плотность раствора. Применение в качестве добавки предварительно обработанной в ультразвуковой ванночке глины намного увеличивает проскок частиц через бумажный фильтр (рисунок 55). Это объясняется значительным диспергированием глинистого материала. Проскок при гомогенной кристаллизации и при использовании необработанной в УЗ-поле глины приблизительно одинаков. Однако, при гетерогенной кристаллизации на ча-

стицах обычного и обработанного с помощью ультразвука ортофосфата меди оптическая плотность минимальна, что говорит о том, что образовавшийся в ходе реакции осадок стал плотнее, а частицы – крупнее.

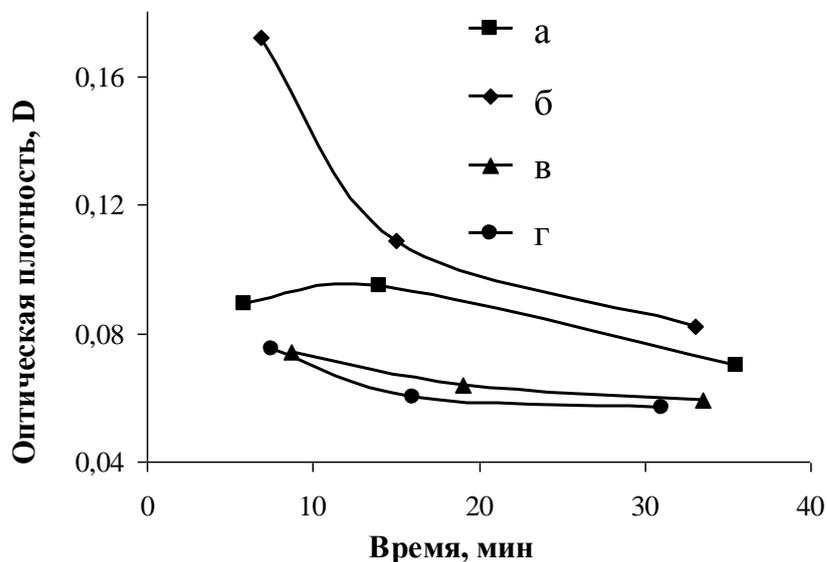


Рисунок 55. Величина оптической плотности раствора после фильтрования через один слой фильтровальной бумаги: а – без добавок; б – черная глина + УЗ; в – $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ + УЗ; г - $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$.

Осаждение фосфата меди (высота осветленной жидкости)

Осаждение ортофосфата меди проводили на частицах ортофосфата меди и черной глины, в том числе обработанных в УЗ-ванночке (рисунок 56). Быстрее всего оседание твердой фазы проходит в присутствии обработанной в ультразвуковом поле глины, а толщина слоя полученного соединения в 3 раза меньше, чем при гомогенной кристаллизации. Частицы с той же кристаллической структурой (частицы ортофосфата меди) не повлияли на процесс седиментации.

На фотографиях (рисунок 57) представлены исходные частицы образующихся веществ при гомогенной и гетерогенной кристаллизации. Во всех случаях видно, что при использовании в качестве затравок частиц, предварительно обработанных в ультразвуковом поле, их конечный размер в несколько раз больше, чем при гомогенной и обычной гетерогенной кристаллизации.

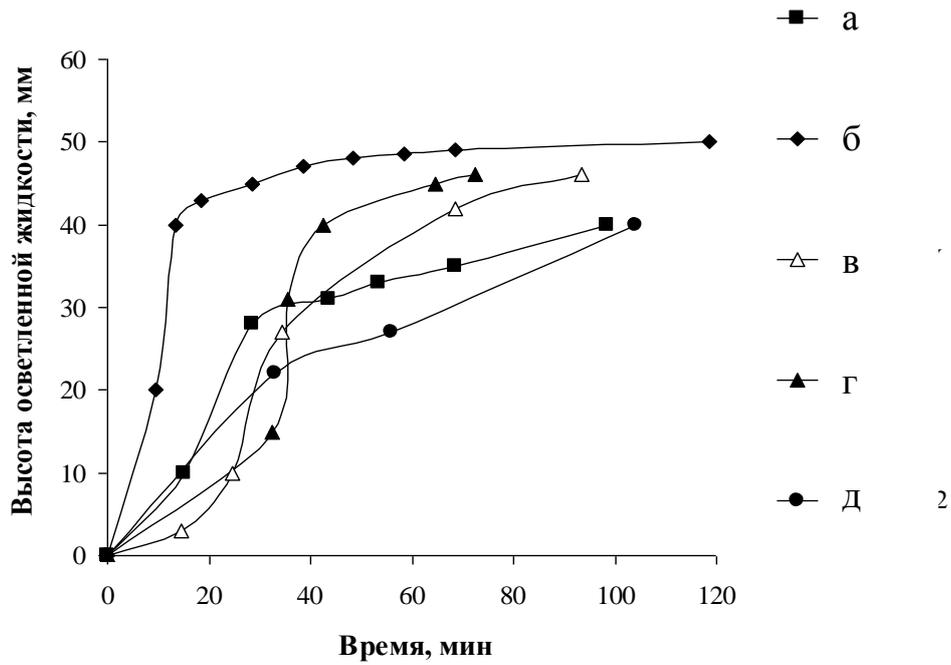
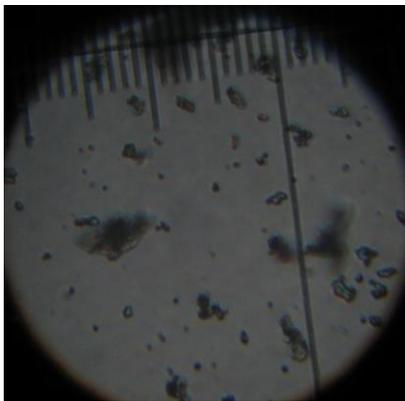
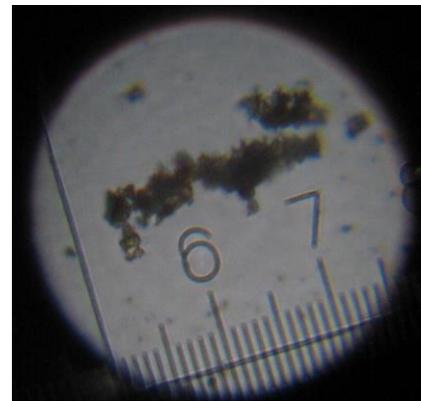


Рисунок 56. Седиментация гидроксида меди: а- без добавок; б – черная глина + УЗ; в – $\text{CuCO}_3 + \text{УЗ}$; г – $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{УЗ}$; д - $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$.

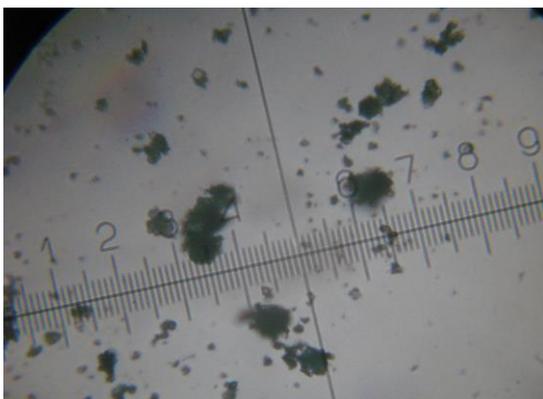
$\text{Cu}(\text{OH})_2$



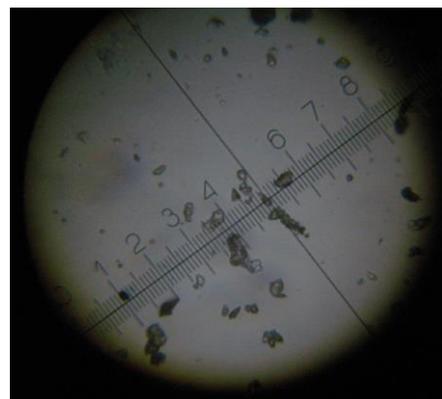
$\text{Cu}(\text{OH})_2$ на частицах CuCO_3 , обработанных ультразвуком



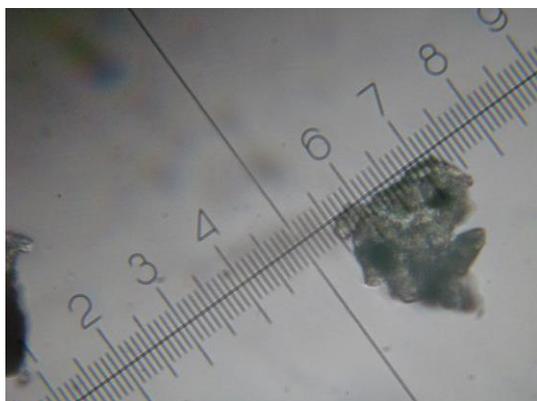
$\text{Cu}(\text{PO}_4)_2$



Частицы черной глины



$\text{Cu}(\text{PO}_4)_2$ на частицах черной глины



$\text{Cu}(\text{PO}_4)_2$ на частицах черной глины, обработанных в ультразвуковом поле

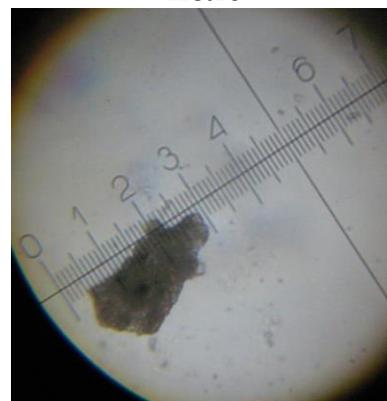


Рисунок 57. Фотографии частиц, полученных при кристаллизации солей меди.

в) осаждение солей свинца

Во время реагентного осаждения ионов свинца образуется осадок, который трудно осаждается. На рисунке 58 представлен график оседания образующегося $\text{Pb}(\text{PO}_4)_2$ при различных условиях. Видно, что при гомогенной кристаллизации фосфата свинца оптическая плотность раствора начинает падать только через час после начала реакции (добавления реагента к основному раствору с ионами свинца).

Горизонтальный участок свидетельствует о времени кристаллизации и времени коагулирования. При добавлении фосфата свинца в качестве затравки (в том числе и обработанной в УЗ-поле) картина существенно не меняется. При добавлении карбоната свинца (обработанного и необработанного в УЗ-ванночке) и черной глины увеличивается скорость оседания частиц.

