Закономерности гидролиза и коагуляции солей алюминия на начальной стадии смешения растворов

Б. М. Долгоносов

Институт водных проблем РАН, Москва

borismd@aqua.laser.ru

Аннотация. Изучается турбулентное смешение раствора коагулянта с водой на начальной стадии процесса, когда в объеме системы еще можно индивидуализировать участки разных жидкостей. Процесс смешения сопровождается гидролизом соли металла и коагуляцией продуктов гидролиза. Смешение рассматривается в малой окрестности поверхности контакта жидкостей. Показано, что с течением времени формируется запирающий слой, препятствующий диффузионному выносу компонента. Это слой существует в течение всей начальной стадии смешения и разрушается только к концу ее. Построена модель гидролиза соли алюминия, на основе которой получены аналитические выражения для pH и концентраций различных продуктов гидролиза в зависимости от концентрации исходного раствора реагента, щелочности воды и констант равновесия реакций гидролиза. Проведен анализ кинетики коагуляции. Найдены предельные размеры агрегатов в зависимости от свойств смешиваемых жидкостей и параметров процесса. Показано, что по достижении предельных размеров коагуляция приостанавливается до окончания начальной стадии смешения, а затем начинается новый этап коагуляции, в котором роль первичных частиц играют сформировавшиеся ранее агрегаты.

ВВЕДЕНИЕ

Коагуляция широко используется в технологии очистки природных и сточных вод [1, 2]. В качестве коагулянтов обычно выступают соли алюминия и железа, которые при добавлении в воду образуют малорастворимые гидроксиды. Молекулы гидроксидов металлов агрегируют с образованием частиц аморфной фазы (агрегатов, флокул), которые адсорбируют присутствующие в воде примеси и вместе с ними выделяются из воды в специально организованных процессах отстаивания и фильтрования. Эффективность этих процессов существенно зависит от размера образующихся агрегатов, который определяется условиями проведения коагуляции, в том числе, и ее начальной стадией, идущей одновременно со смешением раствора реагента (коагулянта) с водой и его гидролизом. В данной статье мы проанализируем ход гидролиза и коагуляции на стадии смешения и выявим факторы, определяющие размеры агрегатов. Конкретный анализ будет проводиться на примере солей алюминия.

Основная трудность в исследовании данных процессов состоит в том, что они протекают одновременно и, что особенно важно, в условиях пространственной неоднородности. Возможности упрощения связаны с разными характерными временами процессов, что позволяет использовать известный из синергетики принцип подчинения [3] и считать сравнительно медленное смешение жидкостей управляющим процессом, а быстрые гидролиз и коагуляцию – подчиненными. Смешение целесообразно рассматривать в лагранжевой формулировке в малой окрестности поверхности контакта жидкостей [4]. Будем рассматривать только начальный этап смешения, когда в турбулентном потоке еще можно индивидуализировать участки, принадлежащие той или иной жидкости. Воспользуемся также тем обстоятельством, что в процессе смешения успевает установиться квазистационарное состояние в переходной зоне между жидкостями, которое разрушается только к концу этого этапа смешения.

Основная цель статьи – нахождение характерных размеров коагуляционных агрегатов, которые устанавливаются к концу начального этапа смешения жидкостей.

Структура статьи такова. Сначала рассматривается смешение раствора реагента с водой на малых масштабах, порядка толщины диффузионного слоя. Деформация поверхности контакта представляется как растяжение, которое индуцирует течение жидкости по направлению к этой поверхности. Одновременно идет диффузия растворенного компонента. Задачей этого раздела является получение профилей растворенного компонента в переходной зоне между жидкостями в разные моменты времени. В следующем разделе строится модель гидролиза, позволяющая определять концентрации продуктов гидролиза при разном содержании алюминия и буферных компонентов в растворе. Далее находятся профили концентраций продуктов гидролиза вдоль координаты переходной зоны. Наконец оцениваются размеры коагуляционных агрегатов, образующихся в переходной зоне. Эти агрегаты будут играть роль первичных частиц в последующей коагуляции, когда начальный этап смешения завершится и пространственная неоднородность будет уже не столь существенна.

МОДЕЛЬ МИКРОСМЕШЕНИЯ

В общих чертах процесс смешения жидкостей организован следующим образом. В смеситель, где поддерживается турбулентное течение воды, подается струя концентрированного раствора реагента с расходом намного меньше расхода воды в смесителе. Раствор реагента характеризуется высокой концентрацией соли алюминия и низким значением pH. Гидролиз в таком растворе заторможен, а алюминий присутствует преимущественно в ионной форме.

При попадании раствора реагента в воду на границе контакта смешиваемых жидкостей идет диффузия растворенных компонентов, сопровождаемая гидролизом, в результате которого образуются формы алюминия с разной степенью гидролиза, в том числе, нейтральная форма, которая способна агрегировать. Гидролиз и агрегация – это быстрые процессы, протекаю-

щие на молекулярном уровне и характеризующиеся временами порядка 10^{-8} – 10^{-5} с, тогда как турбулентное перемешивание даже на уровне самых мелких пульсаций имеет больший пространственный масштаб и протекает значительно медленнее – за время порядка 10^{-2} с. В связи с этим быстрые молекулярные процессы успевают следовать за деформацией поверхности контакта смешиваемых жидкостей, вызываемой турбулентными пульсациями (здесь прослеживается аналогия с быстрыми реакциями при горении [5, 6]).

Значительное различие во временных масштабах отдельных процессов (смешения, гидролиза и коагуляции) означает, что наиболее медленный из них – смешение жидкостей – является ведущим процессом, который лимитирует кинетику двух других. В силу высоких скоростей реакций химическая подсистема, подстраиваясь под темп смешения, находится в состоянии квазиравновесия, при котором распределение по различным гидролизным формам зависит от валового содержания алюминия в каждой конкретной точке (т.е. от локальной суммарной концентрации всех форм алюминия в данной точке). Реакции гидролиза в данном случае изменяют только распределение по формам, но не изменяют валового содержания алюминия в данной точке. Таким образом, валовое содержание алюминия изменяется только вследствие смешения, а не за счет реакций. По существу, алюминий (в смысле его валового содержания) выступает здесь в качестве пассивной (т.е. нереагирующей) примеси, которая в процессе смешения переносится по конвективно-диффузионному механизму. Такой подход будет реализован в данном разделе.

В зависимости от гидродинамической структуры потока возможна разная картина деформации струи реагента. Крайними случаями являются: 1) окружное течение типа течения Куэтта и 2) развитая турбулентность. В первом случае мы получаем слоистую (ламеллярную) структуру перемежающихся полос одной жидкости в другой [7, 8], в данном случае – полос раствора реагента в воде. Толщина полосы s уменьшается с течением времени t со скоростью $ds/dt = -Gs$, что дает экспоненциальное уменьшение толщины: $s = s_0 \exp(-Gt)$, где G – градиент скорости течения, s_0 – начальная толщина струи.

В случае турбулентного течения влияние пульсаций приводит к изменению рельефа поверхности контакта жидкостей за счет появления выступов соответствующих размеров. На крупных выступах под действием пульсаций меньшего масштаба будут появляться всё более мелкие элементы рельефа. В итоге, поверхность будет представлять собой фрактальную структуру с множеством выступов разного масштаба. Речь здесь идет, конечно, об элементах раствора реагента, которые выдавливаются пульсациями из основного объема струи, но сохраняют с ним связь. Эти выступы окружены второй жидкостью – водой. Образование выступов приводит к локальному растяжению поверхности.

Растяжение границы контакта жидкостей можно проследить, рассматривая поперечное сечение струи, движущееся вместе с ней самой. В этом сечении контакт жидкостей будет про-

ходить по некоторому контуру длиной L, деформируемому с течением времени разномасштабными пульсациями. При изотропной турбулентности удлинение контура в результате деформации происходит, как известно [9], по экспоненциальному закону $L/L_0 \sim \exp(Gt)$, где L_0 – начальная длина контура струи, $G \sim (\varepsilon/\nu)^{1/2}$, ε – диссипация турбулентной энергии на единицу массы, ν – кинематическая вязкость. Средний размер s элементов рельефа контура изменяется обратно пропорционально длине контура L, т.е. будет уменьшаться со временем по закону $s = s_0 \exp(-Gt)$, аналогичному тому, который был получен для слоистой структуры, но, естественно, с другой величиной G.

Таким образом, независимо от характера градиентного течения, малые участки поверхности контакта жидкостей будут подвергаться растяжению, причем при слоистой структуре растяжение происходит в одном направлении, а в условиях изотропной турбулентности – по всем направлениям с одинаковой скоростью. При этом элементы рельефа границы контакта будут становиться всё мельче, пока не достигнут масштаба толщины диффузионного слоя $\delta \sim \left(D^2\nu/\varepsilon\right)^{1/4}$ (где D – коэффициент диффузии примеси), формирующегося в окрестности границы. После того, как это произойдет (т.е. когда будет $s \sim \delta$), оставшаяся неоднородность в распределении примеси будет рассасываться, в основном, диффузионным путем. Далее будем рассматривать ту (начальную) стадию смешения, которая длится от момента приведения жидкостей в контакт до момента, когда s, уменьшаясь, сравнивается по порядку величины с δ.

Заметим попутно, что толщина диффузионного слоя δ мала по сравнению с внутренним масштабом турбулентности $\ell \sim \left(\nu^3/\varepsilon\right)^{1/4}$. Неравенство $\delta << \ell$ следует из того факта, что для жидкости $D << \nu$. В типичных случаях численные оценки дают $\delta \sim 10^{-4}$ см и $\ell \sim 10^{-2}$ см.

