

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
«ПРИДНЕСТРОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. Т.Г. ШЕВЧЕНКО

Естественно-географический факультет

*Кафедра техносферной безопасности*

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ВОДО- И ГАЗООЧИСТКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ

*Учебное пособие*

*для магистрантов очной и заочной формы обучения*

*Инженерно-технического института*

Тирасполь, 2021

УДК 628.1/5: 669.184.152.4(075.8)  
ББК Н761.104я 73+ Л111.5я73 + Ж693я73  
Т 33

**Составитель**

*В.В. Минкин, канд. техн. наук, доц.*

**Рецензенты:**

*А.И. Дикусар, д-р хим. наук, проф.*

*И.П. Капитальчук, канд. геогр. наук, доц.*

Т 33

**Теоретические** основы и перспективные методы водо- и газоочистки и переработки отходов: Учебное пособие для магистрантов очной формы обучения Инженерно-технического института / Сост. В.В. Минкин. – Тирасполь, 2021. – 148 с. (в обл.)

Пособие рассчитано на магистрантов Инженерно-технического института ПГУ, будет также будет полезно студентам и магистрантам ЕГФ и других технических вузов и колледжей.

УДК 628.1/5: 669.184.152.4(075.8)  
ББК Н761.104я 73+ Л111.5я73 + Ж693я73

Рекомендовано Научно-методическим Советом ПГУ им. Т.Г. Шевченко

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	5
<b>ЧАСТЬ 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОЧИСТКИ ГАЗОВ</b> .....	9
Тема 1. Очистка газообразных выбросов от пылей и тумана .....	9
1.1. Основные свойства пылей и эффективность их улавливания .....	10
1.2. Очистка газов в сухих механических пылеуловителях .....	15
1.3. Очистка газов в фильтрах .....	21
1.4. Очистка газов в мокрых пылеуловителях .....	26
1.5. Электрические методы очистки газов от пыли и тумана .....	32
Тема 2. Адсорбционные и хемосорбционные методы очистки газов .....	35
2.1. Общие положения .....	35
2.1. Механизм и особенности адсорбции .....	38
2.2. Кинетические закономерности адсорбции .....	39
2.3. Практическое применение адсорбционного метода очистки газов .....	42
2.4. Десорбция поглощенных компонентов газа .....	43
Тема 3. Абсорбционные методы очистки газов .....	45
3.1. Общие положения .....	45
3.2. Кинетические закономерности абсорбции .....	45
3.3. Практическое применение процессов абсорбции .....	48
Тема 4. Каталитические и термокatalитические методы очистки отходящих газов .....	50
4.1. Общие понятия .....	50
4.2. Сущность каталитических процессов газоочистки .....	52
4.3. Кинетические закономерности реакции гетерогенного катализа .....	53
4.4. Практическое применение процессов термокatalитической очистки .....	58
<b>ЧАСТЬ 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД</b> .....	60
Тема 5. Методы очистки сточных вод от грубодисперсных примесей .....	60
5.1. Общие понятия .....	60
5.2. Оборудование и технологии для удаления из сточных вод грубодисперсных примесей .....	61

Тема 6. Методы очистки сточных вод от тонкодисперсных примесей.....	69
6.1. Удаление мелкодисперсных частиц фильтрованием.....	69
6.2. Удаление взвешенных частиц под действием центробежных сил и отжиманием.....	73
6.3. Физико-химические методы очистки сточных вод.....	76
Тема 7. Методы очистки сточной воды от растворимых минеральных примесей.....	91
7.1. Ультрафильтрация и обратный осмос [17].....	91
7.2. Электрохимические методы очистки сточных вод.....	95
Тема 8. Методы очистки сточных вод от органических примесей.....	104
8.1. Общие принципы биологической очистки сточных вод.....	104
8.2. Потребность микроорганизмов в макро- и микроэлементах.....	105
8.3. Биохимические методы очистки сточных вод.....	107
<b>ЧАСТЬ 3. ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЙ (ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ).....</b>	<b>120</b>
Тема 9. Источники, классификация, методы первичной переработки твердых промышленных и бытовых отходов.....	121
9.1. Источники и классификация твердых отходов.....	121
9.2. Методы первичной переработки твердых отходов.....	123
Тема 10. Технология переработки наиболее распространенных в Приднестровье видов твердых промышленных и бытовых отходов.....	132
10.1. Производство пигментов из огарков и огарковой пыли.....	132
10.2. Переработка отходов резины и изделий на ее основе.....	135
10.3. Переработка отходов производства пластических масс и изделий на их основе.....	142
<b>РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА.....</b>	<b>146</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Проблема глобального загрязнения окружающей среды отходами промышленного и сельскохозяйственного производств в настоящее время выходит на первое место среди других проблем современности.

Природа – целостная система со множеством сбалансированных связей в круговоротах химических веществ. Развитие промышленного и сельскохозяйственного производства вызвало серьезные нарушения в круговоротах большинства химических веществ, содержащих углерод, азот, кислород, азот, серу и другие биогенные элементы. Сегодня производственная деятельность человека связана с использованием разнообразных природных ресурсов, объемы применения которых значительно превышают объемы природных круговоротов веществ и включают большинство химических элементов [14].

По оценке ВОЗ в практике используются около 1 млн химических соединений, из которых 40 тысяч обладают токсическими, мутагенными и канцерогенными свойствами. Естественно, что попадая в воздух, воду, почву, а затем в организм человека и животных, они вызывают различные патологии, вплоть до онкологических заболеваний.

Рост промышленности и сельского хозяйства сопровождается образованием значительного количества отходов, так как на производство промышленной продукции расходуется всего 1/3 потребляемых сырьевых ресурсов, а 2/3 утрачиваются в виде побочных продуктов и отходов (к сожалению производственные круговороты веществ несовершенны и в большинстве своем незамкнуты).

Усиление техногенного воздействия на природную среду уже породило ряд экологических проблем. Самые острые из них связаны с ухудшением состояния атмосферы, гидросферы и литосферы.

Наибольший удельный вес загрязнений атмосферного воздуха приходится на долю угарного газа, диоксида серы, оксидов азота, углеводородов и промышленной пыли. Основными источниками загрязнения атмосферы является автотранспорт (70% объема загрязнений), а также промышленность и теплоэнергетика. В атмосферу Земли ежегодно выбрасывается 250 млн т пыли; 200 млн т оксида углерода; 150 млн т диоксида серы; 50 млн т оксидов азота, 50 млн т

различных углеводородов и 20 млрд т углекислого газа, который вызывает парниковый эффект (перегрев поверхности Земли).

В настоящее время в мире эксплуатируется 400 млн автомобилей, которые выбрасывают выхлопные газы, содержащие 200 веществ, в том числе обладающие канцерогенным действием бензопирен и тетраэтилсвинец. Каждая машина, прошедшая 15000 км потребляет 4350 кг кислорода и выбрасывает 3250 кг углекислого газа, 530 кг оксида углерода, 93 кг углеводородов, 27 кг оксидов азота [8].

Насыщение биосферы тяжелыми металлами (железо, медь, цинк, свинец, ртуть и др.) – одно из наиболее глобальных последствий НТР. Подсчитано, что за всю историю человеческого общества выплавлено около 20 млрд т железа. Его количество в сооружениях, машинах и транспорте составляет около 6 млрд т, остальное рассеяно в окружающей среде. При сжигании угля на тепловых электростанциях с золой и отходящими газами в окружающую среду тяжелых металлов поступает больше, чем добывается из недр: магния в 1,5 раза; молибдена в 3 раза; мышьяка в 7 раз; титана в 10 раз; алюминия, кобальта в 15 раз; ртути – в 50 раз. Тяжелые металлы способны аккумулироваться в растениях, водоемах (особенно в иле), в почве, в телах живых организмов.

Эффект биоаккумуляции может составлять от десятков до сотен тысяч раз (у радиоактивных изотопов до 1 млн раз. Они могут поступать в организм человека с продуктами питания, питьевой водой и воздухом при дыхании [16].

Загрязнения, поступающие в атмосферу с осадками, возвращаются на Землю и попадают в водоемы и почву, т.е. происходит вторичное загрязнение окружающей среды. Сточные воды промышленных предприятий и АПК загрязняют реки, озера и моря. В них попадают отходы, содержащие самые различные металлы, удобрения, пестициды, синтетические моющие средства, радиоактивные вещества. Считается, что в водоемы попадает до 500 тыс. различных химических веществ [15].

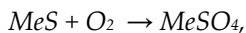
Тяжелые металлы по пищевым цепям активно поглощаются водными растениями, животными и рыбами и отравляют людей, использующих их в пищу (болезнь Минамато – отравление организма человека ртутью).

Загрязнение Мирового океана нефтью и нефтепродуктами достигло уже 1/5 его общей поверхности. В результате аварий судов, промывки резервуаров танкеров, утечек нефти при добыче ее в

шельфовой зоне (прибрежные воды) ежегодно в воды Мирового океана поступает 12 – 15 млн т нефти. 1 т нефти покрывает тонкой пленкой 12 км<sup>2</sup> водной поверхности и загрязняет до 1 млн т воды. Она изолирует поверхность водоемов от кислорода, вызывает заморы рыбы, гибель водных животных и растений.

Безусловно наиболее радикальным методом решения проблемы загрязнения окружающей среды является создание безотходных производств (отсутствие газовых выбросов, сточных вод, классификация, сортировка и переработка отходов). Безотходные производства, как правило, построены на принципах биотехнологии, т.е. применение для очистки воздуха, воды и почвы различных полезных микроорганизмов (аэробных бактерий, микроводорослей) и даже высших растений (камыш, рогоз, тростник).

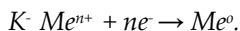
В настоящее время уже существуют во всем мире десятки безотходных производств [13]. Например, в России Ново – Оскольский металлургический комбинат, на котором вместо пирометаллургии (восстановление железа из руды при температуре 1600 – 1700°С, сопровождающееся выделением экологически опасных оксида углерода, сернистого газа, оксидов азота, бензопирена) применяют гидрометаллургию: микробное выщелачивание руды – перевод твердых сульфидов железа, меди и цинка в жидкие растворимые сульфаты с помощью тионовых бактерий по схеме:



где Me – железо, медь или цинк.

При биотехнологическом методе очистки (гидрометаллургии) вредных веществ не выделяется, так как процесс идет при температуре 30 – 40°С.

Получающиеся растворимые сульфаты тяжелых металлов электрохимическим методом (катодным восстановлением) легко переводятся в чистые металлы по схеме:



Однако для того, чтобы построить такой завод требуются очень большие капитальные вложения (сотни миллионов долларов). Большинство работающих в настоящее время промышленных предприятий России и других постсоветских республик построены на отходных принципах и создают в процессе работы массу экологически вредных газообразных, жидких и твердых отходов, которые требуют утилизации [15].

Таким образом на современном этапе развития НТП единственно экономически и технически возможными методами охраны окружающей среды от загрязнения отходами являются газо- и водоочистка и экологическая утилизация промышленных, сельскохозяйственных и твердых бытовых (ТБО) отходов. Это и является предметом нашего спецкурса.

Задачи спецкурса:

1. Рассмотреть теоретические основы газо- и водоочистки и переработки отходов;
2. Ознакомить студентов с перспективными методами и технологиями газо- и водоочистки применительно к специфике структуры промышленного производства в ПМР (заводы «Молдавизолит», «Электромаш», «Тиротекс», завод им.Кирова).

# ЧАСТЬ 1.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОЧИСТКИ ГАЗОВ

### Тема 1. Очистка газообразных выбросов от пылей и тумана

Отходящие газы промышленного производства, содержащие взвешенные твердые или жидкие частицы, представляют собой двухфазные системы: воздух/тв. Частицы (пыль); воздух/жидкие частицы (туман). / - граница раздела фаз. Сплошной или основной фазой в таких системах является воздух (занимает по объему 90–95 %), а дисперсной фазой или фазой включения являются твердые частицы или капельки жидкости (занимают от 5 до 10 % по объему). Такие аэродисперсные системы называют аэрозолями, которые разделяются на пыли, дымы и туманы.

Пыли содержат твердые частицы размером от 5 до 50 мкм, а дымы – от 0,1 до 5 мкм. Туманы состоят из капелек жидкости размером 0,3–5 мкм и образуются в результате конденсации паров различных жидкостей или при распылении жидкости в газе [13].

Классификация методов и аппаратов очистки газов от пылей и тумана представлена на рис. 1 [15]. Для обезвреживания аэрозолей: твердых – пыль или жидких (туман) используют сухие, мокрые и электрические методы. Кроме того, аппараты очистки отличаются друг от друга как по конструкции, так и по принципу осаждения взвешенных веществ. В основе работы сухих аппаратов очистки лежат гравитационные, инерционные и центробежные механизмы осаждения или фильтрационные механизмы. В мокрых пылеуловителях осуществляется контакт запыленных газов с жидкостью. При этом осаждение происходит на капли, на поверхность газовых пузырей или на пленку жидкости.

В электрофильтрах отделение заряженных частиц пыли или аэрозоля происходит на осадительных электродах.

Выбор метода и аппарата для улавливания пылей и аэрозолей зависит от их дисперсного состава (размера частиц).

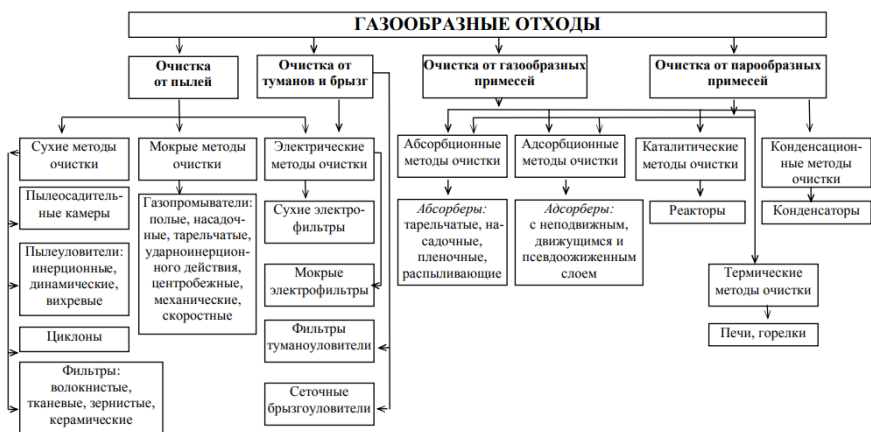


Рис. 1. Классификация методов и аппаратов для обезвреживания газовых выбросов (по Родионову А.И., 15)

Классификация аппаратов очистки в зависимости от размеров частиц:

Размер частиц, мкм	Аппараты
40–1000	Пылеосадительные камеры
20–1000	Циклоны:
	Диаметром 1 – 2 м
5–1000	Диаметром 1 м
20–100	Скрубберы
0,9–100	Тканевые фильтры
0,01–10	Электрофильтры

### 1.1. Основные свойства пылей и эффективность их улавливания

а) плотность частиц. Различают истинную, насыпную и кажущуюся плотность. Истинная плотность по значению совпадает с плотностью данного вещества или материала. Насыпная плотность частиц (в отличие от истинной) учитывает воздушную прослойку между частицами пыли, т.е. характерна для сыпучих веществ. При слеживании (слипаемости частиц) насыпная плотность возрастает в 1,5–2раза. Слеживаемостью обладают пыли цемента, кокса, сахара, удобрений и других веществ.

Кажущаяся плотность представляет собой отношение массы частицы к занимаемому ею объему, включая поры, пустоты и неровности (абсолютно беспористых веществ и материалов практически не существует);

б) дисперсность или размер частиц. Размер частицы пыли является ее основным технологическим параметром. В зависимости от размера частиц подбирается метод и аппарат для их улавливания.

Частицы промышленной пыли могут иметь различную форму: металлические – шаровидную; древесные (опилки) – палочковидную; слюда имеет форму пластин; асбест – волокнистую и т.д. Частицы пыли могут коагулироваться и объединяться в агломераты, поэтому понятие размера частиц условно. В пылеулавливании принято характеризовать размер частицы величиной, определяющей скорость ее осаждения. Такой величиной служит седиментационный диаметр – диаметр шара, скорость осаждения и плотность которого равны скорости осаждения и плотности частиц. При этом сама частица может иметь произвольную форму. Пылевые частицы различной формы при одной и той же массе оседают с разной скоростью: пластинчатые и плоские частицы оседают медленнее, проявляется аэродинамический эффект, шаровидные оседают быстрее. Чем ближе форма частицы к сферической, тем быстрее она оседает, например, частицы металлов, почвы и т.п.

Наибольший и наименьший размеры частиц характеризуют диапазон дисперсности данной пыли. Для характеристики дисперсного состава пыли разбивают всю массу пылинок на некоторые фракции, ограниченные частицами определенного размера с указанием, какую долю в процентах по массе они составляют. Фракционный состав пыли может быть очень различным, например, частицы диаметром 5 – 10 мкм – 10%; 20 – 40 мкм – 40%; 50 – 100 мкм – 50%. Дисперсный состав пыли изображается в виде интегральных кривых [14]. Большинство промышленных пылей подчиняются нормально – логарифмическому закону распределения частиц по размеру:

$$\lg d_{\text{ч}} D(d_{\text{ч}}) = 100 / \lg \sigma_{\text{ч}} \sqrt{2\pi} \int \exp [ \lg^2(d_{\text{ч}}/d_{\text{м}}) / 2 \lg^2 \sigma_{\text{ч}} ] \times d \lg d_{\text{ч}} \quad (1),$$
  
где  $D(d_{\text{ч}})$  - ∞ относительное содержание частиц меньше данного размера, %;  $\lg \sigma_{\text{ч}}$  – среднее квадратичное отклонение в функции данного распределения;  $\lg(d_{\text{ч}}/d_{\text{м}})$  – логарифм отношения текущего размера  $d_{\text{ч}}$  к медианному для данного распределения размеру  $d_{\text{м}}$ , который представляет собой такой размер, при котором число частиц крупнее  $d_{\text{м}}$  равно числу частиц мельче  $d_{\text{м}}$ .

При подстановке в формулу величины:  $t = \lg(d_ч/d_m) / \lg 6$  (2) получают:

$$t D(d_ч) = 100/\sqrt{2\pi} \int \exp(-t^2/2) dt \quad (3) - \infty$$

Интегральные кривые для частиц с нормально – логарифмическим распределением строят в вероятностно – логарифмической системе координат, где они приобретают вид прямых линий. На основании графика получают значения  $d_m$  и  $d_ч$ . При этом величина  $d_m$  отвечает значению  $D(d_ч) = 50\%$ ;

в) адгезионные свойства частиц. Эти свойства частиц определяют их склонность к слипаемости. Повышенная слипаемость частиц может привести к частичному или полному забиванию аппаратов.

Чем меньше размер пыли, тем легче они прилипают к поверхности аппарата. Пыли, у которых 60–70 % частиц имеют диаметр меньше 10 мкм, ведут себя как слипающиеся, хотя те же пыли с размером частиц более 10 мкм обладают хорошей сыпучестью.

По слипаемости пыли делятся на 4 группы:

<u>Характеристика пыли</u>	<u>Вид пыли</u>
<u>Неслипающиеся</u>	сухая шлаковая, кварцевая, магнезитовая сухая,
<u>Слабослипающиеся</u>	апатитовая <u>сухая</u> , доменная, колошниковая, летучая зола, сланцевая пыль
<u>Среднеслипающиеся</u>	торфяная, влажная магнезитовая, металлическая, сиды свинца, цинка и олова, сухой цемент, сажа, сухое молоко, мука, опилки
<u>Сильнослипающаяся</u>	Цементная во влажном воздухе, гипсовая, алебастровая, пыль аммиачных и фосфорных удобрений, волокнистая (асбест, хлопок, шерсть)

Со слипаемостью тесно связана другая характеристика пыли – ее сыпучесть. Она оценивается по углу естественного откоса, который приобретает пыль в свеженасыпанном состоянии;

г) абразивность частиц. Абразивность пыли характеризует интенсивность износа металла при одинаковых скоростях газов и концентрациях пыли. Она зависит от относительной твердости (алмаз, графит, хлопок), формы частиц (острые края или закругленные), размера (более крупные частицы имеют большую кинетическую

энергию удара о стенку трубы). Абразивность учитывают при расчетах пылеулавливающей аппаратуры (выбор скорости газа, толщины стенок аппаратов и вид облицовочных материалов);

д) смачиваемость частиц. Смачиваемость частиц водой оказывает влияние на эффективность мокрых пылеулавливателей, особенно при работе с рециркуляцией (возврат потока газа). Гладкие частицы смачиваются лучше, чем частицы с неровной поверхностью, так как последние в большей степени оказываются покрытыми абсорбированной газовой оболочкой, затрудняющей смачивание. По характеру смачивания все твердые тела разделяют на три основные группы: 1) гидрофильные материалы – хорошо смачиваемые: кальций, кварц, большинство силикатов, галогениды щелочных металлов; 2) гидрофобные материалы – плохо смачиваемые: графит, уголь, сера; 3) абсолютно гидрофобные: парафин, тефлон, битумы;

е) гигроскопичность частиц. Способность пыли впитывать влагу зависит от их природы, химического состава, размера, формы и степени шероховатости поверхности частиц. Гигроскопичность способствует их улавлианию в аппаратах мокрого типа;

ж) электрическая проводимость слоя пыли. Этот показатель оценивается по удельному электрическому сопротивлению слоя пыли  $\rho_{с\lambda}$ , которое зависит от свойств отдельных частиц (от поверхностной и внутренней электропроводности, формы и размеров частиц), а также от структуры слоя и параметров газового потока. Оно оказывает существенное влияние на работу электрофильтров.

В зависимости от удельного электрического сопротивления пыли делят на три группы: 1) низкоомные пыли  $\rho_{с\lambda} \leq 10^4$  Ом. см. При осаждении на электроде частицы пыли мгновенно разряжаются, что может привести ко вторичному уносу; 2) пыли с  $\rho_{с\lambda} = 10^4 - 10^{10}$  Ом.см. эти пыли хорошо улавливаются в электрофильтре, так как разрядка частиц происходит не сразу, а в течение времени, необходимого для накапливания слоя; 3) пыли с  $\rho_{с\lambda} \geq 10^{10} - 10^{13}$  Ом.см. Улавливание пыли этой группы в электрофильтрах вызывает большие трудности, так как частицы пыли образуют на электроде пористый изолирующий слой;

з) электрическая заряженность частиц. Знак заряда частиц зависит от способа их образования, химического состава, а также от свойств веществ, с которыми они соприкасаются. Этот показатель оказывает влияние на эффективность улавливания в газоочистных

аппаратах (мокрых пылеуловителях, фильтрах), на взрывоопасность и адгезионные свойства частиц;

и) способность частиц пыли к самовозгоранию и образованию взрывоопасных смесей с воздухом. Горючая пыль вследствие сильно развитой поверхности контакта частиц (порядка  $1\text{ м}^2/\text{г}$ ) с кислородом воздуха способна к самовозгоранию и образованию взрывоопасных смесей с воздухом. Интенсивность взрыва пыли зависит от ее химических и термических свойств, от размеров и формы частиц, их концентрации в воздухе, от влагосодержания и состава газов, размеров и температуры источника воспламенения и относительного содержания инертной пыли. Способностью к воспламенению обладают некоторые пыли органических веществ, образующихся при переработке красителей, пластмасс, волокон, а также пыли металлов: магнезия, алюминия и цинка.

Минимальные взрывоопасные концентрации взвешенной в воздухе пыли – примерно  $20 - 500 \text{ г}/\text{м}^3$ . Чем больше кислорода в газовой смеси, тем вероятнее взрыв и больше его сила. При содержании кислорода менее 16% газопылевое облако не взрывается;

к) эффективность улавливания. Степень очистки (коэффициент полезного действия аппарата) выражается отношением количества уловленного материала к количеству материала, поступившего в газоочистной аппарат с газовым потоком за определенный промежуток времени.

Эффективность очистки  $\eta$  определяют по формуле:

$$\eta = \frac{G_1 - G_2}{G_1} = \frac{V_1 - V_2}{V_1}, \quad (4)$$

где  $G_1, G_2$  – массовый расход частиц пыли, содержащейся в газах, соответственно поступающих и выходящих из аппарата,  $\text{кг}/\text{с}$ ;  $V_1, V_2$  – объемный расход газов соответственно поступающих и выходящих из аппаратов ( $\text{м}^3$ ).

Известно, что эффективность очистки для частиц пыли различных размеров неодинакова (лучше поглощаются крупные частицы, а мелкие зачастую проскакивают). Поэтому коэффициент очистки газов часто определяют по фракционной эффективности по формуле:

$$\eta_{\text{ф}} = [\Phi_1 - \Phi_2(1 - \eta)] / \Phi_1 \quad (5),$$

где  $\Phi_1, \Phi_2$  - содержание фракций в газах соответственно на входе и на выходе из аппарата, %.

Эффективность улавливания пыли может быть выражена в виде коэффициента проскока частиц (степени неполноты улавливания),

который представляет собой отношение концентрации частиц за аппаратом и их концентрации перед ним. Его используют, когда надо оценить конечную запыленность или сравнить относительную запыленность газов на выходе из различных аппаратов.

Коэффициент проскока  $K_{\text{пр}}$  рассчитывают по формуле:

$$K_{\text{пр}} = 1 - \eta \quad (6).$$

### 1.2. Очистка газов в сухих механических пылеуловителях

К сухим механическим пылеуловителям относят аппараты, в которых использованы различные механизмы осаждения: гравитационный, инерционный и центробежный (пылеосадительные камеры, циклоны, вентиляторы и пористые фильтры). Перечисленные аппараты отличаются простотой изготовления и эксплуатации, их достаточно широко используют в промышленности. Однако эффективность улавливания в них пыли не всегда оказывается достаточной, в связи с чем они часто выполняют роль аппаратов предварительной очистки газов.

В общем виде скорость осаждения шарообразных частиц может быть определена по формуле:

$$v_{\text{ч}} = \sqrt{4d_{\text{ч}}(\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{г}})g/3\rho_{\text{г}}\xi_{\text{ч}}} \quad (7),$$

где  $v_{\text{ч}}$  - скорость осаждения частиц, м/с;  $d_{\text{ч}}$  - диаметр частиц, м;  $\rho_{\text{ч}}$  - плотность частицы, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{г}}$  - плотность газа, кг/м<sup>3</sup>;  $g$  - ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>;  $\xi_{\text{ч}}$  - коэффициент сопротивления частицы.

Для достижения приемлемой эффективности очистки газов необходимо, чтобы частицы находились в камере возможно более продолжительное время. При применимости закона Стокса минимальный размер частиц  $d_{\text{мин}}$  (в м), которые будут полностью осажжены в многополочной камере, может быть определен по формуле:

$$d_{\text{мин}} = \sqrt{18V_{\text{г}}\mu_{\text{г}}/[\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{г}}]g BL} \quad (8),$$

где  $V_{\text{г}}$  - объемный расход газов, м<sup>3</sup>/м;  $\mu_{\text{г}}$  - динамический коэффициент вязкости, Па.с;  $B$  и  $L$  - ширина и длина камеры, м.

К сухим механическим методам относится очистка газов в пылеосадительных камерах, инерционных пылеуловителях, циклонах и пористых фильтрах.

Работа пылеосадительных камер (рис. 2) основана на гравитационном методе.

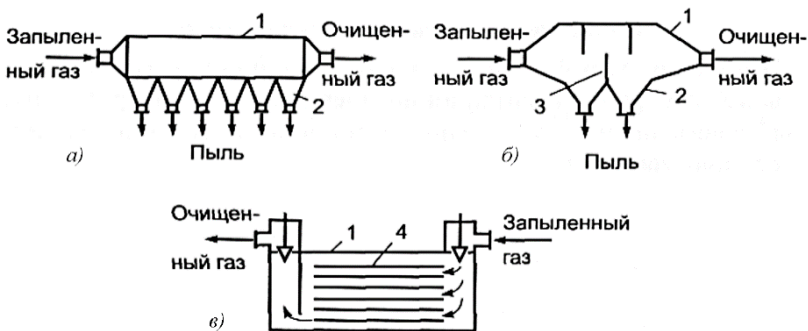


Рис. 2. Пылеосадительные камеры: а) простейшая камера;  
 б) камера с перегородками; в) многоположная камера;  
 1- корпус; 2 – бункеры; 3 – перегородка; 4 – полка

Газ по трубам небольшого диаметра движется со значительной скоростью. При входе в пылеосадительную камеру с большим поперечным сечением скорость газа резко уменьшается и частицы пыли под собственной тяжестью оседают в бункер.

Инерционные пылеуловители. При резком изменении направления движения газового потока частицы пыли под воздействием инерционной силы будут стремиться двигаться в прежнем направлении и после поворота потока газов выпадают в бункер (рис.3)

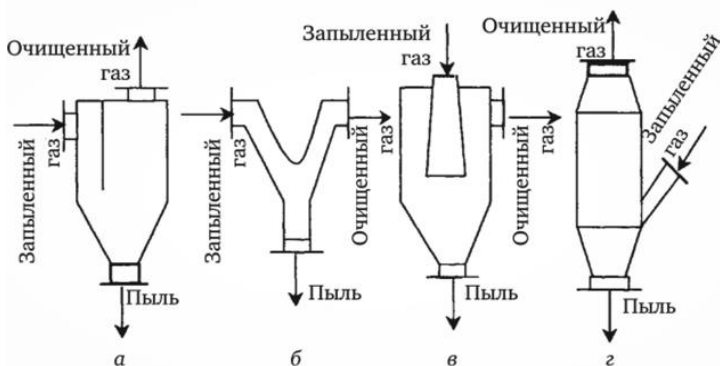


Рис. 3. Инерционные пылеуловители: а) с перегородкой;  
 б) с плавным поворотом газового потока; в) с расширяющимся конусом;  
 г) с боковым подводом газа

На этом принципе работает ряд аппаратов. Эффективность этих аппаратов небольшая. Камера с плавным поворотом газового потока имеет меньшее гидравлическое сопротивление, чем другие аппараты. Скорость газа в сечении камеры принимают 1,0 м/с. Для частиц пыли размером 25–30 мкм достигается степень улавливания 65–80 %. Такие камеры применяют на заводах черной и цветной металлургии. Гидравлическое сопротивление их равно 150–390 Па. Пылеуловители типа б встраиваются в газоходы.

**Жалюзийные аппараты.** Эти аппараты имеют жалюзийную решетку, состоящую из рядов пластин или колец (рис. 4). Очищаемый газ, проходя через решетку делает резкие повороты.

Пылевые частицы вследствие инерции стремятся сохранить первоначальное направление, что приводит к отделению крупных частиц из газового потока, тому же способствуют их удары о наклонные плоскости решетки, от которых они отражаются и отскакивают в сторону от щелей между лопастями жалюзи. В результате газы делятся на два потока. Пыль в основном содержится в потоке, который отсасывают и направляют в циклон, где его очищают от пыли и вновь сливают с основной частью

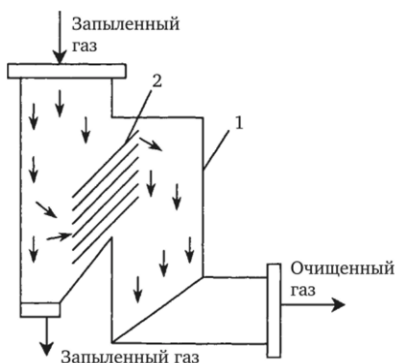


Рис. 4. Жалюзийный пылеуловитель (1 – корпус; 2 – решетка)

потока, прошедшего через решетку. Скорость газа перед жалюзийной решеткой должна быть достаточно высокой (до 15 м/с), чтобы достигнуть эффекта инерционного отделения пыли. На степень очистки влияет также скорость движения газов, отсасываемых в циклон. Гидравлическое сопротивление решетки составляет 100 – 500 Па.

Обычно жалюзийные пылеуловители применяют для улавливания пыли с размером частиц более 20 мкм. Недостаток решеток – износ пластин при высокой концентрации пыли.

Эффективность улавливания частиц зависит от эффективности самой решетки и эффективности циклона, а также от доли отсасываемого в нем газа. Если  $\varphi$  – относительная доля газа, направляемого с

пылевым концентратом, то степень очистки газа в жалюзийном пылеуловителе:

$$\eta = \eta_{\text{ц}} [1 - (1 - \varphi) (1 - \eta_{\text{р}})] \quad (9),$$

где  $\eta_{\text{ц}}$  - степень очистки газов в отсосном циклоне;  $\eta_{\text{р}}$  - степень очистки в решетке.