Во время ультразвуковой обработки глины образуются мелкие частицы, которые также образуют коллоидный раствор. Однако при добавлении обработанной ультразвуком черной глины с реагентом в раствор с ионами свинца уменьшается скорость кристаллизации, скорость коагулирования и увеличивается скорость оседания. При этом повышается эффективность очистки (оптическая плотность раствора в 3 раза ниже, чем при гомогенной кристаллизации).

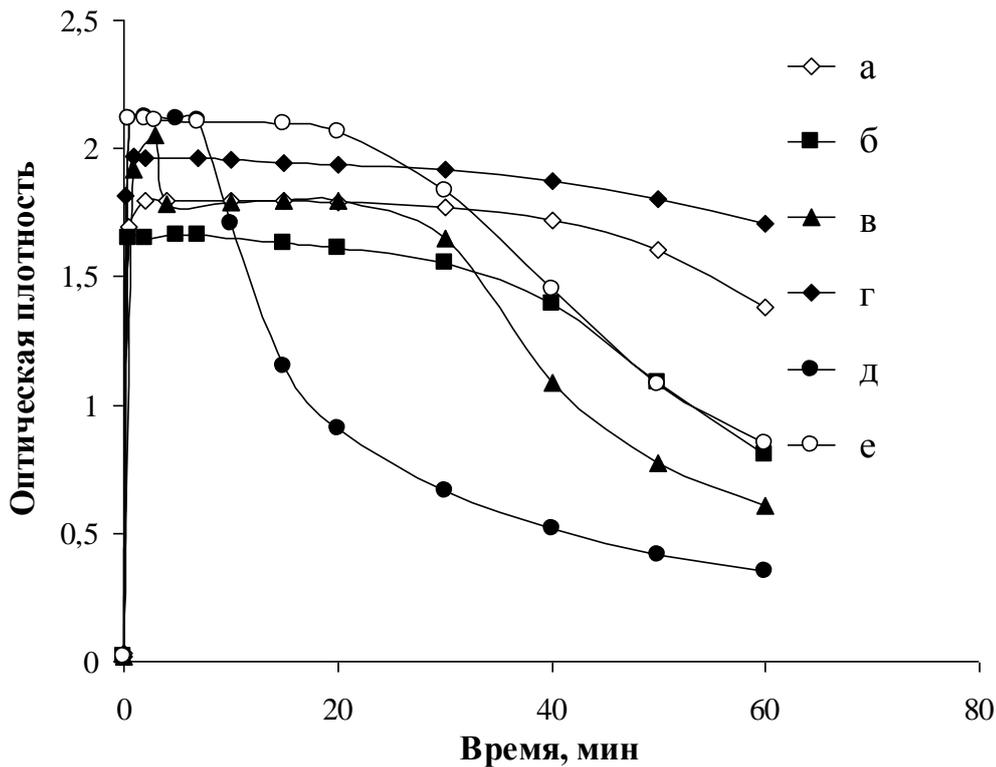


Рисунок 58. Седиментация фосфата свинца: а – без добавок; б – черная глина; в – PbCO₃; г - Pb₃(PO₄)₂; д – черная глина + УЗ; е - PbCO₃ + УЗ.

Обработка частиц в УЗ-поле способствует ускорению оседания. Однако следует тщательно подбирать затравочные частицы для процесса седиментации для наибольшей эффективности.

г) осаждение фторида кальция

При кристаллизации фторида кальция образуется коллоидный осадок, который может не осаждаться долгое время. На рисунке 59 представлен график оседания твердой фазы при кристаллизации фторида кальция в присутствии различных добавок. Эксперименты проводились в кювете объемом 15 мл с использованием фотометра. Из графика следует, что при гомогенной кристаллизации оседание практически отсутствует, как и при добавлении частиц черной и белой глин, частиц самого фторида кальция. Также на скорость седиментации не повлияла и ультразвуковая обработка частиц CaF₂. Однако ход процесса изменился с добавлением предварительно активированной ультразвуком черной/белой глины. Не-

смотря на то, что под воздействием ультразвука произошло значительное диспергирование добавки (о чем свидетельствует резкий скачок оптической плотности), конечное значение в 3 раза ниже, чем при гомогенной кристаллизации.

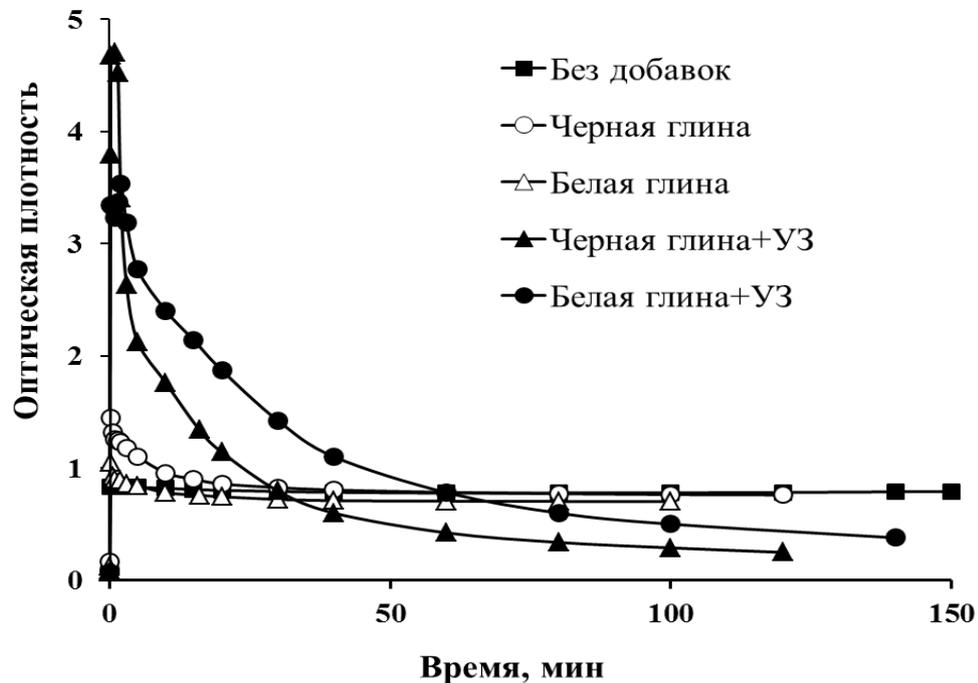


Рисунок 59. Седиментация осадка при кристаллизации фторида кальция при различных условиях.

В целом, выполненные в настоящей работе исследования по очистке воды от ионов тяжелых металлов показали:

- эффективность применения гетерогенной кристаллизации, как на обычных затравочных частицах, так и на предварительно обработанных ультразвуком, для удаления ионов тяжелых металлов из воды, скорость процесса осаждения повысилась примерно в 5 раз;

- использование активированных частиц в небольшой концентрации (в пределах 0.5-1 г/л воды) позволяет быстро снизить концентрацию ионов тяжелых металлов до требуемой величины (ПДК) и повысить скорость седиментации (в 3-5 раз) образовавшихся соединений, что благоприятно сказывается на дальнейших стадиях технологического процесса;

- применение предварительно обработанных ультразвуком частиц облегчает выделение твердой фазы из очищенной воды как при обычном осаждении, так и при фильтровании.

Глава 6. Технология очистки сточных вод

В данной главе предложена и описана технологическая схема очистки сточных вод. Приведена технико-экономическая оценка использования данной технологии в промышленном масштабе. Предложен алгоритм расчета аппарата-кристаллизатора [16, 105, 130 – 135].

6.1. Алгоритм расчета кристаллизатора

На основании полученных в работе данных можно предложить следующую методику расчета основных характеристик стадии кристаллизации:

1. Задаем требуемый объем аппарата V , м³.
2. По графику $\ln t_{ind} - \ln S$ находим значения t_{ind} для заданного значения S .
3. Находим A_s по уравнению $t_{ind} = A_s/f(S)$,

где $f(S)$ – функция пересыщения, зависящая от механизма роста.

Для нормального роста кристаллов: $f(S) = S-1$.

4. Находим коэффициент скорости роста кристаллов K_G по уравнениям:

$$A_s = \frac{\alpha}{4\pi \cdot r_s^2 \cdot N \cdot K_G},$$

$$\text{и } N = \frac{3M}{4\pi \rho r_s^3 V},$$

где $\alpha = V_{min}/V$; V_{min} – минимальный детектируемый объем ядра кристалла (для $\text{CaCO}_3 = 3 \cdot 10^{-5}$ м³); V – объем ячейки или аппарата; N – количество частиц в 1 м³; M – масса добавляемых частиц, кг; ρ – плотность частиц, кг/м³; r_s – радиус частиц, м.

5. Рассчитываем скорость кристаллизации: $G = K_G f(S)$

6. Рассчитываем конечный радиус кристаллов r_{kon} из отношения $m_k = \rho V_c$,

где m_k – конечная масса частиц после проведения кристаллизации ($m_k = M + m_g$, где m_g – масса выпавших частиц, $m_g = (S-2)C \cdot V$); V_c – объем частицы.

6. Находим время кристаллизации $t = \gamma \cdot r_{kon}/G$.

где γ – коэффициент запаса, принимается равным 1.1-1.2.

Для дальнейшего расчета необходимо знать характеристики поступающей воды (начальная концентрация загрязняющих веществ, температура воды, pH и т.д.), производительность установки, конечные концентрации загрязняющих веществ или ПДК/ ПДС.

1. По исходным данным рассчитываются:

- в случае умягчения воды: дозы извести и соды, необходимые для умягчения воды;

- в случае очистки от ионов тяжелых металлов: по уравнению реакции необходимые количества щелочи/соды/извести или других реагентов.

2. Далее составляются материальный и тепловой балансы процесса. Из материального баланса находят количество образующихся веществ.

Из теплового баланса определяются количество подводимой или отводимой теплоты, расход теплоносителей или хладагентов, вычисляются площади поверхности теплообмена.

3. Технологический расчет реактора.

Предусматривается проведение предварительных экспериментальных работ, в результате которых определяют время гетерогенной кристаллизации труднорастворимых соединений металлов (Ca, Mg, Ni, Cu, Pb и т.д.) с использованием активированных ультразвуком затравочных частиц.

