

6
А-52

На правах рукописи

ОРДЕНА ЛЕНИНА АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ И ХИМИИ ВОДЫ

В.К. МАНЬКОВСКИЙ

ФИЗИКО - ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ
ПРИМЕНЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОГО МЕТОДА ДЛЯ
КОНТРОЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
ОБРАБОТКИ ВОДЫ

/Специальность - 05.17.01 - технология неорганических веществ/

А в т о р е ф е р а т

диссертации, представленной на соискание
ученой степени кандидата технических наук

973

Киев:

На правах рукописи

ОРДЕНА ЛЕНИНА АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ И ХИМИИ ВОДЫ

В.К. МАНЬКОВСКИЙ

ФИЗИКО - ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ
ПРИМЕНЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОГО МЕТОДА ДЛЯ
КОНТРОЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
ОБРАБОТКИ ВОДЫ

/Специальность - 05.17.01 - технология неорганических веществ/

А в т о р е ф е р а т

диссертации, представленной на соискание
ученой степени кандидата технических наук

Киев - 1973

Работа выполнена в отделе автоматизации технологических процессов обработки воды Института коллоидной химии и химии воды АН УССР.

Научный руководитель:

кандидат химических наук ГОРОНОВСКИЙ И.Т.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор КРУГЛИЦКИЙ Н.Н.

кандидат технических наук СЛЕСАРЕВ Ю.Г.

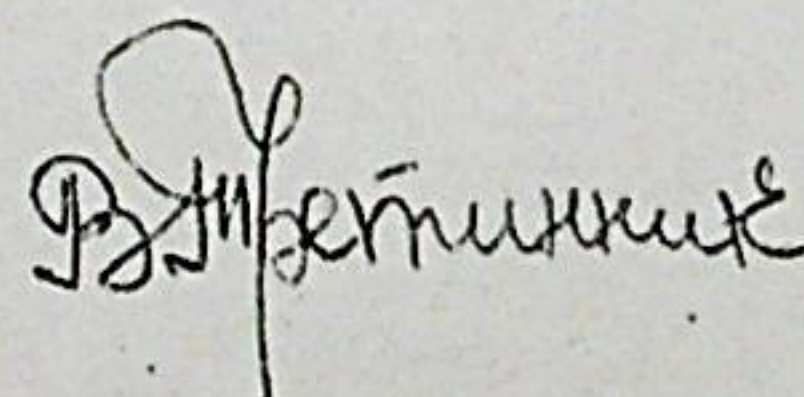
Ведущее научно-исследовательское учреждение - Академия коммунального хозяйства РСФСР, г.Москва.

Автореферат разослан "18" сентября 1973 г.

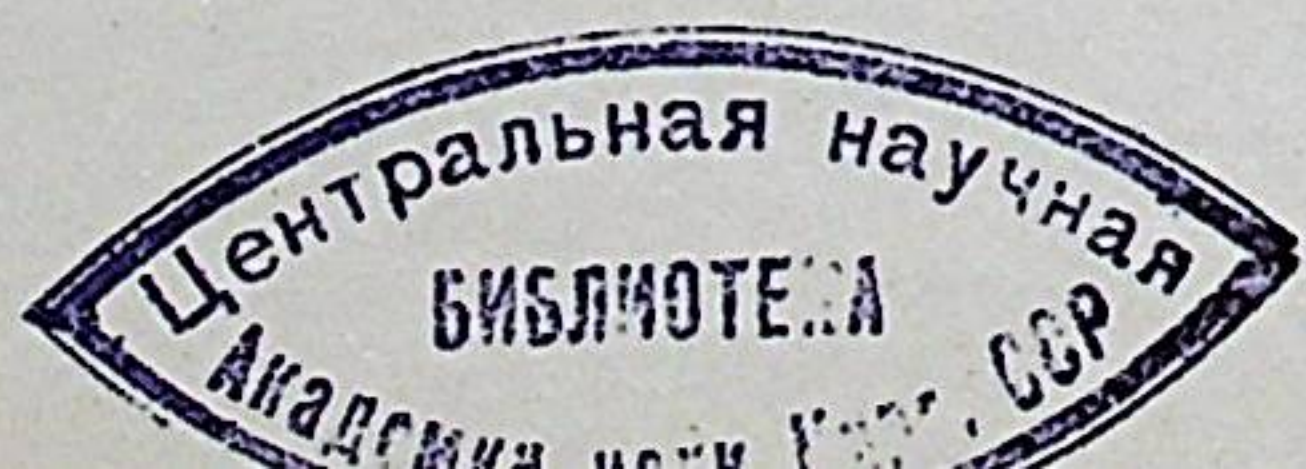
Защита состоится "18" октября 1973 г. в 15-30 на заседании Совета по присуждению ученых степеней Института коллоидной химии и химии воды АН УССР / Киев-30, ул.Леонтовича, 9а/

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института.

Ученый секретарь Совета
кандидат химических наук



В.Ю. ТРЕТИННИК



628.1
A 52

Перспективными планами развития народного хозяйства нашей страны намечено широкое развитие водопотребления в населенных местностях, промышленности и сельском хозяйстве. Значительно возрастает в водоснабжении доля воды, потребляемой из поверхностных источников, требующая предварительной обработки. При таких больших масштабах водоподготовки технологические сооружения должны быть оснащены достаточным количеством контрольно-измерительных приборов, обеспечивающих наблюдение за нормальным протеканием процессов обработки воды.

Однако в настоящее время на некоторых участках технологического процесса водоподготовки инструментальные методики измерения практически полностью отсутствуют или недостаточно точны. Используемые при приготовлении растворов реагентов приборы ареометрического и кондуктометрического типа не отвечают современным требованиям, особенно в связи с внедрением "мокрого хранения" реагентов в виде растворов повышенных концентраций; не контролируется также концентрация суспензий активированного угля, процесс получения активной кремнекислоты. Кроме того, для строгого поддержания оптимальных технологических режимов необходимо не только создание новых высокоточных приборов, но и разработка методик изучения физико-химической сущности явлений, протекающих при очистке воды. Особенно важны для практики процессы спонтанного возникновения твердой фазы при гидролизе солей-коагулянтов, конденсационного формирования коллоидных систем и их коагуляции в момент образования, которые являются основными при химической очистке воды. Исследования таких процессов проводились лишь с макроскопической стороны, что не дает полного представления о механизме происходящих явлений.

Одним из перспективных методов физико-химических измерений, успешно применяемых в различных областях науки и техники, является ультразвуковой метод.

В отделе автоматизации технологических процессов обработки воды ИХХВ АН УССР впервые в практике водоподготовки были проведены широкие исследования по применению ультразвукового метода для контроля физико-химических процессов обработки воды. При этом измерялась скорость и поглощение ультразвука в различных технологических средах - растворах и суспензиях реагентов, систе-

мы коагулирующих гидроокисей, изучалось гелеобразование при получении активной кремнекислоты и др.

Проведенные исследования показали перспективность применения ультразвукового метода на водоочистных станциях, позволили дать технико-экономические обоснования его использования в водоподготовке и составить рекомендации по созданию унифицированной системы ультразвукового контроля работы технологических сооружений станций обработки природных вод.

Диссертационная работа изложена на 225 страницах машинописного текста, содержит 44 рисунка, 19 таблиц и состоит из введения, восьми глав, общих выводов, списка цитируемой литературы и приложения.

В первой и второй главах приведен краткий критический обзор литературы по использованию ультразвука как метода контроля технологических процессов, проанализированы ультразвуковые исследования растворов электролитов и дисперсных систем, а также процессов кристаллизации и структурообразования.

В третьей главе изложены методики измерения скорости и поглощения ультразвука в жидкостях, описаны объекты исследований и методика приготовления изучаемых растворов и суспензий.