Циклоны [14]. Циклонные аппараты широко распространены в промышленности. Они имеют следующие достоинства: 1) отсутствие движущихся частей в аппарате, что обеспечивает длительный срок их службы; 2) надежность работы при температурах до 500°C (для работы при более высоких температурах циклоны изготавливают из термостойких сплавов, с добавлением вольфрама и молибдена); 3) возможность улавливания абразивных материалов при защите внутренних поверхностей износостойкими покрытиями (полистирол, фторопласт); 4) улавливание пыли в сухом виде, что исключает возможность коррозии аппаратов; 5) почти постоянное гидравлическое сопротивление аппарата; 6) успешная работа при высоких давлениях газа; 7) простота изготовления; 8) сохранение высокой фракционной эффективности очистки при увеличении запыленности газов. Недостатки: 1) плохое улавливание частиц размером менее 5 мкм; 2) невозможность использования для очистки газов от липких загрязнений.

Основные конструкции циклонов (по подводу газов) показаны на рис. 5. По способу подвода газов в аппарат их подразделяют на циклоны со спиральными, тангенциальным и винтообразным, а также осевым подводом. Циклоны с осевым (розеточным) подводом газов работают как с возвратом газов в верхнюю часть аппарата, так и без него (вид д). Последний является прямоточным и отличается низким гидравлическим сопротивлением и меньшей по сравнению с другим циклонами эффективностью.

Наиболее предпочтительным по форме с точки зрения аэродинамики является подвод газов по спирали (рис. 6, а). Газ вращается внутри циклона, двигаясь сверху вниз по цилиндрической части аппарата. Частицы пыли центробежной силой отбрасываются к стенке и под действием силы тяжести проваливаются в пылеосадительную камеру (5). Облегченный газ доходит до конической камеры (4) и происходит его поворот на 180°, затем он начинает двигаться вверх и через выхлопную трубу выбрасывается наружу.

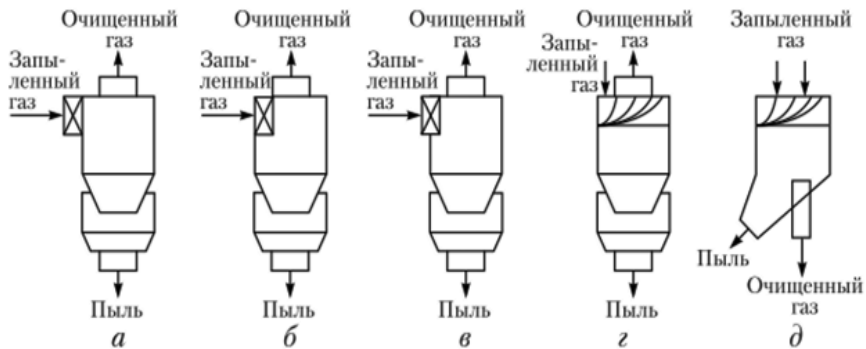


Рис. 5. Основные виды циклонов по подводу газов: а) спиральный; б) тангенциальный; в) винтообразный; г, д – осевые (розеточные)

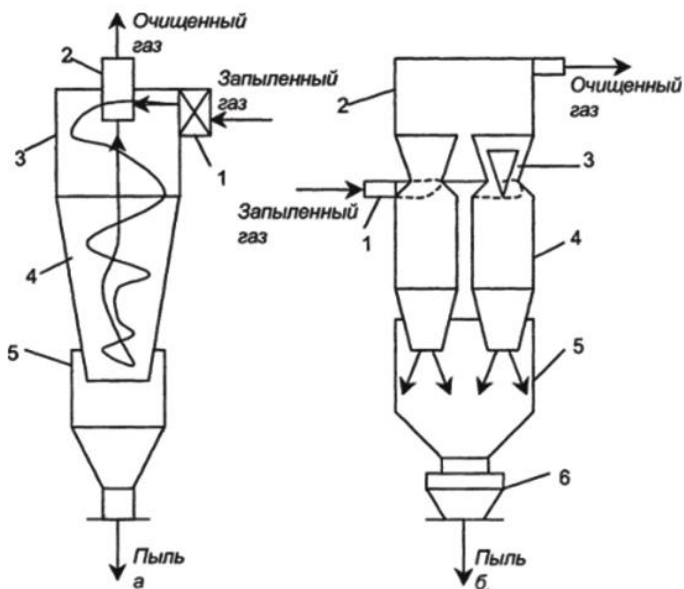


Рис. 6. Циклоны: а) одинарный: 1 – входной патрубок; 2 – выхлопная труба; 3 – цилиндрическая камера; 4 – коническая камера; 5 – пылесадительная камера; б) групповой: 1- входной патрубок; 2 – камера обеспыленных газов; 3- кольцевой диффузор; 4 – циклонный элемент; 5 – бункер; 6 – пылевой затвор.

Центробежное ускорение в циклонах может достигать несколько сотен или даже тысяч  $g$  ( $g = 9,8 \text{ м/с}^2$ .  $100 = 980 \text{ м/с}^2$ ;  $9,8 \text{ м/с}^2$ .  $1000 = 98000 \text{ м/с}^2$ ). Эффективность улавливания частиц пыли в циклоне  $\eta$  прямо пропорциональна скорости газа в степени  $1/2$  и обратно пропорциональна диаметру аппарата, т.е. чем диаметр, тем больше эффективность очистки.

Наиболее эффективными являются батарейные циклоны (рис. 7), так как у них диаметр циклонных элементов  $100 - 150 \text{ мм}$ , в то же время одиночные циклоны имеют диаметр до  $2000 \text{ мм}$ , поэтому их эффективность, т.е. степень очистки от пыли, значительно меньше.

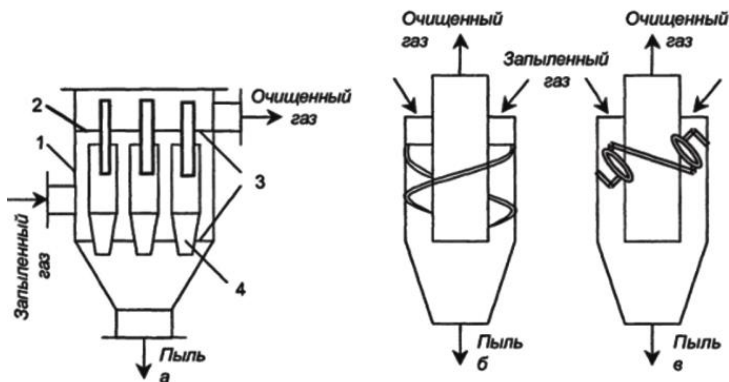


Рис. 7. Батарейный циклон: а) общая схема: 1 – корпус; 2 – распределительная камера; 3 – решетка; 4 – циклонный элемент; б) элемент с направляющим аппаратом типа «винт»; элемент с направляющим аппаратом типа «розетка»

Групповые циклоны (рис. 6, б). При больших расходах очищаемых газов применяют групповую компоновку аппаратов. Это позволяет не увеличивая диаметр циклона, значительно увеличить его производительность. Запыленный газ входит в циклон через общий коллектор, а затем распределяется между циклонными элементами.

Батарейные циклоны – это объединение большого числа малых циклонов (мультициклонов) в группу. Снижение диаметра циклонного элемента преследует цель увеличения эффективности очистки. Элементы батарейных циклонов имеют диаметр  $100; 150$  и  $250 \text{ мм}$ . Оптимальная скорость газов в элементах лежит в пределах от  $3,5$  до  $4,8 \text{ м/с}$ , а для прямоточных циклонов – от  $11$  до  $13 \text{ м/с}$ .

### *1.3. Очистка газов в фильтрах*

В основе работы пористых фильтров всех видов лежит процесс фильтрации газа через пористую перегородку, в ходе которого твердые частицы задерживаются, а газ полностью проходит сквозь нее.

Фильтрующие перегородки весьма разнообразны по своей структуре, но в основном они состоят из волокнистых или зернистых элементов и условно подразделяются на следующие типы [15]:

1) гибкие пористые перегородки – тканевые материалы из природных, синтетических или минеральных волокон; нетканые волокнистые материалы (войлоки, клееные и иглопробивные материалы, бумага, картон); ячеистые листы (губчатая резина, пенополиуретан, мембранные фильтры;

2) полужесткие пористые перегородки – слои волокон, металлическая или пластмассовая стружка, вязаные сетки, расположенные на опорных устройствах или зажатые между ними;

3) жесткие пористые перегородки – зернистые материалы (пористая керамика или пластмасса, спеченные или спрессованные порошки металлов, пористые стекла, углеграфитовые материалы.

В процессе очистки запыленного газа частицы приближаются к волокнам или к поверхности зерен материала, сталкиваются с ними и осаждаются главным образом в результате действия сил диффузии, инерции и электростатического притяжения.

Проходя через фильтрующую перегородку, поток разделяется на тонкие непрерывно разъединяющиеся и смыкающиеся струйки. Частицы, обладая инерцией, стремятся перемещаться прямолинейно, сталкиваются с волокнами или зернами и удерживаются ими. Такой механизм характерен для захвата крупных частиц и проявляется сильнее при увеличении скорости фильтрования. Электростатический механизм захвата пылинок проявляется в том случае, когда волокна несут заряды или поляризованы внешним электрическим полем.

В фильтрах уловленные частицы накапливаются в порах или образуют пылевой слой на поверхности перегородки, и таким образом сами становятся для вновь поступающих частиц фильтрующей средой. По мере накопления пыли пористость перегородки уменьшается, а сопротивление возрастает. Поэтому возникает необходимость регенерации фильтров, которая осуществляется механически (встряхиванием) или с помощью ультразвука.

В зависимости от назначения и величины входной и выходной концентрации фильтры условно разделяют на три класса:

1) фильтры тонкой очистки (высокоэффективные или абсолютные фильтры) – предназначены для улавливания с очень высокой степени очистки ( $\geq 99\%$ ) в основном субмикронных частиц из промышленных газов с низкой входной концентрацией ( $\leq 1 \text{ мг/м}^3$ ) и скоростью фильтрования  $\leq 10 \text{ см/с}$ . Такие фильтры применяют для улавливания особо токсичных частиц, а также для ультратонкой очистки воздуха при проведении некоторых технологических процессов. Они не подлежат регенерации;

2) воздушные фильтры – используют в системах приточной вентиляции и кондиционирования воздуха. Работают при концентрации пыли менее  $50 \text{ мг/м}^3$ , при высокой скорости фильтрации – до  $2,5 - 3 \text{ м/с}$ . Фильтры могут быть нерегенерируемые и регенерируемые;

3) промышленные фильтры (тканевые, зернистые, грубоволокнистые) применяются для очистки промышленных газов концентрацией до  $60 \text{ г/м}^3$ . Фильтры регенерируются.

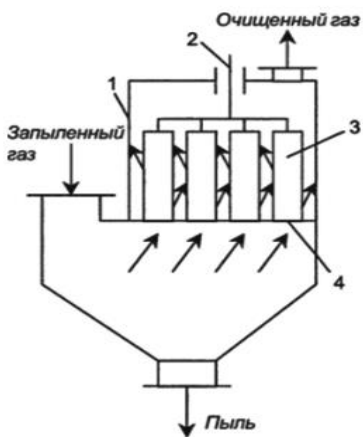


Рис. 8. Рукавный фильтр: 1 – корпус; 2 – встряхивающее устройство; 3 – рукав; 4 – распределительная решетка

Тканевые фильтры [14]. Эти фильтры имеют наибольшее распространение. Возможности их использования расширяются в связи с созданием новых термостойких и коррозионностойких тканей. Наибольшее распространение имеют рукавные фильтры (рис. 8).

Корпус фильтра представляет собой металлический шкаф, разделенный вертикальными перегородками на секции, в каждой из которых размещена группа фильтрующих рукавов. Верхние концы рукавов заглушены и подвешены к раме, соединенной со встряхивающим механизмом. Внизу имеется бункер для сбора пыли со шнеком для ее выгрузки.

В тканевых фильтрах применяют фильтрующие материалы двух типов: обычные ткани, изготавливаемые на ткацких станках и войлоки, получаемые путем свойлачивания или механического перепутывания волокон. В типичных фильтровальных тканях размер сквозных пор между нитями достигает 100 – 200 мкм.

К тканям предъявляются следующие требования: 1) высокая пылеемкость при фильтрации и способность удерживать после регенерации такое количество пыли, которое достаточно для обеспечения высокой эффективности очистки газов от тонкодисперсных твердых частиц; 2) сохранение оптимально высокой воздухопроницаемости в равновесно запыленном состоянии; 3) высокая механическая прочность и стойкость к истиранию при многократных изгибах (малоцикловая усталость), стабильность размеров и свойств при повышенной температуре и агрессивном воздействии химических веществ, содержащихся в газах; 4) способность к легкому удалению накопленной пыли; 5) низкая стоимость.

Аэродинамические свойства чистых фильтровальных тканей характеризуются воздухопроницаемостью – расходом воздуха при определенном перепаде давления  $\Delta P_T$ , обычно равном 49 Па. Воздухопроницаемость выражается в  $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{мин})$ ; численно она равна скорости фильтрации (в м/мин) при  $\Delta P_T = 49$  Па. Сопротивление незапыленных тканей при нагрузке  $0,3 - 2 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{мин})$  обычно составляет 5–40 Па.

По мере запыления аэродинамическое сопротивление ткани возрастает, а расход газа через фильтр уменьшается. Ткань регенерируют путем продувки газа в обратном направлении, механического встряхивания или встряхивания с помощью ультразвукового генератора. В общем случае аэродинамическое сопротивление ткани постоянно изменяется во времени в некоторых пределах: от остаточного сопротивления равновесно запыленной ткани  $\Delta P_p$  до заданного сопротивления перед регенерацией  $\Delta P_{\text{тн}}$ :  $\Delta P_{\text{тн}} = \Delta P_p + \Delta P_{\text{пс}}$  (10), где  $\Delta P_{\text{пс}}$  – сопротивление слоя пыли, накопленной после регенерации.

Волокнистые фильтры. Фильтрующий элемент этих фильтров состоит из одного или нескольких слоев, в которых однородно распределены волокна. Это фильтры объемного действия так как они рассчитаны на улавливание и накопление частиц преимущественно по всей глубине слоя. Сплошной слой пыли образуется только на поверхности наиболее плотных материалов. Для фильтров

используют естественные или специально получаемые волокна толщиной от 0,01 до 100 мкм. Толщина фильтрующих сред составляет от десятых долей миллиметра (бумага) до 2 м (многослойные глубокие насадочные фильтры долговременного использования). Такие фильтры используют при концентрации дисперсной твердой фазы 0,5–5 мг/м<sup>3</sup> и только некоторые грубоволокнистые фильтры применяют при концентрации 5–50 мг/м<sup>3</sup>. При таких концентрациях основная доля частиц имеет размеры менее 5–10 мкм.

Различают следующие виды промышленных волокнистых фильтров: 1) сухие – тонковолокнистые, электростатические, глубокие, фильтры предварительной очистки; 2) мокрые – сеточные, самоочищающиеся, с периодическим или непрерывным орошением [14].

Процесс фильтрации в волокнистых фильтрах состоит из двух стадий. На первой стадии (стационарная фильтрация) уловленные частицы практически не изменяют структуры фильтра во времени, на второй стадии процесса (нестационарная фильтрация) в фильтре происходят непрерывные структурные изменения вследствие накопления уловленных частиц в значительных количествах. В соответствии с этим все время изменяется эффективность очистки и увеличивается сопротивление фильтра.

Волокнистые фильтры тонкой очистки. Используются в атомной энергетике, радиоэлектронике, точном приборостроении, промышленной микробиологии, в химико-фармацевтической промышленности. Такие фильтры позволяют очищать большие объемы газов от твердых частиц всех размеров, включая субмикронные. Их широко применяют для очистки радиоактивных аэрозолей. Для очистки с эффективностью 99 % (для частиц 0,05–0,5 мкм) применяют материалы в виде тонких листов или объемных слоев из тонких или ультратонких волокон (диаметр менее 2 мкм). Скорость фильтрации в них составляет 0,01–0,15 м/с, сопротивление чистых фильтров не превышает 200–300 Па. Улавливание частиц в фильтрах тонкой очистки происходит за счет броуновской диффузии и эффекта касания.

В технике широко распространены фильтрующие материалы типа ФП (фильтры Петрянова) из полимерных смол. Они представляют собой слои синтетических волокон диаметром 1–2,5 мкм, нанесенные на марлевую подложку из скрепленных между собой более толстых волокон.

Материал ФП характеризуется высокими фильтрующими свойствами. Оптимальная конструкция фильтров тонкой очистки должна отвечать следующим основным требованиям: наибольшая поверхность фильтрации при наименьших габаритах; минимальное сопротивление; возможность более удобной и быстрой установки; надежная герметичность групповой сборки отдельных фильтров. Этим требованиям соответствуют рамные фильтры (рис. 9). Фильтрующий материал в виде ленты укладывают между П – образными рамками, чередуя при сборке пакета открытыми и закрытыми сторонами в противоположных направлениях. Между соседними слоями материала устанавливают гофрированные разделители, чтобы не допустить примыкания их друг к другу. Материал для рамок: фанера, винипласт, алюминий, нержавеющая сталь. Загрязненные газы поступают в одну из открытых сторон фильтра, проходят через материал и выходят с противоположной стороны.

Фильтры марки Д – КЛ (рис. 9, б) представляют собой набор цельноштампованных гофрированных рамок – разделителей из винипластовой пленки, между которыми укладывается фильтрующий материал.

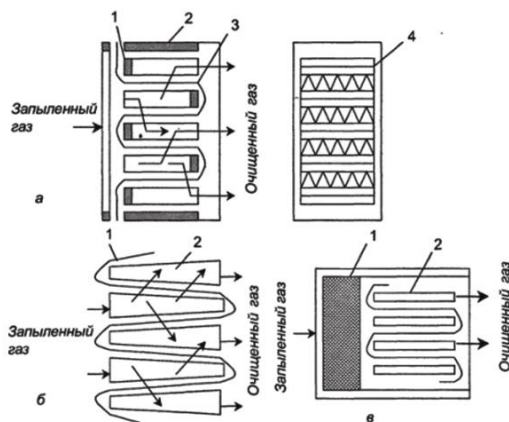


Рис. 9. Фильтры тонкой очистки: а) рамный; 1 – П – образная планка; 2 – боковая стенка; 3 – фильтрующий материал; 4 – разделитель; б – с сепараторами клиновидной формы Д – КЛ: 1 – фильтрующий материал; 2 – рамка – сепаратор клиновидной формы; в – комбинированный: 1 – секция с набивным слоем из волокон; 2 – секция тонкой очистки

#### 1.4. Очистка газов в мокрых пылеуловителях

К ним относятся полые скрубберы, насадочные газопромыватели, пенные пылеуловители, скрубберы Вентури [15]. Мокрые пылеуловители имеют ряд достоинств и недостатков в сравнении с аппаратами других типов. Достоинства: 1) небольшая стоимость и более высокая эффективность улавливания взвешенных частиц; 2) возможность использования для очистки газов от частиц размером до 0,1 мкм; 3) возможность очистки газа при высокой температуре и повышенной влажности, а также при опасности возгораний и взрывов очищенных газов и уловленной пыли; 4) возможность наряду с пылями одновременно улавливать парообразные и газообразные компоненты.

Недостатки: 1) выделение уловленной пыли в виде шлама, что влечет за собой необходимость его утилизации; 2) возможность уноса капель жидкости и осаждение их с пылью в газоходах и дымососах; 3) в случае очистки агрессивных газов возникает необходимость защищать аппаратуру и коммуникации антикоррозионными материалами.

В мокрых пылеуловителях в качестве орошающей жидкости чаще всего используется вода. В зависимости от поверхности контакта или по способу действия их подразделяют на 8 видов: 1) полые газопромыватели; 2) насадочные скрубберы; 3) тарельчатые (барботажные и пенные); 4) центробежного действия; 5) механические газопромыватели; 6) скоростные газопромыватели (скрубберы Вентури и эжекторные).

В результате контакта запыленного газового потока с жидкостью образуется межфазная поверхность контакта. Эта поверхность состоит из газовых пузырьков, газовых струй, жидких струй, капель, пленок жидкости. В большинстве мокрых пылеуловителей наблюдаются различные виды поверхностей, поэтому пыль улавливается в них по различным механизмам.

Полые газопромыватели. Наиболее распространены полые форсуночные скрубберы (рис. 10, а). Они представляют собой колонну круглого или прямоугольного сечения, в которой осуществляется контакт между газом и каплями жидкости.

По направлению движения газа и жидкости полые скрубберы делят на прямоточные, противоточные и с поперечным подводом жидкости. Форсунки устанавливают в одном или нескольких сечениях: иногда рядами до 14 – 16 в каждом сечении, иногда только по оси

аппарата. При работе без каплеуловителей чаще используются противоточные скрубберы. Скорость газа в них изменяется от 0,6 до 1,2 м/с. Гидравлическое сопротивление полого скруббера обычно не превышает 250 Па.

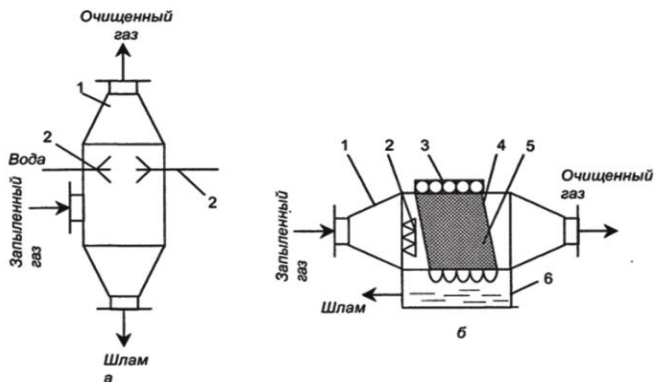


Рис. 10. Скрубберы: а) полый форсуночный: 1 – корпус; форсунки; б) насадочный с поперечным орошением: 1 – корпус; 2 – форсунка; 3 – оросительное устройство; 4 – опорная решетка; 5 – насадка; 6 – шламосборник

Скрубберы обеспечивают высокую степень очистки только при улавливании частиц размером  $\geq 10$  мкм и малоэффективны при улавливании частиц  $\leq 5$  мкм. Высота скруббера составляет около 2,5 D. Эффективность противоточного скруббера вычисляют по формуле:

$$\eta_{\text{п}} = 1 - \exp \left[ -\frac{3Q_{\text{ж}}\eta_{\text{з}}(w_{\text{г}}+w_{\text{к}})H}{2V_{\text{г}}d_{\text{к}}w_{\text{к}}} \right] \quad (11),$$

где  $\eta_{\text{п}}$  – эффективность скруббера;  $Q_{\text{ж}}$  – расход жидкости, м<sup>3</sup>/с;  $\eta_{\text{з}}$  – эффективность захвата каплями частиц определенного диаметра;  $w_{\text{г}}$  – скорость газа, м/с;  $w_{\text{к}}$  – скорость осаждения капли, м/с;  $d_{\text{к}}$  – диаметр капли;  $V_{\text{г}}$  – расход газа м<sup>3</sup>/с;  $H$  – высота скруббера, м.

Насадочные газопромыватели. Они представляют собой колонны с насадкой навалом или регулярной. Их используют для улавливания хорошо смачиваемой пыли, но при невысокой ее концентрации. Кроме противоточных колонн на практике применяют насадочные скрубберы с поперечным орошением (рис.10, б). В них для обеспечения лучшего смачивания поверхности насадки ее слой обычно наклонен на  $7 - 10^\circ$  в направлении газового потока. Расход жидкости

0,15–0,5 л/м<sup>3</sup>. Эффективность при улавливании частиц размером ≥ 2 мкм превышает 90 %.

Газопромыватели с подвижной насадкой. Они имеют большое распространение в пылеулавливании (рис.11). В качестве насадки используют шары из полимерных материалов, стекла или пористой резины. Плотность шаров насадки не должна превышать плотности жидкости.

Колонна с подвижной насадкой может работать при различных режимах, но оптимальный режим для пылеулавливания – режим полного (развитого) псевдооживления. Он определяется из формулы:  $(w_r)/d_{ш} = C S_0 \exp[-12,6 (Q_{ж}/v_r)^{0,25}]$  (12), где  $w_r$  – скорость газа, м/с;  $d_{ш}$  – диаметр шаровой насадки;  $C$  – коэффициент (при ширине щели в опорной тарелке 2 мм –  $C = 2,8 \cdot 10^4$  при ширине более 2 мм –  $C = 4,5 \cdot 10^4$ );  $S_0$  – свободное сечение решетчатой тарелки, м<sup>2</sup>/м<sup>2</sup>.

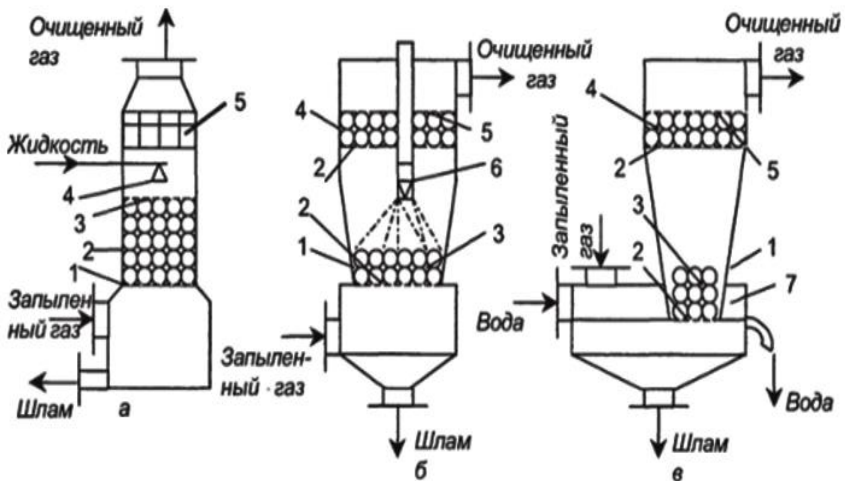


Рис. 11. Газопромыватели с подвижной насадкой:

- а) с цилиндрическим слоем: 1 – опорная решетка; 2 – шаровая насадка; 3 – ограничительная решетка; 4 – оросительное устройство; 5 – брызгоулавливатель; б и в – с коническим слоем форсуночный и эжекционный: 1- корпус; 2 – опорная решетка; 3 – слой шаров; 4 – брызгоуловитель; 5 – ограничительная решетка; 6 – форсунка

Предельно допустимая скорость газа определяется по формуле:

$$W_{\Gamma} = 2,9 S^{0,4} (Q_{\text{ж}}/V_{\Gamma})^{-0,15} (13),$$

где  $Q_{\text{ж}}$  – расход жидкости, м<sup>3</sup>/с.

Для обеспечения высокой степени пылеулавливания рекомендуются следующие параметры процесса: скорость газа – 5–6 м/с; удельное орошение – 0,5–0,7 л/м<sup>3</sup>; свободное сечение тарелки – 0,4 м<sup>2</sup>/м<sup>2</sup> при ширине щели 4–6 мм. Свободное сечение ограничительной тарелки составляет 0,8–0,9 м<sup>2</sup>/м<sup>2</sup>.

Оптимальными являются шары диаметром 20–40 мм и насыпной плотностью 200–300 кг/м<sup>3</sup>.

Скрубберы с подвижной шаровой насадкой конической формы (КСШ).

Для обеспечения стабильности работы в широком диапазоне скоростей газа, улучшения распределения жидкости и уменьшения уноса брызг предложены аппараты с подвижной шаровой насадкой конической формы (рис.11, б и в).

Разработано два типа аппаратов: форсуночный и эжекционный.

В эжекционном скруббере орошение шаров осуществляется жидкостью, которая всасывается из сосуда с постоянным уровнем газами, подлежащими очистке. Зазор между нижним основанием конуса и уровнем жидкости зависит от производительности аппарата (чем больше зазор, тем больше производительность. В аппаратах применяют полиэтиленовые шары диаметром 34–40 мм с насыпной плотностью 110–120 кг/м<sup>3</sup>. Высота слоя шаров составляет 650 мм; скорость газа на входе в слой колеблется в пределах 6–10 м/с и уменьшается на выходе до 1–2 м/с. Высота конической части в обоих вариантах принята 1 м. Угол раскрытия конической части зависит от производительности аппаратов и может составлять от 10 до 60°. Для улавливания брызг в цилиндрической части аппаратов размещается неорошаемый слой шаров высотой 150 мм.

В форсуночном скруббере расход жидкости на 1 м<sup>3</sup> газов составляет 4–6 л. Гидравлическое сопротивление форсуночных скрубберов – 900–1400 Па, эжекционных – от 800 до 1400 Па. Производительность конических скрубберов от 3000 до 40000 м<sup>3</sup>/ч.

Тарельчатые газопромыватели (барботажные, пенные). Наиболее распространены пенные аппараты с провальными тарелками или тарелками с переливом (рис. 12).

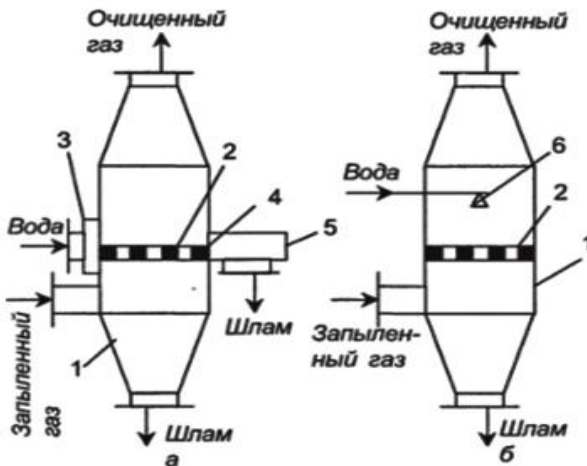


Рис. 12. Пенные пылеуловители: а) с переливной тарелкой; б) с провальной тарелкой: 1 – корпус; 2 – тарелка; 3 – приемная коробка; 4 – порог; 5 – сливная коробка; 6 – ороситель

Тарелки с переливом имеют отверстия диаметром 3 – 8 мм и свободное сечение  $0,15 - 0,25 \text{ м}^2/\text{м}^2$ . Провальные тарелки могут быть дырчатыми, щелевыми, трубчатыми и колосниковыми. Дырчатые тарелки имеют отверстия 4 – 8 мм. Свободное сечение всех тарелок составляет  $0,2 - 0,3 \text{ м}^2/\text{м}^2$ . Пыль улавливается пенным слоем, который образуется при взаимодействии газа и жидкости.

Выделяют следующие стадии процесса улавливания пыли в пенных аппаратах: инерционное осаждение частиц пыли в подрешеточном пространстве; первую стадию улавливания частиц пыли в пенном слое («механизм удара»); вторую стадию улавливания частиц пыли в пенном слое (инерционно – турбулентное осаждение частиц на поверхности пены).

Эффективность улавливания пыли в подрешеточном пространстве значительна при улавливании пыли размером частиц более 10 мкм. Преобладающим в работе пенных аппаратов для пылеулавливания является «механизм удара». Эффективность этого механизма намного больше эффективности других механизмов.

Эффективность процесса пылеулавливания зависит от величины межфазной поверхности. Для дырчатых тарелок с переливом удельную объемную поверхность контакта вычисляют по формуле:

$$a = 1,62w_k^{0,4}\varphi_r^{0,3}\mu_{ж}^{0,25}\dot{Q}_{ж}^{0,6}/6^{0,6} \quad (14).$$

Для провальных тарелок при  $h_0 \geq 20$  мм формула имеет вид:

$$a = 5,58w_k^{0,15}\mu_{ж}^{0,25}\dot{Q}_{ж}^{0,35}/h_0^{0,25}6^{0,6} \quad (15),$$

где  $a$  – удельная объемная поверхность контакта фаз,  $m^2/m^3$ ;  $w_k$  – скорость газа в колонне,  $m/c$ ;  $\varphi_r$  – газосодержание пенного слоя;  $\mu_{ж}$  – коэффициент динамической вязкости жидкости,  $Pa \cdot c$ ;  $6$  – коэффициент поверхностного натяжения жидкости,  $N/m^2$ ,  $h_0$  – высота исходного слоя жидкости,  $m$ .

Газопромыватели центробежного действия. Наиболее распространены центробежные скрубберы, которые по конструктивному признаку можно разделить на два вида: 1) аппараты, в которых закрутка газового потока осуществляется при помощи центрального лопастного закручивающего устройства и 2) аппараты с боковым тангенциальным или улиточным подводом газа (рис. 13).

Последние орошают через форсунки, установленные в центральной части аппарата, кроме того жидкость, стекающая по внутренней поверхности стенки аппарата, образует пленку. Такие аппараты используют для очистки любых видов нецементирующей пыли. Для создания на внутренней поверхности стенки пленки воды, ее тангенциально вводят в аппарат через ряд трубок, расположенных в верхней его части.