Согласно требованиям заказчика, выбирают тип процесса: периодический или непрерывный.

1. Рассмотрим периодический процесс.

Число операций β , которое может быть проведено в сутки в одном аппарате:

$$\beta = \frac{24}{\tau},$$

где τ – время кристаллизации.

Число операций α , которое должно быть проведено в течение суток для обеспечения заданной производительности:

$$\alpha = \frac{V_{\text{сут}}}{V_p} = \frac{V_{\text{сут}}}{V_a \varphi},$$

где $V_{\text{сут}}$ – суточная производительность аппарата; V_p – рабочий объем аппарата; V_a – полный объем аппарата; φ – степень заполнения аппарата.

Необходимое число рабочих аппаратов:

$$m_p = \frac{\alpha}{\beta} = \frac{\alpha \cdot \tau}{24} = \frac{V_{\text{сут}} \cdot \tau}{24 \cdot V_a \varphi}$$

Число устанавливаемых аппаратов с учетом резерва мощности:

$$m = m_p (1 + 0.01 \cdot \delta),$$

где δ – резерв мощности аппаратуры (для обычных условий принимается равным 10-15%, в особых случаях и при серьезных обоснованиях он может быть увеличен).

В расчетах исходят из объема одного аппарата V_a и определяют общее число аппаратов или же задаются числом аппаратов и определяют объем одного аппарата по формуле:

$$V_a = \frac{V_{\text{сут}} \cdot \tau \cdot (1 + 0.01\delta)}{24 \cdot m \cdot \varphi}$$

2. Рассмотрим непрерывный процесс.

Рабочий объем всей аппаратуры:

$$V_p = V_c \cdot \tau_c,$$

где V_c – производительность установки; τ_c – продолжительность пребывания материала в аппарате, т.е. время кристаллизации.

Необходимое число аппаратов:

$$m_p = \frac{V_c \cdot \tau_c}{V_a \cdot \varphi}$$

Откуда:

$$m = m_p (1 + 0.01 \cdot \delta) = \frac{V_c \cdot \tau_c (1 + 0.01 \cdot \delta)}{V_a \cdot \varphi}$$

и

$$V_a = \frac{V_c \cdot \tau_c \cdot (1 + 0.01 \cdot \delta)}{m \cdot \varphi}$$

Пример:

В качестве примера рассмотрим цех водоподготовки с производительностью 15 м³/ч и 8-ми часовым рабочим днем. Для расчета использовали следующие исходные данные: начальное пересыщение $S=17.8$, концентрация затравочных частиц - 0.5 г/л, начальный радиус частиц $r_s = 1$ мкм.

1. Расчет времени кристаллизации

а) по графику $\ln t_{ind} - \ln S$ при $S=17.8$ находим $t_{ind} = 1.5$ мин.

б) находим A_s по уравнению $t_{ind} = A_s/f(S)$.

$$f(S) = S-1=17.8-1=16.8.$$

$$A_s = 90 \cdot 16.8 = 1512 \text{ (сек)}$$

в) масса затравочных кристаллов:

$$M = 0.5 \text{ г/л} \cdot 15 \text{ м}^3 = 3.75 \text{ кг}$$

г) начальный радиус кристаллов $r_s = 1$ мкм

д) плотность частиц $\rho = 2540 \text{ кг/м}^3$

е) количество частиц:

$$N = \frac{3M}{4\pi\rho r_s^3 V}$$

$$N = 2.35 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-3}$$

ж) коэффициент скорости кристаллизации: $K_G = 4.48 \cdot 10^{-12} \text{ м/с}$

з) скорость кристаллизации: $G = 4.48 \cdot 10^{-12} \cdot 16.8 = 7.526 \cdot 10^{-11} \text{ м/с}$

и) масса выпавшего CaCO₃: $m_g = (S-2) \cdot C \cdot V = 1.66 \text{ кг}$

к) конечный радиус кристаллов $r_{kon} = 1.13 \text{ мкм}$

л) время кристаллизации: $t_1 = \gamma \Delta r_{kon} / G = 1.1 \cdot (1.13-1) / 7.526 \cdot 10^{-11} = 31 \text{ мин.}$

По экспериментальным данным время кристаллизации при пересыщении $S=17.8$ составляет около 12-15 мин. Различие полученных результатов объясняется тем, что предложенный Вердосом [16] метод расчета был получен при допуще-

нии роста CaCO_3 только на затравочных частицах карбоната кальция (ватерит), небольших пересыщениях (2.5-3.5) и малых концентрациях затравочных частиц. В нашем случае использовали растворы с большими пересыщением и концентрацией вспомогательных частиц, в качестве которых использовали силикат кальция. В таких условиях зарождение кристаллов CaCO_3 наблюдается не только на частицах, но и во всем объеме раствора. Естественно, что в этом случае число образующихся зародышей и скорость кристаллизации возрастают. Поэтому, для расчета времени кристаллизации при умягчении воды с малой жесткостью и использовании затравочных частиц CaCO_3 можно применять идеализированный метод, предложенный Вердосом. А для оценки времени процесса в случае воды с высокой жесткостью и применения частиц силиката кальция лучше использовать эмпирический подход, основанный на наших экспериментальных данных. При этом надо учитывать, что в промышленных аппаратах большой емкости трудно обеспечить равномерное распределение затравочных частиц по всему объему, поэтому следует вводить больший коэффициент запаса, повышающий требуемое время в 1.5-2 раза.

2. Расчет количества аппаратов

Задаем объем одного аппарата: $V_a = 5 \text{ м}^3$.

а) по методике п. 1 находим время кристаллизации с активированными в ультразвуке частицами CaSiO_3 , с учетом индукционного времени $t_{ind} = 25 \text{ сек}$: $t_2 = 9 \text{ мин}$.

Индекс 1 относится к силикату кальция, 2 – к силикату кальция, обработанному в ультразвуковом поле.

б) рабочий объем всей аппаратуры:

$$V_1 = 15 \text{ м}^3/\text{ч} \cdot 31 \text{ мин} = 7.7 \text{ м}^3$$

$$V_2 = 15 \text{ м}^3/\text{ч} \cdot 9 \text{ мин} = 2.2 \text{ м}^3$$

в) необходимое число аппаратов:

$$m_1 = V_1 / V_a \cdot 1.1 = 1.9$$

$$m_2 = V_2 / V_a \cdot 1.1 = 0.6$$

Принимаем: $m_1=2$ и $m_2=1$

г) при одинаковом количестве аппаратов за 8 часов число рабочих циклов составит:

$$\beta_1 = 8 \text{ ч} / 31 \text{ мин} = 16$$

$$\beta_2 = 8 \text{ ч} / 9.6 \text{ мин} = 55$$

3. Капиталовложения (см. рисунок 7)

Метод очистки Оборудование, шт/ Стоимость, тыс. руб.	С применением затраточных частиц	С применением затраточных частиц, активированных в ультразвуке
Устройство для перемешивания	1/ 100 т.р.	1/ 100 т.р.
Реактор для умягчения 1 м ³	8/ 400 т.р.	3/ 150 т.р.
Гидроциклон	1/ 160 т.р.	1/ 160 т.р.
Фильтр	8/ 100 т.р.	3/ 100 т.р.
УЗ-емкость	-	1/ 100 т.р. (V=28л)
Шламосборник	1/ 100 т.р.	1/ 100 т.р.
Насос	8/ 800 т.р.	3/ 300 т.р.
Итого:	1.66 млн руб	1.01 млн руб

4. Годовой расход реагентов:

Метод очистки Реагент/ Стоимость	С применением затраточных частиц	С применением затраточных частиц, активированных в ультразвуке
Гидроксид натрия	72 т.р.	72 т.р.

Сода	48 т.р.	48 т.р.
Затравка	0 руб	0 руб
Итого:	120 т.р.	120 т.р.

5. Расчет энергозатрат

В цехе очистки воды используются n насосов мощностью 1,5 кВт·ч. Которые работают по 8000 часов в год с учетом остановок на прочистку оборудования.

$$З_{эл} = 1,5 \cdot 3,8 \cdot 8000 \cdot 8 = 354,8 \text{ т.руб./год.}$$

$$З_{эл} = 1,5 \cdot 3,8 \cdot 8000 \cdot 3 = 136,8 \text{ т.руб./год.}$$

6. Расходы на ремонт и техническое обслуживание

Расходы на текущий ремонт основных аппаратов принимаем 7% от стоимости оборудования.

7. Расчет амортизационных отчислений

Годовые амортизационные отчисления по основному оборудованию определяются по формуле:

$$C_a = H \cdot Ц,$$

где C_a – годовые амортизационные отчисления, руб.;

H – норма амортизации;

$Ц$ – стоимость основного оборудования, руб.

$$H = 1/T_{сл} = 1/15 = 0,0667 = 6,67\%$$

8. Эксплуатационные затраты

Метод очистки Статья расхода, тыс.руб.	С применением за- травочных частиц	С применением за- травочных частиц, активированных в ультразвуке
Реагенты	120	120
Электроэнергия	364.8	136.8

Ремонт	116.2	70.7
Амортизационные отчисления	110.7	67.4
Итого:	711.7	394.9

9. Приведенные затраты:

Затраты	С применением затравочных частиц	С применением затравочных частиц, активированных в ультразвуке
$P = \Theta + 0.12 K$, тыс. руб.	$711.7 + 0.12 \cdot 1660 = 910.9$	$394.9 + 0.12 \cdot 1010 = 516.1$
Себестоимость, руб/м ³	$711.7 \text{ т.р.} / 120 \cdot 365 = 16.2$	$394.9 \text{ т.р.} / 120 \cdot 365 = 9.1$

Таким образом:

- экономия составит около 40% при одинаковой производительности;
- производительность увеличится в 3 раза при одинаковом количестве аппаратов.

10. Расчет энергопотребления УЗ-ванны

В качестве примера рассмотрим ванну для ультразвуковой обработки воды объемом 1 м³ [134].

Для начала рассчитаем затраты электроэнергии лабораторной УЗ-ванны.

$N = 40$ Вт – мощность ультразвуковой ванночки

$t = 2$ мин – время обработки 1 л воды

R – коэффициент отражения звукового давления

V – объем УЗ-ванны, $V=1$ л.

