

Summary

Some properties (pH values, redox-potential Eh ETC.) alkaline fraction differs from initial values analogous properties processing liquid due to electro-chemical treatment. This difference remain long time, depend on initial concentration processing liquid. It is possible important notice, that is possible disturbance electro-neutrality of fractions.

А. А. Зубенко, А. Н. Ющишина

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОГО ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
пр. Октябрьский, 43-А, 54018, г. Николаев, Украина*

Общепризнано, что химические методы очистки воды коагуляцией неперспективны и должны быть в конечном итоге заменены физико-химическими [1, 2].

Одним из наиболее перспективных из них является электрокоагуляционный метод очистки воды, осуществляемый в электролизерах с растворимыми электродами. При этом перешедшие в воду катионы металла взаимодействуют с водой с образованием соответствующих гидроксидов (алюминия, железа и др.), обладающих высокой сорбционной способностью, что позволяет эффективно удалять из воды загрязнения в виде взвесей, коллоидов и отдельных веществ, находящихся в молекулярном и ионном состоянии [3]. Удельные энергозатраты на снятие с электродов ионов алюминия составляют 23 кВт·ч/кг (84 кДж/г) [4].

В данной работе рассматриваются результаты исследований нового электрокоагуляционного способа очистки, основанного на использовании электроискровой эрозии, возникающей в слое токопроводящих металлических гранул при прохождении в нем сильнотоочных импульсов [5–7]. В этом процессе образуются мелкодисперсные металлические частички, которые, реагируя с водой, превращаются в гидроксид, являющийся отличным коагулянтом, близким по свойствам к коагулянту, получаемому в электролизерах.

Получаемый таким образом коагулянт мы назвали *электроразрядным* и, как видно из вышеизложенного, главным отличием его получения является не растворение материала электрода (переход в воду катионов металлов), как в электролизерах, а вынос с поверхности гранул частичек металла за счет электроэрозии. Энергозатраты на диспергирование алюминия при этом составляют 3–4 кВт·ч/кг [5], что в несколько раз ниже, чем в электролизерах.

В этой работе были изучены такие коагуляционные характеристики электроразрядного гидроксида алюминия, как осаждаемость и адгезионная активность.

Экспериментальная часть

Процесс образования геля гидроксида алюминия при электрических разрядах в камерах с металлозагрузкой изложен в [5]. Он проходит в следующей последовательности:

- искровой пробой воды и пленки оксида алюминия, покрывающей гранулы металла;
- выбрасывание расплавленных капелек алюминия (средним диаметром ~ 10 мкм), образование лунок на гранулах металлозагрузки, охлаждение капель алюминия окружающей водой;
- взаимодействие капель алюминия с водой по реакции: $2\text{Al} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\uparrow$.

При этом непосредственно в реакторе до гидроксида алюминия успевают окислиться капельки алюминия размером до ~10 мкм (по массе это составляет ~40%), капли больших размеров продолжают взаимодействовать с водой вне зоны реактора в течение нескольких часов.

Размеры диспергированных частиц алюминия зависят от энергии разряда и уменьшаются с ее понижением.

Для исследования адгезионных свойств электроразрядного гидроксида алюминия был изготовлен экспериментальный стенд (рис. 1), состоящий из бака для исходной воды 1, высоковольтной лабораторной установки 2 с реактором 3, фильтровальной колонны 4 и двух насосов 5, 6.

Из бака 1 емкостью 3 м³ исходную воду подавали насосом 5 в реактор 3 и на вход фильтровальной колонны, сюда же из реактора 3 насосом 6 подавали суспензию, содержащую коагулянт.

Реактор 3 представлял собой прозрачную емкость прямоугольной формы с внутренними размерами 520x40x200. Отрицательный и положительный электроды были изготовлены из алюминиевого сплава АМг-5 и установлены на торцах реактора на расстоянии 500 мм друг от друга.