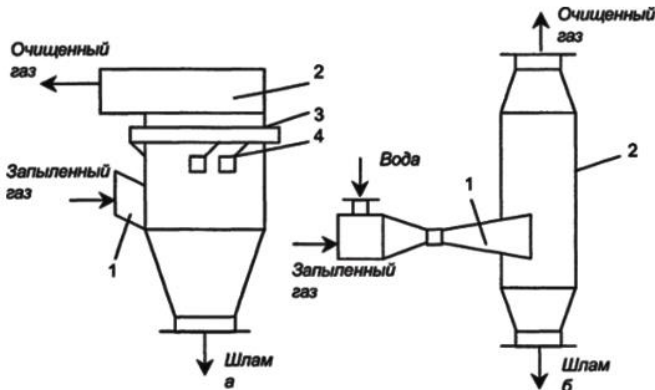


Рис. 13. Мокрые пылеуловители: а) циклон с водяной пленкой: 1 – входной патрубком; 2 – выходной патрубком; 3 – кольцевой коллектор; 4 – сопло; б) скруббер Вентури с выносным каплеуловителем: 1 – труба – распылитель; 2 – циклон – пылеуловитель

Большинство отечественных центробежных скрубберов имеют тангенциальный подвод газов и пленочное орошение.

При содержании пыли, превышающем  $2 \text{ г/м}^3$ , до очистки в циклоне с водяной пленкой рекомендуется предварительная очистка газов в аппарате другого типа. Для улавливания смачиваемой пыли при начальной концентрации до  $5 \text{ г/м}^3$  используют скоростные промыватели СИОТ.

Скрубберы Вентури. Основной частью аппаратов является труба – распылитель, в которой обеспечивается интенсивное дробление орошаемой жидкости газовым потоком, движущимся со скоростью 40–159 м/с (рис. 13, б).

Гидравлическое сопротивление трубы распылителя рассчитывается по формуле:  $\Delta P_r + \Delta P_{ж}$  (16).

### *1.5. Электрические методы очистки газов от пыли и тумана [14]*

При очистке больших объемов различных газов от пыли и тумана применяются электрофильтры. Они могут быть различной конструкции, но принцип их действия одинаков и заключается в осаждении пыли в электрическом поле (рис. 14). Запыленный газ поступает в электрофильтр и проходит через коронирующий электрод (3), на который подается напряжение до 60 000 В (60 КВ). В процессе ионизации молекул газов электрическим разрядом частицы пыли приобретают отрицательный электрический заряд. Ионы абсорбируются на поверхности пылинок, а затем под действием электрического поля перемещаются к положительно заряженным осадительным электродам (4) и оседают на них. Осевшая пыль удаляется в бункер с помощью встряхивания ультразвуковым генератором. Далее ее можно утилизировать различными способами.

Зарядка частиц в поле коронного разряда происходит по двум механизмам: воздействием электрического поля (частицы бомбардируются ионами, движущимися в направлении силовых линий поля) и диффузией ионов. Первый механизм преобладает при размерах частиц 0,5 мкм, второй – менее 0,2 мкм.

Максимальная величина заряда частиц размером более 0,5 мкм пропорциональна квадрату диаметра частиц, а частиц размером меньше 0,2 мкм – диаметру частицы.

Величину заряда  $q$  (кА), приобретаемого проводимой частицей сферической формы под воздействием электрического поля, рассчитывают по формуле:  $q = 3\pi d^2 \epsilon_0 E$  (17), где  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м);  $E$  – напряженность электрического поля коронного разряда, В/м;  $d$  – диаметр частицы.

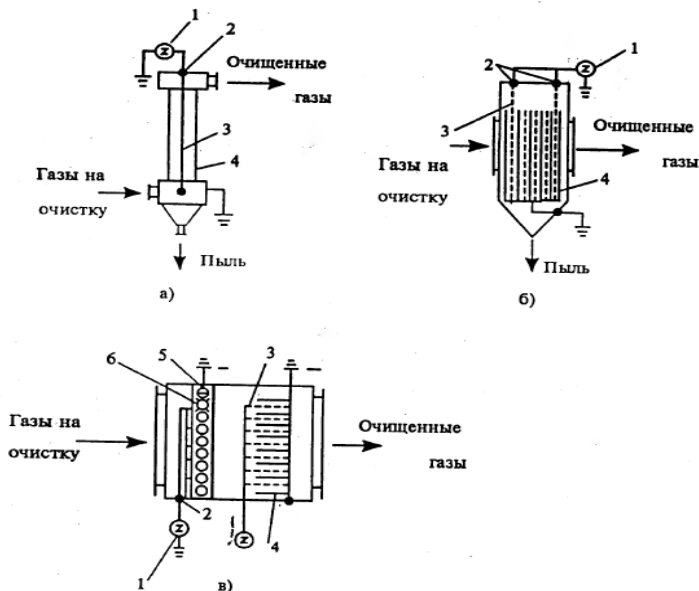


Рис. 14. Типы электрофильтров по конструкции: а) вертикальный трубчатый однозонный однополюсный; б) горизонтальный пластинчатый однозонный однополюсный; в) горизонтальный двухзонный однополюсный: 1 – агрегаты электропитания; 2 – изоляторы; 3 – коронирующие электроды; 4 – осадительные электроды; 5 – отрицательные электроды ионизатора; 6 – положительные электроды ионизатора

Величину заряда  $q$  (кА), приобретаемого проводимой частицей сферической формы под воздействием электрического поля, рассчитывают по формуле:  $q = 3\pi d^2 \epsilon_0 E$  (17), где  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м);  $E$  – напряженность электрического поля коронного разряда, В/м;  $d$  – диаметр частицы.

Величину заряда, приобретаемого непроводимой частицей, определяют по формуле:  $q = 3\epsilon/(\epsilon + 2)\pi\epsilon_0 d^2 E$  (18), где  $\epsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость частицы.

Наиболее распространены электрофильтры с пластинчатыми и трубчатыми электродами. В пластинчатых электрофильтрах между осадительными пластинчатыми электродами натянуты проволочные коронирующие. В трубчатых электрофильтрах осадительные электроды представляют собой цилиндры (трубки) внутри которых по оси расположены коронирующие электроды.

Электрофильтры очищают большие объемы газов от пыли с частицами размером от 0,01 до 100 мкм при температуре газов до 400 – 450°С. Гидравлическое сопротивление их достигает 150 Па. Затраты электроэнергии составляют 0,36 – 1,8 МДж на 1000 м<sup>3</sup>.

Эффективность работы электрофильтров зависит от свойств пыли и газа, скорости и равномерности распределения запыленного потока в сечении аппаратов. Чем выше напряженность поля и меньше скорость газа в аппарате, тем лучше улавливается пыль.

Напряженность поля на расстоянии  $x$  метров от оси коронирующего электрода определяется из зависимости:  $E_x = u/2,3 \lg (R_2/R_1)$  (19), где  $u$  – напряжение, приложенное к электродам, В;  $R_1$  и  $R_2$  – радиусы коронирующего и осадительного электродов, м.

Критическая напряженность электрического поля (В/м), при котором возникает корона (коронирующий разряд), для воздуха определяется по формуле:

$$U_{кр} = 3,04 (\beta + 0,0311\sqrt{\beta/R_1}) \cdot 10^6 \quad (20),$$

где  $\beta$  – отношение плотностей газа в рабочих и стандартных условиях;  $V = 293 (P_{бар} + P) / 101,3 \cdot 10^5 (273 + t)$  (21), где  $P_{бар}$  – барометрическое давление, кПа;  $P$  – разряжение или избыточное давление в аппарате, кПа;  $t$  – температура газов, °С.

Пыль с малой электрической проводимостью вызывает явление обратной короны, которое сопровождается образованием положительно заряженных ионов, частично нейтрализующих отрицательный заряд пылинок, вследствие чего последние теряют способность перемещаться к осадительным электродам и осажаться на них. С повышением влажности газов удельное электрическое сопротивление пыли снижается. Наличие в очищенных газах десятых и сотых долей процента сернистого газа и аммиака значительно повышает электрическую проводимость пыли.

При высоких температурах газа понижается электрическая прочность межэлектродного пространства, что приводит к ухудшению улавливания пыли. С повышением температуры газов

возрастает их вязкость и объем, а следовательно увеличивается скорость потока в электрофильтре, что снижает степень обеспыливания. С увеличением скорости газа возрастает так называемый вторичный унос (происходит пророскок пыли).

Для нормальной работы электрофильтров необходимо обеспечить чистоту осадительных и коронирующих электродов. Если очищаемая пыль имеет большое электрическое сопротивление, то слой на электроде действует как изолятор и коронный разряд прекращается.

Теоретическая степень очистки газов в электрофильтре определяется по формулам: для трубчатого электрода:  $\eta = 100 [1 - \exp(-2W_{\text{ч}}L/W_{\text{г}}R)]$  (22); для пластинчатого электрода:  $\eta = 100 [1 - \exp(-W_{\text{ч}}L/W_{\text{г}}h)]$  (23), где  $W_{\text{ч}}$  – скорость движения частиц к осадительным электродам, м/с;  $W_{\text{г}}$  – скорость газов в свободном сечении для прохода газов; м/с;  $L$  – активная длина электрофильтра, м;  $R$  – радиус трубчатого осадительного электрода, м;  $h$  – расстояние между коронирующим электродом и пластинчатым осадительным электродом, м.

### **Вопросы для самоконтроля**

1. Перечислите основные методы очистки газов от пыли и тумана;
2. Какие аппараты наиболее эффективны для очистки газов от мелкой пыли (диаметр 0,01 – 10 мкм)?
3. Перечислите основные свойства пыли. Какой параметр пыли является наиболее важным с точки зрения ее улавливания?
4. Какие аппараты относятся к сухим механическим пылеуловителям?
5. Какие из них наиболее эффективны?
6. Какие аппараты относятся к мокрым пылеуловителям? Какие из них наиболее эффективны?
7. На чем основана очистка газов в электрофильтрах?

## **Тема 2. Адсорбционные и хемосорбционные методы очистки газов**

### **2.1. Общие положения [14]**

Эти методы используют для очистки газов с невысоким содержанием газообразных и парообразных примесей. В отличие от абсорбционных методов они позволяют проводить очистку газов при

повышенных температурах. Аппараты для очистки называются адсорберы. Адсорберы – это полые или насадочные аппараты, в которых происходит поглощение вредных компонентов газа. *Адсорбция – процесс поглощения вредных компонентов газа пористой поверхностью твердого тела.* Вещество с высокоразвитой пористой поверхностью (тысячи пор на 1 см<sup>2</sup>) называется адсорбентом.

В качестве адсорбентов применяются активированный уголь (древесный уголь, обработанный острым перегретым паром при температуре 105–110°C), силикагели (гидратированные аморфные кремнеземы), алюмогели (активированный гидроксид алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · n H<sub>2</sub>O), цеолиты – алюмосиликаты, содержащие оксиды щелочных и щелочно – земельные металлов с общей формулой : Me<sub>2</sub>/nO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · xSiO<sub>2</sub> · yH<sub>2</sub>O, где Me – катион щелочного или щелочно-земельного металла, n – его валентность; иониты – высокомолекулярные соединения (аниониты и катиониты), синтетические смолы.

Целевой компонент, находящийся в подвергаемой очистке газовой фазе, называют адсорбтивом, этот же компонент в адсорбированном состоянии – адсорбатом.

Различают физическую и химическую адсорбцию (хемосорбцию). При физической адсорбции поглощаемые молекулы газов и паров удерживаются силами Ван-дер-Ваальса (силами межмолекулярного взаимодействия), при химической – химическими силами притяжения молекул различного химического строения (ковалентными, ковалентно-полярными или ионными).

Внутренняя структура наиболее распространенных на практике промышленных адсорбентов характеризуется наличием различных размеров пор, среди которых различают макропоры, мезопоры (переходные) и микропоры. Суммарный объем микропор обычно не превышает 0,5 см<sup>3</sup>/г. Их размеры условно ограничены величиной эффективного радиуса 1,5 · 10<sup>-9</sup> м и соизмеримы с радиусом адсорбируемых молекул. Переходные поры характеризуются величинами эффективных радиусов от 1,5 · 10<sup>-9</sup> до 2 · 10<sup>-7</sup> м. В отличие от микропор в них возможна слоевая моно – или полимолекулярная адсорбция, так как адсорбционные силы здесь не перекрывают всего объема пор ввиду небольших полей их действия. Завершение заполнения объема переходных пор происходит при определенных условиях по механизму капиллярной конденсации, вызываемой понижением давления пара адсорбируемого вещества над вогнутым под действием сил поверхностного

натяжения мениском жидкости в порах (капиллярах). Отнесенная к единице массы удельная поверхность переходных пор промышленных адсорбентов обычно находится в интервале 10–400 м<sup>2</sup>/г.

Макропоры промышленных адсорбентов обладают размерами эффективных радиусов, превосходящими  $2 \cdot 10^{-7}$  м. Удельная поверхность этой разновидности пор обычно составляет 0,5–2 м<sup>2</sup>/г, что предопределяет ничтожную величину адсорбции на их стенках. Капиллярная конденсация в этих порах отсутствует. Макро- и переходные поры выполняют роль транспортных путей, обеспечивающих при адсорбции доступ поглощаемых молекул в микропоры и эвакуацию адсорбата при регенерации адсорбента. Активные угли. Этот тип адсорбентов характеризуется гидрофобностью (плохой сорбируемостью полярных веществ, в том числе и воды). Это свойство определяет их широкое использование в практике рекуперационной и санитарной очистки отходящих газов. Для адсорбции используют микропористые гранулированные активные угли марок АГ – 2, СКТ, АР, АРТ. Угли АГ – 2 предназначены для адсорбции газов, уголь СКТ – для улавливания паров органических веществ, угли АР и АРТ – для очистки газов от паров летучих растворителей.

Активные угли производят в виде цилиндрических гранул диаметром 1 – 6 мм и длиной, обычно превосходящей поперечный размер гранул. Активные угли имеют объем микропор 0,24–0,48 см<sup>3</sup>/г при суммарном объеме пор 0,52–1,0 см<sup>3</sup>/г.

Силикагели. Для получения силикагелей в промышленности обычно используют метод осаждения аморфного кремнезема из силикатов щелочных металлов минеральными кислотами. Выпускают силикагель в виде шариков, таблеток или кусочков неправильной формы. Размеры их зерен составляют от 0,1 до 7 мм.

Объем пор силикагелей составляет 0,3–1,2 см<sup>3</sup>/г, их удельная поверхность составляет 300–750 м<sup>2</sup>/г, а гравиметрическая плотность 0,4–0,9 г/см<sup>3</sup>. Силикагели служат для поглощения полярных веществ. Мелкопористые силикагели используют для адсорбции легкоконденсируемых паров и газов, крупнопористые для поглощения паров органических соединений. Высокое сродство поверхности силикагелей к парам воды обуславливает их широкое использование для осушки разнообразных газовых сред.

Алюмогели. Этот тип адсорбентов получают прокаливанием различных гидроксидов алюминия. Его промышленные сорта

обычно содержат  $\gamma$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Основные этого адсорбента представляют собой цилиндрические гранулы диаметром 2,5 – 5,0 мм и длиной 3 – 7 мм. Удельная поверхность алюмогелей составляет 170 – 220 м<sup>2</sup>/г, суммарный объем пор – 0,6 – 1 см<sup>3</sup>/г. В отличие от силикагелей алюмогели стойки к воздействию капельной влаги. Их используют для улавливания полярных органических соединений и осушки газов.

Цеолиты. Этот тип адсорбентов получают синтетическим путем и добывают при разработке природных месторождений. Синтетические цеолиты выпускаются промышленностью в виде цилиндрических и шарообразных гранул, диаметр которых обычно составляет 2 – 5 мм. Цеолиты обладают наибольшей адсорбционной способностью по парам полярных соединений и веществ с кратными связями в молекулах. Это сероводород, сероуглерод, аммиак, диеновые и ацетиленовые углеводороды.

### **2.1. Механизм и особенности адсорбции [17]**

Поглотительная или адсорбционная способность адсорбентов выражается концентрацией адсорбата в массовой или объемной единице адсорбента. Она определяется природой поверхности адсорбента, величиной и характером его пористости, температурой процесса, свойствами адсорбтива, его концентрацией в окружающей адсорбент среде. Процесс адсорбции сопровождается выделением тепла, в связи с чем снижение температуры благоприятствует его реализации.

Для математического описания процесса адсорбции используют эмпирические зависимости и уравнения, выведенные при некоторых допущениях на основе соответствующих теоретических моделей адсорбции.

При высоких температурах или малых парциальных давлениях изотермы адсорбции аппроксимируются законом Генри:  $a = mp$  (24), где  $m$  – коэффициент Генри, константа фазового равновесия;  $p$  – парциальное давление паров вещества;  $a$  – скорость поглощения паров.

При практических расчетах для описания изотерм адсорбции часто используют эмпирическое уравнение Фрейндлиха:  $a = Kp^n$  (25), где  $K$  и  $n$  – постоянные для данной температуры коэффициенты.

Равновесие в широком интервале давлений в системах, где процесс не осложнен полимолекулярной адсорбцией, адсорбцией в

капиллярах и капиллярной конденсацией, может быть аппроксимировано уравнением изотермы адсорбции Ленгмюра, полученным на базе предпосылок теории мономолекулярной адсорбции:  $a = a_m bp / (1 + bp)$  (26), где  $a_m$  – предельная величина адсорбции (емкость монослоя) при  $p/p_a = 1$ ,  $b$  – коэффициент, зависящий от температуры.

В соответствии с потенциальной теорией адсорбции [15] на поглощаемые молекулы со стороны поверхности адсорбента действует сила притяжения, пропорциональная адсорбционному потенциалу  $\epsilon$ . Последний выражается работой, совершаемой адсорбционными силами при перемещении одного моля адсорбтива из равновесной газовой фазы давлением  $p$  на поверхность послойно заполняемой адсорбционной пленки, представляющей собой сконденсированный адсорбат, давление над которым равно давлению насыщенного пара адсорбтива  $p_s$  при данной температуре процесса:

$$\epsilon = RT \ln p_s/p \quad (27).$$

Потенциальная теория получила развитие в работах школы академика М.М. Дубинина, основывающихся на термодинамических закономерностях и обосновавших теорию объемного заполнения микропор, в соответствии с которой основным характеризующим микропористый адсорбент геометрическим параметром является объем микропор, а не их поверхность.

Для общего случая адсорбции паров различных веществ в соответствии с этой теорией уравнение изотермы адсорбции имеет вид:  $a = W_0 / V \exp [- BT^2/\beta^2(\lg p_s/p)^2]$  (28), где  $W_0$  – параметр, выражающий предельный объем адсорбционного пространства;  $V$  – молярный объем адсорбата в сжиженном состоянии при температуре  $T$ ;  $\beta$  – коэффициент аффинности, с достаточно удовлетворительным приближением рассчитываемый как отношение молярных объемов рассматриваемого и стандартного веществ. Входящий в последнее уравнение параметр  $B$  отражает преобладающий размер микропор адсорбента (меньшие значения  $B$  соответствуют более мелким микропорам). Уравнение (28) обычно используют для описания равновесия адсорбции на активных углях с узким распределением микропор по размерам.

## **2.2. Кинетические закономерности адсорбции [17]**

Адсорбционный процесс складывается из последовательно протекающих стадий диффузии молекул поглощаемого вещества из потока газа к внешней поверхности зерен адсорбента (внешняя

диффузия), проникновения достигших наружной поверхности зерен молекул внутри пористого зерна поглотителя к местам сорбции (внутренняя диффузия) и собственно сорбции (конденсации) молекул на внутренней поверхности зерен. Полагают, что последняя стадия идет практически мгновенно – в течение  $10^{-8}$ -  $10^{-9}$ с.

Сопровождающаяся адсорбцией нестационарная одномерная диффузия может быть описана вторым законом Фика:  $\partial(a + C)/\partial t = -D_e F \partial^2 C / \partial x^2$  (29), где  $a$  и  $C$  – концентрация целевого компонента соответственно в твердой и газовой фазах;  $t$  – время адсорбции;  $D_e$  – эффективный коэффициент диффузии;  $F$  – поверхность перпендикулярная направлению потока;  $\partial C / \partial x^2$  – частная производная по градиенту концентрации в направлении оси  $x$ .

Промышленные адсорбенты характеризуются сложной пористой структурой и работают в различных условиях реализации процессов газоочистки, что определяет возможность и особенности внутреннего переноса поглощаемого вещества по различным, часто параллельным и взаимосвязанным механизмам (обычная диффузия, диффузия по поверхности, капиллярное течение и другие виды переноса). Механизм конкретного процесса определяют на основе изучения зависимостей коэффициентов диффузии от давления, температуры, молекулярных масс поглощаемых веществ и газа носителя.

Невозможность предсказания численных значений эффективных коэффициентов диффузии обуславливает применение ряда интерполяционных уравнений кинетики адсорбции, различающихся способом выражения движущей силы процесса в зависимости от его лимитирования внешней или внутренней диффузией. Уравнение кинетики:  $da = dt = \psi(C, a)$  (30), где  $\psi$  – функция, наиболее часто используют в виде аппроксимационного соотношения:  $da/dt = \beta_0 [C - C(a)]$  (31), где  $\beta_0$  – коэффициент массопередачи, выражаемый через коэффициенты внешнего  $\beta_1$  и внутреннего  $\beta_2$  массообмена зависимостью:  $1/\beta_0 = 1/\beta_1 + 1/\beta_2 + D/\omega_0^2$  (32), где  $D$  – коэффициент продольной диффузии;  $\omega_0$  – скорость потока газа, значение  $\beta_2$  может быть определено из соотношения:  $\beta_2 = 4\pi D/d^2$  (33), где  $d$  – размер зерна адсорбента.

Расчет адсорбционных процессов предполагает наличие кинетических уравнений, выражающих величину адсорбции как функцию времени осуществления реального процесса. Различают стационарные и нестационарные адсорбционные процессы. Стационарные процессы характеризуются постоянством во времени концентрации

адсорбата в каждой точке слоя поглотителя и являются непрерывными. В практике адсорбционной санитарной газоочистки наиболее распространены нестационарные периодические процессы.

Ввиду относительно малых концентраций вредных примесей в отходящих газах промышленности можно полагать, что процессы их адсорбционного извлечения протекают в изотермических условиях. При проведении технологических расчетов адсорбционных процессов газоочистки, реализуемых в стационарном слое поглотителя, данные по равновесию для конкретной системы адсорбтив – адсорбент находят в технической литературе, получают путем расчета в соответствии с той или иной теорией адсорбции или определяют экспериментально. На их основе в координатах  $a$  (в  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $\text{кг}/\text{кг}$ ) –  $C$  (в  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $\text{кг}/\text{кг}$ ) строят равновесную линию процесса – изотерму адсорбции.

Для построения рабочей линии процесса необходимо располагать величинами динамической адсорбционной емкости адсорбента по извлекаемому компоненту для заданных концентраций адсорбтива на входе в адсорбер и выходе из него. Эта характеристика связана с концентрацией примесей в подаваемом на очистку газе  $C_0$ , его фиктивной (отнесенной к сечению полого аппарата) скоростью  $\omega_0$  и временем защитного действия слоя адсорбента  $\tau$  следующим очевидным выражением:  $a_d = C_0 \omega_0 \tau$  (34).

Время защитного действия адсорбента в виде слоя определенной высоты устанавливают для данной концентрации адсорбтива в подаваемом на очистку газе на основании экспериментальных данных (по начальным участкам выходных кривых соответствующих процессов) или рассчитывают по выражениям, получаемым на основе приближенных решений при определенных граничных условиях соответствующих систем уравнений, описывающих ту или иную модель адсорбции. В расчетной практике используют, в частности, следующие приближенные решения соответственно для изотерм адсорбции ленгмюровского и прямоугольного типа:  $\tau = a_0/\omega_0 C_0 \{L - \omega_0/\beta_0 [1/p \ln(C_0/C - 1) + \ln C_0/C - 1]\}$  (35), где  $p = C_0/y$ ,  $y$  – содержание адсорбтива в газе, равновесное с половиной предельной величины адсорбции;  $C$  – концентрация целевого компонента в газе, выходящем из адсорбера.  $\tau = a_0/\omega_0 C_0 [L - \omega_0/\beta_0 (\ln C_0/C - 1)]$  (35).

Необходимая длина (высота) слоя поглотителя  $L$  может быть рассчитана при помощи общего уравнения массопередачи:  $\omega_0 dC = \beta_0 (C - C_0) dL$  (36). Из уравнения (36) высота слоя выражается следующим образом:

$$L = \omega_0/\beta_0 \int_{c_{\text{к}}}^{c_0} \frac{dc}{c-c_0} = h_{\text{э}} m \quad (37),$$

где  $h_{\text{э}} = \omega_0/\beta_0$  (38) – высота слоя адсорбента, эквивалентная единице переноса;  $m$  – число единиц переноса.

### 2.3. Практическое применение адсорбционного метода очистки газов [16]

Рассмотрим более подробно процесс очистки газа адсорбционно – окислительным методом (рис. 15).

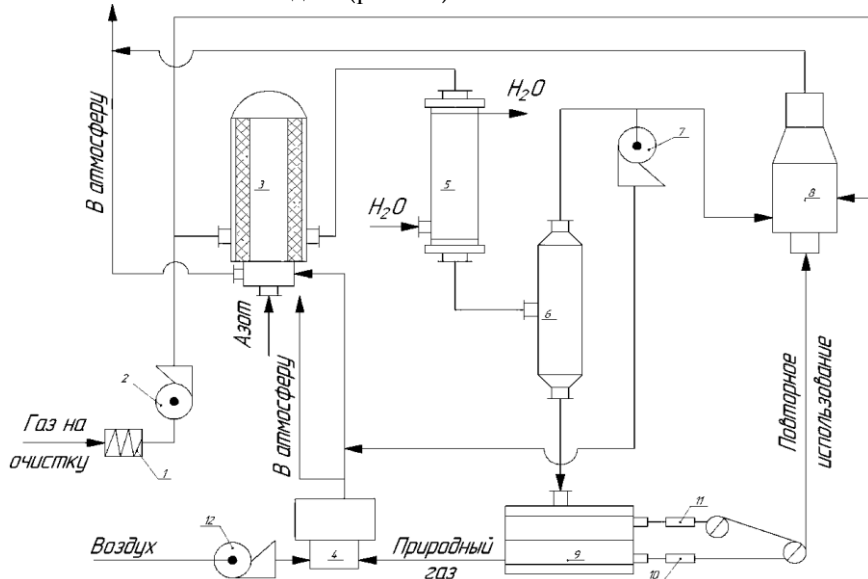


Рис. 15. Схема адсорбционно – окислительной установки очистки газовых выбросов (по Вавельскому М.М,7): 1 – огнепреградитель; 2,7,12 – вентиляторы; 3 – адсорбер; 4 – горелка; 5 – теплообменник; 6 – фазоразделитель; 8 – топка; 9 – сепаратор; 10, 11 – сборники десорбата

Газы на очистку поступают вначале в огнепреградитель (1), который препятствует возгоранию и взрыву горючих компонентов газа. Далее вентилятором (2) газ поступает снизу в адсорбер и проходит последовательно все полки, на которые засыпан активированный уголь. При этом поглощается 50 – 60% вредных компонентов газа. Далее горячий газ проходит по трубкам теплообменника (5), в межтрубном пространстве которого циркулирует холодная вода. Газ охлаждается, а

вода – нагревается. Горячая вода используется в производстве. Из охлажденного газа конденсируются легколетучие компоненты, которые поступают в фазоразделитель (6) в виде жидкостей, собирающихся в сепараторе (9) и далее в сборниках десорбата (10 и 11). Эти горючие вещества могут использоваться в качестве топлива для топки (8). Газовая часть вредных компонентов с помощью вентилятора (7) поступает в топку, где дожигаются оставшиеся 40 – 50% вредных компонентов газа. Очищенный газ из топки выбрасывается в атмосферу. В процессе очистки газа в адсорбере поры адсорбента постепенно заполняются молекулами вредных компонентов, в связи с чем необходимо их вытеснение (десорбция). При этом адсорбер останавливается и через него пропускают поток азота или смеси углекислого газа с парами воды, образующиеся при сжигании природного газа в горелке (4). Вытесненные компоненты газа проходят через всю установку, сжигаются в топке и затем очищенный газ выбрасывается в атмосферу. Такой способ очистки газов от CO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> применим в наших условиях на Днепровской ГРЭС и на котельных городов ПМР.

#### *2.4. Десорбция поглощенных компонентов газа*

Необходимость периодической регенерации насыщенных целевыми компонентами поглотителей предопределяет цикличность адсорбционных процессов [15]. Среди операций, основной целью которых является восстановление сорбционной способности адсорбентов, ключевой является десорбция, в связи с тем, что для ее проведения требуется от 40 до 70% общих затрат по адсорбционной газоочистке. Различают следующие виды десорбции: термическая, вытеснительная, десорбция снижением давления, вакуумная. Термическую десорбцию реализуют, нагревая насыщенный адсорбент до определенной температуры, обеспечивающей приемлемую интенсивность процесса, прямым контактом с потоком водяного пара, горячего воздуха или инертного газа (обычно азота). Температурный потенциал в области 100 – 200<sup>o</sup>C обычно обеспечивает возможность десорбции целевых компонентов, поглощенных активными углями, силикагелями и алюмогелями. Область температур от 200 до 400<sup>o</sup>C, как правило, является достаточной для десорбции примесей, поглощенных цеолитами.

Для случая десорбции летучих растворителей из неподвижного слоя активного угля математическое описание процесса имеет следующий вид:

$$\partial C/\partial \tau = -\omega \frac{1}{\varepsilon} (\partial C/\partial L) + (1/\varepsilon \dot{q}_n) v \quad (39), \quad \partial a/\partial \tau = [-1/(1-\varepsilon) \dot{q}_r] v \quad (40),$$

где  $v = K_n a$ ,  $K_n = \varphi(\omega)$  (41), где  $C$  – концентрация целевого компонента в десорбирующем агенте;  $\omega$  – фиктивная скорость десорбирующего агента;  $L$  – высота слоя адсорбента;  $\varepsilon$  – порозность слоя;  $\dot{q}_n$  – плотность паровой фазы;  $\dot{q}_r$  – кажущаяся плотность адсорбента;  $v$  – скорость десорбции;  $K_n$  – константа наблюдаемой скорости десорбции.

Решение системы уравнений (39,40) относительно времени десорбции  $\tau_a$  целевых компонентов при соответствующих начальных и граничных условиях приводит к выражению:  $\tau_a = [K_n/(1-\varepsilon) \dot{q}_r]^{-1} \ln a_0/a$  (42), где  $a_0$  и  $a$  – соответственно начальная и текущая величины адсорбции.

Вытеснительная адсорбция, называемая также холодной основана на различии сорбируемости целевого компонента и вещества, используемого в качестве вытеснителя (десорбента). Для десорбции поглощенных адсорбентом органических веществ можно использовать диоксид углерода, аммиак, воду, некоторые органические и другие вещества, способные обеспечить эффективное вытеснение целевого компонента и относительную простоту последующей их десорбции из адсорбента. Перспективно применение этого метода десорбции при организации адсорбционных процессов на основе использования цеолитов. Последние характеризуются повышенной адсорбционной активностью в отношении паров воды, что предопределяет ее эффективность как десорбента поглощенных цеолитами веществ.

Десорбция снижением давления может быть реализована в двух вариантах: редуцированием давления в системе после насыщения поглотителя в проводимой под давлением стадии адсорбции или созданием в ней разрежения при осуществлении стадии адсорбции под нормальным давлением.

### Вопросы для самопроверки

1. Дайте определение процессу адсорбции. Что такое адсорбер, адсорбент и адсорбат?
2. Какие виды адсорбентов применяют в процессе очистки газов?
3. Что такое макропоры, микропоры и переходные поры?
4. Что такое десорбция? Как она осуществляется?
5. На каких предприятиях ПМР применимы методы адсорбционной очистки газов?

## Тема 3. Абсорбционные методы очистки газов

### 3.1. Общие положения

*Абсорбция* – процесс поглощения вредных компонентов отходящих газов жидкими поглотителями. *Абсорбенты* – жидкие поглотители, в качестве которых используются химические вещества, вступающие во взаимодействие с отходящими газами. Они подбираются по химическим свойствам газов. Это может быть вода (если газы растворимы в воде), растворы солей или щелочей. Аппараты для реализации процесса абсорбции называются абсорберами [16].

*Равновесие в системах газ – жидкость.* При абсорбции происходит взаимодействие между газом и раствором, в котором содержится вещество, реагирующее с этим газом. Иногда растворяющийся газ реагирует непосредственно с самим растворителем. Опытные данные по растворимости газов в жидкостях приведены в справочниках.

Когда концентрация растворенного газа мала, а температура и давление далеки от критических значений, равновесие в системах газ – жидкость определяется законом Генри:  $p_i = H_i x_i$  (43) или  $y_i = (H_i/P)x_i = Kx_i$  (44), где  $p_i$  – парциальное давление  $i$ -го компонента в газах при равновесии;  $H_i$  – константа Генри  $i$ -го компонента, имеющая размерность давления;  $x_i$  – молярная доля  $i$  – го компонента в жидкости;  $y_i$  – молярная доля  $i$  – го в газовой фазе при равновесии;  $P$  – общее давление;  $K = H_i/P$ , безразмерная константа.

