
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ И ТРАНСПОРТНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ РЫБОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ОТРАСЛИ

А.М. Геворгян, А.Л. Дадомагов

Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
322396. " " "г. Ташкент."

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГОЛЬНО-ПАСТОВЫЕ СЕНСОРЫ И ИХ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИ ИНВЕРСИОННО- ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ОЛОВА

В перспективе дальнейшие разработки в области ИВ-методик направлены на создание модифицированных угольно-пастовых сенсоров, позволяющих многократно выиграть в экспрессности, устранении различных помех, улучшении метрологических характеристик методик анализа, обеспечивающих высокую чувствительность и воспроизводимость результатов определений, позволяющих на несколько порядков снизить предел обнаружения и нижнюю границу определяемых содержаний металлов.

Ключевые слова: инверсионная вольтамперометрия, олово, угольно-пастовой сенсор, тридистиллированная вода, дифференцированное определение, фоновые электролиты, диапазон тока, потенциал накопления на электроде.

A.M. Gevorgyan, A.L. Dadomatov

MODIFICATED CARBON-PASTE SENSORS AND THEIR ANALYTICAL POSSIBILITIES AT THE INVERSION-VOLTAMPEROMETRICAL DETERMINATION OF STANIUM

In perspective further elaboration in field of inversion-voltamperometrical methods must be directed on the elaboration of modified carbon-paste sensors characterizing by high expression and allowing to remove different hindrances to improve some metrological parameters of methods of analysis different metal ions (including stannum), to provide a high selectivity and reproduction of results of analytical determinations and to decrease the limit of determination and low level of determined concentrations of metals ions.

Key words: inversion voltamperometry, tin, carbon-paste sensors, three distilled water, differentiated determination, fone electrolytes, range of the current, accumulation potential on electrode.

Разработка простых, доступных, дешевых, селективных и экспрессных методов определения различных тяжелых токсичных металлов (ТТМ) была и остается актуальной задачей современной аналитической химии и экологии. Одно из перспективных и важных направлений развития электрохимических методов анализа, в частности инверсионной вольтамперометрии (ИВ), связано с созданием и использованием модифицированных угольно-пастовых сенсоров (МУПС). Основное их достоинство состоит в повышении чувствительности, достоверности и экспрессности определения содержания металлов в анализируемых растворах [1].

Разработка простых, доступных, дешевых и импортозамещающих МУПС из отечественных ингредиентов для определения металлов до сих пор пока еще остается актуальной и важной задачей электроаналитической химии. В силу поднятой проблемы одно из перспективных направлений развития изготовленных МУПС является использование их в ИВ-методах определения различных компонентов. Основное достоинство такого подхода заключается в разработке новых методов определения содержания ТТМ с высокими метро-

логическими характеристиками и аналитическими параметрами в объектах окружающей среды и промышленных материалах [2].

Создание новых МУПС в значительной степени зависит от выбора природы аналитического реагента и способа его модифицирования с органическими нелетучими и несмешивающимися с водой веществами, в качестве которых применяли серноокислый гидразин, тиацетомид, ЭДТА, дитизон и др.

Как известно, МУПС в последние годы находят более широкое применение в ИВ при определении многочисленных металлов. Основными достоинствами созданного сенсора-электрода являются простота его изготовления и возможность соединения угольной пасты токопроводящими держателями различной конструкции и типа. Такие электроды обладают также хорошей воспроизводимостью, чувствительностью и высокой рабочей электроактивной поверхностью электрода [3].

Тем не менее одним из важных достоинств изготовленного МУПС является возможность легко и свободно подбирать состав угольной пасты и модификатора, позволяющих получить селективный сенсор для определения различных элементов.

Селективность определения с применением созданного химически модифицированного электрода можно регулировать подбором соответствующих лигандов на основе реакций их комплексообразования. В случае же полимерных комплексообразующих лигандов с ковалентно пришитыми соединениями проблема селективности сводится к развитию соответствующих препаративных подходов для присоединения винильных (или других ненасыщенных) групп к нужному лиганду.

Чувствительность метода анализа с применением химически модифицированных электродов обусловлена степенью и качеством покрытия поверхности электрода со связывающими центрами, стабильностью образующихся комплексов или ионных пар, а также их полезным электрохимическим сигналом. Равновесие достигается так же быстро, как и при использовании электродов с небольшой, но активной рабочей поверхностью.

Использованные МУПС состоят из следующих компонентов: спектрально чистого графита, твердого связующего, модификатора, обладающих характеристиками:

- масса 1,0 г;
- площадь рабочей поверхности 0,03 см²;
- величина остаточных токов 10⁻⁷ – 10⁻⁶ А;
- область рабочих потенциалов –1,5 – +1,5 В;
- ограничений по рН средам нет;
- температура анализируемой среды 5-50 °С;
- измеряемые концентрации 10⁻⁴ – 10⁻⁹ М;
- среднее значение S_r в диапазоне 0,25 – 0,05.