1. Энергия, переданная от излучателя в воду:

$$W = N \cdot t = 4.8 \text{ (кДж)}$$

2. Коэффициент пропускания для системы вода-стекло:

$$\tau_{st} = \frac{4 \cdot R_v \cdot R_{st}}{(R_v + R_{st})^2},$$

где

$R_v = 13.3 \cdot 10^7$ кг/(м² с) – коэффициент отражения для воды,

R_{st} – коэффициент отражения для стекла.

$$R_{st} = \sqrt{\frac{B_{st}}{\rho_{st}}} \rho_{st},$$

где $B_{st} = 70000$ МПа,

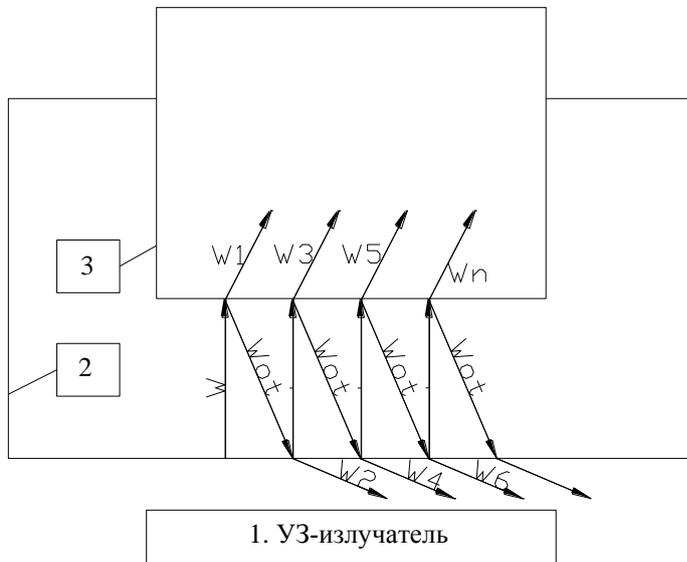


Рисунок 60. Поток энергии при прохождении через границы: 1 – УЗ-излучатель; 2 – стенки УЗ-ванны; 3 – стакан с суспензией; W – поток энергии от излучателя; $W1, W3, W5$ – потоки энергии, прошедшие через стенку стакана; $W2, W4, W6$ – потоки энергии, прошедшие через дно УЗ-ванночки.

5. Отраженный поток энергии от стекла W_{ot} попадает на металлическую поверхность УЗ-ванны.

$$W_{ot} = W - W1.$$

6. Через дно ванночки проходит 12% (коэффициент пропускания стали) падающей на нее энергии.

$\rho_{st} = 2500$ кг/м³, - плотность стекла.

$$R_{st} = 1.323 \cdot 10^7 \text{ кг}/(\text{м}^2 \text{ с})$$

Подставляя все значения в выражение (2), находим:

$$\tau_{st} = 0.363$$

3. Между стаканом и дном ванночки имеется небольшой слой воды, который не превышает 2-5 мм. Потерями энергии в этом слое можно пренебречь.

4. Через границу вода-стекло проходит 36,3% полученной от излучателя энергии (поток $W1$, рисунок 60).

$$W1 = 0.363W$$

$$W1 = 1.74 \text{ кДж.}$$

Таким образом, через дно ванночки проходит поток W_2 .

$$W_2 = 0.12(W - W_1)$$

$$W_2 = 0.37 \text{ кДж.}$$

7. Отраженный поток энергии от дна ванночки ($W - W_1 - W_2$) снова попадает на дно стеклянного стакана.

Через границу стекло-вода проходит:

$$W_3 = 0.363(W - W_1 - W_2) = 0.98 \text{ (кДж)}$$

8. Поток энергии, поступающий от ультразвукового излучателя:

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + \dots + W_n$$

9. Общее количество энергии, полученное водой от излучателя:

$$W_p = W_1 + W_3 + W_5 + \dots + W_n = 3.75 \text{ кВт}\cdot\text{с} = 1.04 \cdot 10^{-3} \text{ кВт}\cdot\text{ч.}$$

или с учетом объема обрабатываемой воды:

$$W_l = W_p / V = 1.04 \cdot 10^{-3} \text{ (кВт}\cdot\text{ч/л)}.$$

10. Для обработки 1 м^3 суспензии необходимо затратить:

$$W_m = W_l \cdot 1 \text{ м}^3 = 1.04 \text{ кВт}\cdot\text{ч.}$$

6.2. Технико-экономические расчеты очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов

В качестве примера рассмотрим цех очистки производственных сточных вод, содержащих ионы меди. Начальная концентрация катионов 100 мг/л , производительность $15 \text{ м}^3/\text{ч}$ или $120 \text{ м}^3/\text{сут}$, цех работает периодически, по 8 ч в день. Для сравнения выбрали 3 схемы очистки: реагентная, адсорбционная, гибридная.

Вариант 1. Реагентная очистка воды (рисунок 61).

Вода из цеха подается в камеру реакции 1, куда подаются реагенты (сода, гидроксид натрия, известь). После камеры реакции в воду подается коагулянт. В камере смешения 2 происходит перемешивание стоков с коагулянтом, где происходит частичное выделение осадка, который периодически отводится в шламоуплотнитель 8. Окончательное осветление воды происходит в отстойнике 3. Выгрузка осадка производится периодически. Затем вода поступает в камеру реак-

ции 4, куда подаются реагенты для доосаждения ионов тяжелых металлов. На выходе из камеры в воду добавляется коагулянт. Смешение воды и коагулянта происходит в камере смешения 5. Седиментация осадка происходит в отстойнике 6. Осадок из отстойников отводится в шламоуплотнитель 8. Осветленная вода подается на фильтр 7, где происходит очистка воды от взвешенных примесей. Очищенная вода из фильтра идет в цех или в канализацию.

Вариант 2. Адсорбционная очистка воды (рисунок 62).

Вода из цеха подается в камеру реакции 1, куда подаются реагенты (кальцинированная сода, гидроксид натрия, известь). После камеры реакции в воду подается коагулянт. В камере смешения 2 происходит перемешивание стоков с коагулянтом, где происходит частичное выделение осадка, который периодически отводится в шламоуплотнитель 5. Окончательное осветление воды происходит в отстойнике 3. Выгрузка осадка производится периодически в шламоуплотнитель 5. Затем вода поступает в адсорбер 4, где происходит очистка воды от остаточного содержания ионов тяжелых металлов.

Вариант 3. Гибридная очистка воды (с использованием обработанных ультразвуком затравок) (рисунок 63).

Вода из цеха подается в камеру смешения 2. Реагенты и затравка подаются в емкость 1, оснащенную ультразвуковым генератором. Реагенты могут подаваться непосредственно в камеру смешения 2. В камере смешения 2 происходит перемешивание стоков и частичное выпадение осадка, который периодически отводится в шламоуплотнитель 5. Окончательное осветление воды происходит в отстойнике 3. Выгрузка осадка производится периодически в шламоуплотнитель 5, часть осадка используется в качестве затравки. После отстойника вода поступает на фильтр 4, где происходит доочистка воды от взвешенных частиц, откуда в дальнейшем подается либо обратно в цех, либо в городскую канализацию.