Константа Генри увеличивается с ростом температуры, причем соблюдается соотношение:  $d \ln H_i/d(1/T) = \Delta H/R$  (45), где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура, К;  $\Delta H$  – теплота абсорбции.

Когда газ вступает в раствор в химическую реакцию, закон Генри следует применять не к общей концентрации растворенного газа, а к концентрации непрореагировавшего газа.

### 3.2. Кинетические закономерности абсорбции [17]

В зависимости от особенностей взаимодействия поглотителя и извлекаемого из газовой смеси компонента абсорбционные методы подразделяются на методы, базирующиеся на закономерностях физической абсорбции, и методы абсорбции, сопровождаемой химической реакцией в жидкой фазе.

В процессах физической абсорбции перенос вещества в пределах фазы определяется уравнениями массоотдачи:  $G_A = \beta_G F (y - y_p)$  (46);  $G_A = \beta_{ж} F (x_p - x)$  (47).

Перенос вещества из одной фазы в другую определяется уравнениями массопередачи:  $G_A = K_G F (y - y^*)$  (48);  $G_A = K_{ж} F (x^* - x)$  (48);

Связь коэффициентов массопередачи с коэффициентами массоотдачи:

$$1/K_G = (1/\beta_G) + (m/\beta_{ж}) \quad (49), \quad 1/K_{ж} = (1/\beta_G m) + (1/\beta_{ж}) \quad (50).$$

Здесь  $G_A$  – количество вещества, переносимого в единицу времени при физической абсорбции, кмоль/ч;  $\beta_G$  и  $\beta_{ж}$  – коэффициенты массоотдачи соответственно в газовой и жидкой фазах, м/ч;  $F$  – поверхность контакта фаз, м<sup>2</sup>;  $y$  и  $x$  – концентрации передаваемого компонента в газовой и жидкой фазах, кмоль/м<sup>3</sup>;  $y_p$  и  $x_p$  – концентрации передаваемого компонента на границе раздела фаз в газе и жидкости, кмоль/м<sup>3</sup>;  $K_G$ ,  $K_{ж}$  – коэффициенты массопередачи, отнесенные к концентрации в газовой и жидкой фазах, м/ч.

$y^*$  – концентрация компонента в газе равновесная с концентрацией газа, кмоль/м<sup>3</sup>;  $x^*$  – концентрация компонента в жидкости, равновесная с концентрацией газа, кмоль/м<sup>3</sup>;  $m$  – константа фазового равновесия ( $y_p = mx_p$ ).

В системах с высокой растворимостью  $m$  приближается к 0, поэтому  $K_G \approx \beta_G$ . Следовательно, в такой системе газ – жидкость все сопротивление массопередаче сосредоточено на стороне газа. При малой растворимости газа в жидкости  $m$  имеет большое значение, поэтому  $K_{ж} \approx \beta_{ж}$ . В этом случае все сопротивление массопередаче сосредоточено в жидкой фазе. Так как величина  $\beta_G$  значительно больше, чем  $\beta_{ж}$ , то процесс абсорбции будет идти быстрее в системе с диффузионным сопротивлением массопередаче в газовой фазе, поэтому размеры аппарата в этом случае будут меньше.

При протекании химической реакции в жидкой фазе абсорбируемый компонент вступает в реакцию с поглотителем. Возрастает градиент концентраций у поверхности раздела фаз, по сравнению с физической абсорбцией скорость поглощения увеличивается. При этом, чем больше скорость химической реакции, тем больше ускорение абсорбции. Оно может быть учтено увеличением коэффициента массоотдачи в жидкой фазе, если движущую силу считать такой же, как и при физической абсорбции или увеличением движущей силы при равенстве коэффициентов массоотдачи в жидкой фазе для

физической абсорбции и хемосорбции. Уравнение массоотдачи при хемосорбции:  $G/A = \beta'_{ж} F \Delta_{ж} = \beta_{ж} F (\Delta_{ж} + \delta)$  (51).

Коэффициент ускорения абсорбции в жидкой фазе при протекании химической реакции:  $\chi = \beta'_{ж} / \beta_{ж} = 1 + \delta / \Delta_{ж}$  (52).

Связь коэффициента массопередачи с коэффициентом массоотдачи при хемосорбции определяется уравнениями:  $1/K'_1 = 1/\beta_1 + m_1/\beta'_{ж}$  (53);  $1/K'_2 = 1/\beta_1 m_1 + 1/\beta'_{ж}$  (54). Здесь обозначения со штрихом соответствуют параметрам абсорбции, сопровождаемой химической реакцией;  $\Delta_{ж}$  – движущая сила абсорбции;  $m_1$  – константа фазового равновесия для физической абсорбции с поправкой на ионную силу раствора;  $\delta$  – величина, на которую повышается движущая сила в жидкой фазе при протекании в ней химической реакции.

Скорость абсорбции при химической реакции типа:  $A + nB \rightarrow E + F$  (55), произвольного порядка  $\alpha$  по компоненту А порядка  $\beta$  (0,1,2) по хемосорбенту В и первого порядка по каждому из продуктов реакции Е и F рекомендуется определять по приближенному уравнению:

$$G/A = \beta_{жa} \left\{ 1 + \frac{M}{(1-A)} \cdot \frac{K_1 + NB_{ж}}{NB_{ж}} \left[ 1 - \frac{K_2 \exp(-z)}{(K_2 + NB_{ж})\sqrt{z}} \int_0^{\sqrt{z}} \exp z^2 \cdot Dz \right] \right\} \times (A_p - A_{ж}) \quad (56).$$

Множитель, заключенный в фигурных скобках, соответствует коэффициенту ускорения  $\chi$ . Значения параметров уравнения (56):  $M = V_{ж} / nA_p$ ,  $A = A_p / A_{ж}$ ,

$$K_{1,2} = -N_1/2 \pm \sqrt{\left(\frac{N_1}{2}\right)^2 - N_2 N} \quad (57); \quad z = (K_1 - K_2)x / \omega_{ж} = (K_1 - K_2) (4/\pi) D_A / \beta_{ж}^2 \quad (57).$$

Здесь:  $a$  – удельная поверхность контакта фаз,  $m^2/m^3$ ;  $M$  – стехиометрический коэффициент;  $V_{ж}$  – концентрация свободного хемосорбента в основной массе жидкости,  $кмоль/m^3$ ;  $A_p, A_{ж}$  – концентрация передаваемого компонента на границе раздела фаз и в основной массе жидкости,  $кмоль/m^3$ ;  $D_A$  – коэффициент диффузии передаваемого компонента,  $m^2/ч$ ;  $x$  – расстояние, которое проходит частица жидкости в диффузионном слое,  $m$ ;  $\omega_{ж}$  – продольная скорость движения частицы жидкости,  $m/ч$ ;  $K_{1,2}, N, N_1, N_2$  – коэффициенты.

*Необратимая реакция нулевого порядка по хемосорбенту.*

Например, поглощение кислорода водным раствором сульфита натрия в присутствии соли меди ( $n = 2$ ;  $\alpha = 1 - 2$ ;  $\beta = 0$ ). Коэффициент ускорения абсорбции вычисляется по формуле:

$$\chi = 1 - R(1 - A_{ж})[1 - \exp(-z)] / \sqrt{z \int_0^{\sqrt{z}} \exp z^2 dz} \quad (58).$$

*Необратимая реакция первого порядка.*

К такому случаю относится поглощение углекислого газа водными растворами моноэтаноламина при высоких степенях карбонизации ( $n = 2, \alpha = \beta = 1$ ):  $\chi = 1 + [1/(1 - A_{ж})] [R/(R/M) + 1]$  (59).

или по более точному уравнению:

$$\chi = 2(M\sqrt{\theta} + 1) / [1 + \sqrt{1 + 4(M\sqrt{\theta}/R)^2}] \quad (60),$$

причем  $R = \sqrt{\frac{2}{(\alpha+1)r n B_{ж} D A \rho^{\alpha+1}}} / \beta_{ж}$  (61),  $\theta = D_B/D_A$ ,

где  $R$  – кинетический параметр;  $\theta$  – диффузионный параметр;  $D_B$  – коэффициент молекулярной диффузии хемосорбента,  $m^2/ч$ ;  $r_n$  – константа скорости прямой реакции,  $1/с$ .

При  $R \geq 5M$ ,  $A_{ж} \approx 0$  и  $B_{ж} \leq B_{ж,кр}$ , коэффициент ускорения не зависит от кинетического параметра  $R$ . Например, для абсорбции аммиака серной кислотой коэффициент ускорения:  $\chi = 1 + M$  (62).

В этих условиях реакция протекает мгновенно и скорость абсорбции равна:

$$G_A = \beta_{ж} a (1 + M\sqrt{\theta}) A_p \quad (63).$$

При  $B_{ж} \geq B_{ж,кр}$  реакция протекает мгновенно на поверхности раздела фаз, поэтому все сопротивление абсорбции сосредоточено в газовой фазе. В этом случае концентрация хемосорбента  $B_{ж}$  значительно превышает концентрацию абсорбируемого компонента  $A_p$ :  $B_{ж,кр} = (n/\theta) (\beta\gamma/\beta_{ж})$ .  $A_g = nG_A/\theta a \beta_{ж}$  (64).

В области  $M \geq 5R$ ,  $A_{ж} \approx 0$ , коэффициент ускорения не зависит от  $M$ . Например поглощение  $CO_2$  раствором  $NaOH$  при избытке щелочи ( $n = 2, \alpha = \beta = 1$ ) коэффициент ускорения:  $\chi = 1 + R$  (65).

### 3.3. Практическое применение процессов абсорбции

В качестве примера рассмотрим процесс поглощения паров фенола абсорбентом – 10% раствором  $NaOH$ , применяемый в производстве электроизоляционных материалов [7]. Этот метод может быть применен на заводе «Молдавизолит» г. Тирасполя [16].

Газ на очистку (рис.16) поступает в нижнюю часть абсорбера. В верхней часть абсорбера с помощью форсунки разбрызгивается абсорбент – раствор щелочи. Чтобы увеличить время контакта абсорбента с парами фенола щелочь растекается по слою насадки –

полиэтиленовых колец Рашига. При этом на границе раздела газовой и жидкой фазы происходит интенсивное поглощение паров фенола.

Насадка (2) рассыпана слоем 4–5 см по опорно-распределительной решетке. В процессе абсорбции происходят следующие химические реакции:

I стадия  $C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$  газ 10% р-р р – р фенолята натрия (поглощение паров фенола)

II стадия  $2 C_6H_5ONa + CO_2 + H_2O \rightarrow 2 C_6H_5OH + Na_2CO_3$  жидкость газ жидкость (регенерация фенола)

Полученный после регенерации фенол в виде раствора возвращается в производство и вторично применяется для изготовления слоистых пластиков – гетинакса и стеклотекстолита, т.е. не происходит его выброса в атмосферу и загрязнения окружающей среды токсичными парами фенола.

### Вопросы для самопроверки

1. Дайте определение процессу абсорбции. Чем она отличается от абсорбции?
2. Что такое абсорберы и абсорбенты?
3. На каких предприятиях ПМР применимы процессы абсорбции?

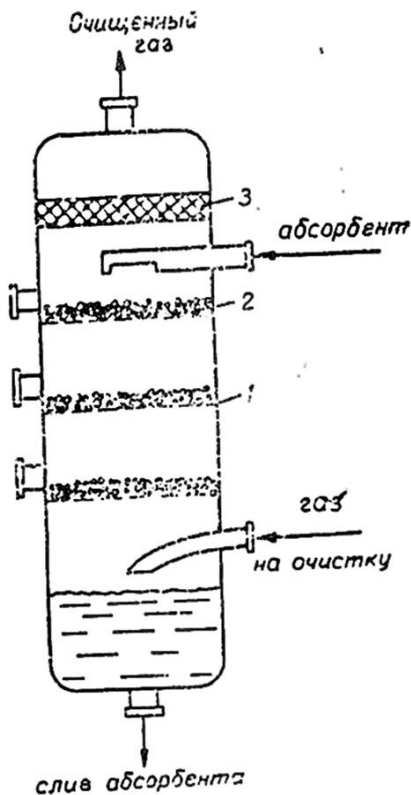


Рис.16. Схема абсорбера с полиэтиленовой насадкой: 1 – опорно-распределительная решетка; 2 – насадка; 3 – брызгоуловитель

## Тема 4. Каталитические и термокаталитические методы очистки отходящих газов

### 4.1. Общие понятия

Катализ – процесс превращения или нейтрализации экологически вредных химических компонентов газа в безвредные (например, фенол и полициклические ароматические углеводороды (бензопирены и диоксины) распадаются до безвредных – углекислого газа и воды). Процесс гетерогенного катализа проходит на твердой пористой поверхности катализатора, на границе двух фаз: газ/твердое вещество.

Катализатор – твердое губчатое вещество, на поверхности которого происходит процесс катализа. Аппараты для реализации процесса катализа называются контактными аппаратами [16].

В качестве катализаторов применяют оксиды металлов: закись железа –  $\text{FeO}$ , окись железа –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , магнитный железняк –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , оксид меди –  $\text{CuO}$ , оксид хрома –  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , оксид кобальта –  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , оксид марганца –  $\text{MnO}_2$ , оксид платины –  $\text{Pt}_2\text{O}_5$ , оксид палладия –  $\text{Pd}_2\text{O}_5$ .

Особенно активными, но одновременно и самыми дорогими являются катализаторы платиновой группы: оксид рутения –  $\text{Ru}_2\text{O}_5$ , оксид платины –  $\text{Pt}_2\text{O}_5$ , оксид палладия –  $\text{Pd}_2\text{O}_5$ , оксид осмия –  $\text{Os}_2\text{O}_5$ , оксид иридия –  $\text{Ir}_2\text{O}_5$ . Их используют в качестве катализаторов конверсии выхлопных газов автомобилей. В отдельных случаях в качестве катализаторов используют некоторые природные материалы, содержащие оксиды металлов, в частности бокситы и цеолиты.

Среди катализаторов условно различают цельнометаллические, представляющие собой металлы платиновой группы или благородные металлы, нанесенные на ленты, сетки, спирали или листы из нержавеющей стали; смешанные, включающие металлы платиновой группы и оксиды благородных металлов, нанесенные на оксид алюминия, нержавеющую сталь или другие металлы; керамические, состоящие из металлов платиновой группы или оксидов благородных металлов, нанесенных на керамическую основу в виде сот или решеток; насыпные, приготовляемые в виде гранул или таблеток различной формы из оксида алюминия с нанесенными на него металлами платиновой группы.

Обычно нанесенные на металлические носители катализаторы имеют некоторые преимущества перед другими типами катализаторов.

Они отличаются большими значениями термостабильности и периодом эксплуатации более одного года и более высокой износостойкостью и прочностью, развитой поверхностью и пониженной насыпной плотностью.

Эти показатели цельнометаллических катализаторов (особенно содержащих платину) наряду с малым гидравлическим сопротивлением (до 245Па) обуславливают их широкую распространенность и перспективность их использования для обработки весьма значительных объемов газовых выбросов, содержащих пары растворителей, фенолов и других токсичных органических веществ.

Масса и свойства катализатора не должны изменяться в процессе работы. На практике катализаторы в той или иной степени подвергаются постепенной дезактивации или деструкции. Это вызывается различными причинами: химическими (отравление каталитическим ядами (сера, ртуть, смолы и другие), присутствующими в конвертируемых газах и физическими (механическое истирание, спекание, агрегатирование). В связи с этим к промышленным катализаторам предъявляются требования в отношении высокой активности и теплопроводности, а также стойкости к механическим и термическим нагрузкам. Необходимые для эффективного осуществления процесса катализаторы обычно подбираются экспериментальным путем.

Более просты и дешевы в изготовлении катализаторы на основе керамики. Они также характеризуются низким гидравлическим сопротивлением, обладают меньшей насыпной плотностью, сохраняют активность при обезвреживании запыленных газовых потоков.

Насыпные катализаторы наиболее часто имеют в качестве носителя активный оксид алюминия.

Обычно процессы каталитической очистки протекают при умеренных температурах - - 30 – 50<sup>0</sup>С. Если потоки отходящих, направляемых на очистку газов имеют температуру 400 – 500<sup>0</sup>С, то такой процесс очистки называется термокаталитическим. Иногда, чтобы достичь высокой эффективности очистки отходящие газы специально подогревают. В этом случае к катализаторам предъявляются высокие требования по термостойкости.

Используемые в промышленной практике установки каталитической очистки газовых выбросов от паров органических веществ различаются конструкцией контактных аппаратов, способами повышения до необходимого уровня температуры поступающих газовых

потоков, используемыми катализаторами, приемами рекуперации (вторичного использования) тепла, наличием рецикла обезвреженных газов.

#### **4.2. Сущность каталитических процессов газоочистки**

Суть каталитических процессов очистки отходящих газов заключается в реализации химических взаимодействий, приводящих к конверсии подлежащих обезвреживанию примесей в другие нетоксичные продукты в присутствии специальных катализаторов. Последние не вызывают изменения энергетического уровня молекул взаимодействующих веществ и смещения равновесия простых реакций. Их роль сводится к увеличению скорости химических взаимодействий в десятки или сотни раз [15].

Каталитические взаимодействия в гетерогенном катализе происходят на границе раздела фаз конвертируемой газовой смеси и катализатора. Последний обеспечивает взаимодействие на его поверхности конвертируемых веществ с образованием активированных комплексов в виде промежуточных поверхностных соединений катализатора и реагирующих веществ, формирующих затем продукты катализа и освобождающие (восстанавливающие) поверхность катализатора. Схема этого явления для газовой реакции  $A + B \rightarrow C$  в присутствии катализатора  $K$  может быть представлена следующим образом:  $A + B + K \rightarrow K[AB]$ ,  $K[AB] \rightarrow C + K$ , где  $K[AB]$  – активированное промежуточное соединение на поверхности катализатора [13].

В ряде случаев функции поверхности катализатора заключается в зарождении реакционных цепей, развивающихся затем в объеме конвертируемой газовой фазы, где осуществляется дальнейшая конверсия целевого компонента по гетерогенно – гомогенному механизму.

Изменение реакционного пути химического взаимодействия в присутствии катализатора в соответствии с указанными механизмами приводит к понижению его энергии активации, что и выражается в ускоряющем действии катализатора, как это следует из уравнения Аррениуса:  $k = k_0 \exp(-E/RT)$  (66), где  $k$  – константа скорости реакции;  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель;  $E$  – энергия активации;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура.

В некоторых типах каталитических взаимодействий с понижением энергии активации уменьшается предэкспоненциальный

множитель в уравнении Аррениуса. Поэтому рассчитанное на основании снижения значения  $E$  увеличение константы скорости и соответственно скорости каталитического взаимодействия несколько превышает действительное. В случае каталитических взаимодействий, при которых не происходит изменения  $k_0$  по сравнению с некатализируемыми, ускоряющее действие катализатора выражают его активностью  $A$ , характеризующейся отношением констант скоростей реакций, происходящих с участием катализатора  $k_k$  и без него  $k$ :

$$A = k_k/k = [k_0/\exp(E_k/RT)] [\exp(E/RT)/k_0] = \exp(\Delta E/RT) \quad (67),$$

где  $\Delta E = E - E_k$ ;  $E_k$  – энергия активации реакции в присутствии катализатора.

Активность катализатора обычно определяется совокупностью физико-химических свойств как самого катализатора, так и конвертируемого газового потока. В наибольшей степени она зависит от температуры каталитического превращения, структуры катализатора, содержания в нем промоторов (веществ, ускоряющих реакцию), давления, объемного расхода, концентрации и молекулярных масс исходных реагентов и продуктов конверсии в газовой смеси.

Активность различных катализаторов при заданных условиях конвертирования определенной газовой смеси наиболее просто можно сопоставить по степени превращения исходных реагентов. Оценка активности одного катализатора в различных условиях проведения определенного каталитического превращения может быть выражена, например, отношением количества образующихся в единицу времени продуктов  $G_{\Pi}$ , к объему  $V$ , массе  $G_k$ , работающей  $S$  или удельной  $S_{уд}$  поверхности катализатора:

$$A = G_{\Pi}/V; A = G_{\Pi}/G_k; A = G_{\Pi}/S; A_{уд} = G_{\Pi}/S_{уд} V \quad (68).$$

Масса и свойства катализатора теоретически не должны претерпевать изменений в процессе его работы. На практике, однако, в процессе эксплуатации катализаторов они в той или иной степени подвергаются постепенно дезактивации или деструкции.

#### **4.3. Кинетические закономерности реакции гетерогенного катализа**

Гетерогенное каталитическое превращение является сложным многоступенчатым процессом, включающим в качестве основных стадий диффузию исходных реагентов из ядра газового потока к поверхности гранул (зерен) катализатора (внешняя диффузия), проникновение этих веществ в порах катализатора к активным центрам его

внутренней поверхности (внутренняя) диффузия), активированную адсорбцию продиффундировавших реагентов поверхностью катализатора с образованием поверхностных химических соединений, химическое взаимодействие адсорбированных веществ с образованием продуктов реакции, десорбцию продуктов и их пернос к наружной поверхности гранул катализатора (внутренняя диффузия) и затем от этой поверхности в ядро газового потока (внешняя диффузия) [15].

Наблюдаемая скорость такого комплексного процесса определяется скоростью наиболее медленной, лимитирующей его стадии при условии практически мгновенного достижения равновесия в других стадиях. В случае примерного равенства скоростей каждой стадии процесса говорят о протекании каталитического превращения в смешанной области. Эти процессы в виде графика показаны на рис.17.

Скорость каталитической реакции  $W$ , как и любой химической реакции в газовой фазе определяется парциальными давлениями исходных веществ и продуктов реакции и меняется с изменением температуры:  $W = k p_1^a p_2^b p_3^c$  (69), где  $p_1, p_2, p_3$  – парциальные давления реагентов;  $a, b, c$  – порядки реакции по соответствующим компонентам реакционной смеси;  $k$  – константа скорости реакции, меняющаяся с температурой в соответствии с уравнением (66).  $\ln k = \ln k_0 - E/RT$  (70).

Зависимость  $\ln k = f(1/T)$  должна выражаться прямой (линия 1 на рис.17). Однако на практике для многих реакций гетерогенного катализа в силу диффузионных затруднений эта зависимость не выражается прямой (линия 2 на рис.17) и аппроксимируется уравнением (70) только в области низких температур.

Интенсивность процесса гетерогенного катализа на пористых катализаторах определяется соотношением скоростей транспорта (переноса) реагентов в порах катализатора и химического превращения реагирующих веществ на поверхности пор.

Температурный коэффициент скорости для подавляющего большинства химических реакций находится в пределах 2 – 4 %/градус. Процессы диффузии имеют малую энергию активации, поэтому их скорость с ростом температуры на 10°C увеличивается лишь в 1,1 – 1,3 раза.

В этой связи наблюдаемая скорость каталитического превращения с повышением температуры процесса в возрастающей степени определяется его диффузионной составляющей, ограничивающей возможность реализации контактной реакции по глубине зерна катализатора. Это обстоятельство может влиять на зависимость

скорости процесса от температуры и концентрации превращаемых веществ в обрабатываемом потоке, выражаясь в изменении значений энергии активации и порядка реакции, а следовательно и формы кинетического уравнения.

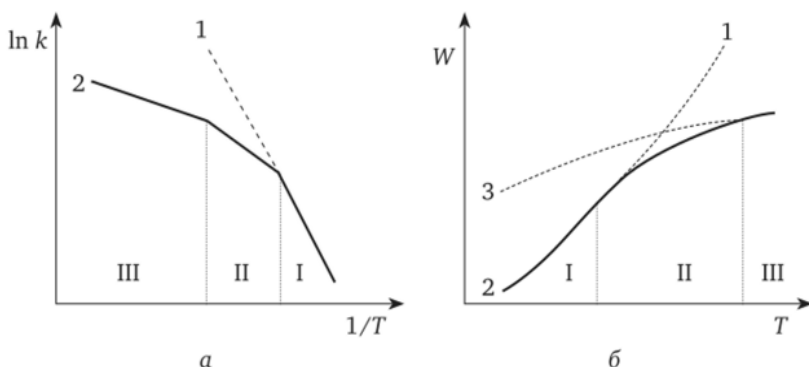


Рис. 17. Характеристики реакции гетерогенного катализа: а – зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры; 1 – теоретическая; 2 – практическая; б – типичные кривые зависимости скорости реакции от температуры на пористом катализаторе: 1 – при отсутствии диффузионных затруднений; 2 – при наличии диффузионного торможения; 3 – при взаимодействии реагирующих веществ на наружной поверхности катализатора

В свете изложенного различают несколько кинетических областей реализации гетерогенно-каталитических превращений.

В условиях низких температур скорость реакции мала по сравнению со скоростью диффузии, что не приводит к существенным различиям концентраций исходных веществ и продуктов реакции по всей глубине зерна катализатора и в газовом потоке. Диффузионные транспортные процессы в этих условиях не влияют на интенсивность реализуемых химических превращений, и энергия активации сохраняет постоянное значение. Таким образом каталитический процесс протекает в кинетической области (область I на рис. 17). Реализуемые в этой области процессы гетерогенного катализа характеризуются пропорциональностью их скорости величине удельной поверхности катализатора и ее независимостью от размера зерен последнего и скорости пропускания через его слой конвертируемой газовой смеси.

Их интенсивность находится в сильной зависимости от температуры, а обычными условиями использования мелкозернистых крупнопористых катализаторов при относительно невысоких и близких к температуре зажигания температурах является турбулентный режим течения обрабатываемого потока.

Повышение температуры каталитического процесса существенно увеличивает скорость химической реакции, тогда как менее возрастающая интенсивность диффузионного переноса перестает обеспечивать равенства состава реакционной смеси по глубине зерна катализатора. Процесс переходит в область внутренней диффузии (область II на рис. 17). Значение энергии активации уменьшается по сравнению с этим показателем для кинетической области. Порядок реакции по удаляемому компоненту становится средним между порядком реакции в кинетической области и первым порядком. В определенных условиях в центре зерна катализатора концентрация одного из реагентов в случае необратимой реакции становится близкой к нулю, что приводит к практическому исключению из катализа центральной части внутренней поверхности зерна катализатора. Для гетерогенно-каталитических процессов, протекающих во внутридиффузионной области, характерны независимость скорости конверсии от линейной скорости проходящей через слой катализатора газовой смеси и ее зависимость от величины зерна катализатора и его пористости. В этой связи для интенсификации таких процессов целесообразно использовать катализаторы мелкого зертнения со специфической пористой структурой, обеспечивающей наряду с высокоразвитой внутренней поверхностью легкость переноса молекул обезвреживаемых примесей к ее адсорбционно активным центрам.

Еще большее увеличение температуры усугубляет разность в скорости химической реакции и интенсивности диффузионного переноса реагентов. При этом центральная зона неработающей внутренней поверхности зерен катализатора прогрессивно увеличивается в направлении их периферии, что может привести к ситуации, при которой каталитическое превращение полностью идет на внешней поверхности зерен катализатора. В таких условиях процесс переходит в область внешней диффузии (обл. III на рис. 17), где значение его энергии активации еще больше снижается, а порядок реакции по обезвреживаемому компоненту становится первым. Наблюдаемая скорость каталитического превращения в этой области определяется скоростью

подвода реагирующих веществ из ядра газового потока к внешней поверхности зерен катализатора (кривая 3 на рис. 1, б). Количество обезвреживаемого компонента  $G$ , который в результате массопередачи может быть подведен к внешней поверхности  $S$  зерен катализатора, определяется уравнением:  $G = \beta S(C_0 - C_n)$  (71), где  $\beta$  – коэффициент массопередачи обезвреживаемого компонента в реакционной смеси;  $C_0$  и  $C_n$  – его концентрации в потоке и на поверхности катализатора.

Гетерогенно-каталитические процессы, протекающие во внешнедиффузионной области, обычно реализуют на непористых катализаторах с развитой поверхностью. Их скорость не зависит от пористости катализатора, мало зависит от температуры и существенно зависит от скорости проходящего через слой катализатора газового потока.

Ввиду того, что внешняя поверхность зерен катализатора наиболее доступна для взаимодействующих веществ, наиболее рациональной областью реализации процессов каталитической очистки полагают внешнедиффузионную. Свойственная отходящим газам особенность – низкие концентрации целевых компонентов – благоприятствуют осуществлению процесса в этой области, делая несущественным разогрев катализатора под действием тепла экзотермических превращений. В то же время реализация каталитической очистки во внешнедиффузионной области не всегда практически осуществима ввиду специфических особенностей соответствующих механизмов каталитических взаимодействий или необходимости чрезмерно высоких температур, вызывающих риск превышения пределов термостабильности катализатора или требующих использования аппаратуры из высоколегированных сталей и чрезмерных затрат на нагрев обрабатываемых газов.

Если в очищаемых потоках присутствуют примеси, в процессах каталитической газоочистки могут идти параллельные превращения. При повышенных содержаниях примесей может происходить их конкурентная адсорбция на активных центрах поверхности катализаторов, приводящая к тормозящему влиянию более активного компонента на каталитическое превращение менее реакционноспособной смеси.

Выбор химической реакции для реализации каталитического процесса газоочистки должен основываться на требованиях, предъявляемых к содержанию обезвреживаемых примесей в конвертированном газовом потоке.

Максимально возможная степень превращения и, следовательно, минимальная достижимая остаточная концентрация обезвреживаемой примеси лимитируются условиями равновесия соответствующей реакции

Например, для химической реакции:  $A + B \leftrightarrow C$  константа равновесия  $K_p$  может быть выражена уравнением:  $K_p = p^c / p^a p^b$  (72), где  $p^a$ ,  $p^b$ ,  $p^c$  - парциальные давления реагентов в равновесной реакционной смеси.

Если обезвреживаемым является компонент В, то его равновесное парциальное давление будет тем меньше, чем большей является величина константы равновесия реакции:  $p^b = p^c / p^a K_p$  (73).

#### 4.4. Практическое применение процессов термокаталитической очистки

Данный метод может быть применен для очистки отходящих горячих газов от органических веществ на заводах «Молдавизолит», «Электромаш», «Литмаш», на обувных фабриках «Флоарэ» и «Тигина», на ЗАО «Тиротекс».

Схема установки очистки представлена на рис. 18.

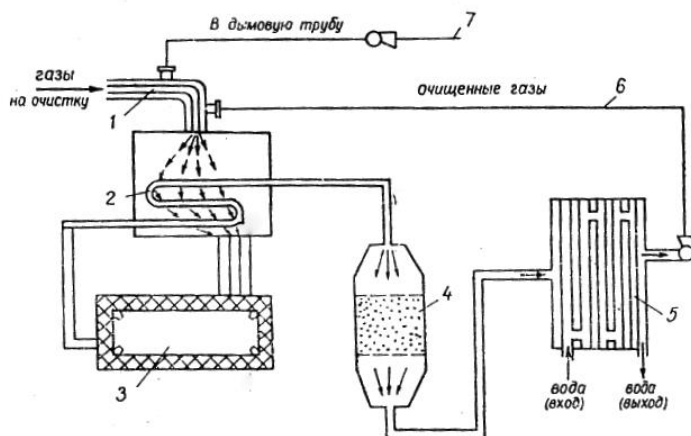


Рис. 18. Схема термокаталитической установки очистки фенолсодержащих газовых выбросов (по Вавельскому М.М): 1 – рекуперативная магистраль; 2 – рекуперативный узел; 3 – факельная установка; 4 – контактный аппарат; 5 – теплообменник; 6 – магистраль выхода очищенного газа; 7 – выход газа в атмосферу

Газы на очистку направляются вначале в рекуперативную магистраль (1), где дополнительно нагреваются горячими газами, выходящими из факельной горелки. Далее они направляются в факельную горелку (3), где сжигается примерно 50% экологически вредных компонентов газа. Далее очищаемый газ направляется в контактный аппарат (4), заполненный гранулами двуокиси марганца. Здесь очищается еще 45% вредных компонентов газа. Дополнительно подогретый газ направляется в межтрубное пространство теплообменника (5), в котором по трубкам циркулирует холодная вода. Происходит рекуперация тепла, холодная вода нагревается, газ – охлаждается. Горячая вода используется в производстве. Очищенный и охлажденный газ проступает в магистраль (6) и далее с помощью вентилятора в дымовую трубу.

### **Вопросы для самопроверки**

1. Дайте определение процессу катализа. Что такое катализатор и контактный аппарат?
2. Какие вещества применяются в качестве катализаторов?
3. На каких предприятиях ПМР применимы каталитические и термокаталитические методы очистки газов?