Было изучено влияние природы материала на работу созданного электрода. Эксперименты показали, что чем больше отполирована рабочая поверхность электрода, тем стабильнее работа, поэтому его полировали глянцевой бумагой, оставляющей минимальное количество борозд (следов) на пасте.

В настоящее время МУПС находят все большее применение в практике современной аналитической химии и постепенно вытесняют известные классические ртутные, графитовые, металлические и другие электроды, в силу их удобства, простоты изготовления и эксплуатации, отсутствия токсичных компонентов при их создании, высоких электроаналитических характеристик, а также возможности расширения номенклатуры и природы введенных модификаторов, доступности и их дешевизны.

На МУПС ионы определяемых элементов восстанавливаются до металлического состояния, а затем они же обратно переходят в ионную форму, эти процессы, происходящие на электроде, можно представить следующей схемой:



Интерес к модифицированным электродам связан с потребностями ряда областей науки и практики в химических сенсорах и портативных устройствах для определения различных по природе веществ без предварительной пробоподготовки анализируемых объектов. Многие электрохимические сенсоры созданы на основе модифицированных различными избирательными органическими комплексообразующими реагентами электродов. Поэтому актуальность и важность научных исследований и разработок, связанных с модифицированием поверхности рабочего электрода для придания ему специфических свойств, проявляющих себя при обнаружении (распознавании) и количественном определении различных по природе веществ, весьма актуальна и важна.

Целью настоящего сообщения явилось создание модифицированных угольно-пастовых композиционных электродов с более низким пределом обнаружения и высокой селективностью определения олова по сравнению с традиционными ртутными и графитовыми электродами.

Разработанный нами МУПС на основе серноокислого гидразина, медного купороса, диэтилдитиокарбоната натрия весьма привлекательны и вполне пригодны в электрохимическом анализе оловосодержащих материалов.

Успешное применение МУПС в ИВ обусловлено высокой химической и электрохимической устойчивостью углеродных материалов, сравнительно высоким перенапряжением и широкой рабочей областью потенциалов и доступностью материалов для их изготовления. В процессе электролиза деполяризатора углеродные электроды не должны взаимодействовать с определяемыми металлами, что исключает возможность появления систематической погрешности проведения исследования.

Оценку селективности, правильности и воспроизводимости созданных МУПС реализовали определением олова ИВ-методом анализа.

Как известно, олово относится к числу приоритетных загрязнителей окружающей среды. Загрязнение им природных объектов и промышленных материалов отмечено во многих регионах мира. Наличие его также возможно и в пищевых продуктах, поэтому содержание этого канцерогена необходимо систематически и строго контролировать. Согласно санитарно-эпидемиологическим законам и нормативным токсикологическим документам, принятым Минздравом Республики Узбекистан, концентрация олова и его соединений в природных водах и почве не должна превышать 0,2 и 0,5 мг/л соответственно [4].

У рабочих оловоплавильных заводов при длительном воздействии пыли оксида олова (черное олово – SnO) могут развиваться пневмокониозы, у рабочих, занятых изготовлением оловянной фольги, отмечаются также случаи хронической экземы. Тетрахлорид олова (SnCl₄·5H₂O) при концентрации его в воздухе свыше 90 мг/м³ раздражающе действует на верхние дыхательные пути, вызывая кашель; попадая на кожу, хлорид олова вызывает сильное раздражение. Острый судорожный яд-оловянистый водород (SnH₄) также сильно влияет на дыхательные пути человека. Тяжелые отравления при употреблении в пищу давно изготовленных и устаревших по сроку хранения консервов связаны с образованием в консервных банках SnH₄ (за счет действия на консервные банки органических кислот, содержащихся в самих продуктах).

Общая характеристика важна и необходима для диагностирования и прогнозирования состояния здоровья человека и всего живого, что является особо актуальной и важной проблемой современной эколого-аналитической химии.

В то же время актуальной также является задача определения олова в питьевой воде и пищевых продуктах, поскольку оно в значительных количествах способно накапливаться в организме человека и животных, а превышение его содержания на уровне предела допустимых концентрации (ПДК) и выше вовсе не допустимо. Известно, что в присутствии нитратов и хлоридов токсическое влияние олова значительно повышается и становится особо опасным. Основные трудности анализа оловосодержащих материалов заключаются в том, что его истинная концентрация в них находится на уровне $n \cdot 10^{-6}$ М и ниже, соответственно и его точное количественное определение становится трудной аналитической и экологической задачей [5].

Для разработки ИВ-методик определения олова с помощью МУПС были применены различные по природе и концентраций модификаторы, оказывающие значительную помощь в создании электродов и определении олова в объектах окружающей среды и промышленных материалах. Успешное создание МУПС и разработка с их помощью новых методик в значительной степени обусловлены выбором природы модификаторов, режимом и способом их модифицирования при определении олова.