Четвертая глава посвящена исследованию растворов солей-коагулянтов с помощью измерений скорости ультразвука.

В пятой главе изложены результаты исследований поглощения ультразвука в суспензиях известкового молока и активированного угля.

Шестая глава посвящена ультразвуковым исследованиям процесса конденсационного формирования золь активной кремнекислоты.

В седьмой главе приведены результаты исследований гидролиза, коагуляции и пептизации гидроокисей алюминия и железа с помощью измерений поглощения ультразвука.

Восьмая глава содержит технико-экономическое обоснование применения ультразвукового метода в технологии водоподготовки и соответствующие рекомендации.

Критический обзор литературы показал, что несмотря на положительные результаты исследований по интенсификации ультразвуком ряда химических процессов, происходящих при очистке воды, использование ультразвуковой техники в этом направлении нецеле-

сообразно в связи с большими масштабами объектов водоподготовки. Применение ультразвука весьма перспективно для контроля процессов обработки воды и работы технологических сооружений станций водоподготовки.

Существующие разработки ультразвуковой контрольно-измерительной аппаратуры могут найти в ряде случаев применение в водоподготовке для контроля уровней жидких сред в резервуарах, измерения концентрации и расхода газообразных и жидких реагентов, определения вязкости, плотности и др.

Проведенный анализ результатов ультразвуковых исследований растворов электролитов, дисперсных систем, процессов кристаллизации и структурообразования показал возможность и своевременность применения ультразвукового метода для контроля технологических процессов в водоподготовке.

Методика измерений и объекты исследований

Измерения скорости ультразвука / C / в жидких средах проводились на лабораторной установке, собранной из стандартной радиоаппаратуры. Определение ее осуществлялось выравниванием времен распространения разнополярных импульсов электрического напряжения, полученных из акустических при прохождении последних через эталонный и измерительный преобразователи, путем изменения базы / l_0 / в эталонной среде. При этом происходила взаимная компенсация первых полуволн импульсов /компенсационная импульсно-фазовая индикация/, скорость ультразвука этим методом определялась с точностью 0,01% по формуле $C = \frac{l_0}{t_0 - t_1}$.

Измерения поглощения ультразвука / α / в водных системах проводились на лабораторной установке с помощью импульсного метода. Высокочастотные ультразвуковые импульсы создавались пьезокварцевой пластиной, возбуждаемой на частотах / f /, близких к нечетным гармоникам собственной частоты /3МГц/, вплоть до 21-й. Поглощение измерялось по методу переменного акустического пути, изменение амплитуды зондирующего сигнала определялось с помощью импульса той же частоты, прошедшего калиброванный аттенюатор. Среднеквадратичная погрешность одно-

кратного определения d и отношения d/f^2 составляла 5%, многократного - 2%.

В качестве объектов исследования использовались химически чистые соли сульфатов и хлоридов алюминия и железа, чистая окись кальция, а также технические продукты - сульфат алюминия и хлорное железо, активированный уголь /КАД-молотый и ОУ-осветляющий, марка А/, известь негашенная, полиакриламид, жидкое стекло /силикат натрия технический/. Растворы готовились на дистиллированной воде. Контроль концентрации приготовленных растворов проводился ареометрически и с помощью химического анализа.

Ультразвуковые исследования водных растворов солей - коагулянтов

Измерение скорости ультразвука в растворах солей-коагулянтов, применяемых в водообработке, представляет большой интерес, так как позволяет не только характеризовать взаимодействие ионов в водной среде, но и получить исходные данные для разработки соответствующего измерительного прибора - концентратомера.

На рис.1а представлена концентрационная зависимость изменения скорости ультразвука для растворов солей - коагулянтов. С увеличением содержания в растворе солей скорость распространения ультразвука возрастает линейно в исследуемом интервале концентраций, что может быть представлено уравнением

$$C = C_0 - aq, \quad /1/$$

где C_0 и C - скорость ультразвука в чистой воде и растворе, м/сек; a - концентрационный коэффициент $/\Delta C/\Delta q/$; q - концентрация, % вес. Такая линейная зависимость действительна как для малых, так и для больших концентраций в изотермических условиях. Это позволяет однозначно определять величины концентраций при контроле приготовления растворов коагулянтов как в случае разбавленных растворов, так и при их хранении в виде концентрированных растворов с точностью 0,1 - 0,05%, что на порядок превышает точность определения концентрации растворов другими методами. По результатам измерений были вычислены градиенты скорости ультразвука по концентрации $/\Delta C/\Delta q/$ для исследуемых растворов коагулянтов. Они при температуре 20°C соответственно равны

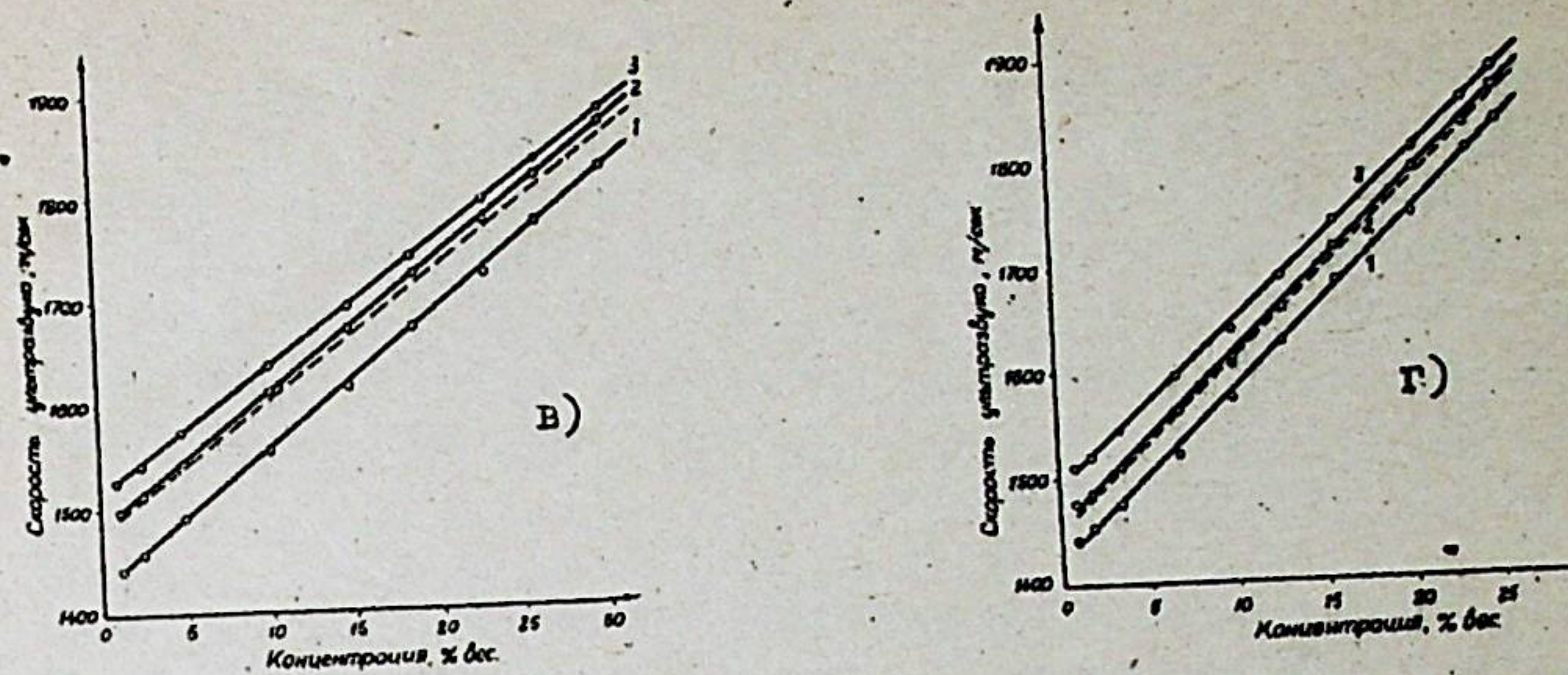


Рис.1а. Концентрационная зависимость скорости ультразвука в растворах коагулянтов при различных температурах:
в/ $FeCl_3$, 1-5°; 2-20°; 3-30°; --- - техническое хлорное железо;
г/ $Al_2(SO_4)_3$, 1-5°; 2-15°; 3-25°; --- - технический сульфат алюминия