Выберем малый участок поверхности контакта жидкостей, масштаб которого намного меньше типичного размера s элементов рельефа этой поверхности. Деформацией такого участка можно пренебречь и считать его плоским. Введем ось x перпендикулярно к плоскости контакта, направленную из области раствора реагента в область воды. Как уже отмечалось, деформация поверхности контакта в турбулентном потоке проявляется на малых масштабах как растяжение этой поверхности. Такое растяжение увеличивает доступный объем вблизи этой поверхности, который, в силу непрерывности среды, должен быть заполнен жидкостью. Это вызывает приток жидкости к поверхности с обеих ее сторон со скоростью $v = -Gx$, где x – расстояние до поверхности (рис. 1). Вывод этого соотношения приводится в работе [4]. В связи с этим, перенос пассивной примеси через растягиваемую поверхность контакта будет описываться уравнением [4]

$$\frac{\partial c}{\partial t} - Gx\frac{\partial c}{\partial x} - D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0, \quad t > 0, \quad -\infty < x < \infty, \tag{1}$$

с одним начальным и двумя граничными условиями

$$c(x,0) = C_0\overline{\theta}(x), \quad c(-\infty,t) = C_0, \quad c(\infty,t) = 0, \tag{2}$$

где $c(x,t)$ – концентрация компонента в точке x в момент времени t, C_0 – исходная концентрация компонента в растворе реагента,

$$\overline{\theta}(x) = \{1,\ x < 0;\ \ ½,\ x = 0;\ \ 0,\ x > 0\} \tag{3}$$

– ступенчатая функция; черта сверху отличает ее от функции Хевисайда θ, с которой она связана соотношением $\overline{\theta}(x) = 1 - \theta(x)$. Область $-\infty < x < 0$ отвечает раствору реагента, а область $0 < x < \infty$ – обрабатываемой воде. Уравнение, подобное (1), было получено ранее в рамках ламеллярной модели смешения [7, 8].

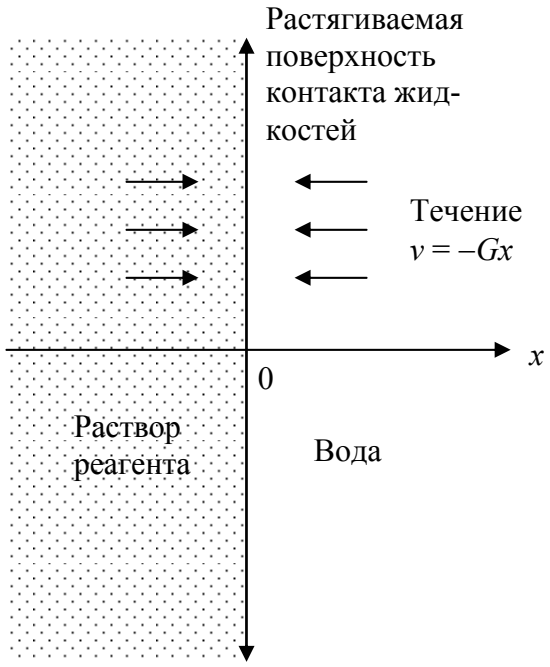


Рис. 1. Схема зоны контакта жидкостей.

Перейдем к безразмерной форме. Для этого проведем преобразование переменных:

$$t = t'/G, \quad x = \delta x', \quad c(x,t) = C_0 f(x',t'),$$

где $\delta = \sqrt{2D/G}$ – толщина диффузионного слоя. После масштабирования задача (1)-(2) принимает вид (штрихи опускаем):

$$\begin{gathered} \frac{\partial f}{\partial t} - x\frac{\partial f}{\partial x} - \frac{1}{2}\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = 0, \quad t > 0, \quad -\infty < x < \infty, \\ f(x,0) = \overline{\theta}(x), \quad f(-\infty,t) = 1, \quad f(\infty,t) = 0. \end{gathered} \tag{4}$$

Сформулированная модель конвективно-диффузионного переноса пассивной примеси предполагает неограниченность пространства в обе стороны от поверхности контакта жидкостей, что, конечно, является идеализацией. На самом деле, рассмотрение должно быть ограничено размерами s элемента рельефа поверхности. Однако поскольку мы рассматриваем на-

чальную стадию смешения, когда $s >> \delta$, т.е. когда элементы рельефа имеют намного больший масштаб, чем толщина диффузионного слоя, где локализован процесс переноса примеси, то практически ничего не изменится, если формально раздвинуть границы области до бесконечности, что и было принято при записи уравнений (1)-(2).

Решение задачи (4) описано в Приложении. График функции $f(x,t)$ представлен на рис. 2. Видно, что с течением времени график трансформируется из ступеньки во все более пологую кривую и наконец стабилизируется в стационарном состоянии. При этом толщина переходной зоны между растворами изменяется от 0 в момент соприкосновения растворов до величины порядка 1 в стационарном концентрационном профиле.

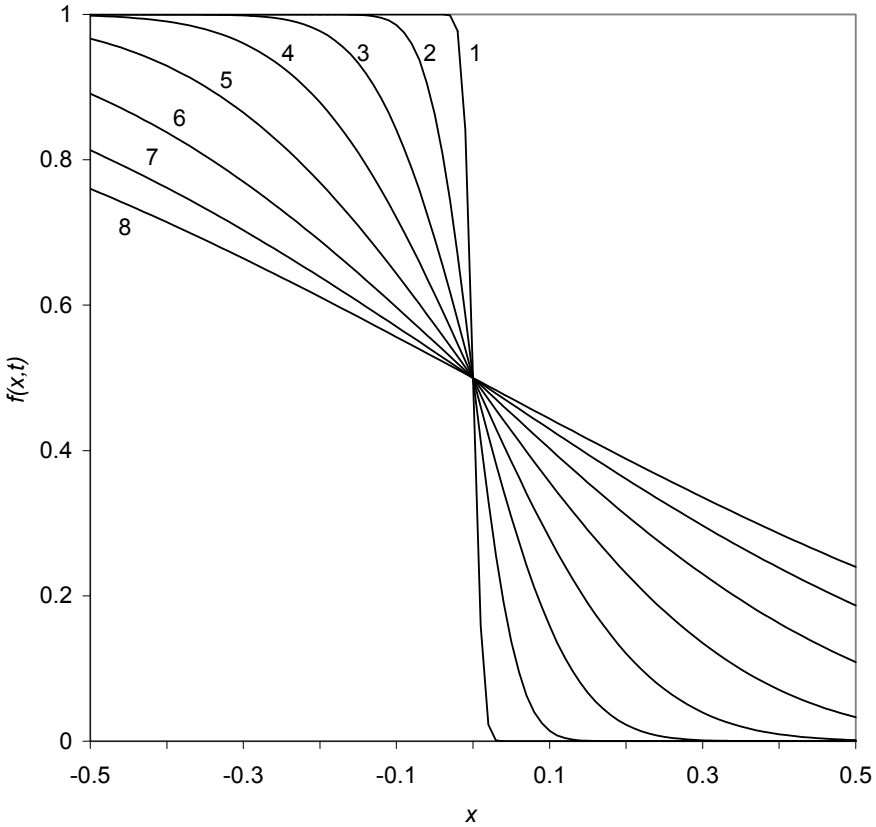


Рис. 2. График функции $f(x,t)$ в моменты времени: 1 – t = 0.0001, 2 – 0.002, 3 – 0.01, 4 – 0.03, 5 – 0.08, 6 – 0.2, 7 – 0.5, 8 – ∞.

Отметим одно важное обстоятельство: в стационарном состоянии поток растворенного компонента вдоль оси x равен нулю, т.е. компонент не выносится из раствора реагента в воду (выход некоторого количества компонента в переходную зону происходит лишь до наступления стационарного состояния). Это явление можно трактовать, как формирование запирающего слоя, препятствующего смешению жидкостей на молекулярном уровне (за счет диффузии). Основная причина запирания – это течение к поверхности контакта с обеих ее сторон со скоростью, пропорциональной расстоянию до этой поверхности.

МОДЕЛЬ ГИДРОЛИЗА

Как уже отмечалось, гидролиз протекает с высокой скоростью и успевает отслеживать локальные изменения валового содержания алюминия в процессе смешения, т.е. протекает в условиях квазиравновесия. Используем это обстоятельство при анализе кинетики гидролиза.

Диффундируя из раствора реагента в воду, ионные формы алюминия в разной степени гидролизуются. Определим равновесные концентрации продуктов гидролиза в зависимости от валовой концентрации алюминия. Чтобы приблизить ситуацию к реальным условиям, будем в качестве приложения ориентироваться на очистку природной воды. Учтем, что природная вода обычно содержит буферные компоненты – фульвокислоты, гуминовые и другие слабые органические кислоты, кроме того, карбонаты, гидроксиды и т.п., т.е. всё то, что включает в себя интегральный показатель щелочности [1].

В водной среде соль алюминия диссоциирует на акватированные ионы, которые гидролизуются, что схематически описывается последовательностью реакций [2]:

$$\begin{aligned} &(Al(H_2O)_6)^{3+} \leftrightarrow (Al(H_2O)_5OH)^{2+} + H^+, \\ &(Al(H_2O)_5OH)^{2+} \leftrightarrow (Al(H_2O)_4(OH)_2)^{+} + H^+, \\ &(Al(H_2O)_4(OH)_2)^{+} \leftrightarrow Al(H_2O)_3(OH)_3 + H^+. \end{aligned} \qquad (5)$$

Наряду с этими продуктами гидролиза, образуются гидроксокомплексы металла с присутствующими в воде примесными органическими и неорганическими анионами [10, 11]. Однако концентрация этих комплексов значительно меньше, чем продуктов реакций (5), поскольку на начальной стадии смешения концентрация алюминия в переходной зоне между растворами на несколько порядков превышает концентрацию примесей (ввиду высокой концентрации раствора реагента). По этой же причине (высокая концентрация раствора) поддерживаются низкие значения pH, что подавляет образование растворимых алюминатов, заметное лишь при pH > 8 [1]. Всё это позволяет использовать схему (5) для количественного анализа процесса.