Некоторые из полученных нами данных по установлению влияния природы и концентрации модификаторов на высоту пика деполяризатора и его аналитический сигнал приведены в таблице.

Результаты инверсионно-вольтамперометрического определения олова различными модифицированными угольно-пастовыми электродами ($C_{Sn} = 0,75$ мкг/мл; д.т. 1,0 мкА; $\tau_n = 60$ с;)

Different modified coal-paste electrodes inversion-voltamperometric tin test results

| Природа модификатора и его концентрация М | Потенциал полуволны $E_{p/2} = В$ | Высота пика, мм | Найдено Sn, мкг | Число параллельных определений n | Стандартное отклонение S | Относительное стандартное отклонение Sr |
|---|-----------------------------------|-----------------|-----------------|----------------------------------|--------------------------|---|
| Сернокислый гидразин – 0,25 | -0,45 | 55 | 0,71±0,02 | 4 | 0,04 | 0,056 |
| ЭДТА – 0,25 | -0,42 | 46 | 0,73±0,05 | 5 | 0,05 | 0,068 |
| Дитизон – 0,15 | -0,41 | 38 | 0,73±0,06 | 5 | 0,06 | 0,082 |
| ДДТКNa – 0,10 | -0,44 | 32 | 0,74±0,11 | 4 | 0,07 | 0,090 |
| 8-оксихинолин – 0,30 | -0,43 | 30 | 0,72±0,09 | 5 | 0,08 | 0,111 |
| Дифенилкарбозид – 0,20 | -0,48 | 21 | 0,76±0,12 | 5 | 0,11 | 0,144 |
| Галловая кислота – 0,25 | -0,44 | 15 | 0,77±0,19 | 4 | 0,12 | 0,156 |

Из данных таблицы видно, что наилучшим по природе модификатором для определения олова является сернокислый гидразин, поскольку с ним получают наилучшие по форме кривые и максимальная высота аналитического сигнала h , а также более точные результаты его ИВ-определения.

Определение различных ТТМ с помощью созданных электродов является вполне закономерным, оправданным, логичным и завершающим этапом проводимого нами исследования, без которого невозможно располагать полной информацией предсказания и уста-

новления истинной картины метрологических характеристик и аналитических параметров изготовленных МУПС, модифицированных различными по природе органическими комплексообразующими реагентами.

Список литературы

1. Шпигун Л.К., Лунина В.К. Модифицированные стеклоуглеродные электроды для проточно-инжекционного определения неорганических форм олова методом инверсионной вольтамперометрии // Журн. аналит. химии. – 2003. – Т. 58, № 11. – С. 1200-1207.
2. Геворгян А.М., Зияев Д.А., Дадоматов А.Л., Нагаев Р.Р. Оптимизация инверсионно-вольтамперометрического метода определения олова модифицированным угольно-пастовым электродом // Узб. хим. журн. – 2009. – № 6. – С. 45-48.
3. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. – М.: Химия, 1986. – 575 с.
4. Спиваковский В.Б. Аналитическая химия олова. – М.: Наука, 1975. – 245 с.
5. Дымов А.М. Технический анализ руд и металлов. – М.: Наука, 1999. – 483 с.

Сведения об авторах: Геворгян Артур Михайлович, доктор химических наук, профессор;
Дадоматов Аслиддин Лутфидинович, докторант.

УДК 628.35-574.24.044

А.И. Федорова, Д.А. Крикун, С.Д. УгрюмоваДальневосточный государственный технический рыбохозяйственный университет,
690087, г. Владивосток, ул. Луговая, 52б**ОСОБЕННОСТИ ФИЛЬТРОВАНИЯ МОРСКОЙ ВОДЫ
И РАСЧЕТ НАСЫПНОЙ ФИЛЬТРУЮЩЕЙ ПЕРЕГОРОДКИ**

Рассмотрен современный способ подготовки морской воды на рыбоводных и рыбоперерабатывающих предприятиях, представлена краткая характеристика насыпных фильтров с зернистой загрузкой. Определена зависимость эффективности процесса фильтрации от физико-химических свойств примесей в морской воде и насыпных зернистых материалов и от гидродинамических факторов. Описаны стадии процесса выделения взвешенных частиц из морской воды при фильтрации и определяющие факторы в доставке частиц к зернам загрузки. Представлены иллюстрации образования порового канала зернистого слоя, изменения сечения поры, зарастания поры в течение времени фильтрации и модели фильтровальной колонны. Описан эффект очистки морской воды как суммарный результат двух противоположных процессов – изъятия частиц из воды вследствие адгезии к зернам и отрыва ранее прилипших частиц под влиянием гидродинамического воздействия потока. Обобщена методика расчета насыпных фильтров с зернистыми перегородками.

Ключевые слова: зернистые материалы, процесс фильтрации, морская вода, насыпные фильтры, методика расчета.