## ЧАСТЬ 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

### Тема 5. Методы очистки сточных вод от грубодисперсных примесей

#### 5.1. Общие понятия

Сточная вода – это вода, бывшая в бытовом, промышленном или сельскохозяйственном употреблении, а также прошедшая через какую-либо загрязненную территорию. В зависимости от условий образования сточные воды делятся на бытовые или хозяйственно-фекальные (БСВ), атмосферные (ливневой сток) и промышленные (ПСВ).

Хозяйственно-бытовые воды – это стоки душевых, бань, прачечных, столовых, туалетов, от мытья техники, автомобилей и т.п. Они содержат примеси, из которых примерно 58% органических веществ и 42% минеральных. Ливневой сток образуется при выпадении дождей, таянии снега на промышленных и сельскохозяйственных территориях. Он загрязнен органическими и минеральными веществами.

Промышленные сточные воды представляют собой жидкие отходы, которые образуются при переработке органического и неорганического сырья в различных производствах. В технологических процессах источниками сточных вод являются: 1) воды, образующиеся при протекании химических реакций (они загрязнены исходными химическими веществами и продуктами реакций); 2) воды, находящиеся в виде свободной и связанной влаги в сырье и исходных продуктах и выделяющиеся в процессах переработки; 3) промывные воды после промывки сырья, продуктов и оборудования; 4) маточные водные растворы; 5) водные экстракты и абсорбенты; 6) воды, охлаждающие промышленное оборудование [1]. Классификация примесей сточных вод по фазово-дисперсному составу дана в таблице 1.

*Таблица 1*

#### Классификация примесей сточных вод по фазово-дисперсному составу

Группа	Размер частиц, мкм	Краткая характеристика
I – взвеси	$10^{-1}$	Суспензии и эмульсии, обуславливающие мутность воды, а также микроорганизмы

II – коллоидные растворы	$10^{-1} - 10^{-2}$	Золи и растворы высокомолекулярных соединений, обуславливающие цветность воды
III – молекулярные растворы	$10^{-2} - 10^{-3}$	Газы, растворимые в воде, органические вещества, придающие ей запахи и привкусы
IV – ионные растворы	$10^{-3}$	Соли, основания, кислоты

### 5.2. Оборудование и технологии для удаления из сточных вод грубодисперсных примесей [14]

Для удаления из сточных вод взвешенных веществ применяют решетки, сита, отстойники и песколовки. Метод очистки воды на решетках и ситах называется процеживанием, а в отстойниках соответственно отстаиванием.

Процеживание. Перед более тонкой очисткой сточные воды процеживают через решетки и сита, которые устанавливают перед отстойниками с целью

извлечения из воды крупных примесей, которые могут засорить трубы и каналы. Решетки могут быть неподвижными, подвижными, а также совмещенными с дробилками (комминаторы). Наибольшее распространение имеют неподвижные решетки (рис. 19)

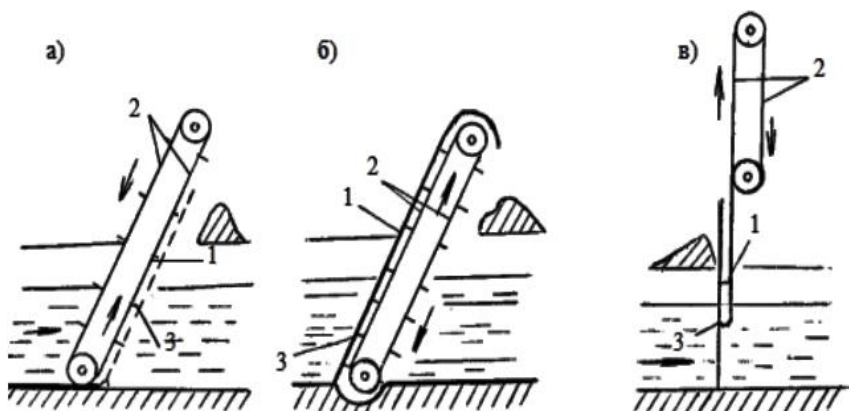


Рис. 19. Виды (а – в) решеток с граблями для очистки

Решетки изготавливают из металлических стержней и устанавливают на пути движения сточных вод под углом 60–75°. Стержни могут иметь круглое или прямоугольное сечение. Стержни с круглым сечением имеют меньшее сопротивление, но быстрее засоряются, поэтому чаще используют прямоугольные стержни, закругленные со стороны входа воды в решетку. Решетки очищают граблями, которые могут быть установлены по – разному. Ширина прозоров в решетке равна 16 – 19 мм. Скорость сточной воды между стержнями равна 0,8 – 1 м/с. Потеря напора  $h_p$  в решетке определяют по формуле:  $h_p = \xi(\omega_k^2 P/2g)$  (74),  $\xi = \beta (s/b)^{4/3} \sin \alpha$  (75), где  $\omega_k$  – скорость движения воды в канале перед решеткой, м/с;  $P$  – коэффициент, учитывающий увеличение потерь напора вследствие засорения решетки (принимают равным 3);  $\xi$  – коэффициент местного сопротивления решетки;  $g$  – ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>;  $\alpha$  – угол наклона решетки, градусов;  $s$  – толщина стержня, м;  $b$  – ширина прозоров между стержнями, м;  $\beta$  – коэффициент (для прямоугольных стержней равен 2,42, для круглых – 1,79).

Снятые с решетки загрязнения направляют на переработку. Для измельчения отходов используют дробилки. Дробилки измельчают отходы не извлекая их из воды.

Для удаления более мелких взвешенных веществ, а также ценных продуктов, применяют сита, которые могут быть двух типов: барабанные и или дисковые. Сито барабанного типа представляет собой сетчатый барабан с отверстиями диаметром 0,5 – 1 мм. При вращении барабана сточная вода фильтруется через его внешнюю или внутреннюю поверхность в зависимости от подвода воды снаружи или внутри. Задерживаемые примеси смываются с сетки водой и отводятся в желоб. Производительной сита зависит от диаметра барабана и его длины, а также от свойств примесей. Сита применяют в текстильной, целлюлозно-бумажной и кожевенной промышленности.

**Отстаивание.** Для проведения этого процесса используют песколовки, отстойники и осветлители. Осаждение частиц происходит под действием силы тяжести. В осветлителях одновременно с отстаиванием происходит фильтрация сточных вод через слой взвешенных частиц.

Как правило, сточные воды содержат взвешенные частицы различной формы и размера. Такие воды представляют собой полидисперсные гетерогенные, агрегативно-неустойчивые системы.

В процессе осаждения частиц размер, плотность и форма их, а также физические свойства системы изменяются. Кроме того, при слиянии различных по химическому составу сточных вод могут образоваться твердые вещества, в том числе и коагулянты. Эти явления также оказывают влияние на форму и размеры частиц.

Свойства сточных вод, естественно отличаются от свойств чистой воды. Они имеют более высокую плотность и вязкость. Вязкость и плотность сточных вод, содержащих только взвешенные твердые частицы, равна:

$$\mu_c = \mu_o (1 + 2,5c_o) \quad (76); \quad \dot{\rho}_c = \dot{\rho} + \dot{\rho}_{тв} (1 - \varepsilon) \quad (77).$$

Объемная доля жидкой фазы вычисляется по соотношению:  $\varepsilon = V_{ж}/(V_{ж} + V_{тв})$  (77). Здесь  $\mu_c$  и  $\mu_o$  – динамическая вязкость соответственно сточной и чистой воды, Па.с;  $c_o$  – объемная концентрация взвешенных частиц, кг/м<sup>3</sup>;  $\dot{\rho}$  и  $\dot{\rho}_{тв}$  – плотность соответственно чистой воды и твердых частиц, кг/м<sup>3</sup>;  $\varepsilon$  – объемная доля жидкой фазы;  $V_{ж}$  и  $V_{тв}$  – объем жидкой и твердой фаз в сточной воде, м<sup>3</sup>.

Основным параметром, который используется при расчете отстойников, является скорость осаждения частиц (гидравлическая крупность) –  $\omega_{ос}$ .

Для ламинарного, переходного и турбулентного режимов движения воды скорость свободного осаждения шарообразных частиц вычисляют по формуле:  $Re_o = Ar / (18 + 0,6\sqrt{Ar})$  (78), где  $Re_o = \omega_{ос} d \dot{\rho} / \mu_o$  – число Рейнольдса;  $Ar = d^3 \dot{\rho}^2 g (\dot{\rho}_{тв} - \dot{\rho}) / \mu_o^2 \dot{\rho}$  (79) – число Архимеда;  $d$  – диаметр частицы.

Для шарообразных частиц в формулы подставляют эквивалентный диаметр частицы  $d_o = \sqrt[3]{V_{ч}/\pi}$  (80), где  $V_{ч}$  – объем частицы.

При отстаивании сточных вод наблюдается стесненное осаждение, которое сопровождается столкновением частиц, трением между ними и изменением скоростей как больших, так и малых частиц. Скорость стесненного осаждения меньше скорости осаждения свободного, вследствие возникновения восходящего потока жидкости и большей вязкости среды.

Скорость стесненного осаждения шарообразных частиц одинакового размера можно рассчитать при ламинарном режиме по формуле Стокса с поправочным коэффициентом  $R$ , который учитывает влияние концентрации взвешенных частиц и реологические свойства системы:

$$\omega_{ос} = d^2 g (\dot{\rho}_{тв} - \dot{\rho}) R / 18 \mu_o; \quad R = \varepsilon \mu_o / \mu_c \quad (81)$$

Скорость осаждения полидисперсной системы непрерывно изменяется во времени. Вследствие агломерации частиц она может изменяться в несколько раз по сравнению с теоретической. Способность к агломерации зависит от концентрации, формы, размера и плотности взвешенных частиц, а также от соотношения частиц различного диаметра и вязкости среды.

При периодическом процессе осаждения взвешенные частицы в отстойнике распределяются неравномерно по высоте слоя сточных вод. Через какой-то промежуток времени после начала отстаивания в верхней части отстойника появляется осветленный слой жидкости. Чем ближе к дну отстойника, тем больше концентрация взвешенных частиц в сточной воде, а у самого дна образуется слой осадка. Через определенный промежуток времени в отстойнике будут находиться только слой осветленной жидкости и слой осадка.

Различные конструкции отстойников приведены на рис. 20.

Песколовки. Их применяют для предварительного выделения тяжелых минеральных и органических загрязнений (песок, сварочный грат и т.п.). Горизонтальные песколовки представляют собой резервуары с треугольным или трапецеидальным сечением. Глубина песколовков 0,25–1 м. Скорость движения в них не превышает 0,3 м/с, поэтому крупные частицы загрязнений под действием силы тяжести выпадают на дно песколовков.

Конструкцию песколовков выбирают в зависимости от количества сточных и концентрации взвешенных частиц.

Горизонтальные отстойники. Они представляют собой прямоугольные резервуары, имеющие два или более одновременно работающих отделения (рис. 20, а). Вода движется с одного конца отстойника к другому.

Глубина отстойников равна 1,5–4 м, длина – 8–12 м, а ширина коридора 3–6 м. Равномерное распределение сточной воды достигается при помощи поперечного лотка. Горизонтальные отстойники рекомендуется применять при расходах сточных вод свыше 15000 м<sup>3</sup>/сутки. Эффективность отстаивания достигает 60%.

Схема вертикального отстойника одной из конструкций показана на рис.20, б. Отстойник представляет собой цилиндрический (или квадратный в плане) резервуар с коническим днищем. Сточную воду подводят по центральной трубе. После поступления внутрь вода движется снизу-вверх к желобу. Для лучшего ее распределения и

предотвращения образования мути трубу делают с раструбом и распределительным щитом. Таким образом, осаждение происходит в восходящем потоке скорость которого равна 0,5–0,6 м/с. Высота зоны осаждения – 4–5 м.

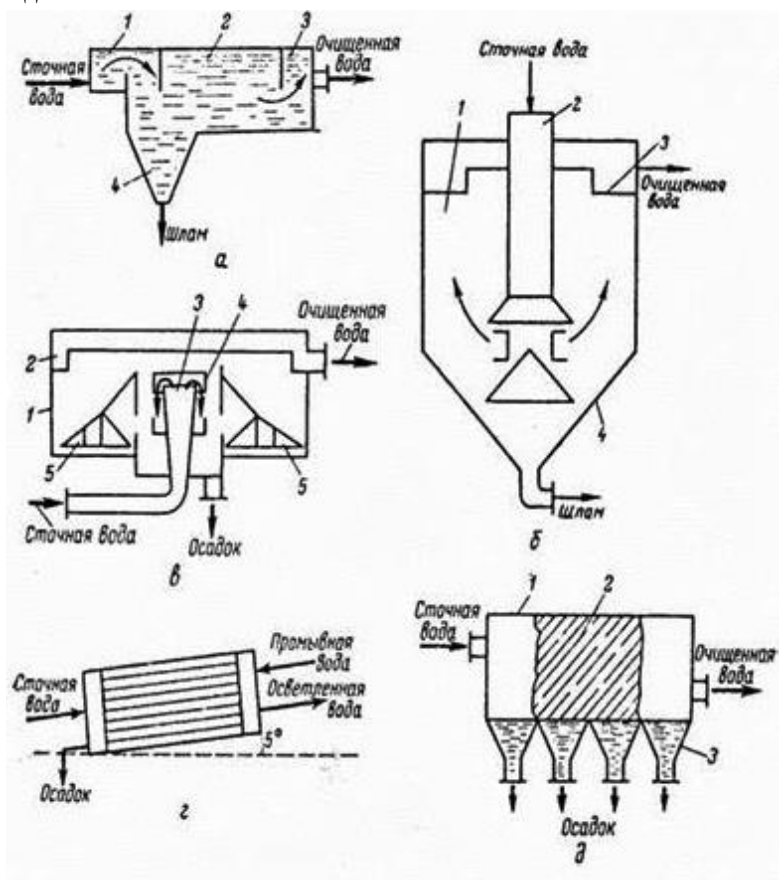


Рис. 20. Различные конструкции отстойников: а – горизонтальный: 1 – входной лоток; 2 – отстойная камера; 3 – выходной лоток; 4 – приямок; б) вертикальный: 1 – цилиндрическая часть; 2 – центральная труба; 3 – желоб; 4 – коническая часть; в- радиальный: 1 – корпус; 2 – желоб; 3 – распределительное устройство; 4 – успокоительная камера; 5 – скребковый механизм; г – трубчатый; д – с наклонными пластинами: 1- корпус; 2 – пластины; 3 – шламоприемник

Радиальные отстойники. Они представляют собой круглые в плане резервуары (рис.20, в). Вода в них движется от центра к периферии. При этом минимальная скорость наблюдается у периферии. Такие отстойники применяют при расходах сточных вод свыше 20000 м<sup>3</sup>/сутки. Глубина проточной части отстойника 1,5 – 5 м, а отношение диаметра к глубине от 6 до 30. Обычно используют отстойники диаметром 16 – 60 м. Эффективность осаждения взвешенных частиц в них составляет 60%.

Повысить эффективность отстаивания можно путем увеличения скорости осаждения, увеличив размеры частиц коагуляцией или флокуляцией или уменьшив или уменьшив вязкость сточной воды путем нагревания. Кроме того, можно увеличить площадь отстаивания и проводить процесс осаждения в тонком слое жидкости. В последнем случае используют трубчатые и пластинчатые отстойники. При малой глубине отстаивания процесс протекает за короткое время (4 – 10 мин), что позволяет уменьшить размеры отстойников.

Рабочими элементами трубчатых отстойников являются трубки диаметром 25 – 50 мм и длиной 0,6 – 1 м. Трубки можно устанавливать с малым (до 5°) и большим (45 – 60°) наклоном (рис. 20, г). Трубчатый отстойник с небольшим наклоном работает периодически.

Пластинчатые отстойники. Они имеют в корпусе ряд параллельно установленных наклонных пластин (рис. 20, г). Вода движется между пластинами, а осадок сползает вниз, в шламоприемник. Могут быть прямоточные отстойники, в которых направление движения воды и осадка совпадает; противоточные – вода и осадок движутся навстречу друг другу; перекрестные, в которых вода движется перпендикулярно движению осадка. Наиболее распространены противоточные отстойники.

Удаление всплывающих примесей [1, 2]. Процесс отстаивания используют и для очистки производственных сточных вод от нефти, масел, смол, жиров и т.п.

Очистка от всплывающих примесей аналогична осаждению твердых веществ. Различие заключается в том, что плотность всплывающих частиц меньше, чем плотность воды и несколько веществ с различной плотностью образуют отдельные слои, которые затем можно разделять по плотности. Для улавливания нефтепродуктов используются нефтеловушки. Для улавливания жиров применяют жироловушки. Схема горизонтальной прямоугольной нефтеловушки

показана на рис. 21, а. При помощи скребкового транспортера нефть подают к нефтесборным трубам, через которые она удаляется. Скорость движения воды в нефтеловушке изменяется в пределах, 0,005–0,01 м/с. Для частичек нефти диаметром 80–100 мкм скорость всплытия составляет 1–4 мм/с. Эффективность очистки воды – 96–98%. Горизонтальные нефтеловушки имеют не менее двух секций. Ширина секций 2–3 м, глубина отстаиваемого слоя воды 1,2–1,5 м, продолжительность отстаивания не менее 2 ч.

Имеются также радиальные и полочные тонкослойные нефтеловушки (рис. 21, б), представляющие собой усовершенствованные конструкции горизонтальных нефтеловушек. Они имеют меньшие габариты и более экономичны. Расстояние между полками равняется 50 мм, угол наклона полок 45°, время пребывания сточных вод в зоне отстаивания 2–4 мин, толщина слоя всплывающих нефтепродуктов 0,1 м.

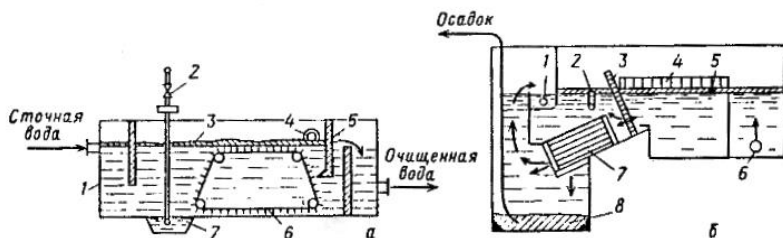


Рис. 21. Схемы конструкций нефтеловушек: а) горизонтальная: 1 – корпус нефтеловушки; 2 – гидрозелеватор; 3 – слой нефти; 4 – нефтесборная труба; 5 – нефтеудерживающая перегородка; 6 – скребковый транспортер; 7 – приямок для осадка; б) тонкослойная: 1 – вывод очищенной воды; 2 – нефтесборная труба; 3 – перегородка; 4 – плавающий пенопласт; 5 – слой нефти; 6 – ввод сточной воды; 7 – секция из гофрированных пластин; 8 – осадок

Сточные воды маслзаводов, фабрик первичной переработки шерсти, мясокомбинатов, столовых содержат жиры. Для их улавливания используют жироловушки, которые устроены аналогично нефтеловушкам. Для увеличения эффективности удаления из вод жира применяют аэрированные жироловушки.

Скорость подъема частиц  $\omega_{\text{вс}}$  легкой жидкости зависит от размера частиц, плотности и вязкости среды, т.е. от числа Рейнольдса:  $Re$

$= \omega_{\text{вс}} d \dot{q} / \mu_o$ . В области  $Re \leq 0,25$  всплывание происходит по закону Стокса:  $\omega'_{\text{вс}} = d^2 g (\dot{q} - \dot{q}_л) / 18 \mu_o$  (82).

Движение частицы легкой фазы вверх вызывает в сточной воде вторичные потоки, тормозящие подъем. Скорость подъема с учетом торможения равна:  $\omega'_{\text{вс}} = \omega_{\text{вс}} (3\mu_l + 3\mu_o) / (3\mu_l + 2\mu_o)$  (83), где  $\omega'_{\text{вс}}$  – скорость всплывания легкой жидкости, м/с;  $\dot{q}_л$  – плотность легкой всплывающей жидкости;  $\mu_l$  – коэффициент динамической вязкости всплывающей жидкости.

На разделения оказывает влияние турбулентность, коагуляция и гидродинамическое комплексобразование. При вводе сточной воды может произойти измельчение легкой жидкости, особенно при ударе струи о поверхность, что сопровождается изменением давления. Начальный размер частиц поддерживается капиллярным давлением. При ударе струи возникает результирующее давление  $P_1$ . Если  $P_1 \geq P_k$ , то происходит измельчение капель.

Отношение числа отстоявшихся частиц легкой жидкости определенного размера к общему числу легкой жидкости называют эффектом отстаивания  $\Phi$ , который можно вычислить по формуле:  $\Phi = \omega_{\text{вс}} L / v h$  (84), где  $L$  – длина нефтеловушки;  $v$  – скорость сточной воды в нефтеловушке;  $h$  – высота слоя легкой жидкости от дна нефтеловушки.

### Вопросы для самопроверки

1. Какие методы и аппараты применяются для очистки воды от механических примесей?
2. Какой принцип используется при работе решеток, песколовков, грубых и тонких сит?
3. Что такое отстойники, их конструкция и принцип работы?
4. Что такое нефтеловушки? На каком принципе основана их работа?
5. Где могут быть применены все перечисленные аппараты?

## Тема 6. Методы очистки сточных вод от тонкодисперсных примесей

Для их удаления используют фильтрование, центрифугирование, коагуляцию, флокуляцию и флотацию.

### 6.1. Удаление мелкодисперсных частиц фильтрованием [6]

Фильтрование применяют для выделения из сточных вод тонкодиспергированных твердых или жидких веществ, удаление которых отстаиванием затруднено. Разделение проводят при помощи пористых перегородок, пропускающих жидкость и задерживающих диспергированную фазу. Процесс протекает под действием гидростатического давления столба жидкости, повышенного давления над перегородкой или вакуума после перегородки. Фильтрование через фильтрующие перегородки. Выбор перегородок зависит от свойств сточной воды, температуры, давления фильтрования и конструкции фильтра. В качестве перегородки используют металлические перфорированные листы и сетки из нержавеющей стали, алюминия, никеля, меди, латуни. Процесс фильтрования проводят с образованием осадка на поверхности фильтрующей перегородки.

Осадки, которые образуются в процессе фильтрования могут быть сжимаемыми и несжимаемыми. Сжимаемые осадки характеризуются уменьшением порозности вследствие уплотнения и увеличения сопротивления с ростом перепада давлений. У несжимаемых осадков порозность и сопротивление потоку жидкости в процессе фильтрования остаются постоянными. К таким осадкам относят вещества минерального происхождения (песок, мел, сода) с размером частиц более 100 мкм.

Производительность фильтра определяется скоростью фильтрования, т.е. объемом воды, прошедшей в единицу времени через единицу поверхности.

Скорость фильтрования определяют уравнением:  $dv/Fdt = \Delta P/\mu(R_{oc} + R_{ф.п.})$  (85).

Процесс фильтрования можно проводить при постоянной разности давлений или при постоянной скорости. Уравнение фильтрования при постоянной разности давлений имеет вид:

$$dv/Fd\tau = \Delta P/\mu r_0(x_0 v/F + R_{ф.п.}) \quad (86).$$

Время, необходимое для образования осадка, при данном режиме фильтрования:  $\tau = \mu g_0 v / \tau F (x_0 v / F + R_{ф.п.})$  (87), где  $v$  – объем фильтрата за время  $\tau$ , м<sup>3</sup>;  $F$  – поверхность фильтрования, м<sup>2</sup>;  $\tau$  – продолжительность фильтрования, с;  $\Delta P$  – перепад давления, Па;  $\mu$  – динамическая вязкость фильтрата, Па·с;  $R_{ос}$  и  $R_{ф.п.}$  – сопротивление осадка и фильтровальной перегородки соответственно, м<sup>-1</sup>;  $g_0$  – удельное сопротивление осадка;  $x_0$  – отношение объема осадка к объему фильтрата.

Для фильтрования используют различные по конструкции фильтры. Основные требования к ним: высокая эффективность выделения примесей и максимальная скорость фильтрования.

Фильтры с зернистой перегородкой. В процессах очистки сточных вод как правило приходится иметь дело с большим количеством воды, поэтому применяют фильтры для работы которых не требуется высоких давлений. Исходя из этого, используют фильтры с сетчатыми элементами (микрофильтры и барабанные сетки) и фильтры с фильтрующим зернистым слоем.

Фильтр с зернистой перегородкой представляет собой резервуар, в нижней части которого имеется дренажное устройство для отвода воды (рис.22). На дренаж укладывают слой поддерживающего материала, а затем фильтрующий материал. Важными характеристиками пористой среды являются порозность и удельная поверхность. Порозность зависит от структуры пористой среды и связана не только с размером зерен, образующих слой, но и с их формой и укладкой. Если обозначит порозность через  $\varepsilon$ , а объем, занимаемый телом, через  $V_v$ , тогда  $\varepsilon + V_v = 1$  (88).

При  $\varepsilon = 0$  пористая среда превращается в сплошное тело, а при  $\varepsilon = 1$  в максимально пористое тело.

Удельная поверхность слоя определяется не только порозностью, но и пористостью отдельных зерен, а также зависит от формы зерен. Ее вычисляют по формуле:  $a = 6(1 - \varepsilon) \Psi / d_э$  (89), где  $a$  – удельная объемная поверхность фильтрующего слоя, м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>;  $\Psi$  – коэффициент формы зерен;  $d_э$  – эквивалентный диаметр зерен, м.

Механизмы извлечения частиц из воды сводятся к следующим: 1) процеживание, при котором извлечение частиц является чисто механическим; 2) гравитационное осаждение; 3) инерционное захватывание; 4) химическая адсорбция; 5) физическая адсорбция; 6) адгезия; 7) коагуляционное осаждение; 8) биологическое выращивание.

В общем случае эти механизмы могут действовать совместно и процесс фильтрования состоит из трех стадий: 1) перенос частиц на поверхность вещества, образующего слой; 2) прикрепление к поверхности; 3) отрыв от поверхности.

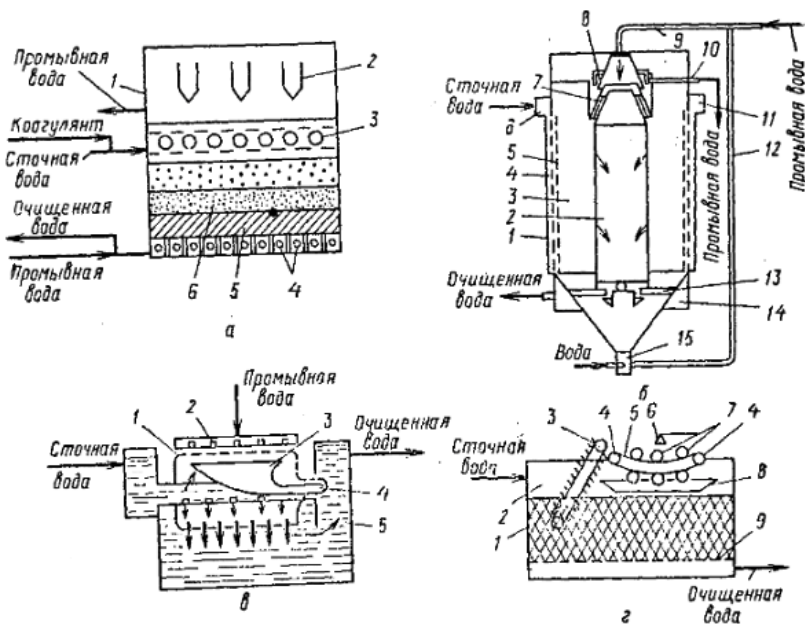


Рис. 22. Различные конструкции фильтров: а – скоростной контактный: 1 – корпус; 2 – система удаления промывных вод; 3 – система подачи сточных вод; 4 – система подачи промывных вод; 5 – пористый дренаж; 6 – фильтрующий материал; б – с подвижной загрузкой: 1 – корпус; 2 – дренажная камера; 3 – средняя камера; 4 – каналы; 5 – щелевые трубы; 6 – ввод сточной воды; 7 – классификатор; 8 – промывное устройство; 9 – труба для подачи промывной воды; 10 – отвод промывной воды; 11 – коллектор; 12, 13 – трубы; 14 – кольцевой коллектор; 15 – гидроэлеватор; в – микрофильтр: 1 – вращающийся барабан; 2 – устройство для промывки; 3 – лоток для сбора промывных вод; 4 – труба для отвода промывных вод; 5 – камера для удаления осветленной воды; г – фильтр с пенополиуретановой загрузкой: 1 – слой пенополиуретана; 2 – камера; 3 – элеватор; 4 – направляющие ролики; 5 – лента; 6 – ороситель; 7 – отжимные ролики; 8 – емкость для регенерата; 9 – решетчатая перегородка

По характеру механизма задерживания взвешенных частиц различают два вида фильтрования: 1) фильтрование через пленку загрязнений, образующихся на поверхности зерен загрузки; 2) фильтрование без образования пленки загрязнений. В первом случае задерживаются частицы, размер которых больше пор материала, а затем образуется слой загрязнений, который также является фильтрующим материалом.

Такой процесс характерен для медленных фильтров, которые работают при малых скоростях фильтрования. Во втором случае фильтрование происходит в толще слоя загрузки, где частицы загрязнений удерживаются на зернах фильтрующего материала адгезионными силами. Такой процесс характерен для скоростных фильтров. Величина сил адгезии зависит от крупности и формы зерен, от шероховатости поверхности и ее химического состава, от скорости потока и температуры жидкости, от свойств примесей.

Прилипшие частицы постоянно испытывают влияние движущего потока, который в результате трения срывает их с поверхности фильтрующего материала.

Кинетика фильтрования и материальный баланс описывается уравнениями [17]:  $-dc/dx = bc - aq$ ;  $-dq/dt = -vdc/dx$  (90), где  $c$  – концентрация взвешенных веществ в сточных водах;  $x$  – длина участка канала, на котором происходит выделение примеси;  $b$  и  $a$  – константы скорости прилипания и отрыва частиц;  $v$  – скорость движения воды через фильтр;  $q$  – концентрация осадка.

Фильтры с зернистым слоем подразделяют на медленные и скоростные, открытые и закрытые. Высота слоя в открытых фильтрах равна 1 – 2 м, в закрытых 0,5 – 1 м. Напор воды в закрытых фильтрах создается насосами.

Медленные фильтры используют для фильтрования некоагулированных сточных вод. Они представляют собой бетонные или кирпичные резервуары с дренажным устройством, на котором расположен зернистый слой. Скорость фильтрования в них зависит от концентрации взвешенных частиц: до 25 мг/л принимают скорость фильтрования 0,2 – 0,3 м/ч; при 25 – 30 мг/л – 0,1 – 0,2 м/ч. Достоинством фильтров является высокая степень очистки сточных вод. Недостатки: большие размеры, высокая стоимость и сложность очистки от осадка.

Скоростные фильтры могут быть двух типов: однослойные и многослойные. У однослойных фильтров фильтрующий слой

состоит из одного и того же материала, у многослойных – из различных материалов.

Схема одного из скоростных фильтров показана на рис. 22, а.

Выбор типа фильтра для очистки сточных вод зависит от количества фильтрующей воды, концентрации загрязнений и степени их дисперсности, физико-химических свойств твердой и жидкой фаз и от требуемой степени очистки.

Промывку фильтров производят очищенной водой (фильтратом), подавая ее снизу вверх. При этом зерна загрузки переходят во взвешенное состояние и освобождаются от прилипших частиц загрязнений.

Особенностью фильтра с подвижной загрузкой является вертикальное расположение фильтрующей загрузки и горизонтальное движение фильтруемой воды. Фильтрующим материалом служит кварцевый песок (1,5 – 3 мм) или гранитный щебень (3 – 10 мм).

Схема фильтра показана на рис. 22, б. Достоинства таких фильтров: большая скорость фильтрации, высокое качество отмывки загрузки от загрязнений. Недостатки: большая металлоемкость, истирание стенок трубопроводов, измельчение и унос песка, сложность эксплуатации.

Микрофильтры. Процесс микрофильтрации заключается в процеживании сточной воды через сетки с отверстиями размером от 40 до 70 мкм. Барабанные сетки имеют ячейки от 0,3х0,3 до 0,5х0,5 мм. Их применяют для очистки сточных вод от твердых и волокнистых материалов. Схема одного из микрофильтров показана на рис. 22, в.

## ***6.2. Удаление взвешенных частиц под действием центробежных сил и отжиманием [14]***

Осаждение взвешенных частиц под действием центробежной силы проводят в гидроциклонах и центрифугах.

Гидроциклоны [6]. Для очистки сточных вод используют напорные и открытые (низконапорные) гидроциклоны. Напорные гидроциклоны применяют для осаждения твердых примесей, а открытые – для удаления осаждающихся и всплывающих примесей. Гидроциклоны просты по устройству, компактны, их легко обслуживать. Они отличаются высокой производительностью и небольшой стоимостью [11].

