

МОДЕЛЬ И СИСТЕМА РЕГУЛИРОВАНИЯ РЕАГЕНТНОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

The controlling system for sludge and waste water treatment is presented. The internal system of regulation contains an adaptable regulator of zeta-potential for tuning an optimal mode of flocculation. The external contour carries out management of the charge of a polyelectrolyte on a minimum CST.

Повышение эффективности очистки промышленных и сточных вод с большим содержанием дисперсной фазы является актуальной проблемой, что связано с высокой стоимостью используемых реагентов. К таким процессам можно отнести осаждение дисперсной фазы сточных вод керамических предприятий, сгущение шлама и очистку маточники при производстве калийных удобрений и т. д. Известные схемы управления не позволяют минимизировать расход реагентов с сохранением качественных параметров очистки. Кроме того, существенным является время определения оптимальных дозировок с точки зрения соответствия текущим параметрам процесса, минимизации расхода реагентов, уменьшения времени очистки, свойств и структуры образующихся осадков, легкости их обработки и складирования.

По аналогии с одним из возможных способов обезвоживания осадков при помощи капиллярно-пористого тела, помещаемого в массу осадка и под действием силы поверхностного натяжения выводящего воду, вводится метод оценки дозы флокулянта, который основан на измерении времени капиллярного впитывания (ВКВ) из пробы ограниченного объема при помощи участка пористого материала. По времени прохождения фиксированных участков делается вывод о наилучшей способности осадка к обезвоживанию. Выбором длины мерных участков можно минимизировать время измерения и использовать ВКВ для контроля параметров технологического процесса.

Наличие минимума ВКВ объясняется силами связи воды с частицами дисперсной фазы (хемосорбционная связь) и разветвленной пространственной структурой флокул осадка. Хемосорбированная вода, количество которой можно считать неизменным, практически не поддается удалению механическими методами. Вода в свободном пространстве флокул относительно легко удаляется при изменении объема свободного порового пространства. Можно считать, что наличие минимума связано с размерами флокул (малые размеры частиц дают осадок, аналогичный осадку при простой коагуляции, отличающийся высокой насыпной плотностью и малым межпоровым пространством) и их пространственной структурой. Флокула меньшего размера образуется и в результате флокуляции с превышением оптимальной дозы полиэлектролита. Она имеет большую плотность и меньшее свободное межпоровое пространство [1].

Представление флокул в виде шарообразных образований не позволяет описать данный механизм, что обеспечивается при фрактальном представлении флокул [2]. На объем воды во флокуле влияет как ее размер, так и размерность описывающего ее фрактала, и, как следствие, ее порозность [2]. Фрактальное представление дает зависимости для броуновской составляющей, дифференциального осаждения и составляющей перемешивания ядра флокуляции уравнения Смолуховского (сводящегося в непрерывном случае к уравнению Оорта–Хюлста–Сафронова) [2, 3]:

$$\beta_{SH}(v_i, v_j) = (G/\pi) v_o^{1-3/D_F} (v_i^{1/D_F} + v_j^{1/D_F})^3; \quad (1)$$

$$\beta_{BR}(v_i, v_j) = (2kT)/3\mu (v_i^{1/D_F} + v_j^{1/D_F}) (v_i^{-1/D_F} + v_j^{-1/D_F}); \quad (2)$$

$$\beta_{DS}(v_i, v_j) = \frac{g}{12\mu} \left(\frac{\pi}{6}\right)^{-1/3} ((\rho_o - \rho_w)/\rho_w) v_o^{4/3-1/D_F} \times \quad \text{для } 2 \leq D_F \leq 3; \quad (3)$$

$$\times (v_i^{1/D_F} + v_j^{1/D_F})^2 \left| v_i^{(D_F-1)/D_F} - v_j^{(D_F-1)/D_F} \right|$$

$$\beta_{DS}(v_i, v_j) = \frac{g}{12\mu} \left(\frac{\pi}{6}\right)^{-1/3} ((\rho_o - \rho_w)/\rho_w) v_o^{4/3-1/D_F} \times \quad \text{для } D_F \leq 2, \quad (4)$$

$$\times (v_i^{1/D_F} + v_j^{1/D_F})^2 \left| v_i^{1/D_F} - v_j^{1/D_F} \right|$$