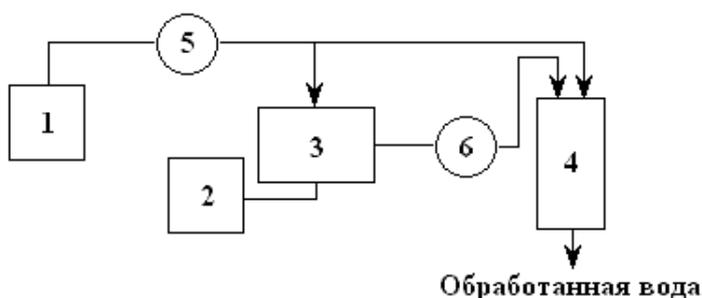


Рис. 1. Схема экспериментального стенда.

На дно реактора между электродами засыпали металлозагрузку, представляющую собой цилиндры длиной 4–6 мм, нарубленные из алюминиевой проволоки ($\varnothing = 4$ мм). Высоту слоя металлозагрузки (h_m) варьировали от 20 до 50 мм. Расход воды через реактор составлял 3,6 л/ч.

Параметры разрядного контура генератора электрических импульсов следующие:

- начальное напряжение конденсаторной батареи $U = 7\text{--}27$ кВ;
- емкость конденсаторной батареи $C = 0,025\text{--}0,1$ мкФ;
- частота следования электрических импульсов $f = 0,2\text{--}1,0$ Гц.

Фильтровальная колонна (рис. 2) представляла собой секционированный цилиндр 1 из оргстекла с внутренним диаметром 100 мм и высотой 2000 мм. По высоте колонны через равные промежутки (~220 мм) были размещены пробоотборники 2 для анализа проб воды в различных слоях фильтрующей загрузки. Соосно пробоотборникам располагались штуцеры 3, соединенные гибкими шлангами с пьезометрическим щитом 4, предназначенным для измерения потерь напора в слоях фильтрующего материала 5, в качестве которого использовали песок с Глуховского месторождения (Сумская область) фракцией 1–2 мм. В нижней части колонны на высоте 200 мм от дна была установлена металлическая сетка 6 с ячейкой 1x1 мм, поддерживающая фильтрующий материал. Управление режимом работы колонны осуществляли с помощью вентиля 7.

Электроразрядный гидроксид алюминия подавали насосом от разрядной камеры на фильтр без предварительного отстаивания. Коагуляционные характеристики этого гидроксида сравнивали с сернокислым алюминием, который поступал в фильтровальную колонну из сосуда Мариотта. Суспензию фильтровали сверху вниз. Содержание взвешенных частиц в воде определяли фотокалориметрическим методом на ФЭК-56 М. Измерения осуществляли через каждые 0,5 часа.

Результаты и обсуждение

Технологические (седиментационные и адсорбционные) свойства электроразрядного коагулянта обусловлены его плотностью, структурно-механической гидратацией осадка, механизмом формирования агрегатов гидроксида алюминия.

Для исследования осаждаемости электроразрядного коагулянта воду, содержащую концентрированный гидроксид алюминия, брали на выходе реактора и сливали в стеклянный цилиндр вместимостью 0,5 л. С интервалом в 1 минуту замеряли объем слоя осветленной жидкости. Полученные результаты представляли в виде графиков $H = f(t)$ и $c/c_0 = f(t)$, характеризующих скорость осаждения и выпадения взвеси в процентном соотношении с ее содержанием в воде.