Часть образующихся согласно (5) ионов водорода связывается буферными компонентами (обозначим их X^-) по схеме:

$$H^+ + X^- \leftrightarrow HX.$$

Далее при выводе соотношений будем использовать следующие компактные обозначения для молярных концентраций компонентов:

$c_0 = [Al(H_2O)_3(OH)_3]$, $c_1 = [Al(H_2O)_4(OH)_2^+]$, $c_2 = [Al(H_2O)_5OH^{2+}]$,

$c_3 = [Al(H_2O)_6^{3+}]$, $c_p = [H^+]$, $c_{HX} = [HX]$, $c_X = [X^-]$.

Кроме того, нейтральную, одно-, двух- и трехзарядную формы алюминия будем для краткости обозначать Al^0, Al^1, Al^2, Al^3.

Между различными формами алюминия поддерживается равновесие. Валовая концентрация алюминия складывается из концентраций отдельных форм:

$$c_{\text{а}} = c_0 + c_1 + c_2 + c_3 . \tag{6}$$

Ионы водорода образуются преимущественно в результате гидролиза соли алюминия. Диссоциация молекул воды поставляет значительно меньшее их количество и поэтому в данном случае несущественна. В соответствии с уравнениями реакций (5) на каждой стадии гидролиза выделяется по одному молю протонов, часть из которых связывается буферными компонентами, так что получаем баланс:

$$c_{\text{р}} = 3c_0 + 2c_1 + c_2 - c_{\text{НХ}} . \tag{7}$$

Соотношение между различными компонентами описывается с помощью констант равновесия, которые, по определению, равны

$$K_3 = \frac{c_2 c_{\text{р}}}{c_3}, \quad K_2 = \frac{c_1 c_{\text{р}}}{c_2}, \quad K_1 = \frac{c_0 c_{\text{р}}}{c_1}, \quad K_{\text{НХ}} = \frac{c_{\text{Х}} c_{\text{р}}}{c_{\text{НХ}}} . \tag{8}$$

Если просуммировать все реакции (5), то константа равновесия K такой брутто-реакции будет равна произведению констант равновесия отдельных реакций:

$$K = K_1 K_2 K_3 . \tag{9}$$

Система уравнений (6)-(8) позволяет свести нахождение равновесной концентрации протонов, которую мы представим в виде

$$c_{\text{р}} = Az , \tag{10}$$

к решению алгебраического уравнения:

$$z^4 + b_1 z^3 + b_2 z^2 + b_3 z - 1 = 0 , \tag{11}$$

где

$$A = (3Kc_{\text{а}})^{1/4}, \quad b_1 = \frac{K_3}{A}, \quad b_2 = \frac{K_3(K_2 - c_{\text{а}})}{A^2}, \quad b_3 = \frac{K}{A^3}\left(1 - \frac{2c_{\text{а}}}{K_1} + \frac{c_{\text{Х}}}{K_{\text{НХ}}}\right).$$

Находя отсюда z, затем последовательно определяем $c_{\text{р}}$ по (10) и концентрации остальных компонентов по формулам:

$$c_0 = c_{\text{а}}\left(1 + \frac{c_{\text{р}}}{K_1} + \frac{c_{\text{р}}^{\,2}}{K_1 K_2} + \frac{c_{\text{р}}^{\,3}}{K_1 K_2 K_3}\right)^{-1}, \quad c_1 = \frac{c_0 c_{\text{р}}}{K_1}, \quad c_2 = \frac{c_1 c_{\text{р}}}{K_2}, \quad c_3 = \frac{c_2 c_{\text{р}}}{K_3} . \tag{12}$$

Таким образом, зная валовую концентрацию алюминия в растворе $c_{\text{а}}$, концентрацию буферных компонентов $c_{\text{Х}}$ и константы равновесия, можно вычислить концентрации продуктов гидролиза.

Расчеты проводились при следующих значениях параметров (все в моль/л):

$$K_1 = 10^{-1}, \;\; K_2 = 10^{-3}, \;\; K_3 = 10^{-5} . \tag{13}$$

В [2, 11] дается близкое значение $K_3 = 10^{-5.03}$. Там же приводится константа равновесия брутто-реакции $K = 10^{-9.1}$, что практически совпадает с произведением значений, указанных в (13).

Для раствора реагента, где буферные компоненты отсутствуют ($c_X = 0$), зависимость концентраций компонентов от валового содержания алюминия представлена на рис. 3 *а* в логарифмических координатах, точнее, с использованием традиционного понятия показателя, определяемого как pA ≡ –lg [A], где A – обозначение некоторого компонента, а [A] – его молярная концентрация. Видно, что при малом pAl (что соответствует большому валовому содержанию алюминия) доминирует трехзарядная форма Al^3, при большом pAl – нейтральная форма Al^0. Что касается концентраций форм Al^1 и Al^2, то они всегда малы по сравнению с доминантой.

Природная вода обладает щелочностью обычно до 5 мг-экв/л. Для оценок положим, что преобладает карбонатная щелочность, тогда $c_X = [HCO_3^-]$, а K_{HX} – это константа первой ступени диссоциации $H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$. По данным [1] $K_{HX} = 4 \cdot 10^{-7}$ моль/л при температуре около 20°C. Расчеты при этих допущениях и при значении $c_X = 4$ ммоль/л (что меньше указанного выше предела) приведены на рис. 3 *б*. По сравнению с предыдущим случаем наблюдается значительно более высокое pH, а также преобладание нейтральной формы алюминия над всеми остальными продуктами гидролиза.

В связи с тем, что концентрации форм Al^1 и Al^2 всегда малы по сравнению с Al^0 и Al^3, выражения (12) можно упростить:

$$c_0 \approx c_a \left(1 + c_p{}^3 / K\right)^{-1}, \quad c_3 \approx c_a \left(c_p{}^3 / K\right)\left(1 + c_p{}^3 / K\right)^{-1}. \tag{14}$$

Отсюда следует, что доминирование нейтральной или трехзарядной формы зависит от величины отношения $c_p{}^3 / K$. В случае, когда это отношение больше 1 (или, в терминах показателей, когда pH < pK/3 = 3, где pK = –lg *K*), преобладает форма Al^3, а в обратном случае – форма Al^0.

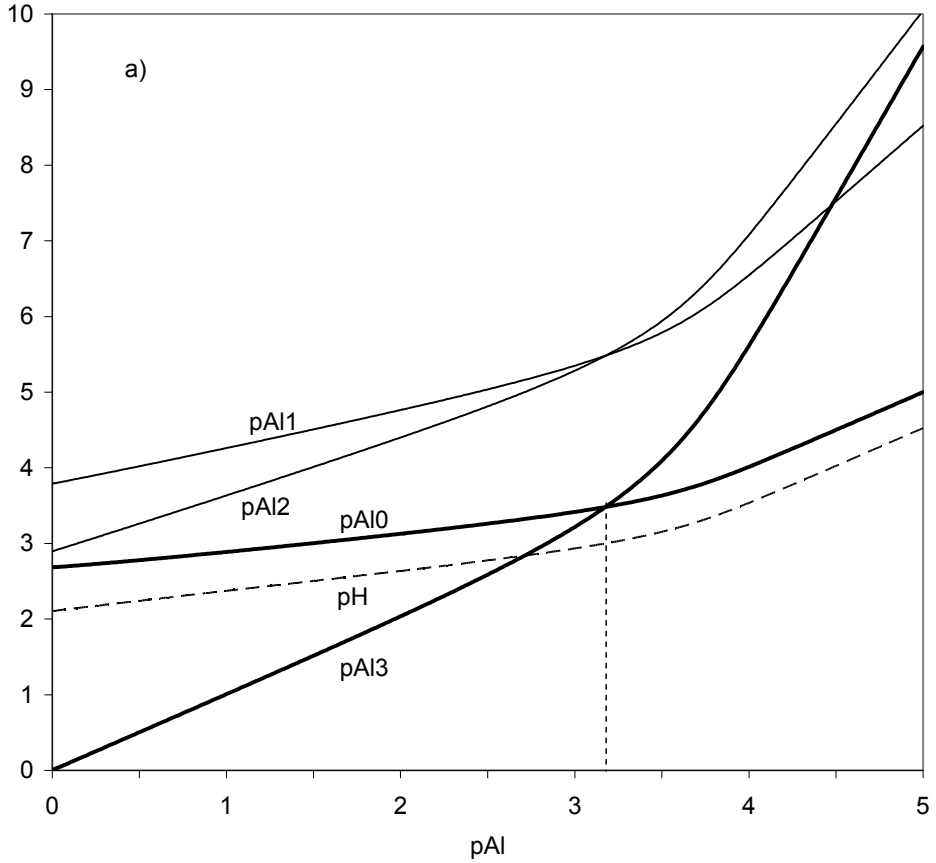
Анализ уравнения (11) показывает, что при наличии достаточного щелочного резерва воды, удовлетворяющего условию

$$c_X / K_{HX} >> 2c_a / K_1, \tag{15}$$

член $b_3 z$ в (11) преобладает над всеми предыдущими. Отбрасывая их, получим упрощенное уравнение $b_3 z - 1 = 0$, из которого находим *z*, а затем c_p:

$$c_p \approx 3c_a K_{HX} / c_X. \tag{16}$$

Выражения (14) и (16) дают приближенное решение задачи (10)-(12) при условии (15) и позволяют аналитически проследить зависимость концентраций основных компонентов раствора от параметров системы, таких как c_a, c_X и константы равновесия.