где β_{SH} – ядро перемешивания; G – градиент скорости перемешивания; v_o – объем мономера (элементарной частицы дисперсной фазы); v_i, v_j – объемы частиц дисперсной фазы, состоящей из i и j мономеров соответственно; D_F – фрактальная размерность агрегата; β_{BR} – броуновское ядро; k – постоянная Больцмана; T – температура; μ – динамическая вязкость; β_{DS} – ядро разных скоростей осаждения; g – гравитационная постоянная; ρ_o – плотность мономера; ρ_w – плотность воды.

В таком представлении оцениваемыми с помощью ВКВ параметрами являются порозность $\epsilon = 1 - (d/d_o)^{D_F-3}$, эквивалентный диаметр флокулы $d = (\pi/6)^{-4/3} v_o^{4/3-1/D_F} v_S^{1/D_F}$, где $v_S = 0.5 d_o^{3-D_F} d^{1/D_F}$ – объем твердой фазы во флокуле, d_o – диаметр мономера. Частота столкновений при снижении фрактальной размерности увеличивается, что говорит о возрастании скорости флокуляции и об интенсификации процесса очистки [2]. С другой стороны, анализ выражения для порозности показывает ее увеличение с уменьшением D_F для одинакового соотношения размеров флокулы и мономера (d/d_o). Тогда поддержание максимального значения порозности (минимального ВКВ) обеспечивает увеличение скорости процесса флокуляции и легкость обработки осадков.

В то же время не все столкновения заканчиваются слиянием частиц, что учитывается введением коэффициента эффективности α . Влияние количества флокулянта определяется предложенными Флиром и Ла Мером закономерностями вида $dN/dt = -\theta(1-\theta)KN^2$; где N – число частиц; K – константа образования флокул; θ – доля поверхности, покрытая полимером. В качестве коэффициента эффективности столкновений можно ввести величину, пропорциональную $\theta(1-\theta)$, принимая взаимодействие между частицами по механизму мостикообразования, осуществляемое только между покрытой и непокрытой долями их поверхностей, что уменьшает размерность образующихся фрактальных образований. Такое допущение базируется на геометрической интерпретации степени покрытия, когда фрактальная структура не может расти в трех произвольных направлениях. Изменение количества флокулянта и, соответственно, θ изменяет и D_F . Тогда измерение ВКВ образующихся осадков позволяет регулировать D_F и ϵ по расходу флокулянта. Поскольку для реальных технологических процессов определение параметров дисперсной системы технически затруднено, то регулирование можно осуществлять с помощью поддержания ВКВ на минимальном уровне. В связи с изменением параметров системы с течением времени для поддержания оптимального значения дозы флокулянта необходима система поиска экстремума ВКВ.

Очистка с добавлением только флокулянта производится в тех процессах, где присутствуют электролиты, снижающие агрегативную устойчивость системы за счет уменьшения электростатических сил отталкивания и дебаевского радиуса дисперсной частицы [4]. Снижение радиуса необходимо для сближения частиц на расстояние меньшее, чем длина хвостов и петель адсорбированного на поверхности флокулянта. При этом не обязательно полностью компенсировать заряд поверхностного слоя дисперсной частицы. Для

быстрой флокуляции достаточно значений электрокинетического потенциала (ЭКП), равных 10–40 мВ, что, согласно теории ДЛФО [1], не приводит к нарушению агрегативной устойчивости.