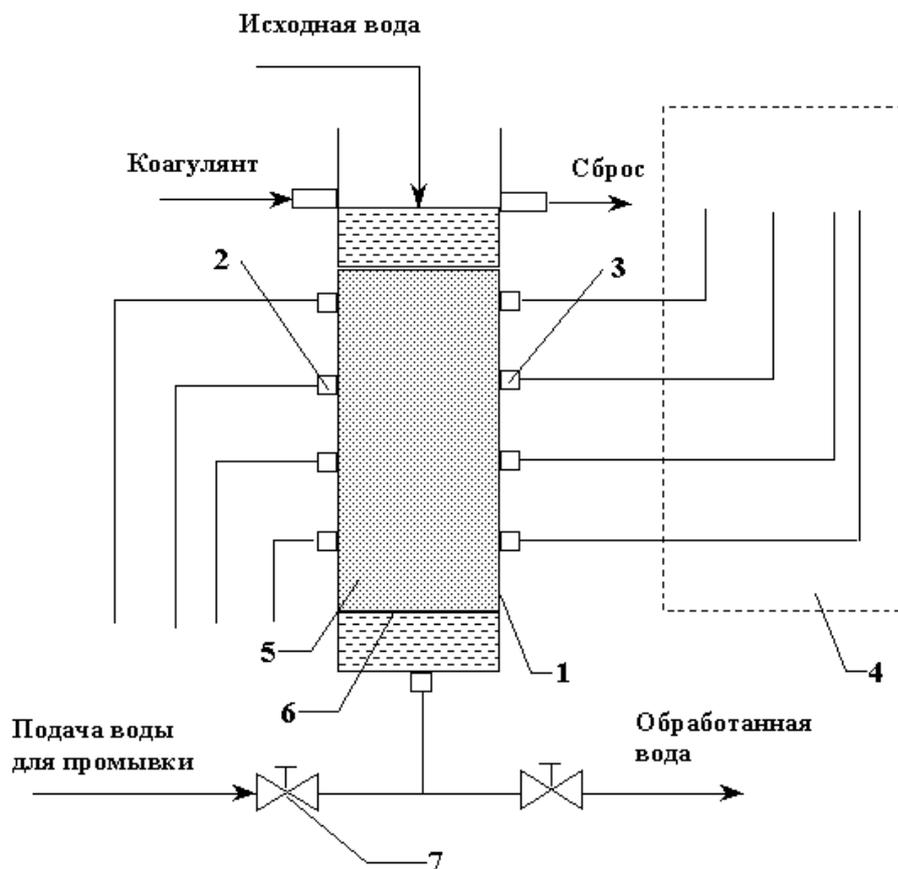


Рис. 2. Схема фильтровальной колонны.

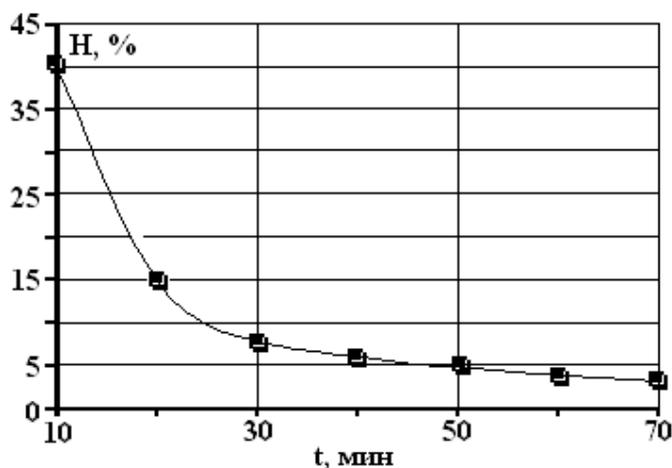


Рис. 3. Кинетика изменения высоты слоя осадка ($U = 20$ кВ; $C = 0,05$ мкФ; $f = 0,5$ Гц; $h_m = 35$ мм).

Результаты молекулярного взаимодействия частиц взвеси оценивали по кинетике понижения верхней границы взвеси при ее отстаивании и уплотнении (рис. 3).

Как следует из рис. 3, сначала верхняя границы слоя понижается с постоянной скоростью, затем скорость этого процесса уменьшается, приближаясь к нулю. На первом этапе происходит заторможенное осаждение взвеси, на втором – постепенное вытеснение воды из пор между частицами, то есть уменьшение гидратации гидроксида алюминия. Это вызывает быстрое увеличение содержания твердой фазы и ускоряет осаждение хлопьев.

На рис. 4 приведены сравнительные данные по скорости осаждения электроразрядного коагулянта и обычного гидролизного.

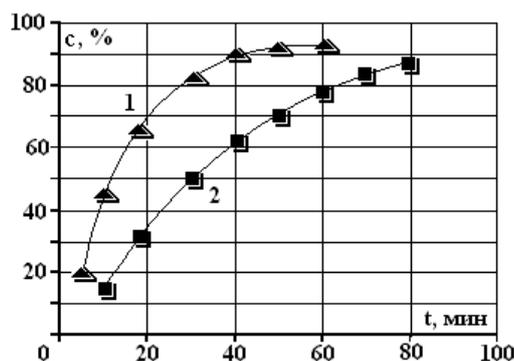


Рис. 4. Скорость осаждения коагулянтов (1 – электроразрядный; 2 – гидролизный – 30 мг/л по $Al(OH)_3$).