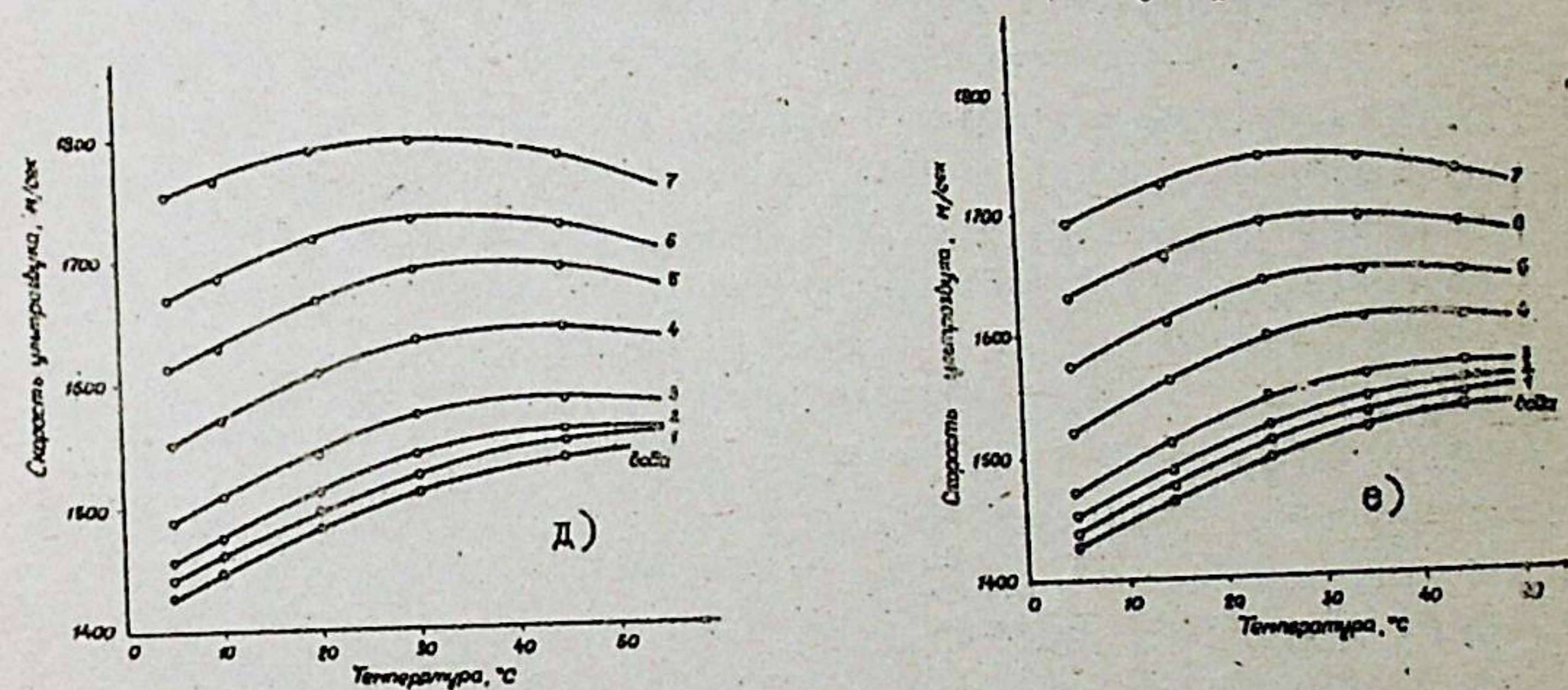


Рис.1б. Температурная зависимость скорости ультразвука для растворов коагулянтов
д/ $FeCl_3$, 1-1,33; 2-2,64; 3-5,19; 4-9,97; 5-14,4; 6-18,5; 7-22,4 % вес;
е/ $Al_2(SO_4)_3$, 1-0,93; 2-1,85; 3-3,64; 4-7,0; 5-10,2; 6-13,2; 7-16,0, % вес.

для растворов: $Al_2/SO_4/3 - 15$; $Fe_2/SO_4/3 - 10$; $AlCl_3 - 16,6$;
 $FeCl_3 - 12,5$; $FeSO_4 - 8,3$ м/сек на 1 вес.%.
 Значительное влияние температуры на скорость ультразвука

в контролируемых растворах обусловили постановку исследования принципиальных основ термокомпенсации. Кривые температурной зависимости скорости ультразвука при различных концентрациях растворов, а также чистой воды /рис.16/ имеют вид ассиметрических пика и описываются уравнением

$$c = c_m [1 - \delta(t)], \quad /2/$$

где c_m - максимальное значение скорости ультразвука; t - температура раствора; $\delta(t)$ - функциональная зависимость, определяемая из выражения:

$$\delta(t) = A (t_m - t)^2 \left[1 + \xi \left(1 - \frac{t}{t_m} \right) \right], \quad /3/$$

где A - постоянная, t_m - температура, при которой скорость ультразвука имеет максимум; ξ - коэффициент ассиметрии пораболы. Полученные экстремальные кривые имеют характерный сдвиг положения максимума в сторону меньших температур при повышении концентрации растворов. Наличие максимума в чистой воде и его перемещение при разных концентрациях электролитов наиболее удовлетворительно объясняется структурными изменениями воды и влиянием на них упорядочивающего действия присутствующих в воде ионов, что приводит к взаимнообратным явлениям при распространении ультразвука в системе. По положению максимума скорости ультразвука при одной и той же температуре для различных растворов установлено, что анион SO_4^{2-} сильнее аниона Cl^- упрочняет структуру воды. Нами было показано, что смещение максимума скорости зависит также от степени гидролиза солей-коагулянтов в растворах. При увеличении степени гидролиза максимум смещается в сторону меньших температур.

Произведен анализ связи между $\Delta c / \Delta q$ и физико-химическими характеристиками, исследуемых солей-коагулянтов и ряда других солей, для которых была измерена скорость ультразвука. Оценка результатов показала, что чем выше заряд катиона, тем больше величина $\Delta c / \Delta q$; при одинаковых зарядах катионов $\Delta c / \Delta q$ больше у тех растворов, катионы которых имеют меньший кристаллический радиус. Это хорошо согласуется с современной двухструктурной мо-

делью воды и растворов электролитов.

Используя данные измерений скорости ультразвука, в диапазоне температур $0-50^\circ$ была вычислена гидратация Z в молях воды на 1 моль растворенного вещества для исследуемых растворов солей-коагулянтов. Установлено, что при низких температурах происходит возрастание гидратации. С увеличением температуры и концентрации эффект стремится к постоянному значению. Степень изменения гидратации для растворов сульфатов выше, чем для растворов хлоридов. Критически рассматривая полученные результаты, нами было показано с помощью функциональной зависимости температурного коэффициента скорости ультразвука $\Delta c / \Delta t$ для исследуемых растворов от концентрации q , описываемой уравнением $\Delta c / \Delta t = c - a e^{bq}$ /4/ что при низких температурах существенное влияние на структуру раствора оказывают структурные изменения воды.