При вращении жидкости в гидроциклонах на частицы действуют центробежные силы, отбрасывающие тяжелые частицы к периферии

потока, силы сопротивления движущегося потока, гравитационные силы и силы инерции.

Скорость движения частицы в жидкости под действием центробежной силы зависит от ее диаметра  $d$ , разностей плотностей фаз  $\Delta \rho$ , вязкости  $\mu_c$  и плотности  $\rho_c$  сточной воды и от ускорения центробежного поля  $I$ :

$$V_{ц} = C^{0,385} d^m \dot{\rho}^{(m-2)} / 3 \Delta \dot{\rho}^{(m+1)} / 3 I^{(m+1)} / 3 \mu_c^{(2m-1)} (91) \quad [14].$$

Коэффициент пропорциональности  $C$  и показатель степени  $m$  зависят от гидродинамического режима. Для ламинарного режима при числе  $Re = v_{ц} d \dot{\rho} / \mu_c = 1,6$ ,  $m=2$ ,  $C=1,7 \cdot 10^{-4}$ . Для переходного режима при  $Re = 16 - 420$ ,  $M=1,2$ ,  $C = 2,49 \cdot 10^{-3}$ . Для турбулентного режима  $Re \geq 420$ ,  $m = 5,36$ ,  $C=0,5$ .

Кроме физических свойств жидкости на эффективность работы гидроциклонов влияют конструктивные параметры (диаметр аппарата и устройство впускных и сливных патрубков). Из напорных гидроциклонов наибольшее распространение получил аппарат конической формы (рис.23, а). Гидроциклоны изготавливаются диаметром от 10 до 700 мм, высота цилиндрической части примерно равна диаметру аппарата. Угол конусности составляет 10 – 20°. Эффективность очистки сточных вод в гидроциклонах около 70%. При уменьшении вязкости сточной воды скорость осаждения частиц в поле центробежных сил увеличивается. С ростом плотности жидкости уменьшается разность плотностей фаз и для частиц тяжелее воды. Это сопровождается снижением их скорости движения в центробежном поле, а для частиц легче воды - увеличением скорости движения.

Гидроциклоны малого диаметра объединяют в общий агрегат, в котором они работают параллельно. Такие аппараты называют мультигидроциклонами. Мультициклоны наиболее эффективны при очистке небольших количеств воды от тонкодиспергированных примесей. Увеличение производительности этих аппаратов достигается путем компоновки их в блоки со значительным числом рабочих единиц (рис. 23, в).

Производительность напорных гидроциклонов определяют по формуле:  $Q = K_1 D d_{вх} \sqrt{2g \Delta H}$ , где  $K_1$  – безразмерный коэффициент;  $D$  – диаметр гидроциклона, м;  $d_{вх}$  – диаметр входного патрубка, м;  $\Delta H$  – перепад давлений между сливным и входным патрубками, Па.

Открытые (безнапорные) гидроциклоны. Их применяют для очистки сточных вод от крупных примесей (до 5 мм/с). От напорных

гидроциклонов они отличаются большей производительностью и меньшим гидравлическим сопротивлением. Схема одного из таких гидроциклонов – с внутренним цилиндром и конической диафрагмой показана на рис. 23, б.

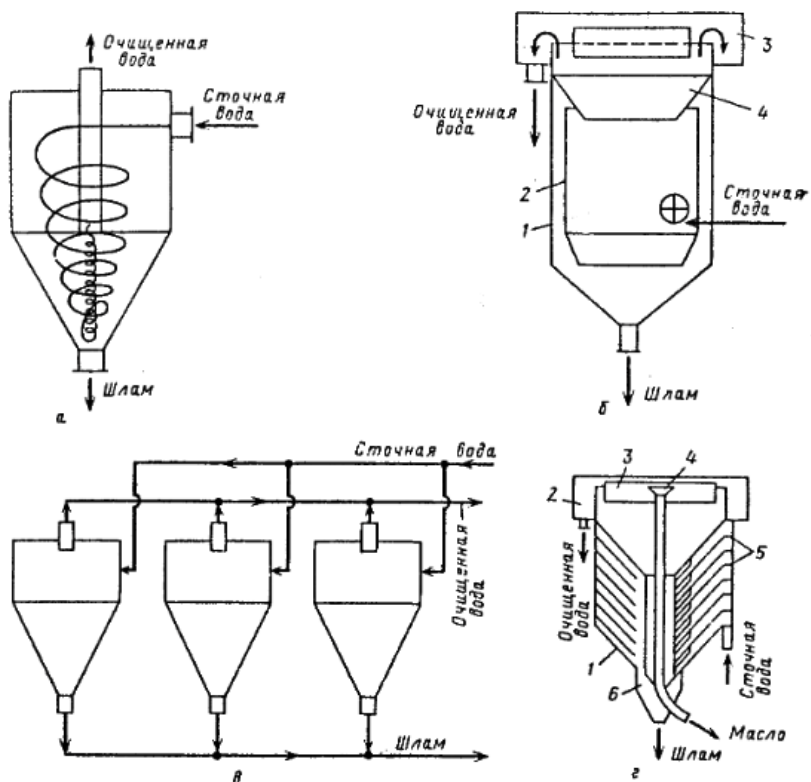


Рис .23. Различные конструкции гидроциклонов: а – напорный; б – с внутренним цилиндром и конической диафрагмой: 1 – корпус; 2 – внутренний цилиндр; 3 – кольцевой лоток; 4 – диафрагма; в – блок напорных гидроциклонов; г – многоярусный гидроциклон с наклонными патрубками для отвода очищенной воды: 1 – конические диафрагмы; 2 – лоток; 3 – водослив; 4 – маслобная воронка; 5 – распределительные лотки; 6 – шламотводная щель

Многоярусные гидроциклоны. В многоярусных гидроциклонах рабочий объем разделен коническими диафрагмами на несколько ярусов, каждый из которых работает самостоятельно. В этой конструкции использован принцип тонкослойного отстаивания (рис. 23, г).

Производительность многоярусного гидроциклона определяется по зависимости:  $Q = 3,6 \pi^n (R^2 - r^2) \omega_{oc} (92)$ , где  $R$  – радиус вращения;  $r$  – радиус шламоприемных козырьков;  $n$  – число ярусов в гидроциклоне.

Центрифуги. Для удаления осадков из сточных вод могут быть использованы фильтрующие центрифуги. Центробежное фильтрование достигается вращением суспензии в перфорированном барабане, обтянутом сеткой или фильтровальной тканью. Осадок остается на стенках барабана. Его удаляют вручную или ножевым съемом.

Для центробежного фильтрования уравнение фильтрования имеет вид:  $Dv/dt = \dot{q}_v \omega^2 (R^2 r_o^2) \pi K_c L / \mu \ln (R/r_{oc}) (93)$ .

Перепад давлений в центрифуге определяется по формуле:  $\Delta P = \omega^2 \dot{q}_v (R^2 - r_o^2) / 2 (94)$ , где  $\dot{q}_v$  – плотность жидкости;  $\omega$  – угловая скорость вращения ротора;  $R$  – радиус ротора;  $r_o, r_{oc}$  – внутренний радиус жидкости и осадка соответственно;  $K_c$  – коэффициент пропорциональности слоя;  $L$  – длина ротора.

### **6.3. Физико-химические методы очистки сточных вод**

К физико-химическим методам очистки сточных вод от тонкодисперсных примесей относится коагуляция, флокуляция, флотация.

Коагуляция. Под коагуляцией понимают процесс слипания одинаковых по химической природе частиц, приводящий к образованию более крупных частиц – агрегатов [17]. Если хотят подчеркнуть, что слипаются частицы, значительно различающиеся по размерам, то применяют термин адагуляция.

Слипание разнородных по химической природе частиц носит название гетерокоагуляция. Наконец слипание разнородных частиц, различающихся по размерам, называется гетероадагуляцией (рис. 24).

Различают два вида устойчивости дисперсных систем: седиментационную и агрегативную. Под седиментационной устойчивостью понимают способность системы сохранять во времени неизменным распределение концентрации частиц по высоте, которое получается сразу после перемешивания системы (рис. 25, а и в).

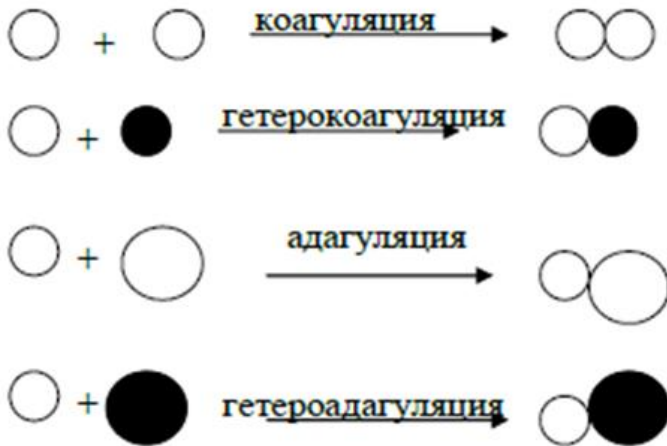


Рис. 24. Схема различных механизмов коагуляции

Дисперсные системы в общем случае являются седиментационно неустойчивыми. После прекращения перемешивания частицы в них начинают седиментировать (осаждаться, что приводит к разделению системы на две части: осадок и отстой. (рис. 25, б).

В случае мелких частиц, подверженных броуновскому движению, устанавливается седиментационно-диффузное равновесие, характеризующееся неравномерным распределением частиц по высоте (рис. 25, г).

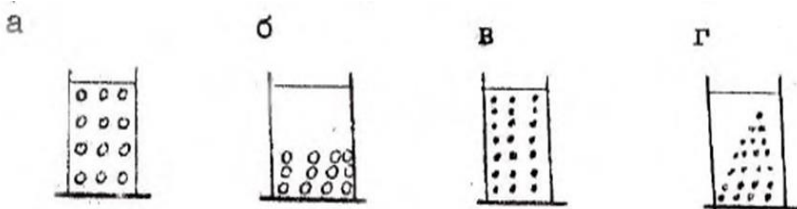


Рис. 25. Схема распределения крупных (а и б) и мелких (в и г) по высоте в начальный момент после перемешивания (а и в) и при установлении равновесия (б и г)

Равновесие подчиняется следующему закону [17]:

$$\ln C_1/C_2 = \frac{mg(h_2-h_1)N(d_1-d_0)}{RTd_1} \quad (95),$$

где  $C_1$  и  $C_2$  - концентрация частиц на уровнях  $h_1$  и  $h_2$ ;  $m$  - масса частицы;  $N$  - число Авогадро;  $d_1$  и  $d_0$  - плотности частицы и среды;  $R$  - универсальная газовая постоянная;  $T$  - абсолютная температура;  $g$  - ускорение силы тяжести.

Из рис. 25 следует, что если плотность частиц совпадает с плотностью среды, то концентрация частиц на всех уровнях является одинаковой и не меняется во времени. Таким образом, в общем случае при  $d_1 = d_0$  дисперсная система с равномерным распределением частиц седиментационно неустойчива.

При небольших концентрациях частиц, когда взаимодействием между седиментирующими частицами можно пренебречь, их осаждение происходит со скоростью, которая при малых числах Рейнольдса ( $10^4 \leq Re \leq 1$ ), может быть выражена уравнением:

$$U = \frac{2}{g} ga^2 \frac{d-d_0}{\eta}, \quad (96),$$

где  $U$  - скорость седиментации частицы;  $a$  - радиус частицы;  $d$  - плотность частицы;  $d_0$  - плотность среды;  $g$  - ускорение свободного падения,  $m/c^2$ ;  $\eta$  - вязкость сточной воды.

Из уравнения (96) следует, что осаждение частиц происходит, если их плотность  $d$  больше плотности среды  $d_0$ . В обратном случае наблюдается всплывание частиц дисперсной фазы.

Под агрегативной устойчивостью дисперсных систем понимают способность частиц не слипаться. Все водные дисперсии гидрофобных частиц (нерастворимых в воде) агрегативно неустойчивы. Частицы, находящиеся в броуновском движении, при столкновении друг с другом коагулируют, а образующиеся в результате этого агрегаты седиментируют. Увеличение интенсивности броуновского движения частиц при повышении температуры и перемешивании дисперсной системы, приводящее к увеличению частоты столкновений частиц, увеличивает скорость коагуляции. Введение электролитов также приводит к увеличению скорости коагуляции и седиментации частиц.

Теория агрегативной устойчивости и коагуляции гидрофобных систем была развита Дерягиным, Ландау, Фервеем и Овербеком

(теория ДДФО). Она основана на рассмотрении изменения сил (энергий) взаимодействия частиц по мере их взаимного сближения.

Суммарная энергия взаимодействия двух частиц может быть описана формулой:  $V = V_m + V_e$  (97), где  $V_m$  и  $V_e$  – молекулярная и ионноэлектростатическая составляющие энергии взаимодействия частиц.

$V_m = -A/6 [2a^2/R^2 - 4a^2 + 2a^2/R^2 + \ln(R^2 - 4a^2/R^2)]$  (98), где  $R$  – расстояние между центрами частиц;  $A$  – константа сил межмолекулярного взаимодействия (константа Гамакера;  $a$  – радиус частицы. Уравнение (98) при малых расстояниях между частицами переходит в формулу:  $V_m = -\frac{Aa}{12H}$  (99), где  $H$  – сила взаимодействия, ньютон.

В случае взаимодействия двух одинаковых по химической природе частиц, находящихся в любой среде,  $A \geq 0$ . Следовательно,  $V_m \leq 0$  и возрастает по абсолютной величине по мере уменьшения  $R$  ( $dV_m/dR \geq 0$ ). Так как сила взаимодействия частиц  $F = -dV_m/dR$ , то при условии  $dV_m/dR \geq 0$  возникающая сила  $F \leq 0$ , что соответствует притяжению частиц.

Из уравнения (98) и (99) следует, что сила притяжения возрастает по мере уменьшения расстояния между частицами.

Вторая составляющая энергии взаимодействия частиц –  $V_e$  обусловлена перекрытием двойных электрических слоев (ДЭС), окружающих частицы. Ее величина при малых потенциалах частиц может быть рассчитана по следующей формуле:  $V_e = 1/2 \epsilon \Psi_1^2 a \ln(1 + e^{-\chi n})$  (100), где  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость воды;  $\Psi$  – потенциал диффузии частицы ДЭС;  $n$  – кратчайшее расстояние между поверхностями частиц.

Как следует из формулы (100)  $V_e \geq 0$  и возрастает по мере сближения частиц. Так как в этом случае  $dV_e/dR \leq 0$ , то величина  $F \geq 0$ , что отвечает отталкиванию, возрастающему при сближении частиц.

В формулу (100) входят параметры  $\Psi_1$  и  $\chi$ , характеризующие ДЭС. Рассмотрим кратко его строение (рис. 26).

Любая частица, находящаяся в воде, несет на себе заряд. Который возникает путем диссоциации ионогенных групп, находящихся на поверхности частицы или предпочтительной адсорбции на ней ионов одного знака. Ионы противоположного знака (противоионы) находятся в воде и компенсируют заряд поверхности. Различают следующие потенциалы ДЭС:  $\Psi$  межфазный (электротермодинамический)

потенциал или потенциал Нернста;  $\Psi_0$  – потенциал поверхности частицы;  $\Psi_1$  – потенциал диффузной части ДЭС (потенциал Штерна);  $\xi$  – электрокинетический потенциал, соответствующий разности потенциалов между границей скольжения частица – вода и глубиной водной фазы. Важным параметром, характеризующим ДЭС, является приведенная толщина ДЭС –  $\delta$ .

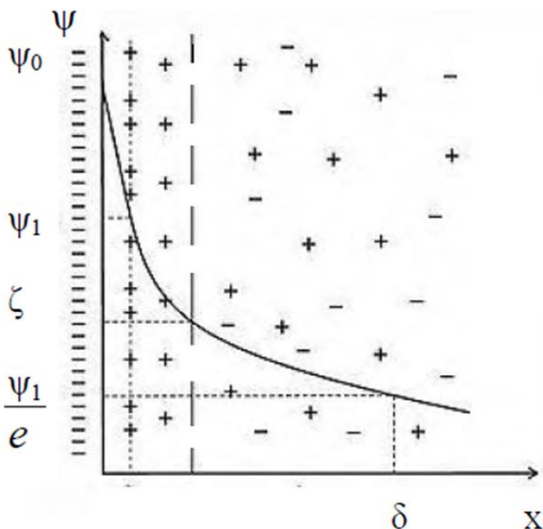


Рис. 26. Схема строения ДЭС.

$\delta = 1/\chi = 1/zF \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon RT}{8\pi C_1}}$  (101), где  $z$  – заряд противоионов;  $F$  – число Фарадея;  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость воды;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $C_1$  – концентрация электролита. Из формулы (101) следует, что приведенная толщина ДЭС является функцией вида и концентрации электролита и уменьшается с ростом заряда противоионов и концентрации электролитов в дисперсной системе.

Коагуляция наиболее эффективна для удаления из воды коллоидно – дисперсных, т.е. частиц размером 1 – 100 мкм. Коагуляция может происходить самопроизвольно или под влиянием химических и физических процессов [14].

В процессах очистки сточных вод коагуляция происходит под влиянием добавляемых к ним специальных веществ – коагулянтов. Коагулянты в воде образуют хлопья гидроксидов металлов, которые

быстро оседают под воздействием силы тяжести. Хлопья обладают способностью улавливать коллоидные и взвешенные частицы и агрегировать их. Так как коллоидные частицы имеют слабый отрицательный заряд, а хлопья коагулянтов слабый положительный заряд, то между ними возникает взаимное притяжение.

В качестве коагулянтов обычно используют соли алюминия, например,  $AlCl_3$  или  $Al_2(OH)_5Cl$  или железа  $FeCl_3$ . Применяемые дозы этих коагулянтов 25 – 50 мг/л являются достаточно высокими, так что в системе выделяется новая фаза –  $Al(OH)_3$  или  $Fe(OH)_3$ . Оптимальную дозу реагентов устанавливают на основании пробного коагулирования.

Скорость коагуляции зависит от концентрации электролита. В общем виде эта зависимость показана на рис. 27.

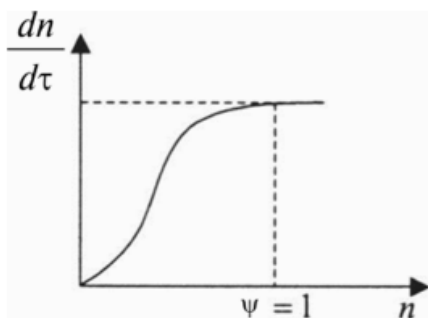


Рис. 27. Зависимость относительной скорости коагуляции от концентрации электролита

При малых концентрациях электролита эффективность соударений частиц, т.е. отношение числа столкновений, окончившихся слипанием к общему числу столкновений, близка к нулю. По мере роста концентраций скорость коагуляции увеличивается, но не все столкновения эффективны – такую коагуляцию называют медленной. При максимальной концентрации электролита наступает быстрая коагуляция, при

которой все столкновения частиц заканчиваются образованием агрегатов.

Процесс очистки сточных вод коагуляцией и флокуляцией состоит из следующих стадий: дозирование и смешение реагентов со сточной водой; хлопьеобразование и осаждение хлопьев (рис. 28 и 29).

В случае применения коагулянтов протекающий процесс фактически является гетерокоагуляцией – взаимодействием частиц разной химической природы: частицы примесей в сточной воде – свежеразработанные частицы  $Al(OH)_3$  или  $Fe(OH)_3$ .

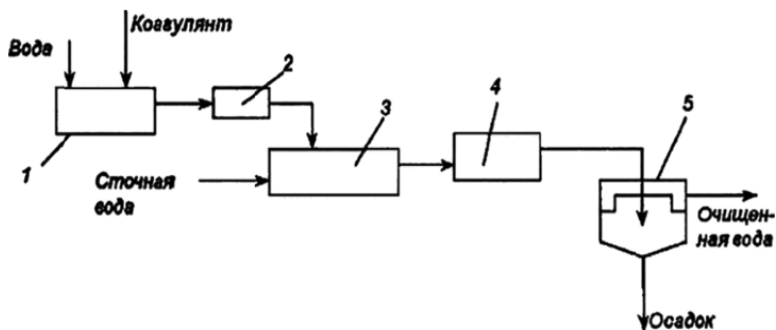


Рис. 28. Схема установки для очистки сточной воды коагуляцией: емкость для приготовления раствора; 2 – дозатор; 3 – смеситель; 4 – камера хлопьеобразования; 5 – отстойник

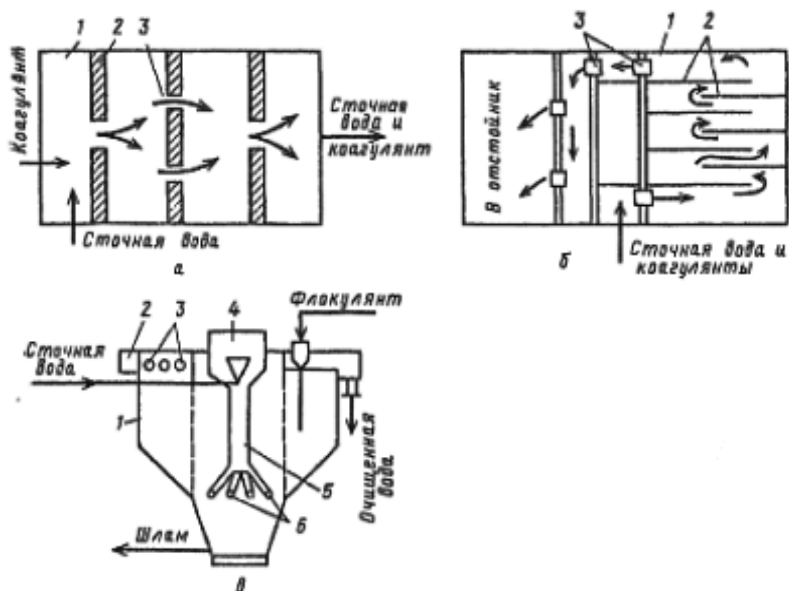


Рис. 29. Аппараты для коагуляции: а – перегородчатый смеситель; 1 – коридор; 2 – перегородка; 3 – окно; б – перегородчатая камера хлопьеобразования: 1 – коридор; 2 – перегородка; 3 – окно; в – коагулятор – осветлитель: 1 – корпус; 2 – желоб; 3 – отверстия для удаления осветленной воды; 4 – воздухоотделитель; 5 – центральная труба; 6 – распределительные трубы

Влияние концентрации электролита на энергию взаимодействия частиц показана на рис. 30.

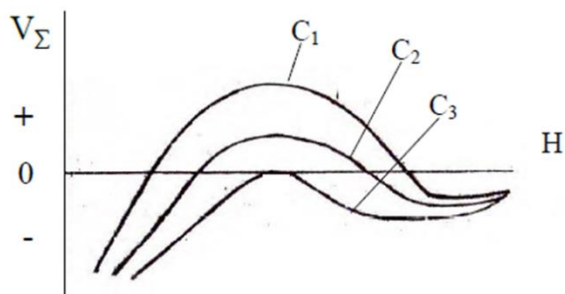


Рис. 30. Влияние концентрации введенного электролита на энергию взаимодействия двух одинаковых частиц ( $C_1$  меньше  $C_2$  меньше  $C_3$ ). Закономерности гетерокоагуляции имеют более сложный характер, чем обычная коагуляция. Теория процесса гетерокоагуляции была разработана Дерягиным. Суммарная энергия взаимодействия частиц как и при обычной коагуляции описывается уравнением (97), однако выражения для молекулярной и ионноэлектростатической составляющих имеют более сложный характер:  $V_m = -\frac{Aa_1a_2}{6H(a_1+a_2)}$  (102), где  $A$  – константа Гамакера;  $a_1$  и  $a_2$  – радиусы взаимодействующих частиц

$$V_e = \frac{\epsilon a_1 a_2 (\Psi_1^2 + \Psi_2^2)}{4(a_1 + a_2)} \left[ \frac{2\Psi_1\Psi_2}{\Psi_1^2 + \Psi_2^2} \ln \frac{1+e^{-\chi H}}{1-e^{-\chi H}} + \ln(1 - e^{-2\chi H}) \right] \quad (103),$$

где  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$  – потенциал Штерна частиц 1 и 2.

При взаимодействии разнородных частиц константа Гамакера может быть как больше, так и меньше 0. В последнем случае, как это следует из уравнения (102) молекулярные силы являются уже силами отталкивания.

При взаимодействии разнородных противоположно заряженных частиц ионно-электрические силы, как это следует из уравнения (103) являются силами притяжения. Таким образом возможен случай, когда  $V_m$  больше нуля, а  $V_e$  меньше нуля, т.е. молекулярные силы, в противоположность случаю обычной коагуляции, приводят к отталкиванию частиц, а ионно – электрические – к их притяжению. В этом случае увеличение концентрации введенного электролита будет приводить не к уменьшению, а к увеличению величины энергетического барьера и к росту агрегативной устойчивости смешанной дисперсной системы.

Знание параметров дисперсной системы:  $a$ ,  $A$ ,  $\Psi$  и  $\chi$  позволяет рассчитать энергетические кривые взаимодействия частиц и на их основании предсказать влияние вводимых электролитов на агрегативную устойчивость системы. Последнее дает возможность научно обоснованно выбрать вид и концентрацию вводимого электролита для агрегации присутствующих частиц с последующим удалением образовавшихся крупных агрегатов путем осаждения.

Флокуляция [17]. Под **флокуляцией** понимают укрупнение взвешенных частиц за счет введения в сточную воду растворимых высокомолекулярных соединений, называемых **флокулянтами**. В отличие от коагуляции при флокуляции агрегация происходит не только при непосредственном контакте частиц, но и в результате взаимодействия молекул адсорбированного на частицах флокулянта.

Флокуляцию проводят для интенсификации процесса образования хлопьев гидроксидов алюминия и железа с целью повышения скорости их осаждения. Использование флокулянтов позволяет снизить дозы коагулянтов, уменьшить продолжительность процесса коагуляции.

Характерной особенностью флокулянтов является их высокая молекулярная масса, составляющая десятки, сотни, тысячи и даже миллионы единиц массы.

Флокулянты могут быть классифицированы на две группы: природные и синтетические. К природным флокулянтам относятся обычный и модифицированный крахмалы, карбоксиметилцеллюлоза, оксиэтиленцеллюлоза, в качестве примера синтетических флокулянтов можно привести полиакриламид и полиэтиленоксид.

Различают неионогенные флокулянты, макромолекулы которых не имеют заряда – полиэтиленоксид и флокулянты полиэлектролиты, имеющие в своем составе функциональные группы, обладающие кислотными ( $-\text{COOH}$ ;  $-\text{SO}_2\text{OH}$ ;  $-\text{PO}(\text{OH})_2$ ) и основными ( $=\text{NH}$ ;  $-\text{NR}$ ;  $-\text{NR}_2\text{OH}$ ;  $-\text{NHR}_2\text{OH}$ ) свойствами. В зависимости от характера этих групп различают анионные и катионные флокулянты, которые при диссоциации в воде образуют соответственно макроанионы и макрокатионы. Некоторые полимеры (амфотерные флокулянты) имеют в молекуле одновременно кислотные и основные группы. В этом случае знак заряда макроиона зависит от значения pH воды и таким образом один и тот же флокулянт может выступать в виде как катионного, так и анионного флокулянта.

Формулы некоторых флокулянтов приведены ниже:

$[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_n$  – полиэтиленоксид (ПЭО)

$[-\text{CH}_2-\text{NC}-]_n$  – полиакриламид (ПАА)

К неорганическим флокулянтам относится активированная кремнекислота, получаемая из силиката натрия путем частичной нейтрализации щелочью.

Механизм действия флокулянтов состоит в следующем. Введенные в дисперсную систему микромолекулы адсорбируются на поверхности частиц загрязнения. Такая адсорбция может осуществляться за счет электростатического взаимодействия макромолекул с частицами загрязнений, несущими заряды противоположного знака; образования водородной связи между макромолекулами и частицами и в результате специфического химического взаимодействия макромолекул с частицами загрязнения.

Примером адсорбции макромолекул за счет образования водородной связи является адсорбция ПАА на частицах кварцевого песка. Примером химической связи является адсорбция полиакриловой кислоты на глине и известняке, приводящая к образованию на поверхности частиц нерастворимой соли – полиакрилата.

Адсорбция макромолекул способствует агрегации частиц. Возможны два механизма этого процесса: нейтрализационный, когда макромолекулы имеют заряд, противоположный заряду частиц примесей и образование мостиковой связи между частицами. В первом случае адсорбция макромолекул приводит к уменьшению плотности заряда на частицах (их «разрядка») и последующей их агрегации по механизму нейтрализации коагулянта. Во втором случае длинные молекулы полимера адсорбируются своими сегментами одновременно на нескольких частицах, образуя рыхлый, быстро седиментирующий агрегат – **флокулу** (рис. 31).

Теория процесса флокуляции по мостиковому механизму была разработана Ла Мером и Хили. Согласно этой теории скорость флокуляции частиц  $V_f$ , как и в случае быстрой коагуляции может быть записана:  $V_f = -dn/dt = K_f n^2 \theta (1 - \theta)$  (104), где  $n$  – концентрация частиц примесей в воде;  $t$  – время;  $K_f$  – константа скорости процесса флокуляции;  $\theta$  – доля поверхности частиц, занятая сегментами флокулянта;  $1 - \theta$  – доля поверхности частиц, свободная от макромолекул флокулянта.

При перемешивании системы скорость распада агрегатов равна:  $V_p = dn/dt = K_p R^3/R^2 \theta (1 - \theta) = K_p R / \theta (1 - \theta)$  (105), где  $K_p$  – константа

скорости распада агрегатов;  $R$  – радиус образовавшегося агрегата (флокулы).  $R^3/R^2\theta(1 - \theta)$  – характеризует соотношение сил разрыва (числитель) и сил связи (знаменатель) флокул при их перемешивании.



Рис. 31. Схема флокулы, образованной по мостиковому механизму

При достижении динамического равновесия в системе скорость распада агрегатов равна скорости их образования.

Тогда:  $K_p R / \theta(1 - \theta) = K_f n^2 \theta(1 - \theta)$  (106), где  $n$  – концентрация частиц примесей.

Принимая:  $K_f / K_p = K$ , окончательно получаем:  $R = K n^2 \theta^2 (1 - \theta)^2$  (107).

Из уравнения (107) следует, что радиус флокул пропорционален квадрату концентрации частиц примесей и про-

изведению квадратов долей занятых и свободных мест молекул флокулянта. При  $\theta = 0$ , что соответствует отсутствию адсорбции макромолекул на частицах загрязнений,  $R_{\text{флокул}} \neq 0$ . Это означает, что флокуляция не происходит и в системе присутствуют только первичные частицы.

При  $\theta = 1$ , когда макромолекулы флокулянта полностью покрывают частицы загрязнений, что может происходить при небольшой дозе флокулянта, обладающего высокой адсорбционной способностью из уравнения (107) следует, что  $R = 0$  и процесс флокуляции отсутствует. Причиной этого является полное покрытие частиц макромолекулами, которые в данном случае препятствуют слипанию частиц. В промежуточных случаях, когда  $0 \leq \theta \leq 1$  в системе протекает процесс флокуляции, оптимум которой согласно теории Ла Мере и Хили отвечает  $\theta = 0,5$ .

Правильный выбор вида и дозы флокулянта может обеспечить эффективную очистку сточных вод. В зависимости от вида флокулянта и сточных вод оптимальные дозы флокулянтов обычно составляют от десятых долей до единицы мг/л очищаемой воды.

Важным параметром является скорость перемешивания системы, оказывающая влияние на величину  $\theta$ . Обычно после введения флокулянта производится интенсивное перемешивание системы в течение 10 – 15 с целью равномерного распределения флокулянта, после которого система подвергается медленному

«мягкому» перемешиванию. В этом случае образуются наиболее крупные, легко седиментирующие флокулы, которые удаляются из воды в отстойнике. Использование флокулянтов позволяет увеличить скорость оседания частиц в десятки и сотни раз.

**Флотация.** Еще одним способом очистки воды от тонкодисперсных примесей является **флотация**. Флотация основана на прилипании частиц загрязнений к вводимым в систему или образующимся в ней пузырькам газов с последующим всплыванием частиц на поверхность сточной воды и их сбором.

Необходимым условием флотации является неполное смачивание частиц водой. Рассмотрим основные представления о процессе смачивания твердого тела. Если каплю воды нанести на поверхность твердого тела и оставить ее в покое, то она примет одну из приведенных на рис.32 форм.