С другой стороны, добавление электролитов расширяет область оптимальных концентраций флокулянтов [1]. Фактор замедления скорости коагуляции [5], показывающий, во сколько раз уменьшается скорость процесса по сравнению с быстрой коагуляцией, записывается в виде $W \approx \exp(U/kT)/(2\chi a)$, где U – высота энергетического барьера; χ – обратная толщина ионной атмосферы; a – характерный радиус частицы. Параметр $\chi = 1/\delta$, где δ – толщина ионной атмосферы, показывает, что фактор замедления пропорционален толщине ионной атмосферы, которая обратно пропорциональна концентрации электролита. Электростатическая составляющая расклинивающего давления зависит от потенциала плоскости наибольшего приближения или внешней плоскости Гельмгольца $\psi_1 = (2 \ln \eta_0 + \ln A - \ln c)RT/(zF)$, где $A = 2\pi/(\epsilon RT)$; F – число Фарадея, η_0 – плотность поверхностного заряда; z – заряд иона электролита; c – концентрация электролита. Исключая возможность перезарядки частиц ($z \leq 2$), можно считать, что снижение ψ_1 ведет к уменьшению электростатических сил отталкивания между частицами дисперсной фазы и позволяет им сближаться на расстояния, достаточные для начала процесса флокуляции. При прочих равных условиях потенциал внешнего слоя Гельмгольца снижается с ростом концентрации электролита. В то же время существует некоторое критическое $\psi_{1к}$, определяющее в условиях постоянной ионной силы границу области устойчивости системы [5], т. е. при $|\psi_{1д}| < |\psi_1|$ наступает коагуляция. На практике ψ_1 принадлежит к разряду неизмеримых величин. Поэтому измеряют близкую к ψ_1 величину ЭКП (дзета-потенциала ζ) и полагают, что $\zeta = \psi_1$.

Чрезмерное повышение концентрации электролита нейтрализует заряд полиэлектролита и смещает процесс адсорбции в область незаряженных флокулянтов, снижая тем самым эффективность их действия [1]. Наличие двойственности действия электролита на устойчивость системы говорит о существовании оптимальной дозы флокулянта. В качестве критерия добавления электролита можно использовать изоэлектрическую точку или близкое к ней значение ЭКП.

Тогда система управления очисткой промышленных и сточных вод с большим содержанием дисперсной фазы приобретает следующий вид. Основным контролируемым параметром является ВКВ осадка с поисковой экстремальной системой регулирования. Добавляемый полиэлектролит в незначительной степени, но изменяет ЭКП системы, сдвигая его от значения, обеспечивающего оптимальный с точки зрения уменьшения фактора замедления флокуляции ход процесса. Внутренняя система с адаптивной подстройкой корректирует значение ζ -потенциала, приводя его к оптимальному. ЭКП может изменяться в ходе процесса и определяется текущим значением расхода флокулянта.

Используя зависимость [5] $\eta_0 = \epsilon \psi_1 (4\pi\delta)^{-1}$ с учетом $\zeta = \psi_1$ и $\eta_0 = \text{const}$, получаем $\delta = \epsilon \zeta (4\pi\eta_0)^{-1}$, что для $\chi = \delta^{-1}$ дает выражение $W \approx 4\pi\eta_0 \exp(U/kT)/(2a\epsilon\zeta)$. Коэффициент замедления коагуляции или фактор устойчивости определяется как $W \equiv (dN/dt)_б / (dN/dt)_м$, где $(dN/dt)_б$ – скорость быстрой коагуляции, $(dN/dt)_м$ – скорость медленной коагуляции. Принимая во внимание факторы, влияющие на эффективность столкновений взвешенных частиц, вводим коэффициент эффективности столкновений $\alpha = \theta(1-\theta)/W \sim \zeta\theta(1-\theta)$.

Учитывая составляющие ядра флокуляции, задаваемые (1) – (4), записываем движущую силу процесса флокуляции:

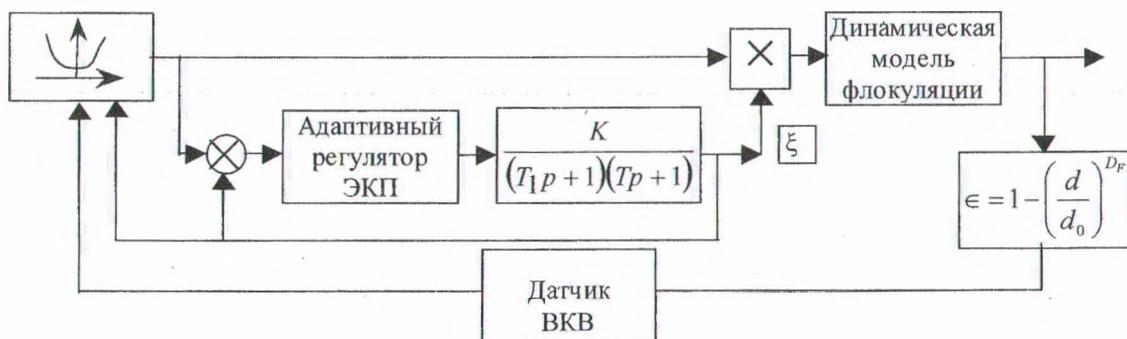
$$\frac{\partial C(t, V)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial V} \left[C(t, V) \int_0^V \alpha K(V, v) C(t, v) dv - \int_V^\infty \alpha K(V, v) C(t, V) C(t, v) dv \right] = \Theta_k(V, t),$$