A.I. Fedorova, D.A. Krikun, S.D. Ugryumova**FEATURES OF SEA WATER FILTRATION AND CALCULATION
OF DRY BULK FILTERING PARTITION**

Considered a modern preparation methods seawater aquaculture and fish processing plants, a brief description of bulk granular media filters. The dependence of the efficiency of the filtering process on the physico-chemical properties of the impurities in sea water and grained bulk materials, and of the hydrodynamic factors. Stage separation process described particulate from seawater by filtration and determinants in the delivery of particles to the load grains. Are illustrations of Education pore channel granular layer, changes in cross-section pore fouling the pores within the time filtering and model filter column. Describes the effect of the treatment of sea water as a result of the total of the two opposite processes – removal of particles from the water due to the adhesion and detachment of grains previously adhered particles under the influence of hydrodynamic flow impact. The method of calculation of bulk filter with granular partitions.

Keywords: granular materials, the filtration process, sea water, bulk filters, the method of calculation.

Одним из наиболее современных способов подготовки морской воды на рыбоводных и рыбоперерабатывающих предприятиях является ее фильтрация через слои насыпных зернистых материалов с различными гранулометрическими, физико-химическими и сорбционными свойствами [5].

Насыпные фильтры с зернистой загрузкой имеют простую и надежную конструкцию, устойчивы к агрессивным условиям эксплуатации, эффективно очищают морскую воду от механических примесей.

При фильтрации морской воды через зернистые материалы примеси задерживаются в слое фильтрующего материала или на его поверхности, в результате чего происходит очистка морской воды. Эффективность процесса фильтрации зависит как от физико-химических свойств примесей в морской воде и насыпных зернистых материалов, так и от гидродинамических факторов. Пористая среда насыпных фильтров обычно формируется из зернистых материалов определенного диаметра ($0,1 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-3}$) [3]. В сформированном зернистом слое частицы материала чередуются с пустотами, называемыми порами, которые образуют поро-

вые криволинейные каналы и по которым протекает очищаемая морская вода (рис. 1). От формы, усредненных размеров и количества таких каналов в единице объема зернистого слоя зависит как гидравлический режим течения морской воды, так и качество ее очистки.

Под пористостью слоя понимают долю свободного объема в зернистом слое, $\text{м}^3/\text{м}^3$:

$$e = \frac{V_{\text{пор}}}{V_{\text{сл}}}, \quad (1)$$

где $V_{\text{пор}}$ – объемы пор в слое зернистого материала; $V_{\text{сл}}$ – суммарный объем твердой фазы и пор в слое.

Процесс выделения взвешенных частиц из морской воды при фильтровании состоит из трех стадий:

- 1) перенос частиц из потока морской воды на поверхность фильтрующего материала;
- 2) закрепление частиц на зернах и в щелях между ними;
- 3) отрыв закрепленных частиц с переходом их обратно в поток морской воды [2].

Определяющими факторами в доставке частиц к зернам загрузки являются силы инерции и диффузии. Закрепление частиц у поверхности фильтрующего материала происходит, во-первых, за счет действия межмолекулярных сил притяжения Ван-дер-Ваальса, определяющих прилипание (адгезию) взаимодействующих, разнородных по природе, зарядам и размерам фаз. Во-вторых, удержание частиц может осуществляться в щелях между зернами загрузки. Задержанные частицы взвеси при объемном фильтровании постепенно заполняют поры между зернами слоя (рис. 2), что приводит к уменьшению проходного сечения пор и увеличению гидравлического сопротивления слоя при постоянном расходе морской воды. Увеличение скорости движения морской воды в порах приводит к срыву уловленных частиц и перемещению их в глубину фильтрующего слоя. Таким образом, область интенсивного изменения концентрации взвеси в морской воде перемещается по высоте от верхней части слоя к нижней. Время, в течение которого достигается очистка морской воды до заданной степени, называется временем защитного действия загрузки. При его достижении либо по достижении времени предельной потери напора насыпной фильтр включают в режим очистки противотоком [2, 4].

На рис. 3 представлена иллюстрация зарастания поры в течение времени фильтрования.

Для математического описания закономерностей процессов удаления взвешенных веществ фильтрованием выделяют двумя сечениями «1-1» и «2-2» элементарный слой загрузки толщиной (Δx) на расстоянии (x) от ее поверхности (рис. 4). Площадь поверхности горизонтального сечения слоя примем равной единице. К сечению «1-1» подходит морская вода с массовой концентрацией частиц C_1 , а через сечение «2-2» вода выходит из слоя с концентрацией C_2 .

Эффект очистки морской воды как суммарный результат двух противоположных процессов – изъятия частиц из воды вследствие адгезии к зернам и отрыва ранее прилипших частиц под влиянием гидродинамического воздействия потока определяется по уравнению (2):

$$DC = DC_1 - DC_2, \quad (2)$$

где DC_1 – уменьшение концентрации частиц за счет их прилипания; DC_2 – увеличение концентрации за счет отрыва частиц.