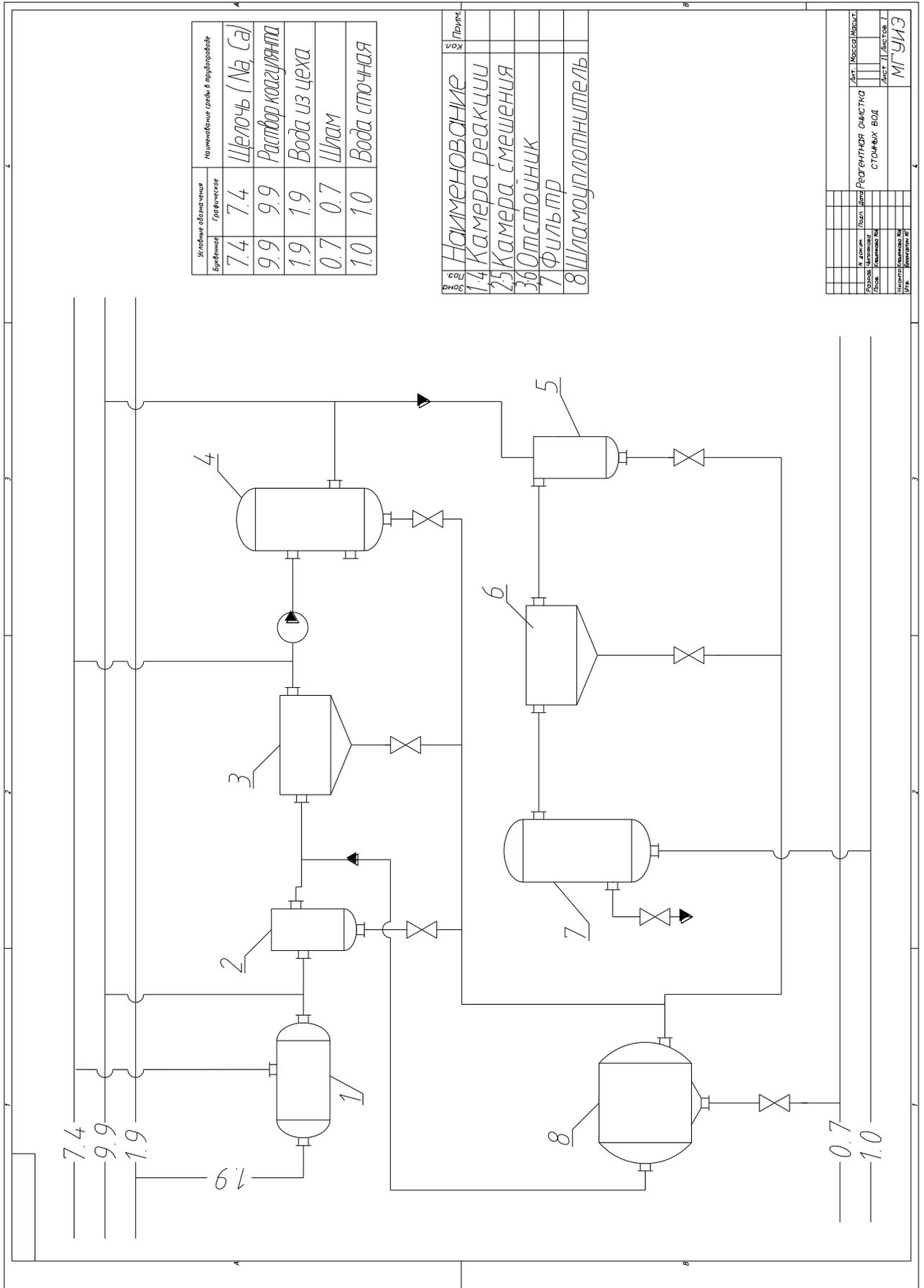


Рисунок 61. Вариант 1. Реагентная очистка воды

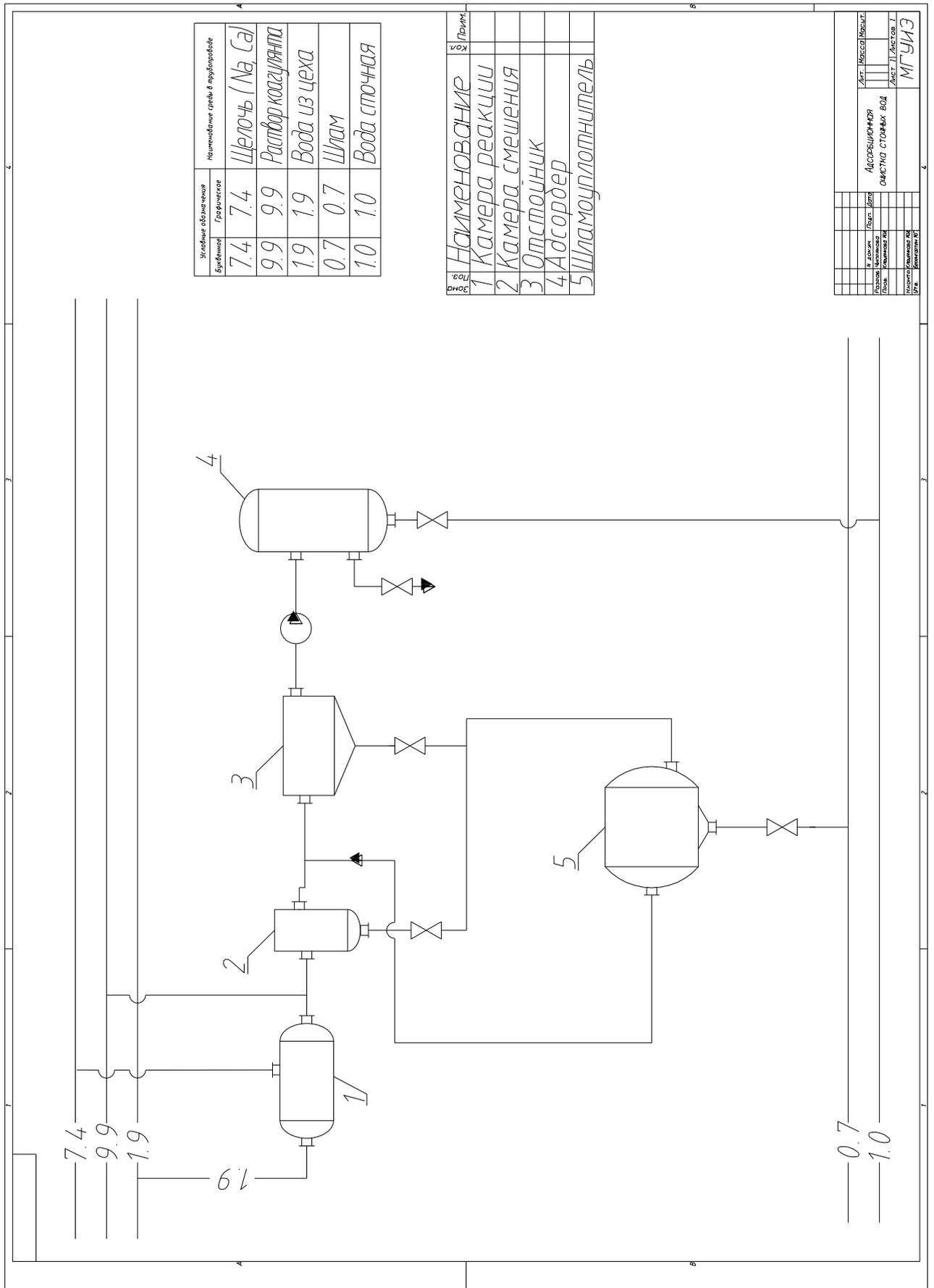


Рисунок 62. Вариант 2. Адсорбционная очистка воды

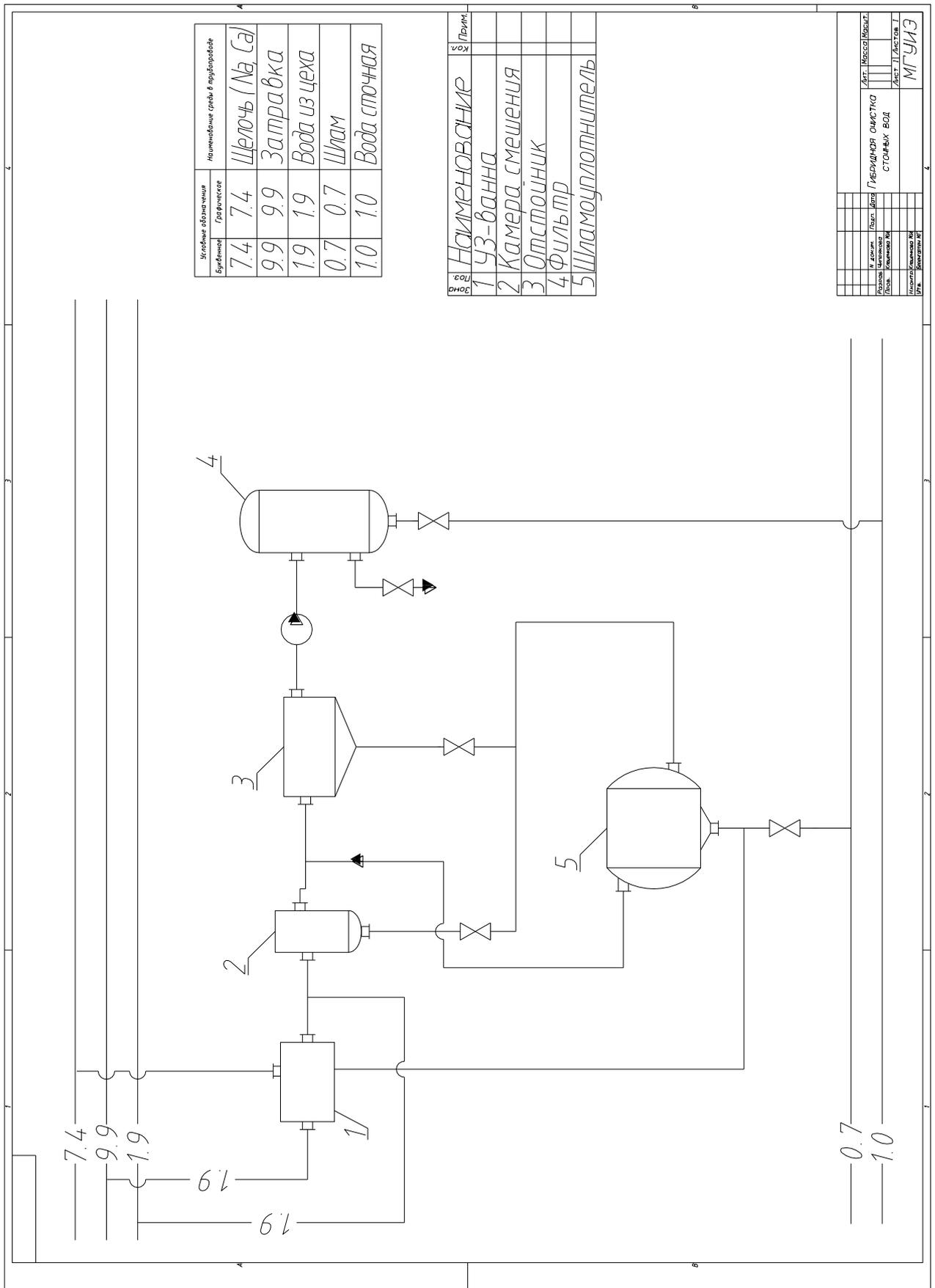


Рисунок 63. Вариант 3. Вариант 3. Гибридная очистка воды (с использованием обработанных ультразвуком затравок)

1. Капиталовложения

Метод очистки Оборудование, шт/ Стоимость, тыс. руб.	Реагентный	Адсорбционный	Гибридный
	Камера реакции	2/ 100 т.р.	1/ 50 т.р.
Камера смешения 1 м3	7/ 350 т.р.	1/ 50 т.р.	3/ 150 т.р.
Отстойник	2/ 320 т.р.	1/ 160 т.р.	1/ 160 т.р.
Адсорбер	-	2/ 400 т.р.	-
Фильтр	1/ 100 т.р.	-	1/ 100 т.р.
УЗ-емкость	-	-	1/ 100 т.р. (V=28л)
Шламосборник	1/ 100 т.р.	1/ 100 т.р.	1/ 100 т.р.
Насос	5/ 500 т.р.	5/ 500 т.р.	5/ 500 т.р.
Итого:	1.47 млн руб	1.26 млн руб	1.11 млн руб

2. Годовой расход реагентов:

Метод очистки Реагент/ Стоимость	Реагентный	Адсорбционный	Гибридный
	Щелочь натрия	2 + 4 т/ 72 т.р.	1 + 4 т/ 60 т.р.
Коагулянт	1.6 т/ 48 т.р.	1.6 т/ 48 т.р.	-
Адсорбент	-	1 т / 30 т.р.	-
Затравка (глина)	-	-	12 тонн/ 0 руб

Итого:	120 т.р.	138 т.р.	48 т.р.
--------	----------	----------	---------

3. Расчет энергозатрат

В цехе очистки воды используются 5 насосов мощностью 1,5 кВт·ч. Которые работают по 8000 часов в год с учетом остановок на прочистку оборудования.

$$Зэл = 1,5 \cdot 3,8 \cdot 8000 \cdot 5 = 250 \text{ т.руб./год.}$$

4. Расходы на ремонт и техническое обслуживание

Расходы на текущий ремонт основных аппаратов принимаем 7% от стоимости оборудования.