где V – объем дисперсной частицы; $C(t, V)$ – доля частиц в общей массе дисперсной фазы, приходящаяся на частицы с объемом V ; $K(V, v) = \beta_{SH}(V, v) + \beta_{BR}(V, v) + \beta_{DS}(V, v)$ – ядро флокуляции. Принимая во внимание перемешивание, модель проточного осветлителя можно представить в виде

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u_x \frac{\partial C}{\partial x} + D_L \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u_z \frac{\partial C}{\partial z} + \Theta_k(V, t),$$

где D_L – коэффициент диффузии дисперсных частиц; x – координата, по которой перемещается дисперсная система; y – координата, характеризующая распределение $C(t, V)$ по ширине аппарата (для проточных осветлителей); z – координата, по которой действует сила тяжести; u_x – скорость движения дисперсной взвеси по координате x ; u_z – скорость осаждения частиц по координате z .

Общий вид системы регулирования показан на рисунке.



Рисунок

Модель, описывающая часть системы по ЭКП, является двухемкостной из-за описания реакции в объеме аппарата. Коэффициент усиления адаптивной части системы изменяется по нелинейному закону, что и обуславливает необходимость адаптивной подсистемы.

Алгоритм функционирования системы выглядит следующим образом. Внешний контур системы регулирования при помощи сигнала типа меандр определяет экстремум, соответствующий минимальному значению ВКВ. При одном значении расхода флокулянта система на внутреннем контуре с адаптивно подстраиваемым расходом электролита определяет значение ξ , обеспечивающее наилучшие значения свойств осадка. Далее, при другом значении расхода флокулянта внутренняя система обрабатывает изменение ξ по аналогичному алгоритму. Основываясь на реальных размерах аппаратов и времени установления адсорбционного равновесия полимерных флокулянтов, получаем частоту сигнала типа меандр $\approx 1/20$ мин⁻¹ при времени установления адсорбционного равновесия ≈ 40 мин и времени пребывания в аппарате ≈ 20 мин [1, 4]. В модели системы оцениванию подлежат агрегаты, приходящиеся на нижнюю часть аппарата, т. е. осадок. Так как время изменения параметров системы значительно превосходит время определения экстремального значения, на постоянных значениях параметров экстремальную часть можно отключать и оставлять в работе только часть поддержания оптимального значения ЭКП, определенного для последнего экстремального значения ВКВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баран А.А., Тесленко А.Я. Флокулянты в биотехнологии. – Л.: Химия, 1990. – 144 с.
2. Du Gon Lee, James S. Bonner, Laurie S. Garton, Andrew N.S. Ernest, Robin L. Autenrieth. Modelling coagulation kinetics incorporating fractal theories: a fractal rectilinear approach // Water Res. V. 34, No 7. – P. 1987 – 2000.
3. Дубовский П.Б. Новая математическая модель кинетики коагуляции и свойства ее непрерывного аналога // Математическое моделирование. 2000. Т. 12, № 9. – С. 3 – 15.
4. Яковлев С.В., Карелин Я.А., Ласков Ю.М., Воронов Ю.В. Водоотводящие системы промышленных предприятий: Учебник для вузов. – М.: Стройиздат, 1990. – 511 с.
5. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии: Учебник для вузов. – 3-е изд., исправл. – СПб.: Химия, 1995. – 400 с.