Ультразвуковые исследования водных суспензий известкового молока и активированного угля

Для используемых в химической технологии обработки воды суспензий, таких как известковое молоко и угольная пульпа, практически полностью отсутствуют инструментальные методики контроля их приготовления. С помощью измерений поглощения ультразвука на частотах 1-9 Мгц были проведены исследования водных суспензий известкового молока и активированного угля для выяснения влияния на результаты определений концентрации и дисперсного состава взвешенных частиц. Результаты измерений показали, что коэффициент поглощения ультразвука - линейная функция концентрации /рис.28/, однако корректирующим фактором является зависимость поглощения ультразвука от размеров частиц в суспензиях. Для оценки этого влияния, используя данные седиментационного анализа, для отдельных размеров частиц были сделаны расчеты оставляющих общего поглощения ультразвука d - вязких потерь d_{mp} и рассеивания d_p ; они производились для различных частот при концентрации дисперсной фазы 1% вес. по формуле:

$$d = d_{mp} + d_p = \frac{4C_0 \eta (P_2 - P_1)^2 \xi^2 (1 + \sqrt{\xi})}{9C_p^3 z^2 (1 + \sqrt{\xi})^2 + \xi (1 + 6\sqrt{\xi})^2} + \frac{C_0 \omega^4 z^3}{12C^4}, \quad /5/$$

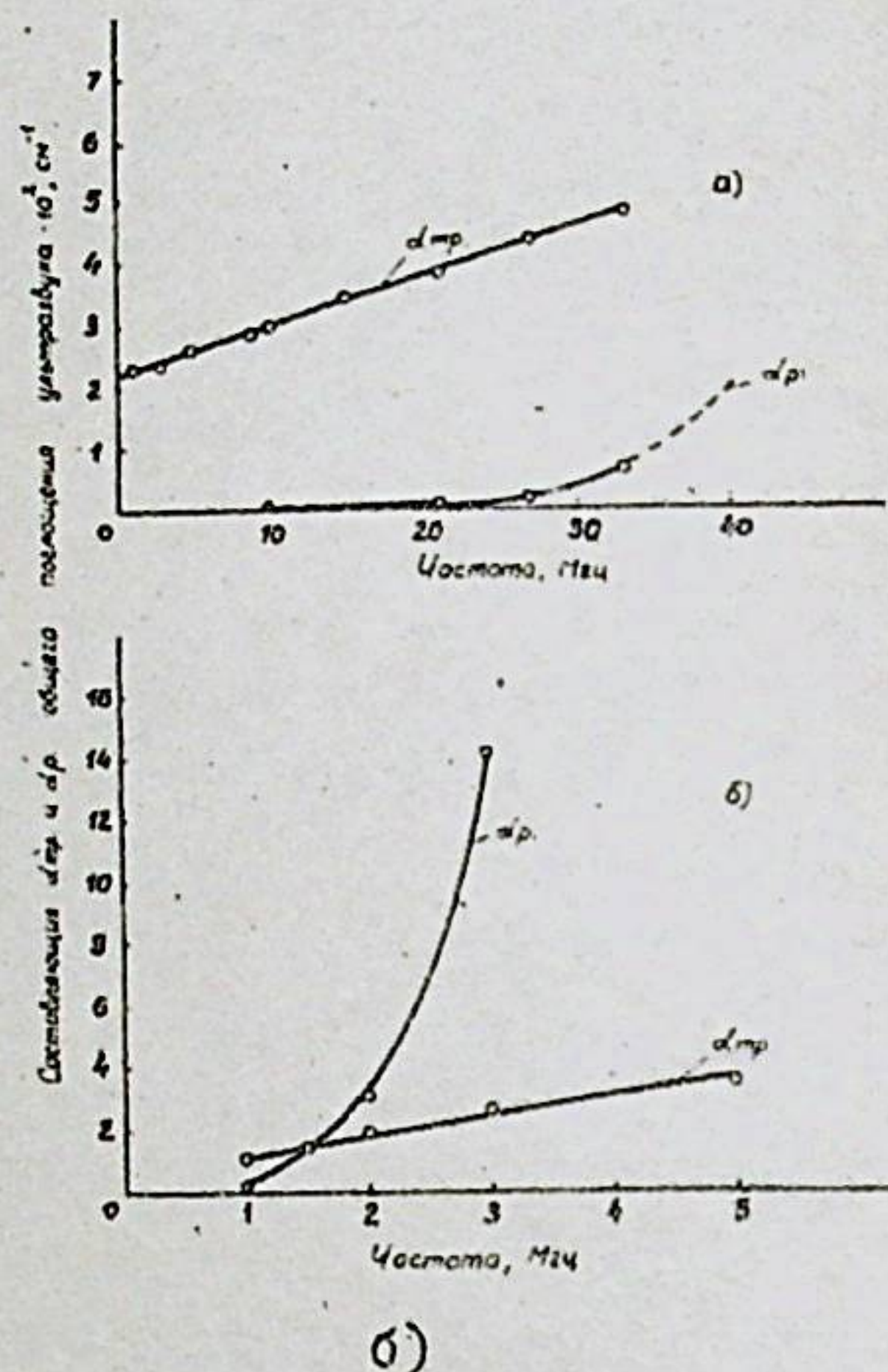
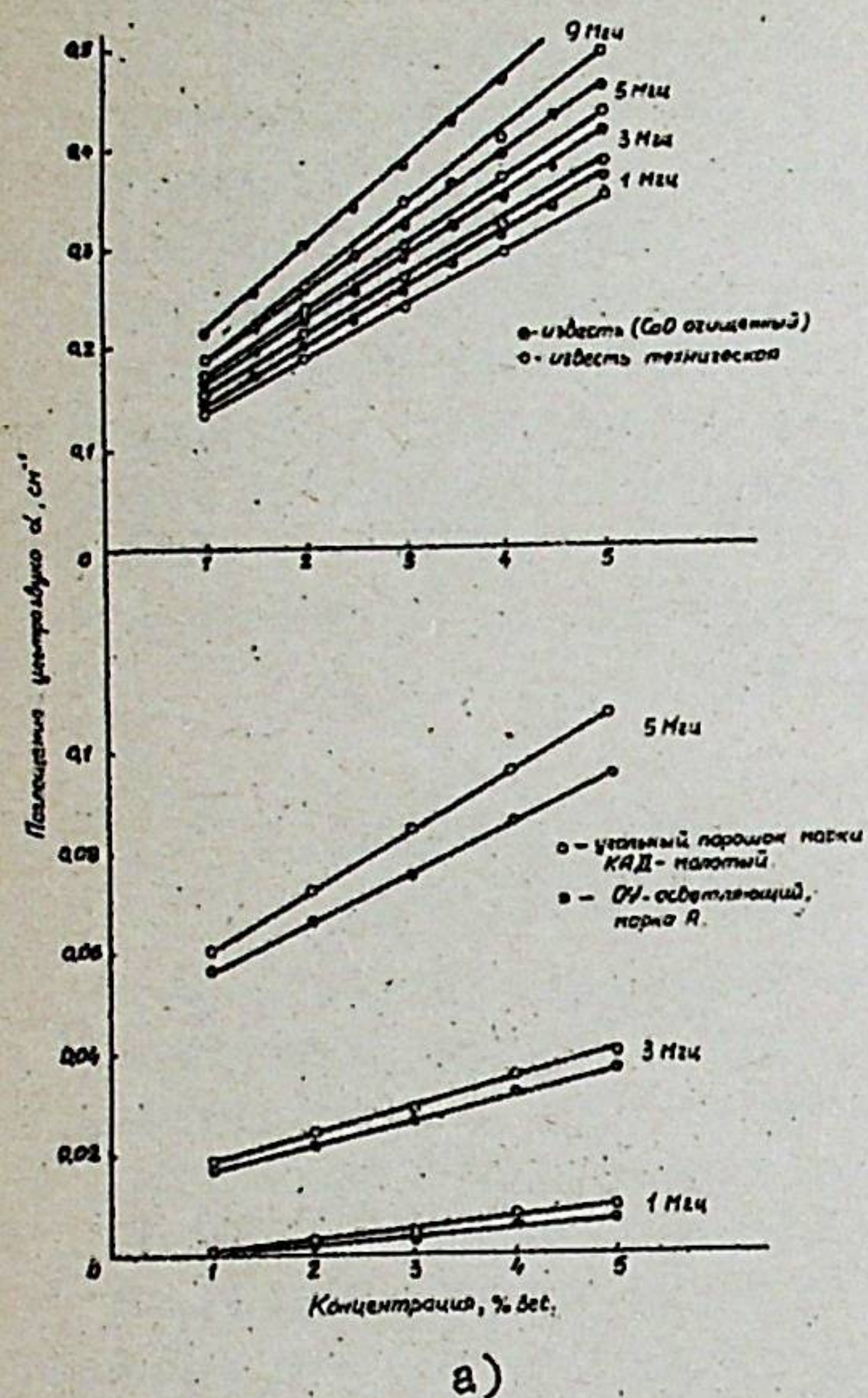


Рис. 2. Концентрационная /а/ и частотная /б/ зависимости поглощения ультразвука для суспензий извести /а/ и угольного порошка /б/.

