УДК 681. 518. 52

Д.С.КИРЕЕВ, А.А.ЧИСТЯКОВ
Санкт-Петербургский государственный горный институт (*технический университет*)
С.З.ЭЛЬ-САЛИМ
НПО «Прибор»

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ПЕРЕМЕННЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ

Предложено теоретическое обоснование эффекта высокочастотного увеличения подвижности ионов в водных растворах под действием электрического поля, рассмотрены возможности применения эффекта в сорбционной очистке сточных вод и технологических растворов.

The article is dedicated to the theoretic basis of the high frequency effect of ion mobility increase in water solutions induced by electric field and to the potentialities of adaptation of this effect to the sorption sewage treatment and technical solvates purification.

Как известно, наиболее сложным объектом очистки стоков промышленных предприятий являются сточные воды с примесью тяжелых металлов (ТМ). Большинство ТМ, поступающих во внешнюю среду, в том числе и в водоемы, отличаются канцерогенным, мутогенным и терратогенным действием.

Современные технологии не обеспечивают эффективной очистки сточных вод от ТМ. Их содержание в жидких отходах в 10-20 раз превышает ПДК. После реагентной обработки, чаще всего применяемой на предприятиях, остаточное содержание металлов достигает 1-5 мг/л, при ПДК для большинства металлов 0,1-0,001 мг/л.

Для доочистки сточных и питьевых вод целесообразно применять сорбционные методы, которые имеют ряд преимуществ перед физическими и физико-химическими методами. Они практически незаменимы при создании замкнутых систем водоснабжения промышленных предприятий [7].

Основными факторами, сдерживающими широкую промышленную реализацию процессов сорбционной обработки воды, являются высокая стоимость, малые объемы производства и недостаточная номенклатура сорбционных материалов с нужными свойствами. Зачастую эффективность очистки воды от примесей ТМ сорбентами недостаточна, поэтому для повышения сорбционной емкости необходима их дополнительная обработка.

Очевидно, что методы модификации сорбционной емкости при их эффективности и простоте обладают существенным недостатком: необходимостью дополнительной предварительной обработки, требующей включения в производственный цикл очистки растворов отдельного передела и существенно увеличивающей длительность и затраты на его обеспечение.

Другим путем модификации сорбционной емкости сорбентов является изменение условий сорбционной очистки непосредственно в процессе сорбции. Речь в данном случае может идти об изменении температуры процесса, режима перемешивания смеси раствор – сорбент, а также о введении в процесс дополнительных внешних факторов, таких как обработка объема реактора ультразвуком или частотно-, амплитудно-, либо импульсно-модулированным переменным электрическим полем. Последние методы не получили пока широкого промышленного применения в силу малой изученности и отсутствия достаточно точного тео-

ретического описания особенностей влияния перечисленных факторов на ход и параметры сорбции.

В современной литературе встречается не так много примеров применения электрического поля к процессам, протекающим в гетерогенных средах, за исключением процессов электролиза и электродиализа. Однако, на основании некоторых опубликованных статей и монографий [2-4, 6] можно судить о преимуществах комбинирования переменного электрического поля с традиционными технологическими приемами, принятыми в металлургии и некоторых других отраслях промышленности.

В соответствии с теорией Дебая – Хюккеля [6], ион в растворе окружен ионной атмосферой противоположного знака, тормозящей его движение в растворе. Эта тормозящая сила увеличивается с ростом концентрации электролита и вызвана катафоретическим (электрофоретическим) и релаксационным эффектами. Первый обусловлен тем, что центральный ион и ионная атмосфера, имеющие разные знаки заряда, движутся в электрическом поле в противоположные стороны. Встречное движение ионной атмосферы (окружающей среды) замедляет движение центрального иона. Второй возникает потому, что для образования или распада ионной атмосферы вокруг центрального иона требуется некоторое время $t_{\text{рел}}$ – время релаксации. При движении иона в электрическом поле его ионная атмосфера как бы несколько запаздывает: ее центр остается в точке, где находился центральный ион некоторое время тому назад. Конфигурация ионной атмосферы вокруг центрального иона будет уже не сферической, а вытянутой (яйцевидной). Вследствие такого смещения зарядов ионная атмосфера оказывает на ион электростатическое воздействие, направленное в сторону, противоположную его движению [2].