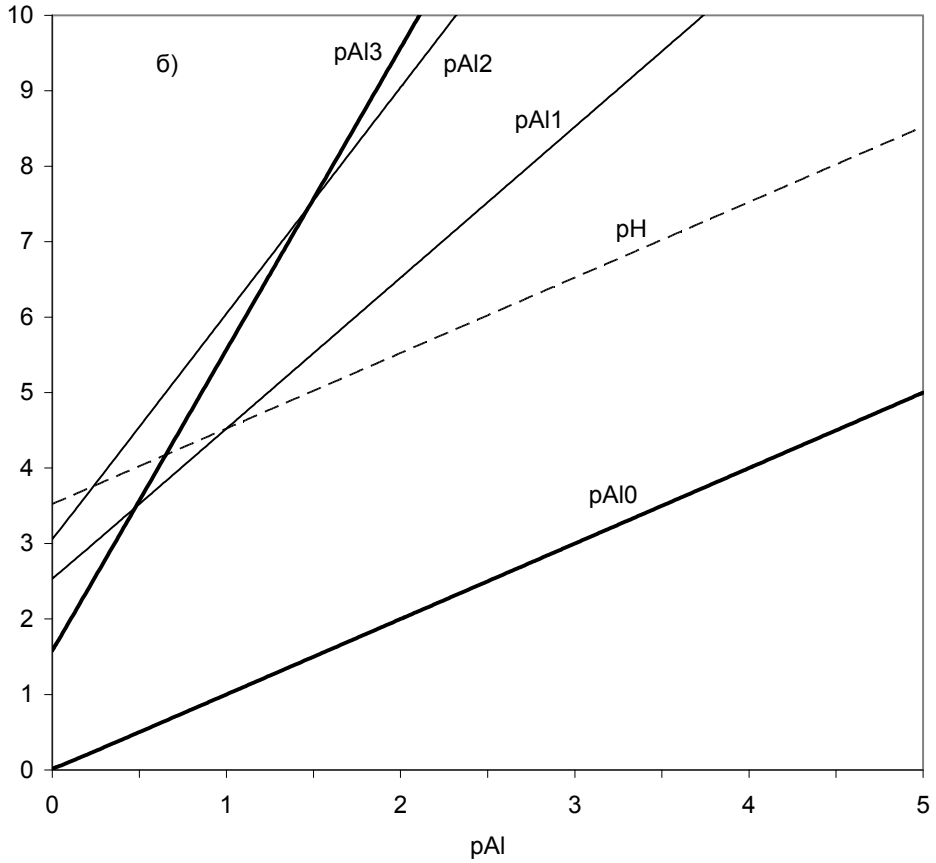


Рис. 3. Концентрации компонентов в зависимости от валового содержания алюминия (по осям отложены отрицательные логарифмы концентраций) при щелочности воды:

а – $c_{X0} = 0$, *б* – 4 ммоль/л.

КОАГУЛЯЦИЯ В ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЕ МЕЖДУ РАСТВОРАМИ

Профили компонентов

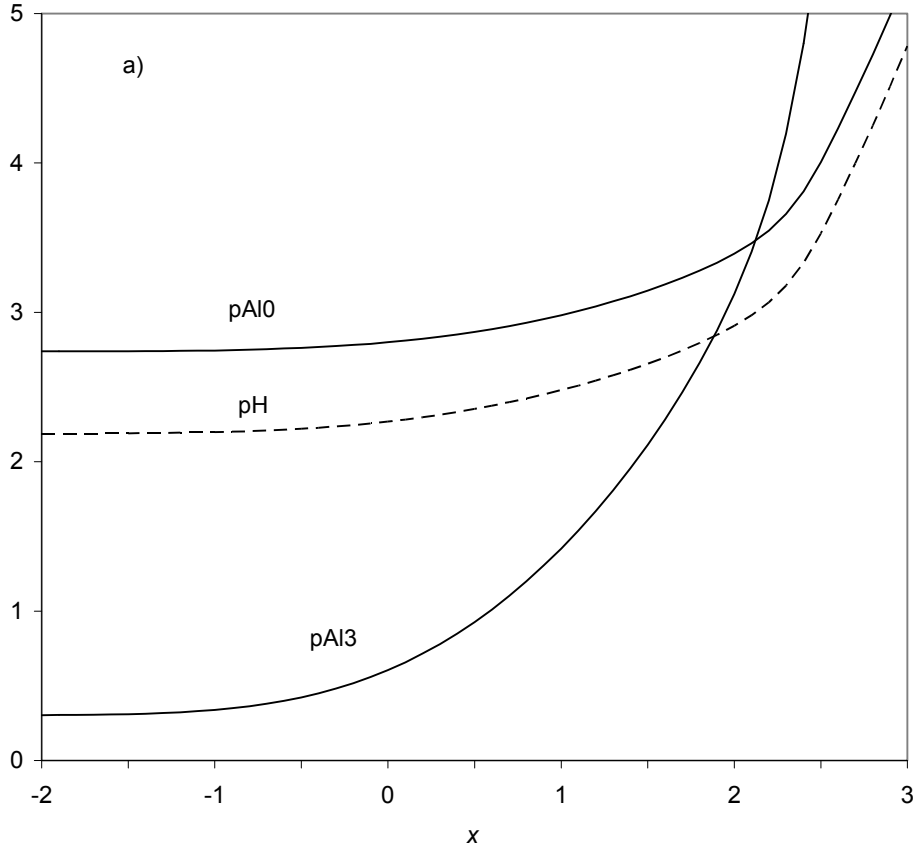
Рассмотрим трансформацию компонентов раствора в переходной зоне. Надо иметь в виду, что реакции, соответствующие переходу между различными формами алюминия, протекают с высокой скоростью, что обеспечивает установление локального равновесия между компонентами в каждой точке переходной зоны. Лимитирующим (медленным) процессом является перенос компонентов. Коэффициенты диффузии разных форм алюминия имеют близкие значения, что обеспечивается условием электронейтральности. Аналогичное предположение сделаем и для буферных компонентов. Предельно упрощая ситуацию, будем считать все коэффициенты диффузии одинаковыми. Тогда достаточно рассматривать валовой перенос алюминия (т.е. суммы всех его форм) и такой же перенос буферных соединений, а концентрации протонов и отдельных форм алюминия можно будет найти из условий локального равновесия. В этом и состоит конкретная реализация принципа подчинения, о котором говорилось ранее.

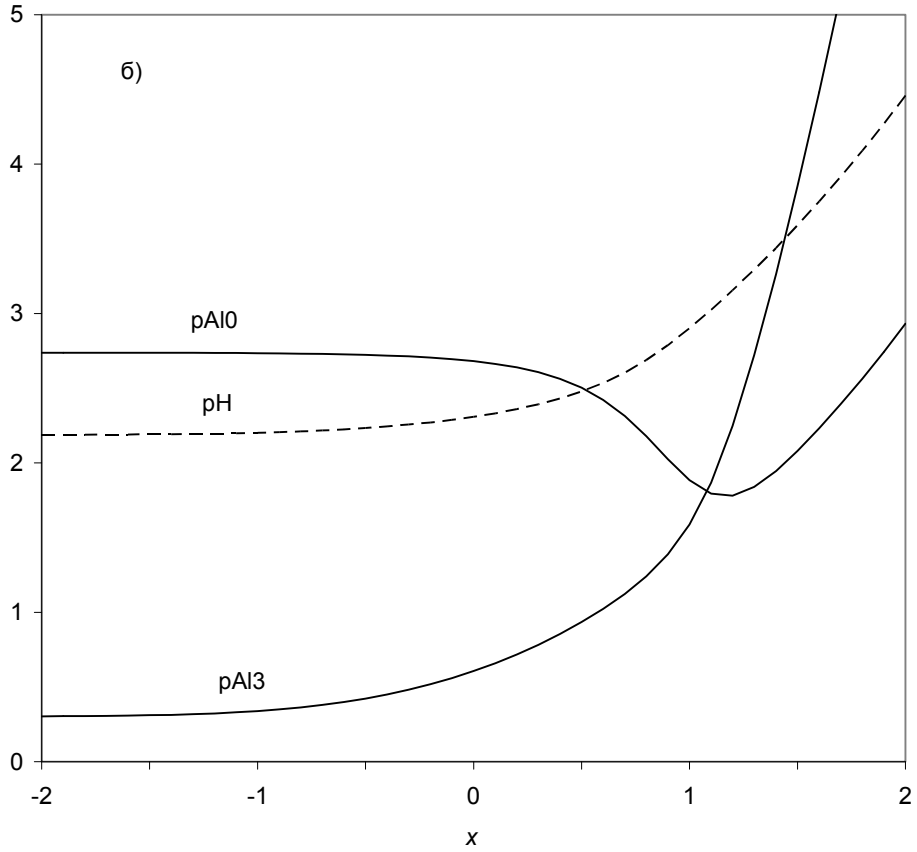
Перенос пассивной примеси в переходной зоне между смешиваемыми растворами был рассмотрен выше [см. задачу (1)-(2)]. Перенос алюминия и буферных соединений аналогичен переносу пассивной примеси, если ограничиться только их валовым содержанием, на котором не отражаются реакции гидролиза. Тогда можно использовать результаты, полученные ранее для примеси, и представить профили концентраций алюминия и буферных соединений в переходной зоне в виде:

$$c_{\mathrm{a}} = c_{\mathrm{a}0} f(x,t), \qquad c_{\mathrm{X}} = c_{\mathrm{X}0}[1 - f(x,t)],$$

где $c_{\mathrm{a}0}$ – концентрация алюминия в растворе реагента, $c_{\mathrm{X}0}$ – концентрация буферных компонентов в воде (щелочность воды); функция f была найдена ранее (см. рис. 2 и Приложение). Здесь и далее x и t – безразмерные переменные; переход к размерным величинам осуществляется с помощью замены $x \to x/\delta, \quad t \to Gt$. Гипотеза локального равновесия позволяет по величинам c_{a} и c_{X} найти локальные концентрации отдельных компонентов, используя формулы (10)-(12).

Расчеты проводились при $c_{\mathrm{a}0} = 0.5$ моль/л и при трех значениях $c_{\mathrm{X}0} = 0,\ 0.04$ и 4 ммоль/л, имитирующих разную щелочность обрабатываемой воды. Найденные стационарные профили концентраций основных компонентов показаны на рис. 4 *а, б, в*. Ввиду различий в концентрациях на несколько порядков, на графиках указаны не сами концентрации, а их показатели, т.е. отрицательные десятичные логарифмы концентраций. На всех графиках область $x < 0$ соответствует раствору реагента, а $x > 0$ – воде.