где $\xi = \frac{\omega \rho_1 z^2}{2\eta}$, $\beta = \frac{2}{9} (1 + 2 \frac{\rho_2}{\rho_1})$.

Здесь C_0 — концентрация дисперсной фазы; η — вязкость; ρ_1 и ρ_2 — плотность среды и частиц; C — скорость ультразвука; Z — радиус частиц; ω — циклическая частота. Результаты исследований показали, что при дисперсности частиц меньше 10 мкм в суспензии угля на частотах до 2 МГц и в суспензии извести до 40 МГц основная часть поглощения ультразвука определяется потерями трения. При этом $\alpha_{тр}$ обратно пропорциональна размерам частиц. В остальном диапазоне размеров и частот преобладает составляющая α_p /рис.2б/. Таким образом, концентрацию суспензий известкового молока и активированного угля можно измерять без учета влияния дисперсности состава на частотах 1–3 МГц с точностью ~ 5%.

Показано также, что измеряя коэффициент поглощения ультразвука на определенной частоте при известной концентрации суспензии, можно определить удельную поверхность взвешенных частиц.

Изучение процесса конденсационного образования золей активной кремнекислоты

пряду с использованием полиакриламида /ПАА/ в технологии водоподготовки в качестве флокулянта широко применяется активная кремнекислота /АК/. Исследование механизма образования золей активной кремнекислоты ультразвуковым методом представляет практический интерес ввиду ограниченности инструментальных методик измерения для этого процесса. На основании измерений коэффициента поглощения ультразвука в диапазоне частот 30–65 МГц изучались условия, определяющие концентрационные зависимости и кинетику процесса конденсации АК—концентрация исходного раствора по SiO_2 , отношение активатор—силикат натрия, а также продолжительность "вызревания" золя; результаты измерений представлены на рис.3а,б. На всех кривых с увеличением количества введенного активатора / m /, поглощение ультразвука уменьшается до некоторого минимума и затем возрастает до определенного постоянного значения по мере гелеобразования. Функциональная зависимость α от m удовлетворительно описывается уравнением

$\alpha = a + \frac{\beta}{m} + \frac{c}{m^2}$, ... 161

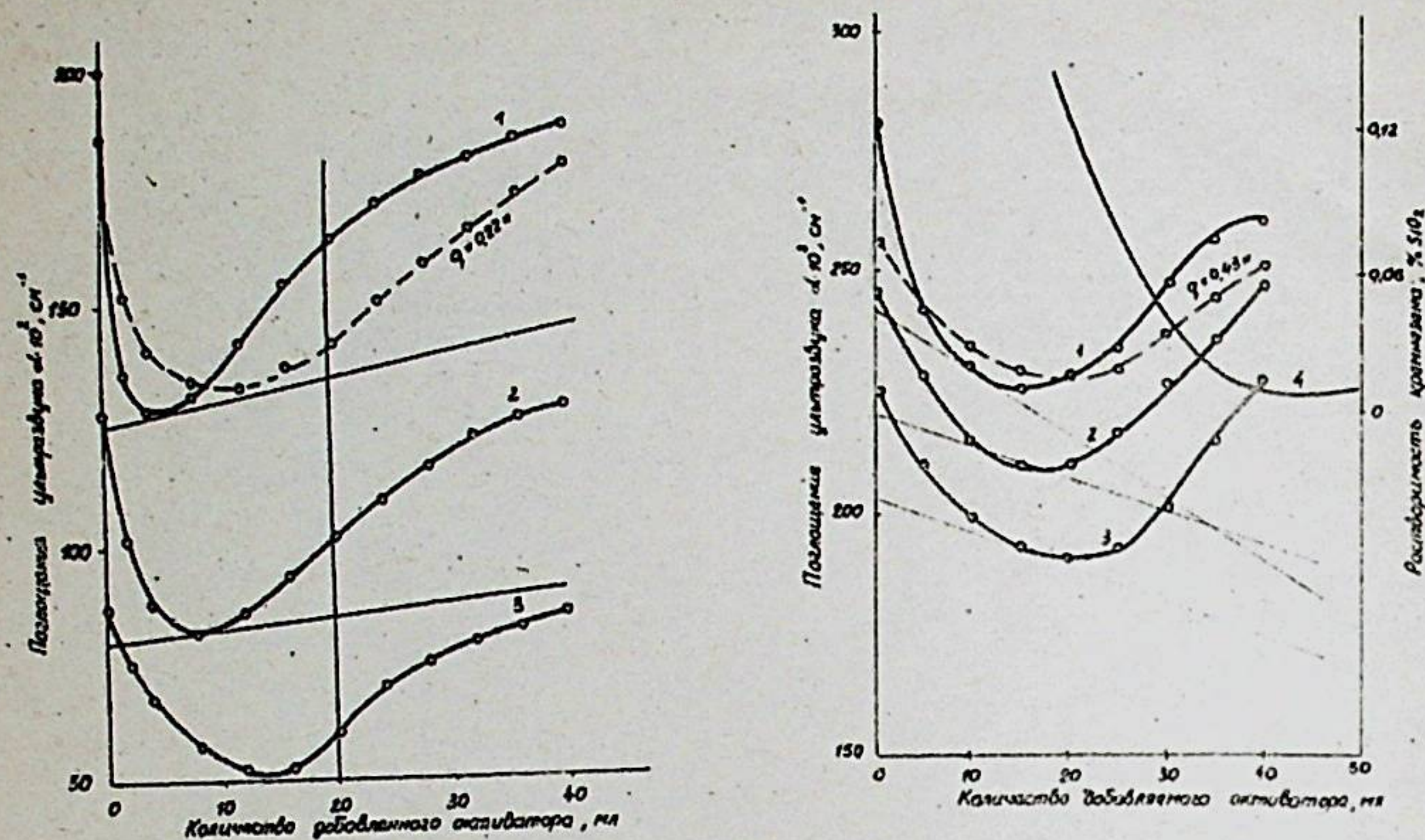


Рис. 3а. Конденсационное образование золя АК с применением в качестве активаторов $Al_2/SO_4/3$ /в/ и H_2SO_4 /г/,
1 - 63,6 Мгц; 2 - 51,4 Мгц; 3 - 39,3 Мгц; 4 - кривая растворимости кремнезема.