При пропускании переменного тока через раствор сильного электролита движение противоположно заряженных ионов происходит в двух противоположных направлениях попеременно. При токе низкой частоты (до 50 кГц) за каждый полупериод ион успевает пройти сравнительно со своими размерами большой путь. Во время этого пути нарушается шаровая симметрия ионной атмосферы, вследствие чего появляется тормозящий движение иона эффект релаксации.

При увеличении частоты внешнего поля путь, проходимый ионом за время полупериода, будет уменьшаться. При повышении частоты время движения иона в одном направлении сократится и сферическая симметрия ионной атмосферы практически не будет нарушена. За время полупериода ион почти не сместится от центра ионной атмосферы. При этом должен исчезнуть или сильно снизиться тормозящий эффект, так как ионная атмосфера не успевает рассеиваться за короткий полупериод. В этом случае электропроводность электролита увеличивается, а при определенной частоте внешнего поля достигает максимума. Уменьшение тормозящего эффекта максимально при частотах, обратных времени релаксации ионной атмосферы.

Время релаксации (в секундах) для раствора электролита одного сорта [6]

$$\Theta = 7{,}64 \cdot 10^{-8} \frac{Z_j}{\lambda_j^0 kT\chi^2},$$

где Z_j – заряд иона j-го сорта; λ_j^0 – предельное значение ионной электропроводности в отсутствие межионных взаимодействий (очень разбавленные растворы); k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; χ^2 – множитель, $\chi^2 = \frac{4\pi e^2}{\varepsilon kT} \sum Z_j{}^2 n_j$; e – заряд электрона; ε – относительная диэлектрическая проницаемость среды; n_j – концентрация ионов j-го сорта.

Таким образом, частота, при которой ионная электропроводность данного раствора будет стремиться к своему предельному значению,

$$f = \frac{1}{\Theta} = 1{,}31 \cdot 10^7 \frac{\lambda_j^0}{Z_j} kT\chi^2 . \qquad (1)$$

Если перейти к циклической частоте переменного тока, получим

$$\omega = 2\pi f = \frac{2\pi}{\Theta} = 2{,}62 \cdot 10^7 \frac{\lambda_j^0}{Z_j} kT\chi^2\pi . \quad (2)$$

На основании приведенных рассуждений можно предположить, что при увеличении частоты переменного тока должен наблюдаться рост подвижности ионов до предельной величины. При наложении высокочастотного электрического поля ион движется настолько быстро, что на пути его не успевает создаваться ионная атмосфера. Релаксационное торможение уменьшается и при достижении резонансной частоты исчезает. В этом случае ионы испытывают только торможение, обусловленное самим растворителем, т.е. зависящее от вязкости растворителя по закону Стокса – Эйнштейна. Отсутствие ионной атмосферы резко уменьшает и электрофоретический эффект. При этом движение иона подобно движению его в бесконечно разбавленном растворе, где электростатическое взаимодействие между ионами практически отсутствует. Подвижность при этом увеличивается и стремится к некоторому предельному значению [5, 6].

Расчеты усложняются для сложных растворов, так как суперпозиция собственных (ионных) электрических полей приводит к нарушению описанной в работах [2, 5, 6] закономерности. Для упрощения расчетов расчет времени релаксации ионной атмосферы для каждого компонента можно проводить отдельно, принимая его концентрацию равной общей молярной концентрации удаляемых примесей и выбирая значение частоты, исходя из минимального времени релаксации. Очевидно, что наложение переменного электрического поля на частоте, рассчитанной таким образом, приведет к максимальному увеличению электропроводности раствора, связанной с такими свойствами раствора, как вязкость и коэффициент диффузии [1].