а)
pAl0
pH
pAl3
5
4
3
2
1
0
-2
-1
0
1
2
3
x


б)
pAl0
pH
pAl3
5
4
3
2
1
0
-2
-1
0
1
2
x

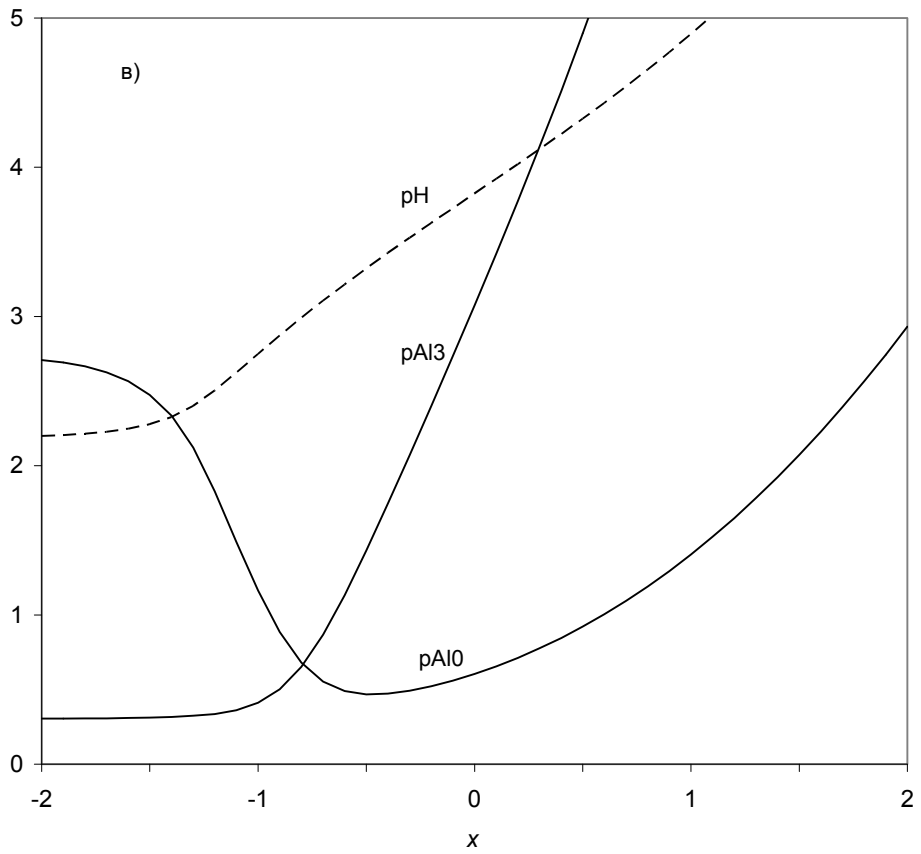


Рис. 4. Стационарные профили концентраций основных компонентов при щелочности воды: *а* – c_{X0} = 0, *б* – 0.04, *в* – 4 ммоль/л.

Преобладающими формами алюминия являются: нейтральная форма – при pH > 3, трехзарядная – при pH < 3. Промежуточные формы Al^2 и Al^1 всегда присутствуют в незначительных концентрациях и поэтому на рисунках не показаны. Смена доминанты $Al^3 \rightarrow Al^0$ происходит при pH = 3 в разных точках переходной зоны в зависимости от щелочности, а именно, в точках x = 2.1, 1.1 и –0.8 при щелочности c_{X0} = 0, 0.04 и 4 ммоль/л соответственно. При нулевой щелочности воды содержание нейтральной формы монотонно уменьшается в направлении от раствора реагента к воде (рис. 4 *а*). Напротив, при наличии щелочного резерва поведение Al^0 уже не монотонно: на кривой pAl^0 появляется минимум (рис. 4 *б, в*), что соответствует максимуму концентрации этой формы.

Размеры агрегатов

Накопление заряда в агрегатах препятствует продолжению коагуляции не только из-за возникновения двойного электрического слоя на поверхности агрегатов, создающего потенциальный барьер на пути их сближения, но и вследствие нарастания внутренних разрушающих напряжений, поскольку подвод извне крупных анионов исходной соли для компенсации заря-

да внутри агрегатов практически невозможен из-за стерических ограничений. Накопление заряда ограничивает размер устойчивых агрегатов и объясняет, почему образование крупных агрегатов возможно лишь при массовом участии нейтральной формы алюминия. Однако даже в агрегатах, построенных первоначально из частиц Al^0, возможна трансформация нейтральной формы в заряженную в соответствии с реакциями (5). Появление заряда внутри агрегата обусловлено свободным переносом протонов по водородным связям молекул воды, в изобилии содержащихся в агрегате. Такой перенос происходит в соответствии с описанным в литературе эстафетным механизмом [12, 13, 14]. Он обеспечивает беспрепятственное перемещение протонов по пространству как вне, так и внутри агрегатов, поскольку они содержат достаточное количество воды. В связи с этим, концентрация различных форм алюминия в агрегате должна быть практически такой же, как и в растворе. Тогда вероятность того, что агрегат объема V содержит ионные формы алюминия (напомним, что среди них преобладает Al^3), будет задаваться выражением $1-\exp(-c_3'V)$, где c_3' – это концентрация формы Al^3, выраженная в см$^{-3}$; связь с молярной концентрацией такова: $c_3' = c_3 N_A \cdot 10^{-3}$, где N_A – число Авогадро. Ввиду незначительности концентраций форм Al^1 и Al^2 по сравнению с Al^3, их можно не учитывать при подсчете вероятности. В соответствии с приведенной формулой вероятности, характерный (предельный) объем агрегата можно оценить как $V_c \approx 1/c_3'$. Существование агрегатов с объемом $V > V_c$ маловероятно, так как присутствие в них одноименных зарядов будет приводить к распаду.

Число частиц в предельном агрегате найдем следующим образом. Известно, что число частиц в агрегате зависит от его радиуса R как [15, 16, 17]

$$n \sim (R/a)^d, \tag{17}$$

где d – фрактальная размерность агрегата, a – характерный радиус частиц, составляющих агрегат. Фрактальная размерность зависит от режима агрегации и изменяется в интервале $1 \le d \le 3$, причем повышенные значения d соответствуют более однородной структуре агрегата (и, часто, более плотной), а пониженные – менее однородной, более рыхлой структуре с обилием линейных элементов. В литературе упоминаются фрактальные размерности агрегатов в пределах 1.7–2.5 [16, 18, 19]. Так как $R \sim V^{1/3}$, то $n \sim a^{-d} V^{d/3}$. Подставляя сюда $V = V_c \approx 1/c_3'$, получим оценку числа частиц в предельном агрегате:

$$n_c = \kappa (a^3 c_3')^{-d/3}, \tag{18}$$

где κ – числовая константа $\sim 10^{-1}$. Переходя в (18) к концентрации в молярных единицах и подставляя выражение для c_3 из (14), получим:

$$n_c = \kappa \left(\frac{1000}{N_A a^3 c_a} \; \frac{1 + c_p{}^3/K}{c_p{}^3/K} \right)^{d/3}. \tag{19}$$

В крайних случаях малых и больших pH возможны упрощения:

$$n_{\text{c}} = \kappa \left(\frac{1000}{N_{\text{A}} a^3 c_{\text{a}}} \right)^{d/3} \qquad \text{при} \quad \text{pH} < \text{pK}/3; \tag{20}$$

$$n_{\text{c}} = \kappa \left(\frac{1000K}{N_{\text{A}} a^3 c_{\text{a}} c_{\text{p}}^{\ 3}} \right)^{d/3} \qquad \text{при} \quad \text{pH} > \text{pK}/3. \tag{21}$$

Расчет n_{c} проводился при характерных значениях параметров $\kappa = 0.1$, $a = 2$ Å и $d = 2$. Указанное значение a – это оценка радиуса акватированного комплекса $Al(H_2O)_3(OH)_3$, выступающего в качестве главной ростовой единицы при агрегации. Принятое значение d – это среднее значение фрактальной размерности, следующее из данных наблюдений.

В стационарном состоянии изменение n_{c} в переходной зоне между растворами показано на рис. 5. При малой щелочности воды (c_{X0} = 0 и 0.04 ммоль/л) крупные агрегаты могут сформироваться только на достаточном удалении от границы контакта ($x > 1$) в области воды (кривые 1 и 2 на графике). Напротив, при высокой щелочности (c_{X0} = 4 ммоль/л) крупные агрегаты формируются с противоположной стороны границы контакта (x от –0.5 до 0) в области раствора реагента.

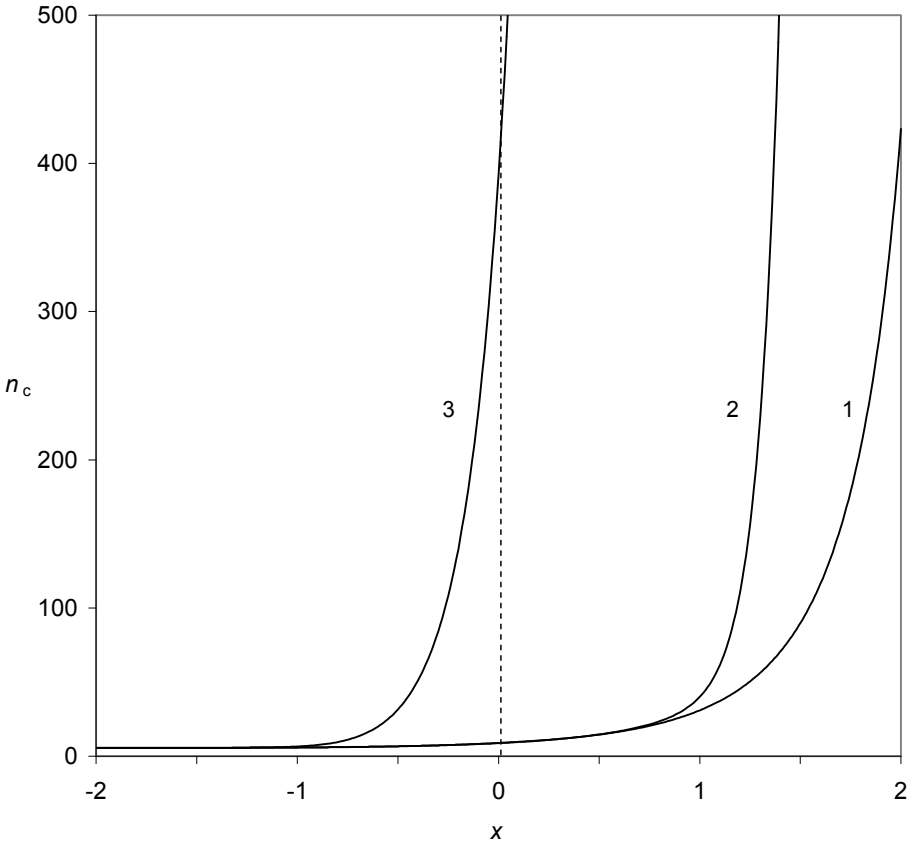


Рис. 5. Профили числа частиц в предельных агрегатах при щелочности воды:

1 – c_{X0} = 0, *2* – 0.04, *3* – 4 ммоль/л.