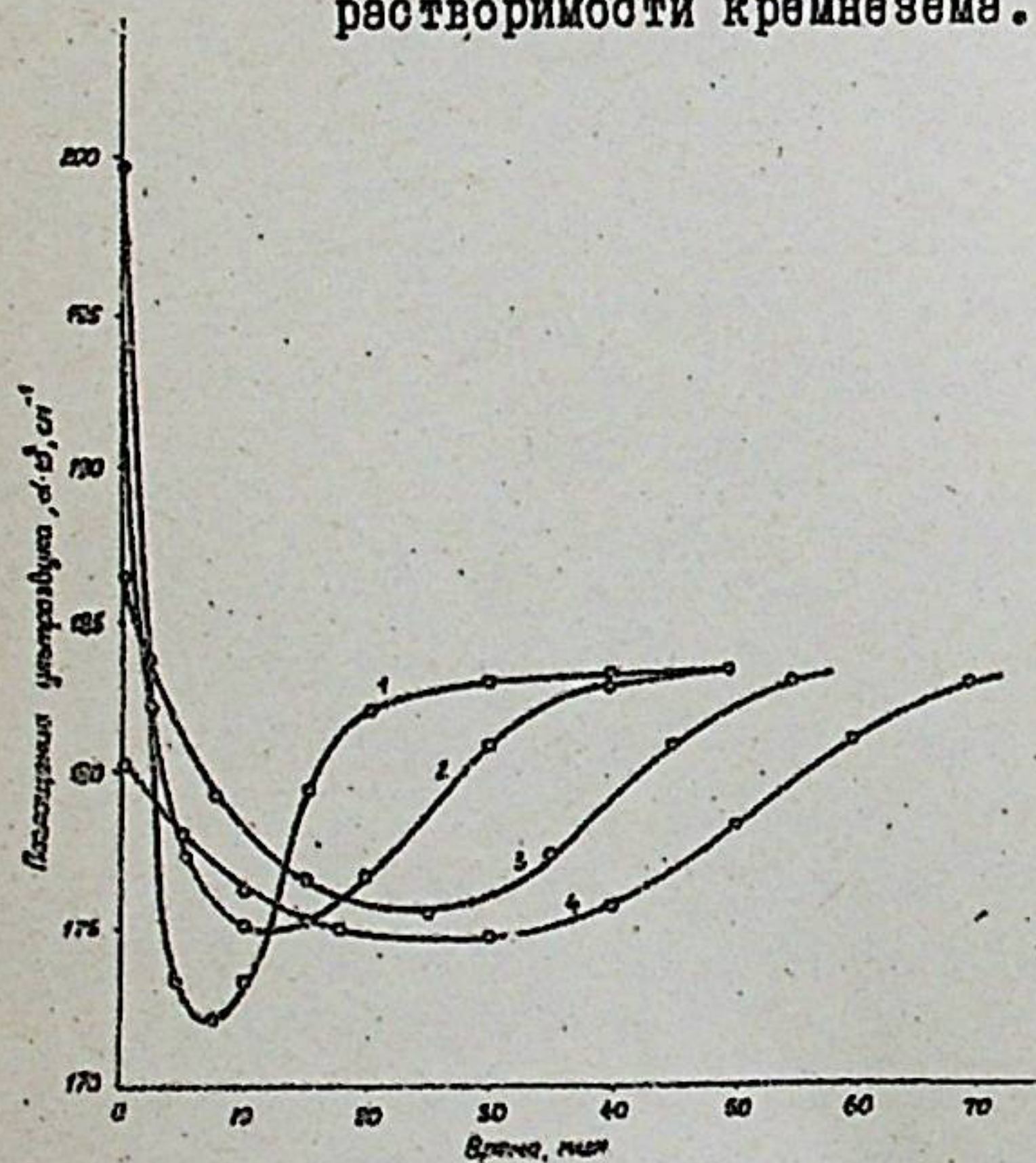


Рис. 3б. Зависимость поглощения ультразвука от "времени вызревания" для системы $Na_2SiO_3 + Al_2/SO_4/3$ при различных концентрациях:
1 - 0,24; 2 - 0,22; 3 - 0,2;
4 - 0,18 - и $f = 63,6$ Мгц/.

где a , b и c - постоянные. Уменьшение поглощения ультразвука объясняется выделением свободной воды в объем раствора при нейтрализации щелочности силиката натрия, которая влечет одновременно полимеризацию и дегидратацию поликремневой кислоты. Появление минимума характеризует наличие твердой фазы в растворе. Это вытекает из сопоставления кривых растворимости кремнезема и поглощения ультразвука. Конденсационное выделение новых количеств твердой фазы обуславливает дополнительное увеличение поглощения ультразвука $/ \Delta \alpha^x /$, что вполне согласуется с теоретическими предположениями. Используя данные теории, по формулам

$$\text{при } \sqrt{\xi} \ll 1 \quad \Delta mp = \frac{1}{9} \frac{C_0 \omega^2 z^2 (\sigma - 1)^2 \rho_1}{C \eta} \quad 17/$$

$$\text{при } \sqrt{\xi} \gg 1 \quad \Delta mp = \frac{C_0 (\sigma - 1)^2 \sqrt{\omega \eta / 2 \rho_1}}{(1 + 2\sigma)^2 C z} \quad 18/$$

где $\sigma = \frac{\rho_2}{\rho_1}$, нами вычислены размеры твердой фазы для начальных моментов золе- и гелеобразования в системе. В случае применения в качестве активатора серной кислоты получены соответственно значения 0,012 и 0,15 мкм, а для активатора сернокислого алюминия - 0,022 и 0,8 мкм. Таким образом, размеры частиц в начале процесса конденсации на порядок меньше, чем в конце. Это приводит к выводу, что рост поглощения вызван одновременно как увеличением количества самих частиц, так и образованием из них агрегатов коллоидных размеров с последующим превращением всего раствора в разветвленную непрерывную структуру геля. Размер конденсационных структур в случае активатора $Al_2/SO_4/3$ намного превышает аналогичные образования в случае с H_2SO_4 . В этом сказывается влияние на процесс конденсационного образования золя АК выделяющихся одновременно с поликремневой кислотой частиц малорастворимого силиката алюминия или гидроокиси алюминия.

Кинетические характеристики для обеих систем формально идентичны вышеприведенным концентрационным зависимостям. В конечной стадии кривые приближаются к одинаковому значению коэффициента

$x / \Delta \alpha$ определялось, как отклонение значений коэффициента поглощения ультразвука от аддитивной прямой.

поглощения, что является свидетельством одинаковой флокулирующей активности зелей АК различных концентраций при разных временах вызревания. Это дает возможность производить экономию флокулянтов в процессе их приготовления путем замены доли активатора на "время вызревания". На основании исследований можно считать, что метод контроля поглощения ультразвука вполне применим в качестве объективного показателя, отражающего конденсационное образование зелей АК. Его применение позволит научно обоснованно подобрать оптимальные режимы получения активной кремнекислоты.

Исследование гидролиза, коагуляции и пептизации гидроокисей алюминия и железа

Используя измерения поглощения ультразвука в диапазоне частот 30–65 Мгц, были проведены исследования коллоидно-химических систем гидроокисей алюминия и железа в момент их образования при гидролизе солей. Системы эти, как известно, используются при осветлении и обесцвечивании природных вод. Одновременно исследовались и макроскопические явления, протекающие в таких системах, — фиксировалась явная коагуляция и седиментация коагелей.

Выделение твердой фазы гидроокисей и регулирование pH среды производилось постепенным добавлением к растворам бикарбоната натрия и едкого натра, имитировавшим природную воду, растворов гидролизующихся солей и наоборот. В первом случае создавались условия выделения гидроокисей и водных окисей, во втором — образование основных солей. Во всех опытах смешивались растворы эквивалентных концентраций. При использовании сульфата алюминия предварительно к растворам NaHCO_3 или NaOH добавлялся сульфат натрия для уравнивания коэффициентов поглощения исходных растворов.

При проведении макропытов выделение твердой фазы гидроокисей и процесс ее коагуляции фиксировался на фотопленку после 8 часов от начала опыта.