5. Расчет амортизационных отчислений

Годовые амортизационные отчисления по основному оборудованию определяются по формуле:

$$Са = Н \cdot Ц,$$

где Са – годовые амортизационные отчисления, руб.;

Н – норма амортизации;

Ц – стоимость основного оборудования, руб.

$$Н = 1/Тсл = 1/15 = 0,0667 = 6,67\%$$

6. Эксплуатационные затраты

Статья расхода, тыс.руб.	Метод очистки		
	Реагентный	Адсорбционный	Гибридный
Реагенты	120	138	48
Электроэнергия	250	250	250
Ремонт	86	75	71
Амортизационные отчисления	82	71	68
Итого:	538	534	437

7. Приведенные затраты:

Затраты	Реагентный	Адсорбционный	Гибридный
$P=Э + 0.12 K,$ тыс. руб.	$538 + 0.12 \cdot 1470 =$ 714.4	$534 + 0.12 \cdot 1260 =$ 685.2	$437 + 0.12 \cdot 1110 =$ 570.2
Себестоимость, руб/м ³	$538 \text{ т.р./}120 \cdot 365 =$ 12.3	$534 \text{ т.р./}120 \cdot 365 =$ 12.2	$437 \text{ т.р./}120 \cdot 365 =$ 9.9

На основании проведенных исследований предложен алгоритм расчета основных характеристик процесса, представлено описание аппаратно-технологического оформления предлагаемого метода очистки воды.

Предложенный способ обладает рядом преимуществ:

- обеспечивает очистку до необходимой степени чистоты за меньшее время;
- снижает расходы реагентов (коагулянтов, флокулянтов) за счет проведения совмещенного процесса в одном аппарате;
- снижает капитальные и эксплуатационные затраты за счет проведения процесса в одном аппарате;
- экологически чистое производство.

Схема позволяет провести реконструкцию существующих производств на малых площадях, обеспечить экологическую и производственную безопасность. А проведенное экономическое сравнение обычного реагентного осаждения и комбинированного метода очистки показало, что затраты снижаются до 40 % при одинаковой производительности установки за счет уменьшения количества аппаратов, что свидетельствует о целесообразности предлагаемого способа.

Выводы

1. Изучены различные способы интенсификации процесса кристаллизации карбоната кальция. Получены и сопоставлены кинетические кривые для гомогенной кристаллизации, сонокристаллизации, гетерогенной кристаллизации с применением различных частиц-затравок, в том числе активированных ультразвуковой обработкой. Показано, что использование активированных ультразвуком частиц позволяет получить максимальное увеличение скорости в 10 – 20 раз по сравнению с гомогенной кристаллизацией.

2. Исследовано влияние природы и концентрации добавляемых частиц на кинетику кристаллизации карбоната кальция. Показано, что максимальную интенсификацию процесса обеспечивает гетерогенная кристаллизация на частицах силиката кальция при их концентрации 0.5–1 г/л.

3. Проведено умягчение образцов артезианской, водопроводной и колодезной воды с общей жесткостью от 4.5 до 20 мг-экв/л. Во всех образцах в процессе гетерогенной кристаллизации на активированных частицах общая жесткость в течение нескольких минут снижена до 1.5-2 мг-экв/л.

4. Показано, что механизм ультразвукового воздействия на частицы-затравки не сводится только к увеличению их удельной поверхности, а также связан с активацией этой поверхности и снижением энергетического барьера для нуклеации.

5. Определены энергетические характеристики для кристаллизации карбоната кальция и гидроксида магния. За счет применения затравочных частиц, предварительно обработанных ультразвуком, удалось снизить поверхностное натяжение σ и энергию активации E_a в случае CaCO_3 – в 1.48 раза, а в случае $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – величину σ в 3.17 раза, а E_a – в 2.8 раза.

6. Исследована кинетика удаления ионов тяжелых металлов. Показано, что способы интенсификации, использованные при умягчении воды также применимы для ее очистки от ионов тяжелых металлов (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}) и аниона F⁻, ускоряя процесс их осаждения примерно в 5 раз.

7. Предложен совмещенный кристаллизационно-сорбционный процесс очистки воды от ионов тяжелых металлов (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}) и аниона F^- , который позволяет ускорить седиментацию твердой фазы в 3-5 раз и повысить эффективность очистки в 10-30 раз.

8. Сравнение эксплуатационных, приведенных и капитальных затрат показало, что при использовании гибридного (комбинированного) метода очистки воды с использованием активированных добавок затраты по сравнению с обычным реагентным осаждением снижаются до 40 %.

Список обозначений

- a – активности ионов в растворе, моль/л
- a_0 – активности ионов в насыщенном растворе, моль/л
- A_S – константа, зависящая от исходного размера частиц
- C_0 – исходная концентрации ионов в растворе, мг/л
- C_e – равновесная концентрации ионов в растворе, мг/л
- D – коэффициент диффузии компонента в разбавленном растворе, м²/с
- E – характеристическая энергия адсорбции, кДж/моль;
- E_a – энергия активации процесса образования зародышей кристаллов, кДж/моль
- $G(S)$ – скорость роста кристаллов, кг/с
- J – скорость нуклеации, см⁻³с⁻¹
- k_B – константа Больцмана, 1.38×10^{-23} Дж/К
- K_S – константа, не зависящая от степени пересыщения раствора
- L – размер кристалла, м
- m – масса сорбента, г
- N – количество частиц на 1 м³
- N_A – число Авогадро, $6.022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹
- q_e – удельная величина адсорбции на единицу массы сорбента, мг/г
- r_s – исходный размер частиц, на которых идет кристаллизация, м
- r_y – минимально детектируемый размер частиц, м
- S – пересыщение
- T – абсолютная температура, К
- t_{ind} – индукционное время, мин
- V – объем раствора, л
- V_m – емкость монослоя, мг/г
- α – объемный фактор формы
- β – геометрический фактор формы
- β_s – фактор поверхности

$\Delta\mu$ – разница химических потенциалов, Дж/моль

ΔG - свободная энергия Гиббса

ε – потенциал Поляни, кДж/моль

v_m – молярный объем для твердого состояния, см³/моль

σ – межфазное натяжение, мДж/м²

Список литературы:

1. The Nalco Water Handbook. / ed. Frank N. Kremmer. – 2nd Edition. – New York: McGraw-Hill Book. 1988. – 1120 p.
2. J. Fawell, K. Bailey, J. Chilton, E. Dahi, L. Fewtrell, Y. Magara. Fluoride in drinking-water. World Health Organization titles with IWA Publishing.
3. “Heavy metal”- a meaningless term? / IUPAC Technical report. Prepared for publication by John H. Duffus. // Pure Appl. Chem. – 2002. – V. 74. – № 5. – P. 793.
4. “Heavy metal precipitation”. Practical exercise instruction. Dr.rer.nat. Christoph Pasel, dipl.-Umweltw.Anja Elsner. University Duisburg – Essen, Jan. 2006.
5. Crystallization Technology Handbook. / Eds. Mersmann A. 2nd. Ed. Marcel Dekker Inc. – 2001.
6. Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. – М.: Химия, 1968. – 304.
7. Mullin J.W. Crystallization. Butterworth–Heinemann – London. – 2001.
8. Dalas E. The effect of ultrasonic field on calcium carbonate scale formation // J. Cryst. Growth. – 2001. – № 222. – P. 287.
9. Sohnle O., Mullin J.W. A method for determination of precipitation induction periods // J. Cryst. Growth. – 1978. – № 44– P. 377.
10. Vouropoulos N. C., Koutsoukos P.G. / Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions // J. Cryst. Growth. – 2000. – V. 213. – P. 381.
11. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. – М.: ООО ТИД «Альянс», 2004. – 464с.
12. Kobe S., Drazic G., Cefalas A.C., Sarantopoulou E., Strazisar J. Nucleation and crystallization of CaCO₃ in applied magnetic fields // Cryst. Eng. – 2002. – V. 5. – P. 243.
13. Nielsen A.E. Electrolyte Crystal Growth Mechanisms // J. Cryst. Growth. – 1984. – V. 64. – P. – 289.
14. Nielsen A.E., Toft J.M. Electrolyte Crystal Growth kinetics // J. Cryst. Growth. – 1984. – V. 67. – P. 278.

15. Kralj D., Brecevic, L., Nielsen A.E. Vaterite Growth and Dissolution in Aqueous Solution - I. Kinetics of Crystal Growth // *J. Cryst. Growth.* – 1990. – V. 104. – P. 793.
16. Verdoes D., Kaschiev D., Van Rosmalen G.M. Determination of nucleation and growth rates from induction times in seeded and unseeded precipitation of calcium carbonate // *J. Cryst. Growth.* – 1990. – № 118. – P. 401.
17. Stamatakis E., Stubos A., Palyvos J., Chatzichristos C., Muller J. An improved predictive correlation for the induction time of CaCO₃ scale formation during flow in porous media // *J. Colloid and Interface Sci.* – 2008. – V. 286. – P. 7.
18. Tai C.Y., Chien W.C., Hsu J.P. Induction Period of CaCO₃ Interpreted by the Smoluchowski's Coagulation Theory // *AIChE J.* – 2005. – V. 51. – № 2. – P. 480.
19. Jones A.G. *Crystallization Process Systems.* Oxford: Butterworth-Heinemann. – 2002.
20. Sohnel, O., Mullin J.W. Interpretation of crystallization induction periods // *J. Colloid and Interface Sci.* – 1988. – V. 123. – P. 43.
21. Nielsen A.E. / *Kristalization Techniks.* – 1969. – № 17.
22. Nielsen A.W. *Kinetics of Precipitation.* – Oxford: Pergamon. – 1964.
23. Packter A. The Rapid Precipitation of Magnesium Hydroxide from Aqueous Solutions: Analysis of Nucleation and Crystal Growth Kinetics, Final Nucleus Numbers and Primary Crystal Sizes // *Cryst. Res. Technol.* – 1985. – V. 20. – № 3. – P. 329.
24. He S., Kan A.T., Tomson M.B. // *Langmuir.* – 1996. – 12. – P. 1901.
25. Maria G., Lioliou Christakis A., Paraskeva, Petros G. Koutsoukos, Payatakes A.C. Heterogeneous nucleation and growth of calcium carbonate on calcite and quartz // *J. Colloid and Interface Sci.* – 2007. – № 308. – P. 421.
26. Wu W., Gerard D.E., Nancollas G.H. Nucleation at surfaces: the importance of interfacial energy // *J. Am. Soc. Nephrol.* – 1999. – V. 10 (14). – P. 355.
27. Wojtowicz J.A. Factors Affecting Precipitation of Calcium Carbonate // *J. of the Sw. Pool and Spa Ind.* – 1996. – V. 3. – № 1. – P. 18.