Коагуляция на молекулярных масштабах осуществляется по механизму броуновской диффузии, которая для частиц близких размеров протекает с удельной скоростью [20, 21] $\beta = 8kT/(3\eta W)$, где k – постоянная Больцмана, T – температура, η – динамическая вязкость среды, W – коэффициент замедления коагуляции, связанный с возможным наличием потенциального барьера.

При коагуляции достижение агрегатами предельного размера происходит за время порядка $2/(\beta c_0')$, где c_0' – это то же, что и c_0, но выраженное в см$^{-3}$. В типичных случаях значения входящих сюда величин можно оценить как $\beta \sim 10^{-13} - 10^{-11}$ см^3/с и $c_0 \sim 10^{-3} - 10^{-1}$ моль/л (см. рис. 4 *а, б, в*). Переходя от моль/л к см$^{-3}$, получим время $10^{-8} - 10^{-5}$ с. Для сравнения: задача переноса (1)-(2) характеризуется временным масштабом $G^{-1} \sim 10^{-2}$ с. Таким образом, по сравнению с переносом коагуляция проходит практически мгновенно. Это значит, что в каждой точке переходной зоны агрегаты успевают достичь предельного размера.

Наряду с ограничением размера агрегатов, обусловленным наличием заряда, существуют и другие лимитирующие факторы, такие как: 1) снос агрегатов течением в сторону границы контакта жидкостей, где действуют более жесткие ограничения на размер агрегатов; 2) разрушение крупных агрегатов в сдвиговом течении за счет отрыва фрагментов с их поверхности. Рассмотрим действие этих факторов.

Вследствие сноса течением агрегат может попасть в область, неблагоприятную для его роста из-за более низкого pH и преобладания ионной формы Al^3. Из рис. 5 видно, что такая ситуация осуществляется для кривых 1 и 2, соответствующих низкой щелочности воды. Действительно, в этих случаях рост агрегатов происходит на достаточном удалении от границы контакта жидкостей, где скорость течения высока (так как она пропорциональна x). Поэтому растущие агрегаты сносятся к границе, а там предельный размер существенно ниже.

Для оценки величины сноса рассмотрим коэффициент броуновской диффузии агрегата, который, как следует из формулы Стокса-Эйнштейна [20], обратно пропорционален его размеру: $D_n \sim R^{-1}$. В свою очередь, размер агрегата и число частиц в нем связаны степенной зависимостью (17), что дает $D_n = Dn^{-1/d}$, где D – коэффициент молекулярной диффузии. Вместе со снижением D_n уменьшается и толщина диффузионного слоя, в котором распределены агрегаты:

$$\delta_n = \sqrt{2D_n / G} = \delta\, n^{-1/(2d)}.$$

Разность $\delta - \delta_n$ характеризует величину сноса агрегатов в направлении границы контакта жидкостей $x = 0$.

При приближении к границе падает pH и увеличивается концентрация ионной формы Al^3, что согласно (18) приводит к снижению предельного размера агрегатов n_c. Наиболее крупные из жизнеспособных агрегатов теперь располагаются на расстоянии δ_n от границы или, в безразмерных единицах, в точке

$$x_n = \delta_n / \delta = n^{-1/(2d)}.$$

Концентрация формы Al^3 в этой точке равна $c_3'(x_n)$ (см$^{-3}$), что в соответствии с (18) дает уравнение для нахождения предельного размера агрегата:

$$n = \kappa[a^3 c_3'(x_n)]^{-d/3}. \tag{22}$$

Так как вблизи границы pH < 3, можно вместо (22) использовать приближенное уравнение (20), в котором $c_a = c_{a0} f_\infty(x_n)$, где $f_\infty(x) = f(x,\infty)$ – стационарный концентрационный профиль (см. рис. 2 и Приложение). Решение (22) (или соответствующего приближенного уравнения) относительно *n* дает n_c = 15, что соответствует точке x_n = 0.51 и значению pAl^3 = 0.94. Разница между точным и приближенным уравнением состоит в том, что в последнем выпадает зависимость от щелочности. Однако, как показывает решение точного уравнения (22), эта зависимость несущественна: значения n_c в случаях c_{X0} = 0 и 0.04 отличаются всего на 1%.

При щелочности c_{X0} = 4 ммоль/л ситуация иная (см. рис. 5). Рост агрегатов происходит со стороны раствора реагента, и хотя агрегаты по-прежнему сносятся к границе, они имеют там лучшие условия для роста. Это выражается в увеличении предельного размера n_c до 400 в точке $x = 0$. Таким образом, наиболее крупные агрегаты будут концентрироваться на границе контакта жидкостей.

С ростом щелочности воды на границе контакта ($x = 0$) будут появляться всё более крупные агрегаты, как следует из рис. 6 (расчеты проводились по точной зависимости (18)). Кроме того, видно, что уменьшение концентрации раствора реагента также приводит к укрупнению агрегатов.

Приближенное аналитическое выражение для n_c на границе контакта выводится из (19) следующим образом. Прежде всего, учтем, что при $x = 0$ имеем $c_X = c_{X0}/2$ и $c_a = c_{a0}/2$. Далее, предполагаем выполнение условия (15) в точке $x = 0$, которое можно представить в виде

$$c_{X0} >> 2c_{a0}K_{HX}/K_1. \tag{23}$$

Это позволяет воспользоваться выражением (16) для c_p. Наконец, если на границе контакта жидкостей pH > pK/3, то n_c можно найти из (21). Указанное ограничение на pH эквивалентно неравенству $c_p{}^3/K << 1$, что с учетом (16) можно записать как

$$c_{X0} > 3c_{a0}K_{HX}/K^{1/3}. \tag{24}$$

Поскольку $K^{1/3} = 10^{-3}$, а $K_1 = 10^{-1}$, то выполнение условия (24) автоматически влечет за собой выполнение (23). Все эти соображения приводят к следующему результату:

$$n_{\text{c}}(x=0) \approx \kappa \left(\frac{2000 K c_{\text{X0}}^3}{27 N_{\text{A}} a^3 K_{\text{HX}}^3 c_{\text{a0}}^4} \right)^{d/3} \tag{25}$$

при условии (24).

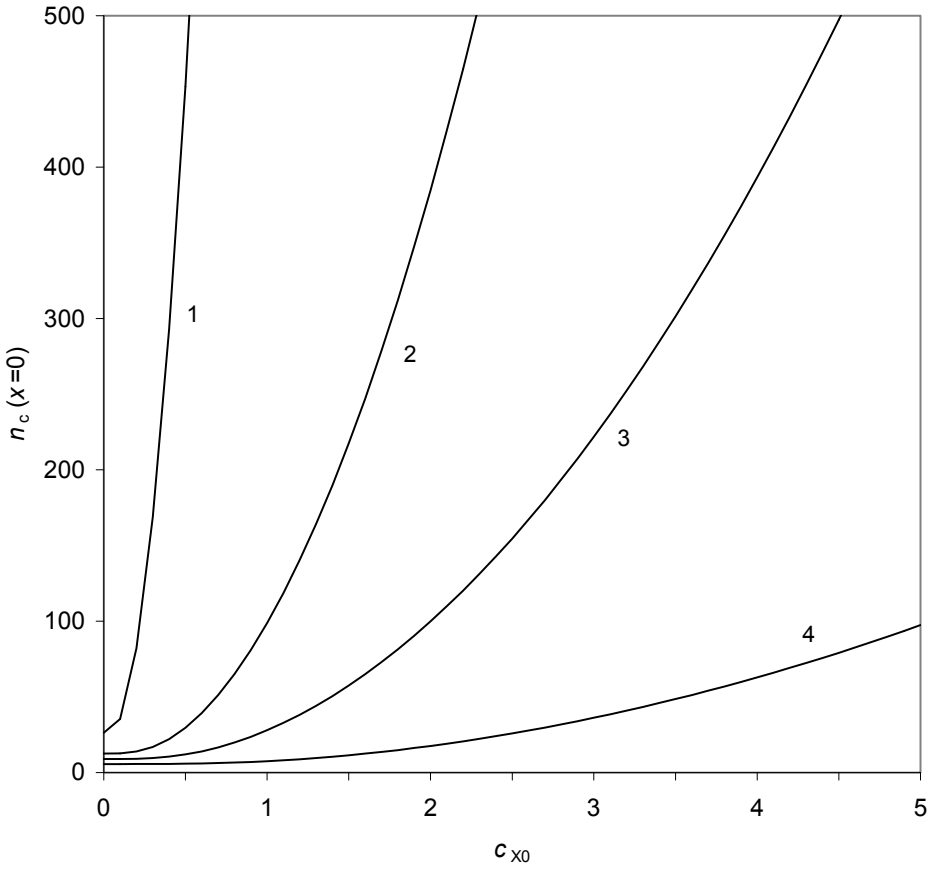


Рис. 6. Число частиц в предельном агрегате на границе контакта жидкостей в зависимости от щелочности воды c_{X0} при концентрации раствора реагента:

1 – c_{a0} = 0.1, *2* – 0.3, *3* – 0.5, *4* – 1 моль/л.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Отметим некоторые ограничения и упрощения в рамках предпринятого подхода.