На всех кривых, приведенных на рис. 4, в начальный момент приливания гидролизующихся солей наблюдаются характерные экстремальные области. Начальное падение поглощения, по нашему мнению,

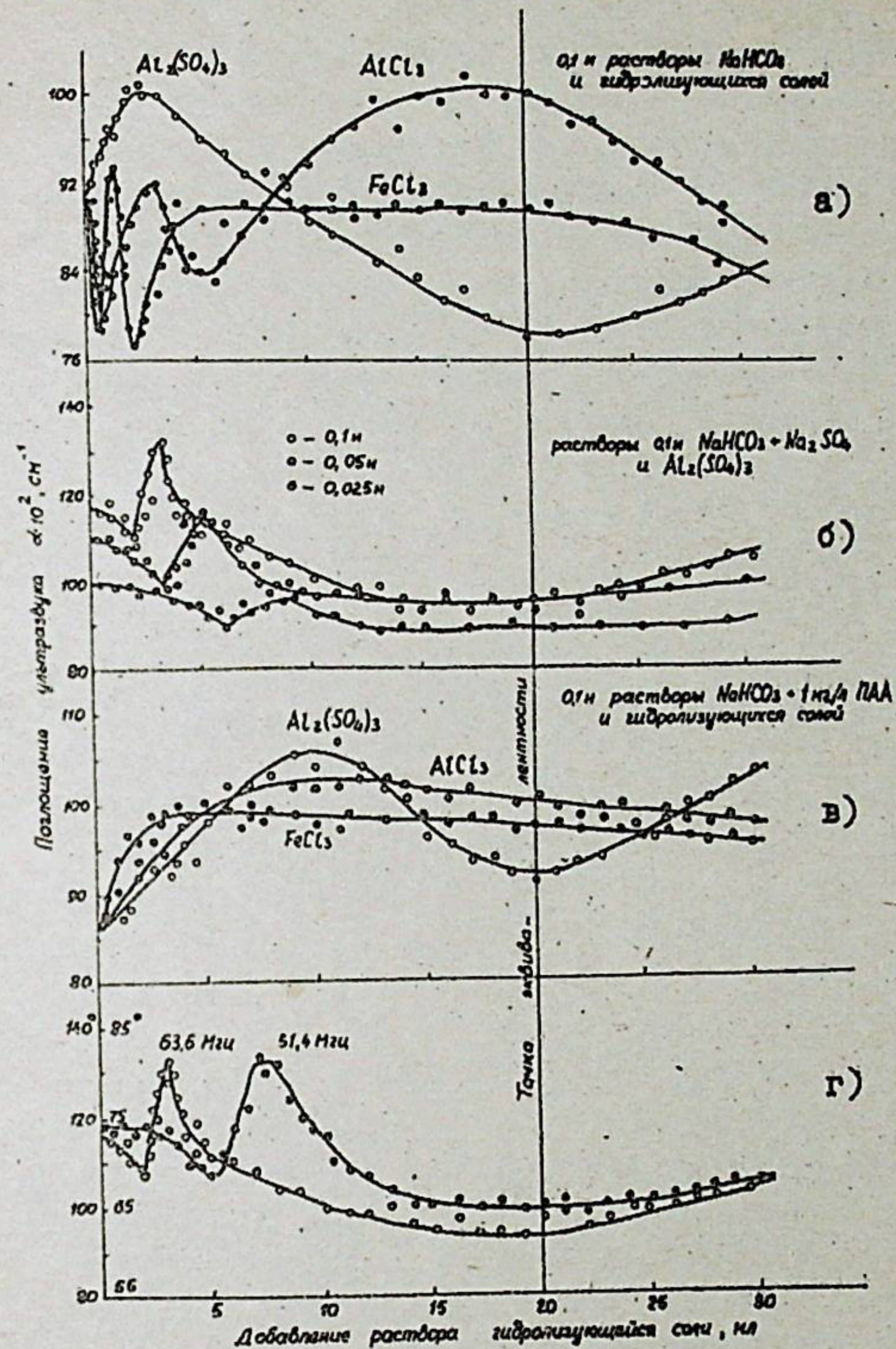


Рис. 4. Поглощение ультразвука в системе коагулирующих гидроокисей, образующихся в результате гидролиза: а — система чистых солей; б — влияние концентрации; в — влияние ПАА; г — влияние частоты.

связано с дегидратацией ионов алюминия и железа вследствие образования их гидроксокомплексов и, таким образом, высвобождения свободной воды в объем раствора. Минимум на кривых и спонтанное возрастание поглощения до первого максимума вызвано появлением твердой фазы гидроокисей, что подтверждается и визуальными наблюдениями. С изменением концентрации растворов положение минимума перемещается вдоль оси абсцисс в полном соответствии с величиной пересыщения, обуславливающего конденсационное образование твердой фазы в гомогенной системе. Уменьшение поглощения ультразвука после максимума происходит из-за образования сверхмицеллярных агрегатов в процессе коагуляции гидроокиси, выделяющихся в результате гидролиза. Такое явление связано с некоторой дегидратацией частиц вследствие снятия электростатического состояния межфазной поверхности и расклинивающего эффекта. Эта область различна для гидролизующихся солей алюминия и железа. В присутствии хлоридных противоионов она охватывает очень узкий интервал концентраций добавляемых солей, особенно в случае гидроокисей железа, что вполне согласуется с наблюдаемыми при очистке воды явлениями образования стабильных некоагулирующих систем. Последующее возрастание коэффициента поглощения ультразвука в этих системах связано с нарастанием количества коагелей, что обуславливает определенную иммобилизацию среды в их структуре. При наличии в коагулирующей системе гидроокиси алюминия сульфатных ионов со значительно большим коагулирующим действием иммобилизация воды и соответствующее возрастание поглощения ультразвука наблюдается лишь после точки эквивалентности.

При наличии в системе коагулирующих коллоидных гидроокисей алюминия и железа в момент их образования полиакриламида /ПАА/ на кривых поглощения ультразвука отсутствуют экстремальные области, что свидетельствует о сильном адсорбционном взаимодействии частиц образовавшейся твердой фазы и полимерных цепочек ПАА, обуславливающего возникновение прочных агрегатов и увеличение поглощения ультразвука в системе.

Таким образом, ультразвуковой метод изучения процессов гидролиза, коагуляции и пептизации гидроокисей алюминия и железа позволяет более детально исследовать механизм скрытой коагуляции при различных условиях образования коагулирующих систем,

а также определять оптимальные области доз солей алюминия и железа и соответствующих добавок флокулянтов, применяемых в водоподготовке.

Рекомендации по применению ультразвукового метода для контроля процессов обработки воды

На основании литературного анализа и проведенных исследований была составлена примерная схема ультразвукового контроля работы очистных сооружений. В ней показано, что в настоящее время вполне реально использование ультразвукового контроля количественных /расход, уровни/ и качественных /концентрация растворов и суспензий/ параметров реагентного хозяйства. Представляет интерес также возможность осуществления ультразвукового контроля осветлителей и отстойников. Это связано с изменением двух уровней /осадка и воды/, т.к. по мере накопления осадка изменяются гидродинамические условия потока обрабатываемой воды; контроль расхода среды в данных технологических сооружениях обусловлен чрезвычайно малыми скоростями потока /1-2 см/сек/. Следует отметить применимость ультразвукового метода для контроля малоконцентрированных реагентов /флокулянты, хлорная вода и др./ - определение концентрации, вязкости, плотности, а также контроля газообразных реагентов /хлор, озон/ - определение уровней в закрытых емкостях и концентрации газов.

Особый интерес представляет применение ультразвукового метода в качестве экспресс-анализа технологических процессов очистных сооружений. Прежде всего, сюда относится контроль конденсационного образования твердой фазы: а/ при введении в очищаемую воду коагулянтов; б/ при получении активной кремниевой кислоты с помощью различных активаторов.