28. Fellner P., Smrekova E., Pach L. Influence of admixtures and of mixing on precipitation of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ from nitrate solution // *Acta Chimica Slovaca*. – 2009. – V. 2. - № 2. – P. 14.
29. Gunn D.J., Murthy M.S. Kinetics and mechanisms of precipitations // *Chem. Eng. Sci.* – 1972. – V. 27. – № 6. – P. 1293.
30. Chien W.C., Lee C.-C., Clifford Y.T. Heterogeneous Nucleation Rate of Calcium Carbonate Derived from Induction Period // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2007. – V. 46(20). – P. 6435.
31. Gomez-Morales J., Torrent-Burgues J., Rodriguez-Clemente R. Nucleation of Calcium Carbonate at Different Initial pH Conditions // *J. Cryst. Growth*. – 1996. – V. 169. – P. 331.
32. Chen P.C. // *Chem. Eng. Sci.* – 1997 – № 52. – P. 4171.
33. Spanos N., Koutsoukos P.G. // *J. Cryst. Growth*. – 1998. – № 191. – P.783.
34. Присяжнюк В.А. Научно-технический отчет по теме «Усовершенствовать и внедрить технологическую схему и аппаратное оформление процесса химводоочистки». - Харьков: ИПМаш АНУ. – 1994.
35. Reddy M.M., Gaillard W.D. Kinetics of calcium carbonate (calcite)-seeded crystallization: Influence of solid/solution ratio on the reaction rate constant // *J. Colloid and Interface Sci.* – 1980. – V. 80. – P. 171.
36. Romanek C.S., Morse J.W., Grossman E.L. Aragonite precipitation kinetics in dilute solutions // *Aq. Geoch.* – 2011. – V. 17. – P. 339.
37. Manoli F., Dalas E. Spontaneous precipitation of calcium carbonate in the presence of ethanol, isopropanol and diethylene glycol // *J. Cryst. Growth*. – 2000. – V. 218. – P. 359.
38. Manoli F., Kanakis J., Malkaj P., Dalas E. The effect of aminoacids on the crystal growth of calcium carbonate // *J. Cryst. Growth*. – 2002. – V. 236. – P. 363.
39. Lin Y.P., Singer P.C. Effects of seed material and solution composition on calcite precipitation // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 1969. – № 18. – P. 4495.
40. Chena T., Nevillea A., Yuan M. Influence of Mg^{2+} on CaCO_3 formation—bulk precipitation and surface deposition // *Chem. Eng. Sci.* – 2006. – 61. – P. 5318.

41. Leentvaar J., Rebhun M. Effect of magnesium and calcium precipitation on coagulation-flocculation with lime. // *Water Res.* – 1982. – V. 16. – P. 655.
42. Wasylenki L.E., Dove P.M., De Yoreo J.J. Effects of temperature and transport conditions on calcite growth in the presence of Mg^{2+} : Implications for paleothermometry // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2005. – V. 69. – № 17. – P. 4227.
43. Reddy M.M., Nancollas G.H. The crystallization of calcium carbonate II: Isotopic exchange and kinetics // *J. Colloid and Interface Sci.* – 1971. – V. 36. – P. 166.
44. Sluys J.T.M., Verdoes D., Hanernaaijer J.H. Water treatment in a Membrane-Assisted Crystallizer (MAC) // *Desalination.* – 1996. – № 104. – P. 135.
45. Chien W.-C., Lee C.-C., Tai C.Y. Heterogeneous Nucleation Rate of Calcium Carbonate Derived from Induction Period // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2007. – 46(20). – P. 6435.
46. Талипов Р.А. Комплексная технология умягчения природных вод на основе аэрационных и электрохимических методов обработки // *Нефтегазовое дело.* – 2006. – С. 1.
47. Ahmadun F.-R., Pendashteh A., Abdullah L. C., Dayang Radiah Awang Biak, Madaeni S. S., Abidin Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – V. 170. – P. 530.
48. Birnhack L., Voutchkov N., Lahav O. Fundamental chemistry and engineering aspects of post-treatment processes for desalinated water – a review // *Desalination.* – 2011. – V. 273. – P. 6.
49. Wei W., Huimin G., Yuchun Z., Yongnian D. A kinetics study on growth process of $Mg(OH)_2$ crystal // *Ch. J. Mat. Res.* – 2008. – V. 22. – № 6.
50. Söhnel O., Mareček J. Precipitation of Magnesium Hydroxide // *Krist. Tech.* – 1978. – V. 13. – № 3. – P. 253.
51. Bhandarkar S., Brown R., Estrin J. Studies in rapid precipitation of hydroxides of calcium and magnesium // *J. Cryst. Growth.* – 1989. – V. 97. – № 2. – P. 406.
52. Lewis A. E. Fines formation (and prevention) in seeded precipitation processes / *KONA.* – 2006. – V. 24. – P. 119.

53. Fu F., Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review // J. Environ. Manage. – 2011. – V. 92. – P. 407.

54. Taty Costodes V.C., Lewis Alison E. Reactive crystallization of nickel-carbonate in fluidized-bed reactor: Fines production and column design // Chem. Eng. Sci. – 2006. – V. 61. – P. 1377.

55. Douglas S. Flett. Cobalt-Nickel separation in hydrometallurgy: a review. / Chemistry for sustainable development. – 2004. – V. 12. – P. 81.

56. Малкин В.П. Процессы и аппараты технологии очистки промышленных стоков, содержащих ионы тяжелых металлов. - Иркутск: Изд-во Иркутского университета, 1992. - Часть 1, 2.

57. Обзорная информация. Выпуск 4. Очистка природной воды и стоков металлургических заводов. М. – 1990.

58. Лиштван И. И., Дударчик В.М., Коврик С.И., Смычник Т.П. Очистка сточных вод от металлов-экоотоксикантов торфяными препаратами // Химия и технология воды. – 2007. – Т. 29. – №1.

59. Воропанова Л. А. Способ осаждения ионов тяжелых металлов из водных растворов // Вестник Владикавказского научного центра. – 2004. – Т. 4. – №4.

60. Wang L. K., Hung Y. T., Shammas N. K. Advanced physicochemical treatment technologies // Handbook of Environmental Engineering. New Jersey: Humana. – 2007. – V. 5.

61. Markovic M., Takagi S., Chow L. C., Frukhtbeyn S. Calcium fluoride precipitation and deposition from 12 mmol/L fluoride solutions with different calcium addition rates // J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. – 2009. – V. 114. – P. 293.

62. Sist C., Demopoulos G. P. Nickel hydroxide precipitation from aqueous sulfate media // JOM. – 2003.

63. Choy Jin-Ho, Kwon Young-Mi, Song Seung-Wan, Chang Soon Ho. Structural phase transformation of layered hydroxyl double salts $Ni_{1-x}Zn_{2x}(OH)_2(CH_3COO)_{-2x} \cdot nH_2O$, depending on hydration degree // Bull.Korean Chem.Soc. – 1997. – V. 18. – № 4.

64. Huisman J. L., Schouten G., Schultz C. Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry // *Hydrometallurgy*. – 2006. – V. 83. – P. 106.
65. Matlock M. M., Howerton B. S., Atwood D. A. Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage // *Water Res.* – 2002. – V. 36. – P. 4757.
66. Chareerntanyarak L. Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation // *Wat. Sci. Technol.* – 1999. – V. 39. – P. 135.
67. González-Muñoz M. J., Rodríguez M. A., Luquea S., Álvarez J. R. Recovery of heavy metals from metal industry waste waters by chemical precipitation and nanofiltration // *Desalination*. – 2006. – V. 200. – P. 742.
68. Veli Sevil., Alyuz Bilge. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay // *J. Hazard. Mater.* – 2007. – V.149. – P. 226.
69. Dias J.M., Alvim-Ferraz M.C.M., Almeida M.F., Rivera-Utrilla J., Sanchez-Polob M. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review // *J. Environ. Manage.* – 2007. – V. 85. – P. 833.
70. El-mofty S. E., Ashour F. H., El-Shall H. Adsorption mechanism of toxic metal ions by clay. Twelfth International Water Technology Conference, IWTC12 2008, Alexandria, Egypt. – P.403.
71. Singh S. P., Ma L. Q., Harris W. G. Heavy metal interactions with phosphatic clay: sorption and desorption behavior // *J. Environ. Qual.* – 2001. – P.1961.
72. Gogoi P. K., Baruah R. Fluoride removal from water by adsorption on acid activated kaolinite clay // *Ind. J. Chem. Tech.* – 2008. – V.15. – P.500.
73. Motsi T., Rowson N.A., Simmons M. J. H. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite // *Interface J. Mineral Process.* – 2009. – V. 92. – P. 42.
74. Bhattacharyya K. G., Gupta S. S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2008. – V. 140. – P. 114.
75. Lee D. H., Moon H. Adsorption equilibrium of heavy metals on natural zeolites // *Korean J. Chem. Eng.* – 2001. – V. 18 (2). – P. 247.