1. Прежде всего, подчеркнем, что все полученные в данной работе результаты относятся к начальному этапу смешения жидкостей, который отсчитывается от момента их соприкосновения до момента, когда размеры элементов рельефа поверхности контакта жидкостей, уменьшаясь с течением времени, сравниваются по порядку величины с толщиной диффузионного слоя.

2. При построении модели использовано понятие поверхности контакта жидкостей (раствора реагента и воды), которое является математической идеализацией тонкой переходной зоны между жидкостями. Она имеет силу на начальной стадии смешения, когда жидкости еще сохраняют свою индивидуальность. Использование этой идеализации удобно для формулировки математической модели.

3. Модель конвективно-диффузионного переноса пассивной примеси записана для неограниченного пространства. На самом деле, рассматриваемые процессы ограничены размерами элементов рельефа поверхности контакта жидкостей. Однако, поскольку толщина диффузионного слоя намного меньше, можно формально рассматривать перенос компонентов в бесконечном пространстве.

4. Коагуляционные агрегаты не одинаковы по своим свойствам: их состав и структура варьируют относительно некоторых средних величин. Поскольку ставилась задача приблизительной оценки размеров формирующихся агрегатов, распределенность их свойств не учитывалась, а делались оценки на основе некого среднего состава, отвечающего равновесным условиям при заданных pH и концентрации буферных компонентов.

Обсудим некоторые результаты проведенного исследования.

Установление стационарного состояния в переходной зоне между жидкостями фактически означает образование запирающего слоя, препятствующего дальнейшему выходу компонента из раствора реагента в воду. Основная причина этого явления состоит в растяжении поверхности контакта жидкостей, что вызывает течение к ней с обеих сторон со скоростью, возрастающей с удалением от поверхности. Запирающий слой сохраняется на протяжении всей начальной стадии смешения, а его разрушение начинается, когда средняя толщина элементов раствора (слоев, выступов) уменьшается до значения, сопоставимого с толщиной переходной зоны.

В стационарном состоянии сохраняются постоянными не только концентрации компонентов, но и размеры агрегатов. По существу, речь идет об остановке коагуляции на время, пока не закончится начальный этап смешения жидкостей.

Проведенный анализ позволяет сделать некоторые заключения относительно средних размеров агрегатов, сохраняющихся в течение этого этапа. Прежде всего, отметим, что условие (24) при подстановке типичных численных значений констант равновесия сводится к $c_{\text{X}0} > 10^{-3} c_{\text{a}0}$. Например, при достаточно высокой концентрации раствора реагента $c_{\text{a}0} = 1$ моль/л должно быть $c_{\text{X}0} > 1$ ммоль/л, что вполне укладывается в реальный интервал изменения щелочности природной воды – до 5 ммоль/л.

При малой щелочности воды $c_{\text{X}0} < 10^{-3} c_{\text{a}0}$ крупные агрегаты не выживают из-за сноса течением в сторону границы контакта жидкостей, где они уменьшаются до размера в 15 частиц.

Напротив, при достаточном щелочном резерве воды $c_{\text{X}0} > 10^{-3} c_{\text{a}0}$ в переходной зоне формируются крупные агрегаты, характерное число частиц в которых существенно зависит как от щелочности воды, так и от концентрации раствора реагента. Согласно (25) имеем

$$n_{\text{c}} \approx 4 \cdot 10^{6} c_{\text{X}0}^{d} \; c_{\text{a}0}^{-4d/3} .$$

Следовательно, рост щелочности приводит к укрупнению агрегатов, а рост концентрации раствора реагента – к уменьшению их размеров. Знание этой зависимости открывает возможности регулирования размера агрегатов на начальном этапе смешения как за счет корректировки щелочности воды, так и посредством изменения концентрации раствора реагента.

С течением времени область, занимаемая раствором реагента, приобретает всё более иррегулярную структуру, где тонкие прослойки концентрированного раствора перемежаются водой. До тех пор, пока такие прослойки имеют толщину, намного превышающую толщину диффузионного слоя, сохраняется описанная выше ситуация, т.е. агрегаты, достигшие предельного размера, прекращают свой рост. Когда же эти толщины сравниваются, начинается диффузионный отток вещества из прослойки раствора, что сопровождается уменьшением концентрации алюминия в переходной зоне и повышением pH. Всё это инициирует новую вспышку коагуляционного роста агрегатов. Однако если на начальном этапе коагуляция осуществлялась, главным образом, за счет присоединения мономеров, то теперь первичными частицами для коагуляции становятся те агрегаты, которые сформировались ранее. Начавшийся новый этап коагуляции продолжается и после выравнивания концентраций и, как было показано в работах [22, 23, 24], завершается формированием двух разномасштабных фракций дисперсной фазы, находящихся в динамическом равновесии между собой (конечно, если не меняются условия проведения процесса). При этом крупная фракция представлена агрегатами с размерами, распределенными в окрестности равновесного размера, где соблюдается баланс между присоединением первичных частиц и отрывом фрагментов с поверхности агрегатов под действием сдвигового течения. Мелкая же фракция включает те самые оторвавшиеся от агрегатов фрагменты.

Таким образом, можно констатировать существование двух важных явлений на начальном этапе смешения раствора реагента с водой: 1) формирование запирающего слоя, препятствующего смешению жидкостей за счет диффузионного переноса компонентов; 2) остановка коагуляции (после достижения агрегатами своего предельного размера) до конца начального этапа смешения.

ВЫВОДЫ

Отметим основные результаты работы.

1. Рассмотрена модель микросмешения, которая сведена к задаче диффузии компонента через поверхность контакта жидкостей при наличии течения к ней с обеих сторон со скоростью, пропорциональной расстоянию до этой поверхности. Найдена эволюция концентрации компонента в переходной зоне между смешиваемыми жидкостями, которая описывается универсальной функцией координаты и времени (без параметров). Показано, что с течением времени устанавливается стационарный профиль компонента. В стационарном состоянии поток растворенного компонента вдоль оси, поперечной поверхности контакта, равен нулю, т.е. компонент не выносится из раствора реагента в воду. Это явление можно трактовать, как формирование запирающего слоя, препятствующего смешению жидкостей на молекулярном уровне (за счет диффузии).

2. Построена модель гидролиза соли алюминия, которая применима при высокой концентрации раствора. Получены аналитические выражения для pH и концентраций продуктов гидролиза в зависимости от исходной концентрации раствора реагента, щелочности воды и констант равновесия реакций гидролиза.

3. Проведен анализ кинетики коагуляции на начальном этапе смешения раствора реагента с водой. Показано, что при достаточно низких pH агрегаты не могут расти выше некоторого предельного размера, для которого найдена зависимость от концентрации раствора реагента и щелочности воды. Знание этой зависимости открывает возможности регулирования размера агрегатов на начальном этапе смешения как за счет корректировки щелочности воды, так и посредством изменения концентрации раствора реагента.

4. Рассмотрено поведение агрегатов в зависимости от щелочности воды. При малой щелочности наиболее крупные агрегаты ($\sim 10^2$ частиц) формируются на достаточном удалении от границы контакта жидкостей (в области воды), после чего они сносятся течением к границе, где уменьшаются до размера порядка 10^1 частиц. При высокой щелочности крупные агрегаты формируются с противоположной стороны границы раздела (т.е. в области раствора реагента); они также сносятся к границе, но там условия более благоприятны для роста, что способствует образованию более крупных агрегатов. По достижении предельного размера рост агрегатов прекращается, и агрегаты сохраняют свои размеры до конца начального этапа смешения жидкостей. По существу, речь идет об остановке коагуляции на время, пока не закончится этот этап процесса.

ПРИЛОЖЕНИЕ. ПЕРЕНОС РАСТВОРЕННОГО КОМПОНЕНТА В ОКРЕСТНОСТИ РАСТЯГИВАЕМОЙ ГРАНИЦЫ

Исходим из постановки задачи (4). Примем во внимание два обстоятельства. Первое состоит в том, что $\bar{\theta}(x)$ можно аппроксимировать формулой

$$\bar{\theta}(x) \approx \frac{1}{2}\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{2t_0}}\right), \tag{26}$$

которая дает ступенчатую функцию (3) в пределе $t_0 \to 0$, где erfc = 1 – erf, erf – функция ошибок.

Второе обстоятельство связано с тем, что по мере приближения к границе контакта жидкостей скорость конвективного переноса уменьшается, обращаясь в нуль на самой границе. Следовательно, при малых значениях x можно пренебречь конвективным членом в (4), переходя к чисто диффузионной задаче. Ее решение

$$f(x,t) = \frac{1}{2}\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{2t}}\right) \tag{27}$$

согласуется с начальным условием в форме (26). Ошибка, допускаемая при отбрасывании в (4) конвективного члена, оценивается как

$$\left|\frac{x\partial f/\partial x}{\partial f/\partial t}\right| = t\,,$$

что получено путем подстановки сюда вместо c выражения (27). Видно, что ошибка растет пропорционально времени, так что диффузионное приближение (27) задачи переноса можно использовать лишь на малых временах $t << 1$.

Нетрудно найти стационарное решение задачи (4):

$$f(x) = \frac{1}{2}\operatorname{erfc}(x)\,;$$

оно достигается в пределе $t \to \infty$.

Представим решение задачи (4) в виде суммы стационарного решения и нестационарной добавки v:

$$f(x,t) = \frac{1}{2}\operatorname{erfc}(x) + v(x,t)\,. \tag{28}$$

Функция $v(x,t)$ находится из решения задачи с нулевыми граничными условиями:

$$\begin{aligned} &\frac{\partial v}{\partial t} - x\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{1}{2}\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} = 0, \quad t > t_0, \quad -\infty < x < \infty, \\ &v(x,t_0) = v_0(x), \quad v(\pm\infty,t) = 0, \end{aligned} \tag{29}$$

где

$$v_0(x) = \frac{1}{2}\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{2t_0}}\right) - \frac{1}{2}\operatorname{erfc}(x) \tag{30}$$

и в решении надо взять предел $t_0 \to 0$.