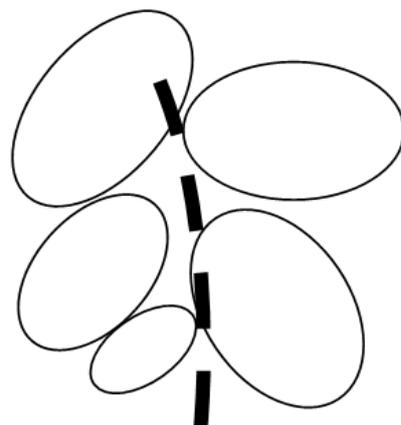


Рис. 1. Образование порового канала зернистого слоя
Fig. 1. The formation of pore channel granular layer

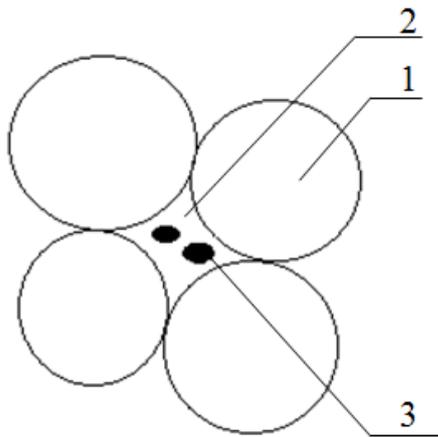


Рис. 2. Изменение сечения поры:
1 – зерна загрузки; 2 – начальная конфигурация порового сечения; 3 – прилипающие частицы
Fig. 2. Change the section of the pores:
1 – grain loading; 2 – the initial configuration of the pore section; 3 – adhering particles

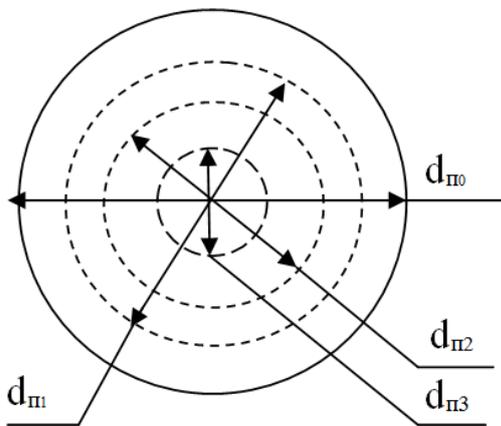


Рис. 3. Иллюстрация зарастания поры в течение времени фильтрации: d_{n0} – условный диаметр поры в начальный момент времени τ_0 ; d_{n1} – условный диаметр поры в момент времени τ_1 ; d_{n2} – условный диаметр поры в момент времени τ_2 ; d_{n3} – условный диаметр поры в момент времени τ_3

Fig. 3. Illustration fouling the pores during the filtration time: d_{n0} – nominal diameter of the pores in the initial time τ_0 ; d_{n1} – nominal pore diameter at time τ_1 ; d_{n2} – nominal pore diameter at time τ_2 ; d_{n3} – nominal diameter of the pores in the time τ_3

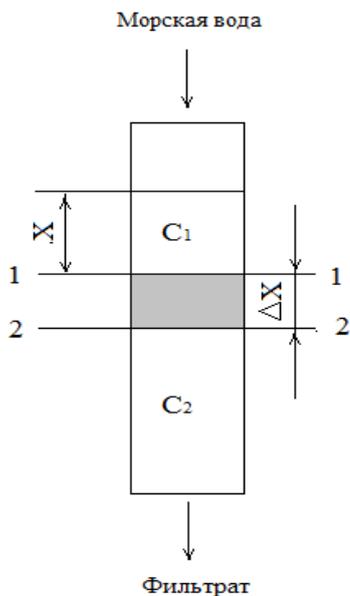


Рис. 4. Модель фильтровальной колонны
Fig. 4. Model of filter columns

Уменьшение концентрации частиц за счет их прилипания (DC_1) определяется по уравнению (3):

$$DC_1 = \frac{n_1 \cdot m_i}{\tau_1} \cdot C_{cp} \cdot \Delta x, \tag{3}$$

где C_{cp} – средняя концентрация частиц в объеме выделенного слоя ; Δx – толщина слоя; n_1 – количество частиц, прилипших к зернам фильтрующей загрузки; m_i – масса одной прилипшей частицы; τ_1 – время, в течение которого происходит прилипание частиц к зернам фильтрующей загрузки.

Увеличение концентрации за счет отрыва частиц определяется по уравнению (4):

$$DC_2 = \frac{n_2}{\tau_2} \cdot r \cdot \Delta x / w, \quad (4)$$

где r – количество осадка, накопившегося к данному моменту времени в единице объема элементарного слоя загрузки (плотность насыщения загрузки осадком); $r \cdot \Delta x$ – количество накопившегося к данному моменту времени осадка; w – скорость фильтрования; n_2 – количество частиц, оторвавшихся от зерен фильтрующей загрузки; τ_2 – время, в течение которого происходит отрыв частиц от зерен фильтрующей загрузки.