Векторы  $\sigma_{тг}$ ,  $\sigma_{жг}$ ,  $\sigma_{тж}$  представляют собой пограничные натяжения на границах раздела фаз: твердое тело – газ; жидкость – газ и твердое тело жидкость. Угол между касательной к поверхности капли в точке соприкосновения трех фаз и поверхностью твердого тела, измеренный в сторону жидкости обозначается  $\theta$  и носит название **краевого угла смачивания**. Если  $0 \leq \theta \leq 90^\circ$  поверхность называется **гидрофильной**. В случае если  $90^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$  поверхность называется **гидрофобной**.



Рис. 32. Капля воды на поверхности твердого тела:  
а – смачивание; б - несмачивание



Рис. 33. Схема отрыва пузырька от поверхности твердого тела

Легко показать, что:  $\cos \theta = \frac{\theta_{ТГ} - \theta_{ТЖ}}{\theta_{ЖГ}}$  (108).

Работа отрыва одной фазы от другой при сечении разрыва, равном  $1 \text{ см}^2$ , носит название работы **адгезии**. Как видно из рис.33 при разрыве контакта между твердым телом и газом образуются границы раздела фаз: Т – Ж и Ж – Г, и исчезает граница раздела Т – Г. Работа адгезии в этом случае равна:

$$W_{\text{адг}} = \sigma_{ТЖ} + \sigma_{ЖГ} + \sigma_{ТГ} \quad (109).$$

Учитывая (108) получаем:  $W_{\text{адг}} = \sigma_{ЖГ} (1 - \cos \theta)$  (110).

Флотацию применяют для удаления из сточных вод нерастворимых диспергированных примесей, которые самопроизвольно плохо отстаиваются [14]. В некоторых случаях флотацию используют для удаления растворенных веществ, например ПАВ. Флотацию применяют для очистки сточных вод следующих производств: нефтепереработка, производство искусственных волокон, целлюлозно-бумажное производство, машиностроение.

Достоинствами флотации являются непрерывность процесса, широкий диапазон применения, небольшие капитальные и эксплуатационные затраты, простота конструкции аппаратов, селективность выделения примесей, высокая степень очистки (95 – 98%, возможность рекуперации удаляемых веществ. Флотация сопровождается аэрацией сточных вод, снижением концентрации ПАВ, бактерий и микроорганизмов.

Элементарный акт флотации заключается в следующем: при сближении поднимающегося в воде пузырька воздуха с твердой гидрофобной частицей разделяющая их прослойка воды при некоторой критической толщине прорывается и происходит слипание пузырька с частицей. Затем комплекс пузырек – частица поднимается на поверхность воды, где пузырьки собираются и возникает пенный слой с более высокой концентрацией частиц, чем в исходной сточной воде.

Флотация с выделением воздуха из раствора. Этот способ применяют для очистки сточных вод, содержащих очень мелкие частицы загрязнений. Сущность способа заключается в создании пересыщенного раствора воздуха в сточной жидкости. При уменьшении давления из раствора выделяются пузырьки воздуха, которые флотируют загрязнения. В зависимости от способа создания пересыщенного раствора воздуха в воде различают вакуумную, напорную и эрлифтную флотацию.

Наибольшее распространение получили напорные установки. Они просты и надежны в эксплуатации, позволяют очищать сточные воды с концентрацией взвесей до 4 – 5 г/л. Схема установки напорной флотации приведена на рис. 34.

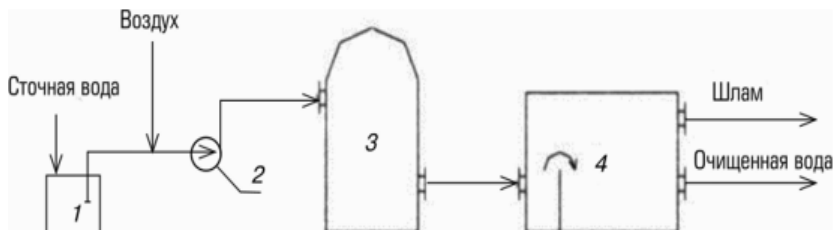


Рис. 34. Схема установки напорной флотации: 1 – емкость; 2 – насос; 3 – напорный бак; 4 – флотатор.

Аппараты напорной флотации обеспечивают по сравнению с нефтеловушками в 5 – 10 раз меньшее остаточное содержание загрязнений и имеют в 5 – 10 раз меньшие габариты. Процесс осуществляется в две стадии: 1) насыщение воды воздухом под давлением; 2) выделение растворенного газа под атмосферным давлением.

Схема многокамерной флотационной с рециркуляцией очищенной воды представлена на рис. 35.

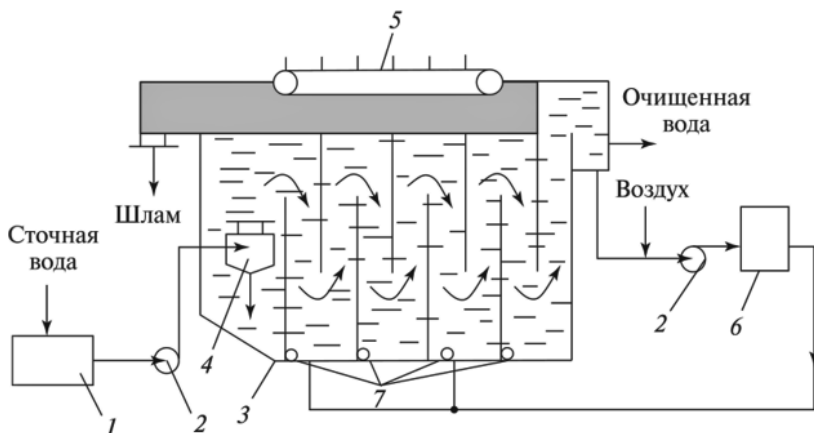


Рис. 35. Схема многокамерной флотационной установки с рециркуляцией: 1 – емкость; 2 – насос; 3 – флотационная камера; 4 – гидроциклон; 5 – пеноуловитель; 6 – напорный бак; 7 – аэраторы.

В этой установке загрязненная сточная вода сначала поступает в гидроциклон, где удаляется часть взвешенных веществ. Затем ее направляют в первую камеру, где смешивают с циркуляционной водой, насыщенной воздухом. Воздух выделяется в камере и флотирует загрязнения. Пену удаляют пеноъемниками [11].

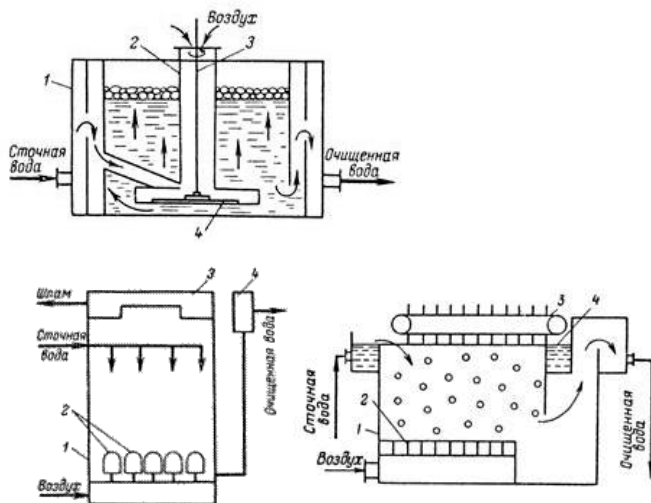


Рис. 36. Флотаторы: а – с импеллером: 1 – камера; 2 – труба; 3 – вал; 4 – импеллер; б – с пористыми колпачками: 1 – камера; 2 – пористые колпачки; 3 – желоб; 4 – регулятор уровня; в – с фильтросными пластинами: 1 – камера; 2 – фильтросные пластины; 3 – скребок; 4 – шламприемник.

Флотация с механическим диспергированием воздуха. Механическое диспергирование воздуха во флотационных машинах обеспечивается турбинками насосного типа – **импеллерами**, которые представляют собой с радиальными обращенными вверх лопатками. При вращении импеллера в жидкости возникает большое число мелких вихревых потоков, которые разбиваются на пузырьки определенной величины. Скорость измельчения и эффективность очистки зависят от скорости вращения импеллера. Чем больше скорость, тем меньше пузырек и тем больше эффективность процесса. Схема флотационной машины с импеллером показан на рис. 36.

### Вопросы для самопроверки

1. Что такое коагуляция? Назовите различные механизмы коагуляции.
2. Что такое флокуляция? Какие флокулянты используются в этом процессе?
3. Какие аппараты используются для флокуляции тонкодисперсных примесей?
4. Что такое флотация? Что входит в установку напорной флотации?
5. Какие аппараты используются в процессе флотации?
6. На каких предприятиях ПМР применимы процессы коагуляции, флокуляции и флотации?

### Тема 7. Методы очистки сточной воды от растворимых минеральных примесей

С целью очистки сточной воды от растворимых примесей применяются следующие методы: ультрафильтрация и обратный осмос, электрохимические методы: анодное окисление и катодное восстановление; электрокоагуляция; электрофлотация и электродиализ.

#### 7.1. Ультрафильтрация и обратный осмос [17]

Фильтрацией называется движение жидкости через пористую перегородку, сопровождающееся отложением на ней взвешенных твердых частиц (суспензий). Процесс удаления более тонкодисперсных частиц – коллоидов называется **ультрафильтрацией**. Таким фильтром могут быть задержаны даже растворимые высокомолекулярные соединения. С уменьшением размера удаляемых частиц размеры пор мембраны должны уменьшаться. Так, в случае ультрафильтрации они составляют от  $2 \cdot 10^{-7}$  до  $3 \cdot 10^{-9}$  м.

Микро- и ультрафильтрация – это баромембранные процессы разделения, при которых мембраны не пропускают растворимые макромолекулы размером 0,1 мкм (микрофильтрация) и 0,003 мкм (ультрафильтрация). Баромембранные процессы осуществляются под действием перепада давлений. Под влиянием движущей силы, т.е. приложенного давления, растворитель проникает через мембрану, тогда как молекулы растворимых веществ задерживаются мембраной.

Кроме микрофльтрации и ультрафльтрации существует другой баромембранный процесс – **обратный осмос**. Размеры отделяемых частиц при переходе от микрофльтрации к обратному осмосу уменьшаются, и, следовательно размеры пор фильтра также необходимо делать меньше. Как следствие будет возрастать сопротивление мембран массопереносу.

Сравним микрофльтрацию с другими процессами по основным параметрам (таблица 2).

Таблица 2

**Сравнение параметров баромембранных процессов  
(по Чернобережскому Ю.М)**

Характеристика	Микрофльтрация	Ультрафльтрация	Обратный осмос
объекты разделения	частицы (бактерии, дрожжи)	Макромолекулы (белки)	Низкомолекулярные растворимые в – ва: соли, сахара
осмотическое давление	очень низкое	очень низкое	Высокое (5 – 25 атм)
рабочее давление	≤ 2 атм	1 – 10 атм	10 – 60 атм
Морфология мембран	Часто гомогенные	асимметричные	асимметричные
толщина рабочего слоя	10 – 150 мкм	0,1 – 1,0 мкм	0,1 – 1 мкм
критерий разделения	По размеру частиц	По размеру частиц	Различия в коэффициентах растворимости и диффузии

**Гиперфльтрация** – еще более тонкий процесс очистки жидкостей от молекул растворенных веществ и электролитов.

Этот процесс также носит название **обратный осмос**.

Если раствор электролита в воде отделить от воды мембраной (М), проницаемой для воды, но непроницаемой для отдельных ионов (размер пор в мембране в этом случае составит ≈ 1нм), то начнется перенос воды из камеры с чистой водой в камеру, содержащую электролит (рис. 37, а, б).

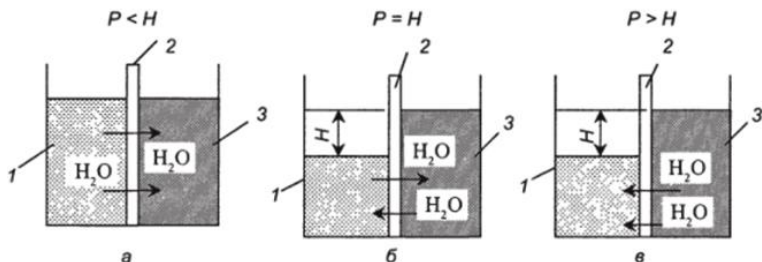


Рис. 37. Схема возникновения осмотического давления и обратного осмоса: а – исходная система; б – равновесная система; в – обратный осмос

Этот процесс, называемый **осмосом**, прекратится, когда возникшая разность уровней воды по обе стороны мембраны ( $h$ ) уравнивает осмотическое давление  $P_{осм}$  (рис. 37, б).

Если к камере, содержащей раствор электролита, приложить давление  $P$ , большее, чем осмотическое, то возникнет обратный процесс – перенос воды из камеры с электролитом в камеру с чистой водой (рис.37, в). Объем чистой воды в левой камере будет увеличиваться (фильтруется чистая вода), а концентрация электролита в правой камере – повышаться.

Такой процесс, называемый обратным осмосом, будет протекать до тех пор, пока приложенное извне давление не уравнивается осмотическим давлением, которое будет непрерывно возрастать по мере увеличения концентрации электролита в правой камере.

Процесс обратного осмоса может быть также применен для очистки воды от молекулярно растворенного вещества, молекулы которого не могут проходить через мембрану. Для молекулярно растворенного, не диссоциирующего и не ассоциирующего вещества величина осмотического давления может быть рассчитана по следующей формуле:  $P_{осм} = \Delta CRT$  (111), где  $\Delta C$  – разность концентраций между камерами, моль/м<sup>3</sup>;  $R$  – универсальная газовая постоянная – 8,314 Дж/моль.К;  $T$  – абсолютная температура, К.

Как следует из формулы (111), чем выше молекулярная масса растворенного вещества (при постоянной его весовой концентрации), тем меньше величина осмотического давления. С этим связано уменьшение необходимого прикладываемого давления при переходе от гиперfiltrации к ультраfiltrации и далее к обычной filtration.

В случае ассоциации или диссоциации молекул растворенного вещества осмотическое давление будет соответственно понижаться или повышаться по сравнению с рассчитанной по формуле (111).

Осмотическое давление растворов, близких по составу к природным водам, даже при их сравнительно небольшой минерализации, достаточно велико.

Так, для морской воды, содержащей до 3,5% солей, оно составляет  $\approx 2,5$  Мпа.

Рабочее давление в установках по опреснению воды в этом случае поддерживается  $\approx 5 - 5,5$  Мпа, так как их производительность определяется разностью давлений:  $\Delta P = P - P_{осм}$ .

Эффективность обратного осмоса в значительной мере обусловлена свойствами мембран и характеризуется их **удельной производительностью G** и **селективностью  $\varphi$** .

Удельная производительность при заданном давлении определяется количеством воды W, полученным с единицы площади мембраны F, в единицу времени  $\tau$ :  $G = \frac{W}{F \cdot \tau}$  (112).

Селективность процесса характеризуется величиной  $\varphi$ .

$\varphi = 1 - C_{\phi} / C_{исх}$ , где  $C_{\phi}$  и  $C_{исх}$  – концентрация удаляемого вещества в фильтрате и в исходной воде соответственно.

При очистке воды обратным осмосом наблюдается явление **концентрационной поляризации**, состоящее в повышении концентрации удаляемого компонента не только в камере концентрирования, но и вблизи мембраны, вследствие преимущественного переноса через нее молекул воды. Это приводит к увеличению осмотического давления, падению эффективного давления ( $P - P_{осм}$ ), под действием которого происходит фильтрование и уменьшению производительности аппарата. Для устранения этого нежелательного эффекта проводится турбулизация пограничного слоя ( $Re$  больше 2000), протекающая обычно за счет дополнительного тангенциального по отношению к поверхности мембраны потока фильтруемой воды.

Существует ряд представлений о механизме ситового действия (селективности) мембран. Простейшим из них является чисто механический – задержка частиц, имеющих размер больший, чем размер пор мембраны.

Второй возможный механизм – наличие на поверхности капилляров граничных слоев воды с измененной структурой, обладающих

пониженной растворяющей способностью. В этом случае через мембрану фильтруется

раствор, отвечающий по своему составу раствору в тонких капиллярах.

Третий механизм – электростатический. Он связан с возникновением на поверхности капилляров ДЭС. Из теории ДЭС следует, что концентрация ионов вблизи стенки капилляра, имеющих заряд, одинаковый по знаку с зарядом стенки капилляров, меньше, а противоположных – больше, чем в свободном растворе. Так как через мембрану в стационарных условиях фильтруется электронеутральный раствор, то его концентрация будет понижена тем больше, чем меньше концентрация одноименно заряженных с мембраной ионов в капиллярах. В случае электростатического механизма селективности мембраны, понижение плотности ее поверхностного заряда, рост концентрации фильтруемого электролита (приводящий к сжатию ДЭС) должны приводить к уменьшению селективности мембраны.

## *7.2. Электрохимические методы очистки сточных вод*

Общие положения. Для очистки сточных вод от различных растворимых и диспергированных примесей применяют процессы анодного окисления и катодного восстановления, электрокоагуляции, электрофлотации и электродиализа. Все эти процессы протекают на электродах при пропускании через сточную воду постоянного электрического тока и подчиняются законам Фарадея [14]. Электрохимические методы весьма эффективны и позволяют извлекать из сточных вод ценные химические продукты: водород, кислород, хлор, щелочи, соли и кислоты. Схему очистки легко автоматизировать и не требуется применение химических реагентов. Единственным недостатком этих методов является большой расход электроэнергии, но учитывая наличие в нашей республике двух электростанций: Дубоссарская ГЭС и Молдавская ГРЭС, эти методы вполне применимы, особенно в условиях Тираспольского и Бендерского электроаппаратных заводов [16].

Очистку сточных вод электрохимическими методами можно проводить периодически или непрерывно. Аппараты для очистки воды называются электролизерами.

Эффективность электрохимических методов оценивается рядом факторов: плотностью тока, напряжением, коэффициентом

полезного использования напряжения, выходом по току, выходом по энергии [15]. Плотность тока – это отношение силы тока к поверхности электрода, которое обычно выражают в А/м<sup>2</sup>, А/см<sup>2</sup>, А/дм<sup>2</sup>. Напряжение электролизера складывается из разности электродных потенциалов и падения напряжения в растворе:

$U = I_a - I_k + \Delta I_a + \Delta I_k + \Delta U_{эл} + \Delta U_{диаф}$  (113), где  $\Delta I_a$  и  $\Delta I_k$  – величина анодной и катодной поляризации;  $I_a$  и  $I_k$  – равновесные потенциалы анода и катода;  $\Delta U_{эл}$  и  $\Delta U_{диаф}$  – падение напряжения в электролите и на диафрагме.

Падение напряжения в сточной воде при отсутствии пузырьков газа определяют по закону Ома:  $\Delta U_{эл} = i \rho \delta$  (114), где  $i$  – плотность тока в сточной воде, А/см<sup>2</sup>;  $\rho$  – удельное сопротивление, Ом.см;  $\delta$  – расстояние между электродами, см.

При выделении газовых пузырьков, вследствие удлинения потока между электродами,  $\Delta U_{эл}$  возрастает. Отношение:  $\eta_{напр} = (I_a - I_k) U$  (115) – называют коэффициентом полезного использования напряжения.

Выход по току – это отношение теоретически необходимого количества электричества (находят по закону Фарадея) к практически затраченному, которое выражают в долях единицы или в процентах.

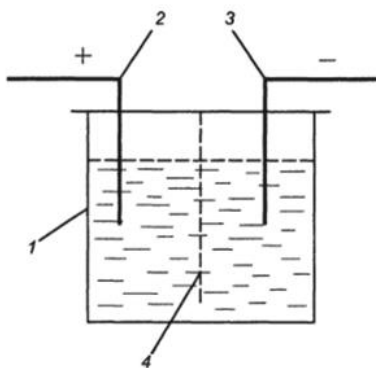


Рис. 38. Схема простейшего электролизера: 1 – корпус; 2 – анод; 3 – катод; 4 – диафрагма

Анодное окисление и катодное восстановление. В электролизере (рис. 38) на положительном электроде – аноде ионы отдают электроны, т.е. протекает реакция электрохимического окисления; на отрицательном электроде – катоде происходит присоединение электронов, т.е. протекает реакция восстановления.

Эти процессы разработаны для очистки сточных вод от растворенных токсичных примесей (цианидов, роданидов, аминов, спиртов, альдегидов, нитросоединений, азокрасителей, сульфидов, меркаптанов и др.). В процессах электрохимического окисления

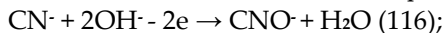
вещества, находящиеся в сточных водах, полностью распадаются с образованием углекислого газа, аммиака и воды.

В качестве анодов используют различные электролитически нерастворимые материалы: графит, магнетит, диоксиды свинца, марганца и рутения, нанесенные на титановую основу.

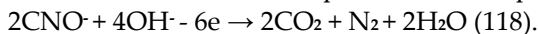
Катоды изготавливают из молибдена, сплава вольфрама с железом или никелем, из графита, нержавеющей стали. Кроме основных процессов электрохимического окисления – восстановления могут протекать электрофлотация, электрофорез и электрокоагуляция.

Сточные воды, содержащие цианиды, образуются на предприятиях машиностроения (в ПМР – Бендерский машиностроительный завод, Тираспольский и Бендерский машиностроительные заводы, завод «Литмаш»), приборостроения, черной и цветной металлургии, химической промышленности. В состав вод кроме простых цианидов (KCN, NaCN) входят комплексные цианиды цинка, меди, железа, хрома и никеля. Их концентрация колеблется от 10 до 600 мг/л, Обычно рН таких стоков составляет 8 – 12.

Анодное окисление цианидов протекает по реакции:



Окисление может быть проведено и с образованием азота:



Для повышения электропроводности сточных вод и снижения расхода электроэнергии к ним добавляют NaCl. При концентрации цианидов 1 г/л добавляют 20 – 30 г/л хлористого натрия. В этом процессе используют графитовый анод и стальной катод. Оптимальные условия электрохимического окисления: анодная плотность тока 3 – 4 А/дм<sup>2</sup>, расстояние между электродами 3 см, скорость течения воды 30 дм<sup>3</sup>/ч, рН = 8 – 9. Степень очистки ≈ 100%.

Схема установки для электрохимической очистки сточных вод (рис. 39).

Роданиды разрушаются по схеме:



Катодное восстановление применяют для удаления из сточных вод ионов тяжелых металлов: Cr<sup>3+</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>.

Катодное восстановление происходит по схеме: Me<sup>n+</sup> + ne<sup>-</sup> → Me<sup>0</sup> (120).

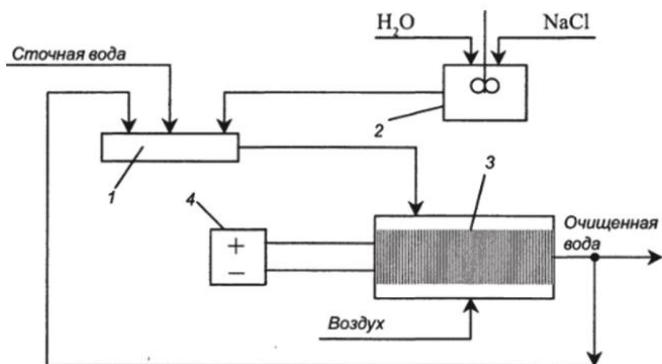


Рис. 39. Схема установки электрохимической очистки сточных вод от цианидов: 1 – усреднитель; 2 – бак для приготовления раствора NaCl; 3 – электролизер; 4 – источник постоянного тока

При этом металлы осаждаются на катоде в виде рыхлого слоя и могут быть рекуперированы. Например, при восстановлении соединений хрома была достигнута высокая степень очистки – 99%, концентрация хрома снизилась с 1000 мг/л до 1 мг/л. Расход электроэнергии составил 0,12 кВт.ч/м<sup>3</sup>.

Электрокоагуляция. Для очистки промышленных сточных вод, содержащих высокоустойчивые загрязнения проводят электролиз с использованием растворимых стальных или алюминиевых анодов. Схема установки показана на рис. 40.

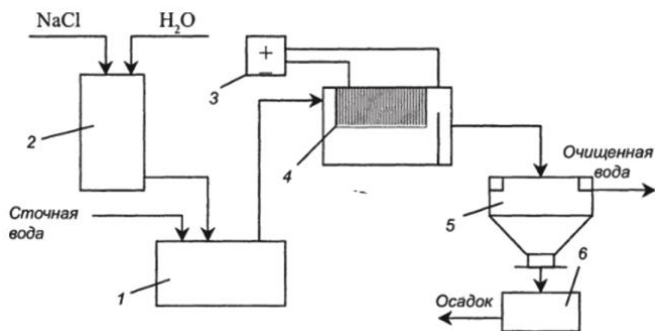
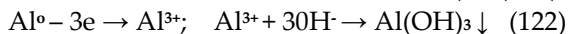
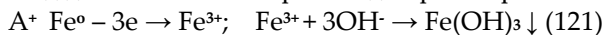


Рис. 40. Схема электрокоагуляционной установки: 1 – усреднитель; 2 – бак для приготовления раствора NaCl; 3 – источник постоянного тока; 4 – электрокоагулятор; 5 – отстойник; 6 – фильтр – пресс.

Под действием тока происходит растворение металла:



В результате этих процессов в воду переходят катионы железа или алюминия, которые встречаясь с гидроксидными группами, образуют нерастворимые гидроксиды металлов в виде хлопьев. Наступает интенсивная коагуляция всех тяжелых металлов, которую провоцируют оседающие на их катионах гидроксиды железа или алюминия.

На процесс электрокоагуляции оказывает влияние материал электродов, расстояние между ними, скорость движения сточной воды между электродами, ее температура и состав, напряжение и плотность тока. С повышением концентрации взвешенных веществ более 100 мг/л эффективность электрокоагуляции снижается. С уменьшением расстояния между электродами расход энергии на анодное растворение металла уменьшается. Теоретический расход электроэнергии для растворения 1 г железа составляет 2,9 Вт.ч, а 1 г алюминия – 12 Вт.ч. Электрокоагуляцию рекомендуется проводить в нейтральной или слабощелочной среде при плотности тока не более 10 А/м<sup>2</sup>, расстоянии между электродами не более 20 мм и скорости движения воды не менее 0,5м/с.

Достоинства метода электрокоагуляции: компактность установок и простота управления, отсутствие потребности в реагентах, малая чувствительность к изменениям условий проведения процесса очистки (температура, рН среды, присутствие токсичных веществ), получение шлама с хорошими структурно – механическими свойствами. Недостатком метода является повышенный расход металла и электроэнергии. Электрокоагуляция находит применение в пищевой, химической и целлюлозно – бумажной промышленности.

Электрокоагуляционную очистку сточных вод можно использовать для очистки от эмульсий нефтепродуктов, масел, жиров. Эффективность очистки от нефтепродуктов составляет 98%, от масел – 54 – 68%, от жиров – 92 – 99% при удельном расходе электроэнергии 0,2 – 3,0 Вт.ч/м<sup>3</sup>.

Полезный объем ванны электрокоагулятора (объем сточных вод, постоянно находящихся в аппарате) рассчитывают по формуле:  $V_{\pi} = Q \cdot t$  (123).

Расход железа на процесс:  $G_{Fe} = dcV_{\pi}$  (124).

Ток, обеспечивающий растворение железа за время  $\tau$ , равен:  
 $I = G_{\text{Fe}} / \text{кт} \cdot 100 / \eta$  (125).

Рабочая поверхность анодов и их общее число определяют из соотношений:  $S = I / i$ ;  $n = S / S_1$  (126). Общее число электродов (катодов и анодов) составляет:  $N_3 = 2n_a + 1$  (127). Общий объем ванны электролизера равен:  $V_{3л} = V_n + V_3$  (128), где  $Q$  – расход сточных вод,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ;  $\tau$  – время процесса, ч;  $d$  – удельный расход железа на удаление определенного загрязнения,  $\text{г}/\text{ч}$ ;  $c$  – исходная концентрация иона металла, загрязняющего воду,  $\text{г}/\text{м}^3$ ;  $k$  – электрохимический эквивалент железа, равный  $1,042 \text{ г}/(\text{А}\cdot\text{ч})$ ;  $\eta$  – выход железа по току, %;  $i$  – оптимальная плотность тока,  $\text{А}/\text{м}^2$ ;  $S_1$  – площадь одного анода,  $\text{м}^2$ ;  $V_3$  – объем всех электродов.

Электрофлотация [15]. В этом процессе очистка сточных вод от взвешенных частиц происходит при помощи пузырьков газа, образующихся при электролизе воды по схеме:  $\text{А}^+ + 4\text{ОН}^- - 4\text{е} \rightarrow \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$  (129);  $\text{К}^- - 4\text{H}^+ + 4\text{е} \rightarrow 2\text{H}_2 \uparrow$  (130).

На аноде возникают пузырьки кислорода, а на катоде – водорода. Эти пузырьки прилипают к частицам загрязнений и флотируют их на поверхность воды, после чего их удаляют в шламоприемник.

Основную роль при электрофлотации играют пузырьки водорода, так как они значительно меньше по размеру. Размер пузырьков

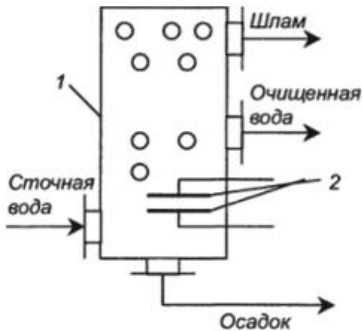


Рис. 41. Схема однокамерной электрофлотационной установки: 1 – корпус; 2 – электроды

зависит от краевого угла смачивания и кривизны поверхности электродов. Диаметр пузырьков меняется от 20 до 100  $\mu\text{м}$ . Мелкие пузырьки водорода обладают большей растворимостью, чем крупные. Для получения пузырьков требуемого размера

Необходим правильный подбор материала, диаметра проволоки катода и плотности тока. Оптимальное значение плотности тока, обеспечивающее электролиз воды – 200 – 260  $\text{А}/\text{м}^2$ , газосодержание – около 0,1 %.

При небольших объемах сточных вод (10 – 15  $\text{м}^3/\text{ч}$ ) электрофлотационные установки могут быть однокамерные (рис.41).

При больших объемах воды следует применять двухкамерные установки, которые могут быть горизонтальными и вертикальными. Они состоят из электродного отделения и отстойной части. Схема горизонтального электрофлотатора показана на рис.42.

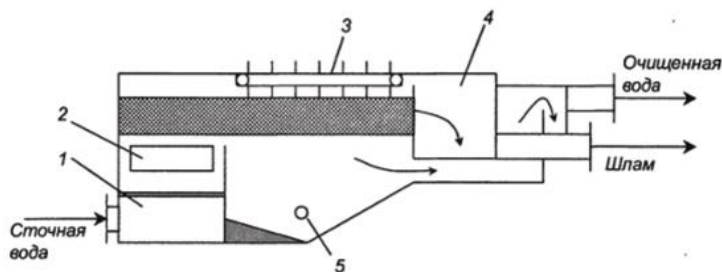


Рис. 42. Горизонтальный электрофлотатор: 1. впускная камера; 2 – электроды; 3 – скребок; 4 – шламоприемник; 5 – патрубок выпуска осадка

В такой аппарат вода вначале в успокоитель, где резко снижается ее скорость. Проходя через межэлектродное пространство вода насыщается пузырьками газа. Всплывание пузырьков с прилипшими частицами загрязнений происходит в отстойной части. Всплывший шлам перемещается скребком в шламоприемник, откуда его удаляют.

Электродиализ [15]. Процесс очистки сточных вод электродиализом основан на разделении ионизированных веществ под действием электродвижущей силы, создаваемой в растворе по обе стороны пористой мембраны.

Процесс проводят в электродиализаторах, простейшая конструкция которых состоит из трех камер, отделенных друг от друга мембранами (рис. 43).

В среднюю камеру заливают раствор, а в боковые, где расположены электроды – чистую воду. Анионы током переносятся в анодное пространство. На аноде выделяется кислород и образуется кислота. Одновременно катионы переносятся в катодное пространство. На катоде выделяется водород и образуется щелочь. По мере прохождения тока концентрация солей в средней камере уменьшается до тех пор, пока не станет близкой к нулю.

За счет диффузии в среднюю камеру поступают ионы  $H^+$  и  $OH^-$ , образуя воду. Этот процесс замедляет перенос ионов к соответствующим электродам.