Помимо значения резонансной частоты, для интенсификации процесса сорбции электрическим полем необходимо задать амплитудное значение силы переменного тока. Известно, что для гетерогенной смеси значение энергии активации, соответствующее протеканию процесса на стадии химической реакции, должно превышать 30 кДж/моль. Исходя из этого, можно рассчитать параметры переменного электрического поля, обеспечивающие переход процесса в означенную стадию, что в случае сорбционной очистки растворов приведет к интенсификации сорбции. Если рассматривать емкость с раствором, к которой подводится электрический ток по двум электродам, как резистивный элемент, энергию, выделяющуюся в сосуде за 1 с, можно получить в виде

$$w = \int_0^1 i^2 R\, dt = \int_0^1 I_m^2 R \sin^2 \omega t\, dt ,$$

где i – мгновенное значение тока; R – сопротивление емкости с раствором; I_m – амплитудное значение силы тока; ω – циклическая частота переменного тока, $\omega = 2\pi f$; f – частота переменного тока.

Таким образом, энергия, выделяющаяся в сосуде за 1 с, приходящаяся на 1 моль раствора, должна быть не менее 30 кДж, чтобы процесс протекал на стадии химической реакции.

Очевидно, что этого можно добиться, варьируя амплитудное значение силы тока и его частоту, что позволяет сформулировать второе условие для расчета параметров электрического поля: амплитудное значение силы тока должно быть таким, чтобы для резонансной частоты, рассчитанной из теории Дебая – Хюккеля для данной концентрации раствора, удовлетворять неравенству

$$\int_0^1 I_m^2 R \sin^2 \omega t\, dt \geq 30 \text{ кДж/моль}. \quad (3)$$

При этом сопротивление раствора определяется предельным значением ионной электропроводности, соответствующим резонансному значению частоты, рассчитываемому по формуле (1):

$$R = \frac{l}{\lambda_j^0 S} , \quad (4)$$

где l – расстояние между электродами в растворе, S – площадь электродов.

Объединив выражения (2) и (3) с учетом (4), получим систему уравнений, позволяющую рассчитать параметры электрического поля, предельно увеличивающего подвижность ионов в растворе бинарного электролита.

Действие электрического поля на резонансной частоте с амплитудой, соответствующей выражению (3), на смесь раствор – сорбент вызовет увеличение подвижности ионов сорбируемой примеси ТМ, переведет процесс в стадию химической реакции и приведет к отрыву ионов от сольватных оболочек, снизив тем самым объем сорбируемых частиц. Совокупность перечисленных явлений увеличивает сорбционную емкость сорбента и приводит к интенсификации процесса сорбции, что в целом повысит эффективность процесса сорбционной очистки сточных вод промышленных предприятий от ионов ТМ без излишнего усложнения технологической цепи очистки.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Асеев Д.Г.* Изоморфизм уравнений диссипативных свойств растворов электролитов // SciTecLibrary.ru. Сервер Rambler: http: // www.sciteclibrary.ru rus / catalog / pages / 2146.html [Дата обращения:31.01.2005].

2. *Багоцкий В.С.* Основы электрохимии. М.: Химия. 1988. 546 с.

3. *Голик В.И.* Исследование параметров электросорбционного выщелачивания золота / В.И.Голик, Б.С.Лузин // Обогащение руд. 2004. № 3. С.14-19.

4. *Лузин Б.С.* Исследование технологии электродесорбции золота / Б.С.Лузин, В.И.Голик // Обогащение руд. 2004. № 4. С.66-71.

5. *Скорчеллетти В.В.* Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1974. 386 с.

6. *Фалькенгаген Г.* Электролиты. Л.: ОНТИ, 1936. 405 с.

7. *Шевченко Т.В.* Очистка сточных вод нетрадиционными сорбентами / Т.В.Шевченко, М.Р.Мандзий, Ю.В.Тарасова // Экология и промышленность России. 2003, январь.