Подставляя значения DC , DC_1 и DC_2 в уравнение (2), получают

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{n_1 \cdot m_i}{\tau_1} \cdot C_{cp} - \frac{n_2 / \tau_2}{w} \cdot r \cdot \Delta x. \quad (5)$$

Уравнение (5), являясь основным уравнением процесса фильтрования, содержит две переменные (средняя концентрация частиц в объеме выделенного слоя – C_{cp} и количество осадка, накопившегося к данному моменту времени в единице объема элементарного слоя загрузки – r), поэтому его недостаточно для описания процесса.

Расчет насыпных фильтров в основном сводится к определению расхода жидкости и величины гидравлических потерь на единицу поверхности фильтровального материала. Ввиду сложности пористой структуры большинства фильтрующих материалов, состоящей из соединенных между собой пор и сложной сети каналов (капилляров) различной формы и размеров, которые к тому же в ряде случаев изменяются под действием перепада давления, установить для большинства фильтрующих материалов закономерность и дать аналитическое выражение для характеристики потока жидкости практически невозможно. Поэтому гидравлические характеристики фильтрующего материала определяются, за исключением отдельных случаев, экспериментальным путем. Расход насыпного фильтра может быть выражен в общем случае зависимостью, вытекающей из закона Пуазейля [1]:

$$Q = q \cdot F = k(F \cdot \Delta p / \mu), \quad (6)$$

где q — расход (пропускная способность) в единицу времени через единицу площади фильтровального материала, $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$; μ — коэффициент динамической вязкости фильтруемой жидкости $\text{Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$; F — площадь поверхности фильтрующего элемента, м^2 ; Δp — перепад давления на фильтре; k – коэффициент пропорциональности, $\text{Н}/\text{м}^2$.

Расход q определяется по уравнению (7):

$$q = k \cdot \Delta p / \mu. \quad (7)$$

Коэффициент k , представляющий собой удельную пропускную способность единицы площади поверхности фильтрующего материала при перепаде давления $1 \text{ кг}/\text{см}^2$ и вязкости жидкости $1 \text{ л}/\text{см}^2$, определяется по уравнению (8):

$$k = q \cdot \mu / \Delta p. \quad (8)$$

Опыт показывает, что коэффициент k для поверхностных фильтров сохраняется при всех прочих равных условиях практически постоянным в широком диапазоне расходов и перепадов давления, благодаря чему представляется возможным использовать его в качестве сравнительной характеристики гидравлического сопротивления фильтрующего материала.

Процесс фильтрования зависит от многих технологических параметров и в первую очередь от свойств зернистого слоя, свойств фильтрационной среды и примесей, от гидродинамического режима фильтрования [1, 5].

Важнейшими характеристиками пористой среды являются порозность и удельная поверхность, которые определяются по уравнениям (9, 10).

$$\varepsilon_0 = \frac{V - V_0}{V}, \quad (9)$$

где ε_0 – порозность слоя; V – общий объем зернистого слоя, м³; V_0 – объем частиц, м³.

$$a = \frac{6(1 - \varepsilon_0) \cdot \alpha}{d_s}, \quad (10)$$

где a – удельная поверхность слоя, м²/м³; d_s – эквивалентный диаметр частицы, м; α – коэффициент формы.

Частицы задерживаются поверхностью зерен под действием молекулярных сил, электростатических сил, сил химического сродства и адсорбции. Величина сил прилипания зависит от крупности и формы зерен, скорости потока, температуры воды и свойств примесей [5].

Кинетика фильтрования и материальный баланс определяются по уравнениям (11, 12).

$$-\frac{\partial C}{\partial x} = b \cdot C - a \cdot \rho, \quad (11)$$

где C – концентрация примесей в промывной воде; x – толщина слоя загрузки; b , a – константы скорости прилипания и отрыва частиц; ρ – плотность насыщения фильтрующего слоя задержанным осадком.

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} = -w \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (12)$$

где w – скорость фильтрования.

При решении уравнений (11) и (12) получается общее уравнение процесса фильтрования:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x \partial \tau} + aw \frac{\partial C}{\partial x} + b \frac{\partial C}{\partial \tau} = 0. \quad (13)$$

Уравнение (13) имеет решение в виде бесконечного ряда, и его трудно использовать в расчетах.

В процессе фильтрования происходит накопление загрязнений в слое загрузки. В какой-то момент наблюдается вынос частиц в фильтрат с ухудшением его качества. Продолжительность работы фильтра до проскока частиц в фильтрат называют временем защитного действия загрузки τ_z . По мере загрязнения фильтрующего слоя уменьшается его порозность и увеличивается сопротивление при прохождении через него загрязненной морской воды, т.е. растет потерянный напор. Время работы фильтра до достижения потерянного напора предельной величины H_n обозначают через τ_n [1].