Проведенные нами исследования показали перспективность осуществления и более тонкого экспресс-анализа технологических процессов осветления и обесцвечивания воды - определения влияния различных ионов на мицеллообразование, измерение структурно-механических свойств образующихся агрегативно неустойчивых коллоидных систем и коагулянтов, изучение влияния температуры, pH среды и др. Однако их практическая реализация связана с прове-



дением широких исследований и опытно-промышленной проверки.

Проведенные технико-экономические расчеты показали, что применение ультразвуковой измерительной аппаратуры на станции водоподготовки, в частности двух концентратомеров для концентрированных и рабочих растворов коагулянта и шести расходомеров, устанавливаемых на входе и выходе 3-х отдельных блоков технологических сооружений, позволяет получить годовой экономический эффект в сумме 31900 руб. при сроке окупаемости до 1 года. Экономия достигается за счет снижения расхода коагулянта при более точном его учете и снижения потерь напора в датчиках измерителей расходомеров.

ВЫВОДЫ

1. На основании анализа литературных данных установлена перспективность использования на станциях водоподготовки, в некоторых случаях без специальных разработок, существующих конструкций ультразвуковых концентратомеров, расходомеров, уровнемеров и вискозиметров и необходимость проведения в большинстве случаев исследований по созданию специальных ультразвуковых приборов для анализа и контроля физико-химических показателей жидких сред.

Показано, что акустические измерения в растворах электролитов и дисперсных системах, используемых в водоподготовке, дают существенную информацию о их составе, а также позволяют осуществлять технологический контроль качественно-количественных показателей обработки воды. Измеряя поглощение ультразвука в дисперсных системах, возможно проводить изучение процессов конденсационного образования твердой фазы, коагуляции золь и пептизации коагелей, а также исследовать физико-механические свойства различных структурированных систем.

2. Используя данные измерений скорости ультразвука в растворах коагулянтов в широком интервале концентрации и температур, установлены линейные зависимости $C = f / \rho$, которые позволяют получать однозначные величины при контроле приготовления растворов реагентов, особенно при их хранении в виде концентрированных

растворов с точностью 0,1 - 0,05%. Установлено, что зависимость $C = f / t^{0C}$ характеризуется ассиметрической параболой, а ее форма зависит от влияния на сжимаемость структурных изменений в системе под действием температуры, растворенных в воде ионов, а также степени гидролиза солей в растворе. Исследованы структурные преобразования в растворах коагулянтов при изменении температуры. Показано, что анионы SO_4^{2-} значительно сильнее анионов Cl^- упрочняют структуру воды так же как и ионы Al^{3+} , Fe^{3+} и Fe^{2+} .

3. По данным измерений скорости ультразвука вычислена гидратация солей-коагулянтов при разных температурах. Показано возрастание эффекта гидратации при низких температурах в интервале разбавленных концентраций. Установлено, что это явление в основном определяется изменением структуры воды. Эффект гидратации сильнее выражен для растворов сульфатов, чем для растворов хлоридов.

4. Проведенные измерения поглощения ультразвука в водных суспензиях извести и угольного порошка на различных частотах и в широком интервале концентраций позволили установить, что коэффициент поглощения ультразвука - линейная функция концентрации дисперсной фазы; степень наклона прямых, характеризующих зависимость $\alpha = f(C_0)$, существенно зависит от дисперсности частиц. На основании теоретических и экспериментальных данных проведен анализ влияния дисперсности частиц суспензий на зависимость $\alpha = f / C_0$. Показано, что концентрацию суспензий извести и угольного порошка можно контролировать без учета влияния дисперсности состава в определенном частотном диапазоне. Измеряя коэффициент поглощения ультразвука на определенной частоте при известной концентрации суспензии, можно определить удельную поверхность взвешенных частиц.

5. Проведенные исследования по изучению процесса конденсационного образования золь активной кремнекислоты показали, что ультразвуковой метод применим в качестве объективного показателя при контроле приготовления золь АК. Кривые поглощения ультразвука - концентрации активатора характеризуются наличием минимума, отвечающего области существования золь АК, с последующим переходом в горизонтальную ветвь при гелеобразовании в системе.

На основании полученных результатов был сделан количественный анализ процесса конденсации АК, который показал, что в случае применения в качестве активаторов H_2SO_4 и $Al_2(SO_4)_3$ наблюдается различие в размерах выделяющейся твердой фазы в начальные моменты золь- и гелеобразования. Показано, что кинетические характеристики для обеих систем формально идентичны вышеприведенным концентрационным зависимостям.

На основании проведенных исследований сделан вывод о возможности производить объективный выбор оптимальных режимов получения активной кремнекислоты, а также получать экономию реагентов путем замены доли активатора на время "вызревания".

6. Проведенные акустические исследования процессов гидролиза, коагуляции и пептизации гидроокисей алюминия и железа показали возможность применения ультразвукового метода для детального изучения механизма скрытой коагуляции. Последняя происходит по-разному в зависимости от присутствия в коагулирующей системе Cl^- и SO_4^{2-} ионов. Ультразвуковые измерения при наличии в системе коагулирующих коллоидных гидроокисей алюминия и железа в момент их образования полиакриламида вскрывают механизм интенсификации процесса коагуляции с помощью этого высокомолекулярного флокулянта.

На основании проведенных исследований сделан вывод, что инструментальная методика, основанная на измерении поглощения ультразвука, дает возможность определять оптимальные области доз солей алюминия и железа, применяемых в водоподготовке.

7. Составлена примерная схема ультразвукового контроля работы очистных сооружений и выданы рекомендации по применению ультразвукового метода для контроля технологических процессов обработки воды. Сделан вывод, что пригодность ультразвукового метода для контроля качественно-количественных показателей и экспресс-анализа жидких сред позволяет создать унифицированную систему ультразвукового контроля технологических сооружений станций водоподготовки.

8. На основании выполненных исследований произведено технико-экономическое обоснование применения ультразвуковой контрольно-измерительной аппаратуры в технике водоснабжения. Показа-

но, что использование на водоочистной станции ультразвуковых концентраторов и расходомеров позволяет дать значительный экономический эффект при сроке окупаемости до 1 года.

Материалы диссертационной работы доложены на:

1. Всесоюзном семинаре: "Новая аппаратура и автоматические устройства по технологии очистки воды", г. Киев, апрель 1970 г.

2. Всесоюзном семинаре по организации реагентных хозяйств на водопроводных и канализационных очистных станциях, г. Москва, декабрь, 1970 г.

3. Конференции молодых ученых по проблеме научных основ очистки воды, г. Киев, март 1973 г.

4. Конференции по технологическим проблемам очистки питьевых и промышленных вод, г. Киев, апрель 1973 г.

5. Объединенном заседании отделов процессов и аппаратов технологии обработки воды, автоматизации технологических процессов обработки воды, физико-химических методов очистки промстоков, электрохимических методов деминерализации воды и биохимических методов очистки промстоков Института коллоидной химии и химии воды АН УССР, г. Киев, июль 1973 г.

Материалы диссертации опубликованы в следующих работах:

1. В.К. Маньковский, И.Т. Гороновский. Акустические свойства водных растворов $Al_2(SO_4)_3$ и $FeCl_3$. Укр. хим. ж., 7, 722, 1971.

2. В.К. Маньковский, И.Т. Гороновский. Ультразвуковой контроль концентрации растворов реагентов в сб. "Организация реагентных хозяйств на водопроводных и канализационных очистных станциях", М., 1971.

3. В.К. Маньковский. Перспективы применения ультразвуковой аппаратуры для контроля процессов обработки воды. В сб. "Новая аппаратура и автоматические устройства по технологии обработки воды", Киев, 1972.

4. В.К. Маньковский, И.Т. Гороновский. Ультразвуковой контроль концентрації розчинів коагулянтів, які приміняються при обробці води. В сб. "Наука і техніка в міському господарстві".