При этом после обработки воды сернокислым алюминием плотность осадка составляла 1,015–1,018 г/см³, тогда как после обработки электроразрядным коагулянтом – 1,031–1,046 г/см³. Это создает предпосылки для улучшения процесса седиментации агрегативно устойчивых дисперсий. Плотность твердого вещества электроразрядного коагулянта также выше, чем плотность гидролизного (табл. 1).

Таблица 1. Плотность электроразрядного и гидролизного коагулянтов

Режим обработки		E, Дж	γ , г/см ²	Примечание
U, кВ	C, мкФ			
–	–	–	1,88	$Al_2(SO_4)_3$
7	0,05	1,23	2,11	$Al(OH)_3$
17	0,05	7,23	2,2	$Al(OH)_3$
27	0,05	18,23	2,24	$Al(OH)_3$

При увеличении энергии единичного разряда увеличивается плотность твердого вещества, образующего каркас хлопьев осадка, в результате чего ускоряется осаждение коагулированных примесей и оптимизируется процесс осветления воды.

Адгезионную способность коагулянтов оценивали косвенно по параметрам процесса фильтрования «b» и «a/b», характеризующим соответственно интенсивность прилипания взвеси к зернам загрузки и скорость проникновения в глубь фильтрующего материала. При этом

$$b = \frac{x_0}{L}; \quad a/b = \frac{n}{k},$$

где x_0 и k – коэффициенты, численные значения которых взяты из [8]; n – тангенс угла наклона прямой $h = f(t)$ (зависимости потерь напора воды в фильтре от времени); L – отрезок, отсекаемый на оси ординат.

Оптимальный режим работы фильтра рассчитывали по формулам:

$$t_3 = \frac{1}{k} \frac{b}{a} \left(L - \frac{x_0}{b} \right),$$

$$t_H = \frac{H_{sp} - H_0}{h/t},$$

где t_3 – продолжительность защитного действия загрузки фильтра, ч; t_H – продолжительность работы фильтра до момента, когда потери напора нагрузки достигают допустимого значения, ч; $H_{гр}$,

H_0 – возможная и начальная величина потерь напора в фильтре, м; h/t – скорость прироста потерь напора за фильтроцикл, м/ч.

Результаты технологического моделирования при скорости движения суспензии в фильтрационной колонне ~ 10 м/ч приведены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты технологического моделирования

Коагулянт	U , кВ	C , мкФ	h/t , м/ч	n , м/ч	L , м	b , 1/м	a/b , м/ч
Сернокислый алюминий	–	–	0,037	0,08	0,28	14,3	0,054
Электроразрядный гидроксид алюминия	17	0,05	0,056	0,062	0,23	18,7	0,039

Примечание: $f = 0,5$ Гц; $h_m = 40$ мм.

Из представленных данных видно, что значения a/b при использовании электроразрядного коагулянта меньше, чем при химическом коагулировании.

Поскольку этот параметр характеризует скорость проникновения осадка в глубь загрузки, то можно сделать вывод, что осадок электроразрядного коагулянта более прочен и в меньшей мере разрушается и переносится потоком в нижние слои.

Темп прироста потерь напора при этом выше, чем при использовании химического коагулянта (рис. 5). Продолжительность защитного действия загрузки фильтра величина t_3 возросла от 6,1 ч до 8,3 ч, а продолжительность работы фильтра, когда потери напора загрузки достигают предельно допустимого значения, величина t_H уменьшалась от 24 до 16, 4 ч при предельно возможной потере напора на фильтре $H_{гр} = 1,5$ м.

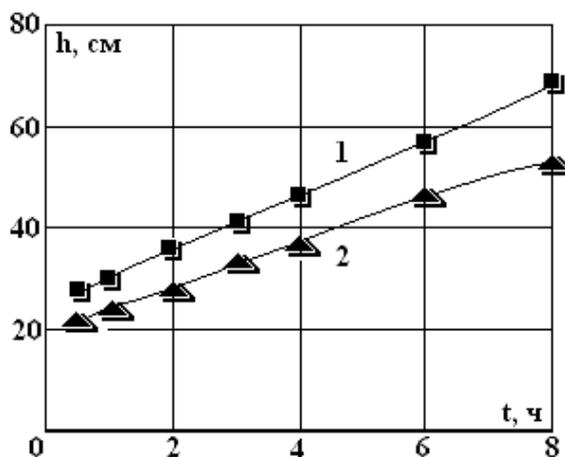


Рис. 5. Потери напора в фильтре: 1 – при обработке воды электроразрядным гидроксидом алюминия; 2 – при обработке воды сернокислым алюминием концентрацией 30 мг/л по $Al(OH)_3$.