Оптимальным условием работы насыпного фильтра является $\tau_3 \approx \tau_n$. Время защитного действия загрузки τ_3 и время работы фильтра до достижения потерянного напора τ_n определяются по уравнениям (14,15).

$$\tau_3 = \frac{1}{k} \cdot \frac{b}{a} \left(x - \frac{x_0}{b} \right), \quad (14)$$

где k, x_0 – константы, зависящие от эффекта очистки (справочные данные).

$$\tau_n = \frac{H_n - H_0}{H_n F_{(A)}} \cdot \frac{b}{a} x, \quad (15)$$

где H_0 – потеря напора в чистой загрузке; $F_{(A)}$ – параметр, зависящий от величины предельной насыщенности порового пространства отложениями A .

Сопrotивление фильтрующего слоя в любой момент времени определяется по уравнению (16):

$$H = \int_0^x i dx = i_0 \int_0^x \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0 - \Delta\varepsilon} \right)^3 dx, \quad (16)$$

где i_0 – сопротивление единицы толщины фильтрующего слоя при прохождении через него чистой жидкости; i – сопротивление единицы фильтрующего слоя с задержанными частицами в любой промежуточный момент времени; $\Delta\varepsilon$ – удельный объем осадка, накопившегося в фильтрующем слое.

Сопrotивление единицы толщины фильтрующего слоя при прохождении через него чистой жидкости i_0 и сопротивление единицы фильтрующего слоя с задержанными частицами в любой промежуточный момент времени i определяются по уравнениям (17, 18).

$$i_0 = \frac{0,188\psi^2 \mu(1 - \varepsilon_0)^2}{d_p^2 \varepsilon_0^3}, \quad (17)$$

где ψ – коэффициент, характеризующий место расположения выпуска сточных вод (для берегового выпуска $\psi = 1$, для выпуска в сечении русла $\psi = 1,5$); μ — коэффициент динамической вязкости фильтруемой жидкости Н·с/м²; ε_0 – порозность слоя; d_p – эквивалентный диаметр частицы, м.

$$i = i_0 \left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_0 - \Delta\varepsilon} \right)^3, \quad (18)$$

где i_0 – сопротивление единицы толщины фильтрующего слоя при прохождении через него чистой жидкости; i – сопротивление единицы фильтрующего слоя с задержанными частицами в любой промежуточный момент времени; $\Delta\varepsilon$ – удельный объем осадка, накопившегося в фильтрующем слое.

Площадь насыпных фильтров F определяется по уравнению (19), м²:

$$F = \frac{Q}{\tau_o \cdot u - 3,6 \cdot n_n \cdot u \cdot \tau_n - n_n \cdot w_p \cdot \tau_{нф}}, \quad (19)$$

где Q – расход морской воды, $\text{м}^3/\text{ч}$; τ_o – продолжительность работы фильтра, ч; w_p – расчетная скорость фильтрации, $\text{м}/\text{ч}$; n_n – число промывок фильтра в сутки; u – интенсивность промывки, $\text{л}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$; τ_n – продолжительность промывки, ч; $\tau_{n\phi}$ – продолжительность простоя фильтра в связи с промывкой, ч ($\tau_{n\phi} = 0,33$ ч).

Составлено уравнение материального баланса, произведен расчет объема осадка V_{oc} и очищенной морской воды (фильтрата) V_{ϕ} при производительности насыпного фильтра $G_{oc} = 1200$ кг/ч, влажности осадка $w_{oc} = 40$ % (масс.), начальной концентрации морской воды перед фильтрованием по твердой фазе $x_c = 5$ % (масс.), конечной концентрации морской воды после фильтрования $x_{\phi} = 0$; плотности морской воды $\rho_{жс} = 1200$ кгм^3 и плотности осадка $\rho_{oc} = 1350$ кгм^3 [1].

Уравнение материального баланса по потокам фильтра: $G_c = G_{oc} + G_{\phi}$,

уравнение материального баланса по твердой фазе: $G_c x_c = G_{oc} x_{oc} + G_{\phi} x_{\phi}$,

где $x_{oc} = 100 - w_{oc}$.

Объем осадка равен: $V_{oc} = G_{oc} / \rho_{oc} = 1200 / 1350 = 0,89$ $\text{м}^3/\text{ч}$.

Для определения объема фильтрата (очищенной морской воды) по аналогичной формуле выразим массовую производительность по фильтрату через производительность по осадку из уравнений материального баланса. Для этого сначала выразим количество фильтрата через количество морской воды, не прошедшей очистку, и осадка $G_{\phi} = G_c + G_{oc}$, а количество морской воды, не прошедшей очистку через количество осадка: $G_c = (G_{oc} x_{oc} + G_c x_{\phi} - G_{oc} x_{\phi}) / x_c = G_{oc} (x_{oc} - x_{\phi}) / (x_c - x_{\phi})$, откуда с учетом условия $x_{\phi} = 0$ получим:

$G_{\phi} = G_c - G_{oc} = G_{oc} (x_{oc} / x_c - 1) = G_{oc} ((100 - w_{oc}) / x_c - 1) = 1200((100 - 40)5 - 1) = 18000$ кг/ч.