Решение задачи (29) ищем путем подстановки в (29) $v(x,t) = u(x)T(t)$ и разделения переменных, что дает

$$\frac{2T'}{T} = \frac{u'' + 2xu'}{u} = -\lambda ,$$

откуда

$$T = C\exp\left[-(\lambda/2)(t - t_0)\right], \quad u'' + 2xu' + \lambda u = 0 .$$

Преобразование $u = y\exp(-x^2)$ приводит к уравнению Эрмита

$$y'' - 2xy' + (\lambda - 2)y = 0 ,$$

которое, как известно [25], имеет спектр собственных значений

$$\lambda = 2n + 2 , \quad n = 0, 1, \ldots ,$$

а в качестве собственных функций выступают полиномы Эрмита

$$y = H_n(x) .$$

Решение задачи (29) можно записать в виде разложения по собственным функциям:

$$v(x,t) = e^{-x^2}\sum_{n=0}^{\infty} a_n H_n(x) e^{-(n+1)(t-t_0)} , \tag{31}$$

где

$$a_n = \frac{1}{2^n n!\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{\infty} v_0(x) H_n(x)dx .$$

Преобразование интеграла с учетом (30) и известных свойств функций [25]:

$$\operatorname{erf}(-x) = -\operatorname{erf}(x) , \quad H_n(-x) = (-1)^n H_n(x) , \quad H_n'(x) = 2nH_{n-1}(x) ,$$

$$\int_0^{\infty} e^{-x^2} H_{2n}(\alpha x)dx = (\sqrt{\pi}/2)[(2n)!/n!](\alpha^2 - 1)^n ,$$

приводит к следующему результату:

$$a_{2n} = 0, \quad a_{2n+1} = \frac{(2t_0 - 1)^{n+1}}{2^{2n+2}(n+1)!\sqrt{\pi}} . \tag{32}$$

Подстановка (32) в (31) дает:

$$v(x,t) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(2t_0 - 1)^n}{2^{2n} n!} H_{2n-1}(x) e^{-2n(t-t_0)} .$$

Для численных расчетов надо использовать рекуррентную формулу

$$H_{n+1}(x) = 2xH_n(x) - 2nH_{n-1}(x) , \quad H_0(x) = 1, \quad H_1(x) = 2x$$

и вместо $H_n(x)$, которое быстро растет с n, ввести функцию $h_n(x)$ по соотношениям

$$\frac{h_{2n}(x)}{H_{2n}(x)} = \frac{h_{2n+1}(x)}{H_{2n+1}(x)} = \frac{(-1)^n}{2^{2n}(n+1)!}.$$

В итоге получим расчетные формулы:

$$v(x,t) = -\frac{1}{4\sqrt{\pi}} e^{-x^2} \sum_{n=1}^{\infty} h_{2n-1}(x)(1-2t_0)^n e^{-2n(t-t_0)}, \tag{33}$$

$$h_0(x) = 1, \quad h_1(x) = 2x,$$

$$h_{2n+1}(x) = 2xh_{2n}(x) + \frac{n}{n+1} h_{2n-1}(x),$$

$$h_{2n+2}(x) = \frac{1}{2n+4}\left[-xh_{2n+1}(x) + (2n+1)h_{2n}(x)\right].$$

Функция $f(x,t)$ находится в соответствии с (28). Так как в (33) надо перейти к пределу $t_0 \to 0$, то можно заключить, что функция $f(x,t)$ не содержит параметров.

Результаты расчетов по этим формулам представлены на рис. 2. Надо иметь в виду, что при выборе $t_0 = 0$ сумма в (33) в момент времени $t = 0$ расходится. Поэтому в расчетах надо брать $t_0 > 0$. В данных расчетах использовалось значение $t_0 = 0.0001$. Сходимость при $t = t_0$ достигалась суммированием в (33) до $n = 10^5$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клячко В.А., Апельцин И.Э. Очистка природных вод. М.: Стройиздат, 1971.
2. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами. М.: Наука, 1977.
3. Хакен Г. Синергетика: Иерархия неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах. М.: Мир, 1985.
4. Долгоносов Б.М. Бинарная кристаллизация при турбулентном смешивании растворов // Теор. основы хим. технол. 1995. Т. 29. № 3. С. 285-299.
5. Красицкий В.П., Филимонов М.Л., Фрост В.А. Математическое описание турбулентного горения // Вопросы теории горения. М.: Наука, 1970. С. 7.
6. Кузнецов В.Р., Сабельников В.А. Турбулентность и горение. М.: Наука, 1986.
7. Muzzio F.J., Ottino J.M. Dynamics of a lamellar system with diffusion and reaction: Scaling analysis and global kinetics // Phys. Rev. A. 1989. V. 40. No. 12. P. 7182.
8. Muzzio F.J., Ottino J.M. Diffusion and reaction in a lamellar system: Self-similarity with finite rates of reaction // Phys. Rev. A. 1990. V. 42. No. 10. P. 5873.
9. Drummond I.T., Munch W. Turbulent stretching of line and surface elements // J. Fluid Mech. 1990. V. 215. P.45.

10. Левицкий Э.А., Максимов В.Н. О составе продуктов гидролиза в растворах хлористого алюминия // ДАН. 1961. Т. 141. № 4. С. 865-868.
11. Stumm W., Morgan J.J. Chemical aspects of coagulation // JAWWA. 1962. V. 54. No. 8. P. 971-992.
12. Marx D., Tuckerman M.E., Hutter J., Parrinello M.. The nature of the hydrated excess proton in water // Nature. 1999. V. 397. P. 601.
13. Proton Transport in Water // Web site: http://homepages.nyu.edu/~mt33/ionsolv/ionsolv.html
14. Gomez M.A., Pratt L.R. New models for aqueous systems: construction of vibrational wave functions for use in Monte Carlo simulations // Web site: http://cnls-www.lanl.gov/Highlights/1999-02/html/
15. Meakin P., Skjeltorp A.T. // Adv. Phys. 1993. V. 42. P. 1.
16. Cai J., Lu N., Sorensen C.M. Analysis of fractal cluster morphology parameters : structural coefficient and density autocorrelation function cutoff // J. Colloid Interface Sci. 1995. V. 171. P. 470.
17. Потанин А.А., Муллер В.М. Моделирование агрегации при течении коллоидных дисперсий // Коллоид. журн. 1995. Т. 57. №4. С. 553-560.
18. Torres F.E., Russel W.B., Schowalter W.R. // J. Colloid Interface Sci. 1991. V. 145. P. 51.
19. Wu M.K., Friedlander S.K. // J. Colloid Interface Sci. 1993. V. 159. P. 246.
20. Swift D.L., Friedlander S.K. The coagulation of hydrosols by Brownian motion and laminar shear flow // J. Colloid Sci. 1964. V. 19. P. 621-647.
21. Gardner K.H., Theis T.L. A unified kinetic model for particle aggregation // J. Colloid Interface Sci. 1996. V. 180. P. 162-173.
22. Долгоносов Б.М. Кинетика коагуляции-фрагментации. Равновесный спектр агрегатов в движущихся суспензиях // Теор. основы хим. технол. 2001. Т. 35. №5. С. 465-471.
23. Долгоносов Б.М. Эволюция спектра агрегатов в дисперсной системе с обратимой коагуляцией // Коллоид. журн. 2002. Т. 64. №3. С. 325-333.
24. Долгоносов Б.М. Численное моделирование формирования дисперсной фазы с коагуляцией-фрагментацией частиц // Теор. основы хим. технол. 2002. Т. 36. №6. С. 592-598.
25. Справочник по специальным функциям / Ред. М. Абрамовиц, И. Стиган. М.: Наука, 1979.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

A	масштаб концентрации протонов
a	характерный радиус частиц, составляющих агрегат
C_0	исходная концентрация компонента в растворе реагента
c	концентрация компонента
c_0, c_1, c_2, c_3	молярные концентрации нейтральной, одно-, двух- и трехзарядной форм алюминия
c_0', c_3'	концентрации нейтральной и трехзарядной форм алюминия в см$^{-3}$
c_{a}	валовая концентрация алюминия
c_{a0}	валовая концентрация алюминия в растворе реагента
c_{p}	концентрация протонов
c_{HX}	концентрация связанной формы HX
c_{X}	концентрация буферных ионов
c_{X0}	концентрация буферных ионов в воде
D	коэффициент молекулярной диффузии компонента
D_n	коэффициент диффузии агрегата
d	фрактальная размерность коагуляционного агрегата
f	безразмерная концентрация компонента
G	градиент скорости течения
K	константа равновесия брутто-реакции гидролиза
K_1, K_2, K_3	константы равновесия отдельных стадий гидролиза
K_{HX}	константа равновесия связывания буферных ионов с протоном
k	постоянная Больцмана
N_A	число Авогадро
n	мерность агрегата (число частиц)
n_{c}	число частиц в предельном агрегате
pK	$= -\lg K$
R	радиус агрегата
s	размер элемента рельефа границы раздела жидкостей
L	длина контура поперечного сечения струи
ℓ	внутренний масштаб турбулентности
T	температура
t	время
V	объем агрегата
V_{c}	объем предельного агрегата
W	коэффициент замедления коагуляции

x	координата вдоль оси, перпендикулярной к границе раздела жидкостей
z	безразмерная концентрация протонов
β	удельная скорость коагуляции
δ	толщина молекулярного диффузионного слоя
δ_n	толщина диффузионного слоя для агрегатов
ε	диссипация турбулентной энергии на единицу массы
η	динамическая вязкость жидкости
$\bar{\theta}$	ступенчатая функция (3)
κ	числовая константа в (18)
ν	кинематическая вязкость жидкости