Параметр b зависит от свойств образовавшейся взвеси. Чем более активная поверхность агрегатов гидроксида алюминия, тем лучше условия их прилипания. Значение b возрастает с увеличением адгезионной активности агрегатов, свойства которых формируются в надзагрузочном пространстве и зависят от условий получения коагулянта. Интенсивность прилипания частиц электроразрядного коагулянта при обработке воды на 30% выше по сравнению с химическим.

Повышенная адгезионная способность электроразрядного коагулянта обусловлена, по-видимому, высокой удельной поверхностью и наличием дефектов первичных структур. Можно предположить, что образовавшиеся при электрическом разряде структуры имеют более высокую внутреннюю и поверхностную энергию и находятся в состоянии, значительно более удаленном от

термодинамического равновесия, чем полученные химическим путем. Очевидно, в образующемся коагулянте под воздействием сильного электрического поля активируются поверхностные структуры.

Электроразрядный гидроксид алюминия имеет более мелкозернистую структуру по сравнению с крупнозернистым и неоднородным продуктом химической коагуляции, что также является причиной высокой адгезионной способности первого.

Таким образом, электроразрядный гидроксид алюминия обладает рядом особенностей, определяющих качественные отличия его физико-химических свойств по сравнению с сернокислым алюминием. Это, очевидно, является следствием формирования в зоне разряда сильно дефектных мелких первичных структур с индивидуальными свойствами, отличающимися от свойств химических аналогов. Использование такого коагулянта с повышенной адгезионной и сорбционной активностью позволяет существенно улучшить работу фильтров в одноступенчатой схеме водоподготовки и увеличить продолжительность защитного действия загрузки.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кульский Л.А., Строкач П.П., Слипченко В.А., Сайгак Е.И.* Очистка воды электрокоагуляцией. Киев, 1978.
2. *Яковлев С.В., Краснобородько И.Г., Rogov В.Н.* Технология электрохимической очистки воды. Л., 1987.
3. *Грановский М.Г., Лавров И.С., Смирнов О.В.* Электрообработка жидкостей. Л., 1976.
4. *Макаров В.М., Беличенко Ю.П., Галустов В.С., Чуфаровский А.И.* Рациональное использование и очистка воды на машиностроительных предприятиях. М., 1988.
5. *Фоминский Л.П.* Некоторые аспекты электроэрозионного способа получения окиси алюминия // Электронная обработка материалов. 1980. №1. С. 45–48.
6. *Фоминский Л.П., Горожанин Э.В., Казекин В.И.* Высокопроизводительные процессы и аппарат получения порошков металлов и окислов металлов электроэрозионным способом // Тезисы докл. II Всесоюзн. совещ. по плазمو-химической технологии и аппаратостроению. М., 1977. С. 194–195.
7. *Ладиков-Роев Ю.П., Ткаченко В.Ф., Левченко В.Ф.* Исследование электрической эрозии и диспергирования материалов в среде при разрядно-импульсных технологиях // Электрический разряд в жидкости и его применение в промышленности. Ч.2. Николаев, 1988. С. 206.
8. Справочник по свойствам, методам анализа и очистки воды. Ч.1. Под ред. *Л.А. Кульского* и др. Киев, 1980.

Поступила 07.05.2001

Summary

Sedimentation capacity and adhesion properties of aluminum hydroxide obtained by the method of high-voltage pulse discharges at the aqueous medium with metal loading have been investigated. It has been experimentally shown the method of obtaining of aluminum hydroxide in some times lower than that by electrolysis on power inputs. More high speed of a silt deposition has been found at processing water by "electrodischarged" aluminum hydroxide in comparison with chemical coagulant. The heightened adhesive power of the "electrodischarged" coagulant has been defined as contrasted to the chemical one.