Объем фильтрата (очищенной морской воды) равен:

$$V_{\phi} = G_{\phi} / \rho_{жс} = 18000 / 1200 = 15 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

Рабочая площадь плоских сеток определяется по уравнению (20):

$$F_c = \frac{Q \cdot k_n}{w_c} \cdot k_1 \cdot k_2, \quad (20)$$

где Q – расход морской воды, $\text{м}^3/\text{ч}$; k_n – коэффициент неравномерности; w_c – скорость движения морской воды в сетке (для плоских сеток $w_c = 0,2-0,4$ м/с); k_2 – коэффициент загрязнения сетки ($k_2 = 1,2-1,8$).

При этом коэффициент k_1 определяется по уравнению (21):

$$k_1 = \left(\frac{d_{я} - d_n}{d_{я}} \right)^2 (1 + F_1), \quad (21)$$

где $d_{я}$ – размер ячеек в свету, равный 0,5-5 мм; d_n – диаметр проволоки сетки, равный 0,3-2 мм; F_1 – часть площади, занимаемой рамами и шарнирами.

Площадь фильтрующей поверхности насыпного фильтра равна

$$F_{\phi} = \frac{k_1 \cdot Q \cdot k_n}{k_2 \cdot \tau_o \cdot w_{\phi}}, \quad (22)$$

где τ_0 – время работы насыпного фильтра в течение суток, ч; w_ϕ – скорость фильтрования, принимают в пределах 4-20 м/ч; k_1, k_2 – коэффициенты: $k_1 = 1,03, k_2 = 0,63$.

Потери напора на чистой сетке определяются по уравнению (23):

$$h_0 = \zeta_0 \frac{\rho \cdot w_1^2}{2 \cdot A_1^2}, \quad (23)$$

где ζ_0 – коэффициент сопротивления (для ламинарного режима при $Re_c < 4$ равен $\zeta_0 = 6,7/Re_c$ и для турбулентного режима при $Re_c > 4$ равен $\zeta_0 = 2,38/Re_c^{1/3}$); w_1 – скорость движения морской воды на подходе к сетке, м/с; A_1 – свободное сечение сетки, доли единицы.

Потери напора при эксплуатации насыпных фильтров с разделительной сеткой h_τ в момент времени τ определяются по уравнению (24):

$$h_\tau = \zeta_\tau \frac{\rho \cdot w_1^2}{2 \cdot A_1^2 (1 - \beta_k)^2}, \quad (24)$$

где ζ_τ – коэффициент сопротивления в момент времени τ (справочная величина); β_k – коэффициент загрязнения сетки (справочная величина); w_1 – скорость движения морской воды на подходе к сетке, м/с; $Re_c = w_1 R_c / \nu$ – число Рейнольдса; R_c – гидравлический радиус сетки; $R_c = A_1 / 2\pi N$; N – число проволок на единицу длины; ν – коэффициент кинематической вязкости, м²/с.

Представленная нами методика позволяет осуществлять расчет насыпных фильтров с зернистыми перегородками. Данная методика будет использована в учебно-методическом пособии по расчету однослойных и многослойных фильтров.

Список литературы

1. Ветошкин А.Г. Процессы и аппараты гидросферы. – Пенза: Изд-во Пензенского государственного университета, 2004. – 188 с.
2. Копылов А.С. Водоподготовка в энергетике / А.С. Копылов, В.М. Лавыгин, В.Ф. Очков. – М.: МЭИ, 2006. – 320 с.
3. Угрюмова С.Д. Оценка эффективности процесса фильтрования морской воды через зернистые перегородки / С.Д. Угрюмова, А.И. Федорова // Науч. тр. Дальрыбвтуза. – Владивосток: Дальрыбвтуз, 2013. – Т. 28. – С. 137-144.
4. Угрюмова С.Д. Экспериментальное исследование насыпной загрузки в процессе фильтрования морской воды / С.Д. Угрюмова, А.И. Федорова, И.В. Панюкова // Приморские зори-2012. Междунар. науч. чтения: сб. науч. тр. – Владивосток, 2012. – С. 241-245.
5. Угрюмова С.Д. Физические особенности процесса фильтрования морской и пресной воды через насыпные перегородки / С.Д. Угрюмова, А.И. Федорова, С.А. Лоншаков // Фундаментальные и прикладные вопросы естествознания: материалы 54 Всерос. науч. конф. – Владивосток: ТОВМИ, 2011. – Т. III. – С. 191-193.

Сведения об авторах: Федорова Александра Игоревна, аспирант;
Крикун Дмитрий Александрович, аспирант;
Угрюмова Светлана Дмитриевна, доктор технических наук, профессор.