76. Frankel I., Juergens E. Removal of fluorides from industrial wastewaters using activated alumina // EPA-600/2-80-058. – 1980.
77. Medellin-Castillo N. A., Leyva-Ramos R., Ocampo-Perez R., Garcia de la Cruz R.F., Aragon-Pina A., Martinez-Rosales J. M., Guerrero-Coronado R. M., Fuentes-Rubio L. Adsorption of fluoride from water solution on bone char // Ind. Eng. Chem. Res. – 2007. – V. 46. – P. 9205.
78. Babel S., Kurniawan T.A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review // J. Hazard. Mater. – 2003. – V. 97. – P. 219.
79. Argun M.E. Use of clinoptilolite for the removal of nickel ions from water: kinetics and thermodynamics // J. Hazard. Mater. – 2008. – V. 150. – P. 587.
80. Wan Ngah S. W., Hanafiah M.A.K.M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review // Bioresour. Tech. – 2008. – V. 99. – P. 3935.
81. Al-Jlil S.A., Alsewailem F.D. Saudi Arabian clays for lead removal in wastewater // Appl. Clay Sci. – 2009. – V. 42. – P. 671.
82. Jiang Ming-qin, Jin Xiao-ying, Lu Xiao-Qiao, Chen Zu-liang. Adsorption of Pb (II), Cd (II), Ni (II) and Cu (II) onto natural kaolinite clay // Desalination. – 2010. – V. 252. – P. 33.
83. Bhattacharyya K. G., Gupta S. S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review // Adv. Colloid Interface Sci. – 2008. – V. 140. – P. 114.
84. Inglezakis V. J., Stylianou M.A., Gkantzou D., Loizidou M. D. Removal of Pb(II) from aqueous solutions by using clinoptilolite and bentonite as adsorbents // Desalination. – 2007. – V. 210. – P. 248.
85. Jiang M. Q., Jin X. Y., Lu X. Q., Chen Z.L. Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay // Desalination. – 2010. – V. 252. – P. 33.
86. Naseem R., Tahir S. S. Removal of Pb(II) from aqueous solution by using bentonite as an adsorbent // Water Res. – 2001. – V. 35. – P. 3982.

87. Bojic A. L., Bojic D., Andjelkovic T. Removal of Cu^{2+} and Zn^{2+} from model wastewaters by spontaneous reduction–coagulation process in flow conditions // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – V. 168. – P. 813.

88. Srisuwan G., Thongchai P. Removal of heavy metals from electroplating wastewater by membrane // *Songklanakarin J. Sci. Tech.* – 2002. – V. 24. – P. 965.

89. Abrego Lopez Jose. Process for separating heavy metals from industrial residues by using an ultrasound flotation and eucalyptus as sequestering agent // *J. Applied Sci.* – 2006. – V. 6(8). – P. 1886.

90. Horikawa K., Hirasawa I. Removal and recovery of Nickel ion from wastewater of electroless plating by reduction crystallization // *Korean J. Chem. Eng.* – 2000. – V. 17 (6). – P. 629.

91. Kurniawan T. A., Chan G. Y. S., Lo W. H., Babel S. Physico–chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals // *Chem. Eng. J.* – 2006. – V. 118. – P. 83.

92. Mirbagheri S. A., Hosseini S. N. Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with the objective of reuse // *Desalination.* – 2005. – V. 171. – P. 85.

93. Агранат Б.А. Основы физики и техники ультразвука / Б.А. Агранат [и др.]. – М.: Высшая школа, 1987. – 352 с.

94. Ishitsubo T., Matsubara E., Kai S., Hirao M. Ultrasound-induced crystallization about the glass transition temperature for $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{40}$ metallic glass // *Acta Material.* – 2004. – № 52 – P. 423.

95. Li H., Wang J., Bao Y., Guo Z., Zhang M. Rapid sonocrystallization in the salting-out process // *J. Cryst. Growth.* – 2003. – № 247 – P. 192.

96. Amara N., Ratsimba B., Wilhelm A., Delmas H. Crystallization of potash alum: effect of power ultrasound // *Ultrason. Sonochem.* – 2001. – № 8 – P. 265.

97. Li H., Guo Z., Liu Y. The application of power ultrasound to reaction crystallization // *Ultrason. Sonochem.* – 2006. – № 13. – P. 359.

98. Lyczko N., Espitalier F., Louisnard O., Schwartzentruber J. Effect of ultrasound on the induction time potassium sulfate // *Chem. Eng. J.* – 2002. – № 86 – P. 233.

99. Luque de Castro M.D., Priego-Capote F. Ultrasound-assisted crystallization (sonocrystallization) // *Ultrason. Sonochem.* – 2007. – № 14. – P. 717.
100. Nishida I. Precipitation of calcium carbonate by ultrasonic irradiation // *Ultrason. Sonochem.* – 2004. – 11. – P. 423.
101. Rucroft C., Hipkiss D., Ly T., Maxted N., Cains P. W. Sonocrystallization: The use of ultrasound for improved industrial crystallization // *Organic Process Research and Development.* – 2005. – № 9. – P. 923.
102. Anderson H.W., Carbery J.B., Staunton H.F., Sutradhar B.C. U.S. Patent № 5471 001. – 1995.
103. Фрог Б.Н., Левченко А.П. Водоподготовка: Учебн. пособие для вузов. – М. МГУ, 1996 . – 680 с.
104. Гельперин Н. И. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Химия, 1981. – 812 с.
105. Subramani A., Badruzzamon M., Oppenheimer J., Jacangelo J. G. Energy minimization strategies and renewable energy utilization for desalination: a review // *Water Res.* – 2011. – V. 45. – P. 1907.
106. Barakat M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater // *Arab. J. of Chem.* (2010).
107. Nagamiya T., Tsuge H., Manabe Y. Reactive crystallization of magnesium hydroxide in a batch crystallizer // *Ind. Cry., 14th Int. Symp. on Ind. Cry.* – 1999. – P. 84.
108. Song X., Sun S., Zhang D., Wang J., Yu J. Synthesis and characterization of magnesium hydroxide by batch reaction crystallization // *Front. Chem. Sci. Eng.* – 2011. – V. 5(4). – P. 416.
109. Tai C.Y., Tai C.-T., Chang M.-H., Liu H.-S. Synthesis of Magnesium Hydroxide and Oxide Nanoparticles Using a Spinning Disk Reactor // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2007. – V. 46. – P. 5536.
110. Henrist C., Mathieua J.-P., Vogels C., Rulmont A., Cloots R. Morphological study of magnesium hydroxide nanopartic precipitated in dilute aqueous solution // *J. Cryst. Growth.* – 2003. – V. 249. – P. 321.

111. Van Schagen K., Rietveld L., Babuska R., Baars E. Control of the fluidised bed in the pellet softening process // Chem. Eng. Sci. – 2008. – V. 63. – No 5. – P. 1390.
112. Verdoes D., Van der Meer H., Nienoord M. Filtration Assisted Crystallization Technology: Heterogeneous seeds enable fast crystallization and easy filtration // VDI BERICHTE. – 2005. – V. 1901 (2). – P. 787.
113. Aldaco R., Garea A., Irabien A. Fluoride recovery in a fluidized bed: crystallization of calcium fluoride in silica sand // Ind. Eng. Chem. Res. – 2006. – V. 45. – P. 796.
114. Harms W.D., Robinson R.B. Softening by Fluidized Bed Crystallizers // J. Environ. Eng. – 1992. – V. 118. – №. 4. – P. 513.
115. Tai C.Y. Crystal growth kinetics of two-step growth process in liquid fluidized-bed crystallizers // J. Cryst. Growth. – 1999. – V. 206. – P. 109.
116. Guo Z., Zhang M., Li H., Wang J., Kougoulos E. Effect of ultrasound on anti-solvent crystallization process // J. Cryst. Growth. – 2005. – № 273 – P. 555.
117. Муратов Д. С., Миляева С.И., Юдин А.Г., Лысов Д.В., Кузнецов Д.В.. Влияние ультразвуковой кавитации на структурные характеристики порошков, полученных химическим осаждением, М.: ГТУ «МИСиС».
118. Жужиков В.А. Фильтрование, теория и практика разделения суспензий. – М.: Химия, 1971. – 440 с.
119. Методическое пособие. Руководство по химическому анализу вод. Под ред.: проф. Г.М. Шпейзер, доцент – Л.А. Минеева. Иркутский государственный университет (ГОУ ВПО ИГУ).
120. Аналитическая химия. Химические методы анализа / Под ред. О. М. Петрухина. – М.: Химия, 1992. – 400 с.
121. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Аналитическая химия элементов. Медь. М.: «Наука». – 1990.
122. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Изд-во «Химия». – 1965.

123. Cassford G.E., House W.A., Pethybridge A.D. Crystallisation kinetics of calcite from calcium bicarbonate solutions between 278.15 and 303.15 K // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* – 1983. – V. 79. – P. 1617.

124. Boels L., Wagterveld R.M., Maye M.J., Witkamp G.J. Seeded calcite sonocrystallization // *J. Cryst. Growth.* – 2010. – V. 312. – № 7. – P. 961.

125. Sohnle O., Mullin J.W. A method for determination of precipitation induction periods // *J. Cryst. Growth.* – 1978. – V. 44. – P. 377.

126. Sohnle O., Mullin J.W. Precipitation of calcium carbonate // *J. Cryst. Growth.* – 1982. – V. 60. – P. 239.

127. Mullin J.W., Murphy J.D., Söhnel O., Spoor G. Aging of Precipitated Magnesium Hydroxide // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1989. – V. 28. – P. 1725.

128. Cheng-hao Xu., Dai-jun Liu, Wei Chen. Effects of operating variables and additive on the induction period of MgSO₄-NaOH system // *J. Cryst. Growth.* – 2008. – V. 310. – P. 4138.

129. Мясников С.К., Чипрякова А.П., Кулов Н.Н. Кинетика, энергетические характеристики и интенсификация кристаллизационных процессов при химическом осаждении ионов жесткости // *Теоретические основы химической технологии.* – Москва, 2013. – Т. 47, № 5. – С. 1-20.

130. Klein D. H., Smith M. D., Driy J. A. Homogeneous nucleation of magnesium hydroxide // *Talanta.* – 1967. – V.14. – P. 937.

131. Lattemann S., Höpner T. Environmental impact and impact assessment of seawater desalination // *Desalination.* – 2008. – V. 220. – P. 1.

132. Khawaji A. D., Kutubkhanah I. K., Wie Jong-Mihn. Advances in desalination technologies // *Desalination.* – 2008. – V. 221. – P. 47.

133. Karagiannis I. C., Soldatos P. G. Water desalination cost literature: review and assessment // *Desalination.* – 2008. – V. 223. – P. 448.

134. Chieng C.C., Nancollas G.H. The Crystallization of Magnesium Hydroxide. A Constant Composition Study // *Desalination.* – 1982. – V. 42. – P. 209.

135. [Электронный ресурс] <http://engineering-solutions.ru/ultrasound/theory/>