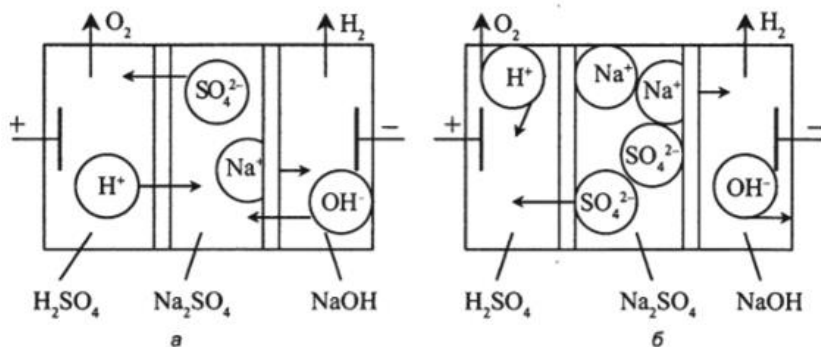


Рис. 43. Схема электродиализаторов с пористыми диафрагмами (а) и ионитовыми мембранами (б)

Необходимо учесть, что ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  могут переноситься под действием приложенной разности потенциалов в сторону анодной и катодной камер. Такой процесс требует дополнительной затраты энергии и его следует по возможности избегать. Это можно осуществить с помощью электрохимически активных мембран. В электродиализаторе имеются две мембраны: одна из них – анионообменная расположена со стороны анода и пропускает в анодную зону только анионы. Другая мембрана катионообменная расположена со стороны катода и пропускает в катодное пространство только катионы.

По электрохимическим свойствам все мембраны делятся на 3 группы: **электрохимически неактивные, электрохимически активные и идеально электрохимически активные**. Электрохимически неактивные мембраны не изменяют числа переноса ионов. Электрохимически активные мембраны изменяют числа переноса ионов. Наконец идеально электрохимически активные мембраны пропускают ионы только одного знака.

Напомним, что числом переноса  $i$ -го иона ( $n_i$ ) называется доля электричества, перенесенная ионами данного вида, от общего количества прошедшего электричества [17]. Сумма чисел переноса всех ионов, находящихся в системе равна 1.

Для случая, когда вода содержит один электролит, сумма чисел переноса катионов ( $n_{\text{к}}^0$ ) и анионов ( $n_{\text{а}}^0$ ) равна 1:  $n_{\text{к}}^0 + n_{\text{а}}^0 = 1$  (131), где «0» - число переноса ионов в свободном растворе.

Обозначим числа переноса катионов и анионов в мембране  $\alpha_k$  и  $\alpha_a$ . Тогда для электрохимически неактивных мембран  $\alpha_k = \alpha_k^0$  и  $\alpha_a = \alpha_a^0$ . Для электрохимически активных мембран  $\alpha_k \neq \alpha_k^0$  и  $\alpha_a \neq \alpha_a^0$ , а для идеально электрохимически активных мембран  $\alpha_k = 0$  и  $\alpha_a = 1$  (мембраны пропускают только анионы) или  $\alpha_k = 1$ ;  $\alpha_a = 0$  (мембраны пропускают только катионы).

Применение электрохимически активных мембран может значительно интенсифицировать процесс очистки средней камеры электродиализатора от электролита. Для этого на катодную сторону аппарата ставится мембрана, увеличивающая числа переноса катионов, а на анодную - увеличивающую числа переноса анионов, т.е. для катодной мембраны  $\alpha_k$  больше  $\alpha_k^0$  и  $\alpha_a$  меньше  $\alpha_a^0$ , а для анодной  $\alpha_k$  меньше  $\alpha_k^0$  и  $\alpha_a$  больше  $\alpha_a^0$ . В этом случае катодная мембрана будет пропускать преимущественно ионы  $\text{Na}^+$  и задерживать прохождение ионов  $\text{OH}^-$ , образующихся в катодной камере. Для анодной мембраны будет справедливо обратное – она будет пропускать преимущественно ионы удаляемого электролита  $\text{SO}_4^{2-}$  и препятствовать прохождению ионов  $\text{H}^+$ , образующихся в анодной камере электродиализатора.

На практике часто используются мембраны, изготовленные на основе катионообменных и анионообменных смол. В этом случае мембрана, изготовленная из анионита, помещается на катодную сторону, а из катионита – на анодную.

Обычно электродиализаторы для очистки воды делаются многокамерными (100–200 камер) с чередующимися катионо- и анионопроницаемыми мембранами. Электроды помещают в крайних камерах. В многокамерных аппаратах достигается наибольший выход по току. Мембраны должны обладать малым электрическим сопротивлением. На эффективность работы электродиализатора большое влияние оказывает расстояние между мембранами. Обычно оно составляет 1–2 мм.

Расход энергии при очистке воды, содержащей 250 мг/л примесей, до остаточного содержания солей 5 мг/л составляет 7 кВт.ч/м<sup>3</sup>.

Основным недостатком электродиализа является концентрационная поляризация, приводящая к осаждению солей на поверхности мембран и снижению показателей очистки.

Эффективность работы электродиализатора характеризуется величиной **кажущегося выхода по току** ( $\eta_{\text{каж}}$ ), представляющей собой

выраженное в % отношение количества электричества, необходимого согласно закону Фарадея для удаления катионов и анионов, к фактически затраченному:

$$N_{\text{каж}} = \frac{(c_0 - c_t)V \cdot 96500}{It} \cdot 100\% \quad (132),$$
 где  $c_0$  и  $c_t$  – концентрация удаляемого иона соответственно до и после электродиализа, г – экв/дм<sup>3</sup>;  $V$  – объем камер обессоливания, дм<sup>3</sup>;  $I$  – сила тока, А;  $\tau$  – длительность электродиализа, с.

### **Вопросы для самопроверки**

1. Что такое ультрафильтрация и обратный осмос?
2. Каков принцип обратного осмоса?
3. В чем заключаются процессы анодного окисления и катодного восстановления?
4. Какие аппараты применяются в этих процессах? Опишите схему установки.
5. Для чего используются вышеперечисленные методы?
6. В чем заключается процесс электрокоагуляции? Какие аппараты в нем используются?
7. Опишите механизм электрофлотации? Какие аппараты используются в этом процессе?
8. Что такое электродиализ? На каких аппаратах реализуется процесс?
9. Опишите механизм электродиализа.

## **Тема 8. Методы очистки сточных вод от органических примесей**

### **8.1. Общие принципы биологической очистки сточных вод [8]**

В основе биологической очистки лежат два свойства микроорганизмов:

- 1) способность превращать токсичные примеси воды в биомассу клеток и внеклеточные продукты;
- 2) способность синтезировать биофлокулянты и, с их помощью образовывать многоклеточные агрегаты, легко отделяемые от воды.

Очистка сточных вод происходит в результате биологических процессов (биосинтез, биоокисление и биовосстановление примесей воды) и физико-химических процессов (флокуляция, адсорбция). Газообразные продукты клеточного метаболизма (продукты биоокисления и

биовосстановления) десорбируются из воды, а нерастворимые в воде продукты и клеточные агрегаты удаляются путем отстаивания. В осадок переходят также взвешенные вещества сточных вод, которые с помощью биофлокулянтов включаются в клеточные агрегаты, а также некоторые сорбированные биомассой примеси (рис. 44).

В отличие от химических и физико-химических методов «реагенты» (микроорганизмы и их биомолекулы) осуществляющие биологическую очистку не добавляются к воде, а самопроизвольно развиваются в очистных сооружениях (аэротенках и биофильтрах).

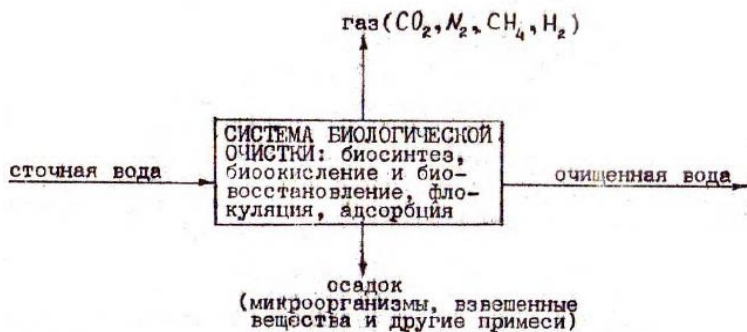


Рис. 44. Обобщенная схема биологической очистки

Поэтому для функционирования систем биологической очистки важно поддерживать условия, в которых образуются активные микробные биоценозы. К таким условиям относятся определенное содержание в воде токсичных примесей, не нарушающее жизнедеятельности организмов, pH, температура, концентрация кислорода, которая поддерживается за счет работы воздуходувок, режим процессов биологической очистки. В первую очередь необходимо удовлетворить потребность микроорганизмов в макро – и микроэлементах, без которых клетки не могут расти.

## 8.2. Потребность микроорганизмов в макро- и микроэлементах [17]

По количественному вкладу в построение клетки различают макро – и микроэлементы. К макроэлементам относятся 10 элементов, содержащихся во всех микроорганизмах: углерод, кислород, водород, азот, фосфор, калий, сера, магний, кальций, железо. Углерод,

кислород, водород и азот называют основными, так как они в наибольшем количестве присутствуют в клетке, составляя 95% ее биомассы.

Микроэлементы – это элементы, потребность в которых невелика и которые нужны не всем микроорганизмам. Среди них выделяют 3 группы:

а) микроэлементы, обычно необходимые для роста (марганец, цинк, медь, кобальт);

б) микроэлементы, редко требуемые для роста (бор, натрий, алюминий, кремний, церий, ванадий, хром, никель, мышьяк, селен, молибден, свинец, йод);

в) микроэлементы, которые, вероятно, редко требуются для роста (бериллий, фтор, титан, германий, бром, цирконий).

Содержание различных элементов в биомассе бактерий приведены в таблице 3. Данные таблицы 3 позволяют оценить потребность в элементах на конструктивный обмен (синтез новой биомассы). Если элемент одновременно расходуется в энергетическом обмене, то общая потребность  $\alpha_i$  составит:  $\alpha_i = \alpha_{ik} + \alpha_{ie}$  (133), где  $\alpha_{ik}$  - расход I –го элемента на конструктивный обмен (содержание в биомассе), г/г биомассы;  $\alpha_{ie}$  – расход на энергетический обмен, г/г биомассы.

Необходимое содержание элемента в воде, поступающей на биологическую очистку, можно рассчитать зная прирост биомассы:  $C_i = \alpha_i \cdot \Delta x$  (134), где  $\alpha_i$  - необходимое содержание i – го элемента в воде, г/м<sup>3</sup>;  $\Delta x$  – прирост биомассы в системе биологической очистки, г/м<sup>3</sup>.

Например, при аэробной очистке от органических веществ, укрупненная схема микробиологических превращений имеет вид:

Таблица 3

**Потребность микроорганизмов в элементах питательной среды**

Элементы	Содержание в клетках, мг/г массы	Необходимое содержание в сточной воде (мг/л)
Углерод	480	–
Водород	70	–
Кислород	310	328
Азот	100	25
Фосфор	20	5
Калий	15	3,75
Сера	3	0,75

Магний	2	0,5
Кальций	1,0	0,25
Железо	0,15	0,038
Марганец	0,05	0,013
Цинк	0,05	0,013
Медь	0,01	0,0025
Кобальт	0,01	0,0025
Молибден	0,01	0,0025
Прочие	0,01	0,0025

Как видно из схемы, углерод, кислород и водород расходуется и на конструктивный, и на энергетический обмен, а остальные элементы – только на конструктивный обмен.

При среднем расходе кислорода на биоокисление  $a_{\text{о}} = 1$  г/г по уравнению (133) получим:  $\alpha_{\text{о}} = \alpha_{\text{ок}} + \alpha_{\text{оэ}} = 0,31 + 1 = 1,31$  г/г биомассы.

Расчитанное по уравнению (134) необходимое содержание элементов в сточной воде, поступающей на анаэробную очистку, показано в табл. 3.

Потребность в кислороде обеспечивается за счет его абсорбции из воздуха в процессе аэрации. Недостаток других элементов восполняют, добавляя к сточной воде соответствующие соли.

Большинство бактерий усваивают азот в восстановленной форме в виде солей аммония, мочевины, аминокислот. Среди окисленных форм азота многими бактериями могут потребляться нитраты. Фосфор хорошо усваивается микроорганизмами в виде фосфатов ( $\text{PO}_4^{3-}$ ;  $\text{HPO}_4^{2-}$ ;  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ), сера – в виде сульфатов. Тяжелые металлы – в виде катионов.

При недостаточном содержании в воде какого – либо элемента скорость роста микроорганизмов падает в соответствии с уравнением Моно:  $\mu = \frac{\mu_{\text{м}} C_i}{k_i + C_i}$  (135), где  $\mu$  – удельная скорость роста, час<sup>-1</sup>;  $\mu_{\text{м}}$  – максимальная скорость роста, час<sup>-1</sup>;  $C_i$  – концентрация  $i$  – го элемента, лимитирующего рост микроорганизмов, г/м<sup>3</sup>;  $k_i$  – константа Моно, г/м<sup>3</sup>.

### 8.3. Биохимические методы очистки сточных вод

Общие положения. Биохимические методы применяют для очистки хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод от многих растворенных органических примесей. Процесс очистки

основан на способности микроорганизмов использовать эти вещества для питания в процессе жизнедеятельности.

Основные показатели. Сточные воды, направляемые на биохимическую очистку, характеризуются величиной БПК и ХПК. БПК – это биохимическая потребность в кислороде, или количество кислорода, использованного при биохимических процессах окисления органических веществ за определенный промежуток времени (2,5,8, 10,20 суток), в мг кислорода на 1 мг вещества. Например, БПК<sub>5</sub> – биохимическая потребность в кислороде за 5 суток.

ХПК – химическая потребность в кислороде, т.е. количество кислорода, эквивалентное количеству расходуемого окислителя, необходимого для окисления всех восстановителей, содержащихся в воде. ХПК также выражают в мг кислорода на 1 мг вещества.

Контактируя с органическими веществами, микроорганизмы частично разрушают их, превращая в воду, диоксид углерода, нитриты и сульфаты. Другая часть идет на образование биомассы. Разрушение органических веществ называют биохимическим окислением. Некоторые органические вещества способны легко окисляться, а некоторые не окисляются совсем или окисляются очень медленно.

Для обеспечения возможности подачи промышленных сточных вод на биохимические очистные сооружения устанавливают максимальные концентрации токсичных веществ, которые не влияют на процессы биохимического окисления и на работу очистных сооружений.

Известны аэробные и анаэробные методы биохимической очистки сточных вод. Аэробный метод основан на использовании аэробных групп организмов, для жизнедеятельности которых необходим постоянный приток кислорода и температура 20–40°C. При изменении кислородного и температурного режима состав и число микроорганизмов меняются. При аэробной очистке микроорганизмы культивируются в активном иле или в биопленке. Анаэробные методы очистки протекают без доступа кислорода, их используют главным образом для обезвреживания осадков.

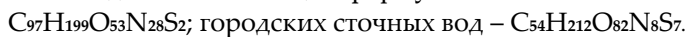
Состав активного ила и биопленки. Активный ил состоит из живых организмов и твердого субстрата. Живые организмы представлены скоплениями бактерий и одиночными бактериями, простейшими (инфузории и амёбы), червями, плесневыми грибами, дрожжами, актиномицетами и редко – личинками насекомых, рачков, а

также водорослями. Сообщество всех живых организмов, населяющих ил, называют биоценозом. Биоценоз активного ила в основном представлен двенадцатью видами микроорганизмов и простейших.

Скопления бактерий в активном иле окружены слизистым слоем (капсулами). Такие скопления называются зооглеями. Они способствуют

улучшению структуры ила, его осаждению и уплотнению. Слизистые вещества содержат антибиотики, способные подавлять жизнедеятельность вредных нитчатых бактерий. Соотношение капсульных и бескапсульных штаммов называют коэффициентом зооглейности. Бактерии, лишенные слизистого слоя, с меньшей скоростью окисляют загрязнения.

Активный ил представляет собой амфотерную коллоидную систему с  $\text{pH} = 4 - 9$ , имеющую отрицательный заряд. Несмотря на существенные различия состава сточных вод, элементарный химический состав активных илов достаточно близок. Например, химический состав активного ила системы очистки сточных вод коксохимического завода отвечает общей формуле:



Сухое вещество активного ила содержит 70 – 90 % органических и 30 – 10 % неорганических веществ.

В активном иле находятся микроорганизмы различных экологических групп. Возникновение таких групп зависит от состава сточных вод, содержания в них кислорода, температуры, реакции среды, содержания солей и других факторов. По экологическим группам микроорганизмы делятся на аэробов и анаэробов, термофилов и мезофилов, галофилов и галофобов. В  $1\text{ м}^3$  активного ила содержится  $2 \cdot 10^{14}$  бактерий.

Качества ила определяется скоростью его осаждения и степенью очистки жидкости. Крупные хлопья оседают быстрее, чем мелкие. Состояние ила характеризует иловый индекс, который представляет собой отношение объема осаждаемой части активного ила к массе высушенного осадка (в г) после отстаивания в течение 30 мин. Чем хуже оседает ил, тем более высокий иловый индекс он имеет.

Биопленка растет на наполнителе биофильтра, она имеет вид слизистых обрастаний толщиной 1 – 3 мм и более. Цвет ее меняется с изменением состава сточных вод от серовато – желтого до темно – коричневого. Биопленка состоит из бактерий, грибов, дрожжей. В  $1\text{ м}^3$  биопленки содержится  $1 \cdot 10^{12}$  бактерий.

Закономерности распада органических веществ [14]. Для того, чтобы происходил процесс биохимического окисления органических веществ, находящихся в сточных водах, они должны попасть внутрь клеток микроорганизмов. К поверхности клеток вещества поступают за счет конвективной и молекулярной диффузии, а внутрь клеток – диффузией через полупроницаемые цитоплазматические мембраны, возникающей вследствие разности концентраций веществ в клетке и вне ее. Однако большая часть веществ попадает внутрь клеток при помощи специфического белка – переносчика. Образующийся растворимый комплекс: вещество – переносчик диффундирует через мембрану в клетку, где он распадается, и белок – переносчик включается в новый цикл переноса.

Основную роль в процессе очистки сточных вод играют процессы превращения вещества, протекающие внутри клеток микроорганизмов. Эти процессы заканчиваются окислением вещества с выделением энергии и синтезом новых веществ с затратой энергии.

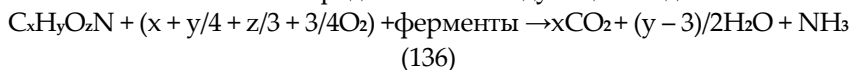
Скорость биохимических реакций определяется активностью ферментов, которая зависит от температуры, pH и присутствия в сточной воде различных веществ. С повышением температуры скорость ферментативных процессов повышается, но до определенного предела. Для каждого фермента имеется оптимальная температура, выше которой скорость реакции падает. Для разрушения сложной смеси органических веществ необходимо 80 – 100 различных ферментов.

К числу веществ (активаторов), которые повышают активность ферментов, относятся многие витамины и катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ . В то же время соли тяжелых металлов, синильная кислота, антибиотики являются ингибиторами. Они блокируют активные центры фермента, препятствуя его реакции с субстратом, т.е. резко снижают активность. Скорость образования и распада ферментов зависит от условий роста микроорганизмов и определяется скоростью поступления в клетку веществ, ингибирующих и активирующих

биохимические процессы. Если в сточных водах находится несколько веществ, то процесс окисления будет зависеть от содержания и структуры всех растворенных веществ. В первую очередь будут окисляться те вещества, которые необходимы для создания клеточного материала и для получения энергии. Другие вещества потребляются микроорганизмами в зависимости от набора ферментов с равными или разными скоростями окисления одновременно или

последовательно. Порядок окисления веществ сказывается на продолжительности очистки сточных вод. При последовательном окислении вещества продолжительность очистки определяется суммой длительности каждого вещества в отдельности.

Внутри клетки химические соединения подвергаются различным анаболическим и катаболическим процессам. Анаболические превращения приводят к синтезу новых клеточных компонентов, а катаболические являются источником необходимой для клетки энергии. Суммарные реакции биохимического окисления в аэробных условиях схематично можно представить в следующем виде:



Реакция (136) показывает характер окисления вещества для удовлетворения энергетических потребностей клетки, реакция (137) – для синтеза клеточного вещества. Живые организмы способны использовать только связанную химическую энергию. Универсальным переносчиком энергии в клетке является АТФ, которая образуется в ходе реакции присоединения остатка фосфорной кислоты к молекуле АДФ:  $A\text{ДФ} + H_3PO_4 \leftrightarrow A\text{ТФ} + H_2O$  (138).

*Влияние различных факторов на скорость биохимического окисления.*

Скорость окисления зависит от концентрации органических веществ, равномерности поступления сточной воды на очистку и от содержания в ней примесей. При заданной степени очистки основными факторами, влияющими на скорость биохимических реакций, являются скорость потока воды, содержание в ней кислорода, температура и рН среды, содержание биогенных элементов, тяжелых металлов и минеральных солей.

Турбулизация сточных вод в очистных сооружениях способствует распаду хлопьев активного ила на более мелкие и увеличивает скорость поступления питательных веществ и кислорода к микроорганизмам, что приводит к повышению скорости очистки. Интенсивность перемешивания зависит от количества подаваемого воздуха.

Доза активного ила зависит от илового индекса. Чем меньше иловый индекс, тем большую дозу активного ила необходимо подавать на очистные сооружения. Рекомендуется поддерживать следующие соотношения.

Иловый индекс, мг/л	50	80	120	150	200	250	300
Доза ила, г/л	6	4,3	3	2,5	2,0	1,5	1,0

Для очистки следует применять свежий активный ил, который хорошо оседает и более устойчив к колебаниям температуры и рН среды.

Установлено, что с повышением температуры скорость биохимической реакции возрастает. Однако на практике ее поддерживают в пределах 20–30°C. Превышение указанных пределов температуры может привести к гибели микроорганизмов. При более низких температурах снижается скорость очистки, замедляется процесс адаптации микробов к новым видам загрязнений, ухудшаются процессы нитрификации, флотации и осаждения активного ила. Повышение температуры в оптимальных пределах ускоряет процесс разложения органических веществ в 2–3 раза. С увеличением температуры сточной воды уменьшается растворимость кислорода, поэтому для поддержания необходимой концентрации его в воде требуется производить более интенсивную аэрацию.

Активный ил способен сорбировать соли тяжелых металлов. При этом снижается биохимическая активность ила и происходит его вспухание из-за интенсивного развития нитчатых форм бактерий. По степени токсичности

тяжелые металлы можно расположить в следующем порядке:

$Sb \geq Ag \geq Cu \geq Hg \geq Co \geq Ni \geq Pb \geq Cr^{3+} \geq V \geq Cd \geq Zn \geq Fe$ . Соли этих металлов при попадании в сточную воду значительно снижают степень очистки. Допустимая концентрация токсичных веществ, при которой возможно биологическое окисление, зависит от природы этих веществ. В тех случаях, когда сточные воды содержат несколько видов токсичных веществ, расчет очистных сооружений ведут по наиболее сильнодействующим из них.

Абсорбция и потребление кислорода. Для окисления органических веществ микроорганизмам необходим кислород, но они могут использовать его только в растворенном в воде виде. Для насыщения сточной воды кислородом проводят процесс аэрации, разбивая воздушный поток на пузырьки, которые, по возможности, равномерно распределяют в сточной воде. Из пузырьков воздуха кислород абсорбируется водой и затем переносится к микроорганизмам.

Перенос кислорода из газовой фазы к клеткам микроорганизмов протекает в два этапа. На первом этапе происходит перенос кислорода из воздушных пузырьков в основную массу жидкости, на втором

– перенос абсорбированного кислорода из основной массы жидкости к клеткам микроорганизмов, главным образом под действием турбулентных пульсаций.

Оба эти этапа связаны с преодолением диффузионных сопротивлений со стороны жидкости у пузырьков воздуха и у клеток хлопьев микроорганизмов.

Так как кислород является плохо растворимым в воде газом, то диффузионным сопротивлением газовой фазы можно пренебречь, поэтому скорость его абсорбции будет лимитироваться сопротивлением жидкой фазы. Толщина диффузионного пограничного слоя  $\delta$  при обтекании тела размером  $l$  зависит от коэффициента диффузии  $D$ , вязкости  $\mu_v$ , плотности  $\rho_v$  и скорости жидкости  $v_v$ :  $\delta = D^{1/3} (\mu_v / \rho_v)^{1/6} \sqrt{l/v_v}$  (139).

Так как микроорганизмы имеют незначительный размер и движутся в очистных сооружениях со скоростью равной скорости сточной воды, то толщина жидкого диффузионного пограничного слоя у стенок клеток значительно меньше, чем вокруг пузырьков газа, поэтому он не оказывает заметного сопротивления в переносе кислорода. Учитывая также, что удельная поверхность микроорганизмов значительно превышает удельную поверхность пузырьков газа, можно сделать вывод о том, что процесс переноса кислорода из пузырьков газа к микроорганизмам лимитируется в основном диффузионными сопротивлениями жидкости вокруг пузырьков газа.

Для плохо растворимых газов коэффициент массопередачи принимают равным коэффициенту массоотдачи ( $K_j = \beta_j$ ). Поскольку поверхность контакта между воздухом и сточной водой в очистных сооружениях неизвестна, в расчетах используют объемный коэффициент массоотдачи  $\beta_v$ .

Количество абсорбируемого кислорода может быть вычислено по уравнению массоотдачи:  $M = \beta_v V (c_p - c)$  (140), где  $M$  – количество абсорбированного кислорода, кг/с;  $\beta_v$  – объемный коэффициент массоотдачи,  $c^{-1}$ ;  $V$  – объем сточной воды в сооружении,  $m^3$ ;  $c_p, c$  – равновесная концентрация и концентрация кислорода в основной массе жидкости,  $kg/m^3$ .

#### Очистка в природных условиях.

Аэробные процессы биохимической очистки могут протекать в природных условиях и в искусственных сооружениях. В естественных условиях очистка происходит на полях орошения, полях фильтрации

и биологических прудах. Искусственными сооружениями являются аэротенки и биофильтры различной конструкции. Тип сооружений выбирают с учетом местоположения завода, климатических условий, источника водоснабжения, объема промышленных и бытовых сточных вод, состава и концентрации загрязнений. В искусственных сооружениях процессы очистки протекают с большей скоростью, чем в естественных условиях.

Поля орошения. Это специально подготовленные земельные участки, используемые одновременно для очищения сточных вод и агрокультурных целей. Очистка сточных вод в этих условиях идет под воздействием почвенной микрофлоры, солнца, воздуха и под влиянием жизнедеятельности растений.

В почве полей орошения находятся бактерии, актиномицеты, дрожжи, грибы, водоросли, простейшие и беспозвоночные животные. Сточные воды содержат в основном бактерии. В смешанных биоценозах активного слоя почвы возникают сложные взаимодействия микроорганизмов симбиотических и конкурентных групп.

Количество микроорганизмов в почве земледельческих полей орошения зависит от времени года. Зимой количество микроорганизмов значительно меньше, чем летом.

Если на полях не выращиваются сельскохозяйственные культуры и они предназначены только для биологической очистки сточных вод, то они называются полями фильтрации. Земледельческие поля орошения после биологической очистки сточных вод, увлажнения и удобрения используют для выращивания зерновых и силосных культур, трав, овощей, а также для посадки деревьев и кустарников.

Земледельческие поля орошения имеют следующие преимущества перед аэротенками: 1) снижаются капитальные и эксплуатационные затраты; 2) исключается сброс стоков за пределы орошаемой площади; 3) обеспечивается получение высоких и устойчивых урожаев сельскохозяйственных растений; 4) вовлекаются в сельскохозяйственный оборот малопродуктивные земли.

В процессе биологической очистки сточные воды проходят через фильтрующий слой почвы, в котором задерживаются взвешенные и коллоидные частицы, образуя в порах микробильную пленку. Затем образовавшаяся пленка адсорбирует коллоидные частицы и растворенные в сточных водах вещества. Проникающий из воздуха в поры кислород окисляет органические вещества,

превращая их в минеральные соединения. Наиболее интенсивное окисление происходит в верхних слоях почвы (0,2 – 0,4 м).

Поля орошения лучше устраивать на песчаных, суглинистых и черноземных почвах. Грунтовые воды должны быть не выше 1,25 м от поверхности. Если грунтовые воды залегают выше этого уровня, то необходимо устраивать дренаж.

Биологические пруды. Представляют собой каскад прудов, состоящий из 3–5 ступеней, через которые с небольшой скоростью протекает осветленная или биологически очищенная сточная вода. Пруды предназначены для биологической очистки и для доочистки сточных вод в комплексе с другими очистными сооружениями. Различают пруды с естественной или искусственной аэрацией. Пруды с естественной аэрацией имеют небольшую глубину (0,5–1 м), хорошо прогреваются солнцем и заселены водными организмами.

Бактерии используют для окисления загрязнений кислород, выделяемый водорослями в процессе фотосинтеза, а также кислород из воздуха. Водоросли, в свою очередь, потребляют оксид углерода, фосфаты и аммонийный азот, выделяемые при биохимическом разложении органических веществ. Для нормальной работы прудов необходимо соблюдать оптимальные значения pH и температуры сточных вод. Температура должна быть не менее 6°C, pH в пределах 7 – 9. В зимнее время пруды не работают.

#### Очистка в искусственных сооружениях.

**Очистка в аэротенках.** Аэротенками называют железобетонные аэрируемые резервуары размерами: длина – 10–15 м; ширина – 5 м; высота – 3–5 м. (рис. 45).

Процесс очистки в аэротенке идет по мере протекания через него аэрированной смеси сточной воды и активного ила. Аэрация необходима для насыщения воды кислородом и поддержания ила во взвешенном состоянии.

Вначале вода направляется в первичный отстойник (1), куда для улучшения осаждения взвешенных частиц можно подавать часть избыточного активного ила. Затем осветленная вода поступает в преаэратор – усреднитель (2), в который направляют часть избыточного ила из вторичного отстойника. Здесь сточная вода предварительно аэрируется воздухом в течение 15 – 20 мин. В случае необходимости в преаэратор могут введены нейтрализующие добавки и питательные

вещества. Из усреднителя сточная вода подается в аэротенк (3), через который циркулирует активный ил.

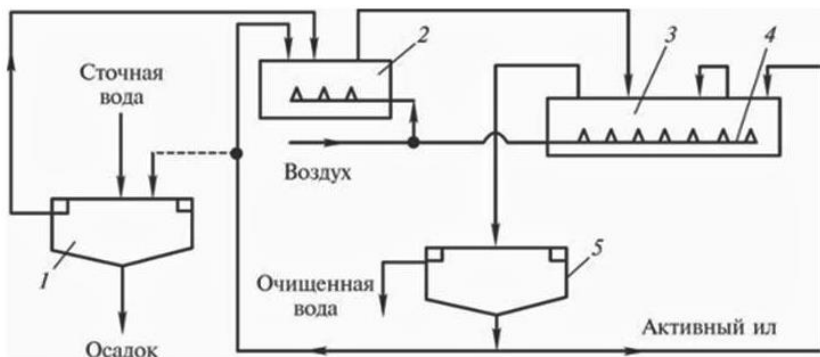


Рис. 45. Схема установки для биологической очистки: 1 – первичный отстойник; 2 – предаэратор; 3 – аэротенк; 4 – регенератор; 5 – вторичный отстойник. Биохимические процессы, протекающие в аэротенке, могут быть разделены на 2 этапа: 1) адсорбция поверхностью активного ила органических веществ и минерализация легко окисляющихся веществ при интенсивном потреблении кислорода; 2) доокисление медленно окисляющихся органических веществ, регенерация активного ила. На этом этапе кислород потребляется медленнее. Как правило, аэротенк разделен на 2 части: регенератор (4) и собственно аэротенк (3), в котором идет основной процесс очистки. Наличие регенератора дает возможность очищать более концентрированные сточные воды и увеличить производительность агрегата.

Перед аэротенком сточная вода должна содержать не более 150 мг/л взвешенных частиц и не более 25 мг/л нефтепродуктов. Температура очищаемых сточных вод не должна быть ниже 6°С и выше 30°С, а рН в пределах 6,5 – 9. После контактирования сточная вода с илом поступает во вторичный отстойник (5), где происходит отделение ила от воды. Большую часть ила возвращают в аэротенк, а избыток направляют в предаэратор (2).

Аэротенк представляет собой открытый бассейн, оборудованный устройствами для принудительной аэрации (воздуходувками). Они бывают двух-, трех- и четырехкоридорные.

Аэротенки подразделяются по следующим основным признакам: 1) по гидродинамическому режиму – на аэротенки – вытеснители, аэротенки-смесители и аэротенки промежуточного типа (с расщепленным вводом сточных вод); 2) по способу регенерации активного ила – на аэротенки с отдельной регенерацией и аэротенки без отдельной регенерации; 3) по нагрузке на активный ил – на высоконагружаемые (для неполной очистки), обычные и низконагружаемые (с продленной аэрацией); 4) по количеству ступеней - на одно-, двух- и многоступенчатые; 5) по режиму ввода сточных вод – на проточные, полупроточные, с переменным рабочим уровнем и контактные; 6) по конструктивным признакам.

Наиболее распространены аэротенки, работающие как вытеснители, смесители и с комбинированными режимами. В аэротенках – вытеснителях воду и ил подают в начало сооружения, а смесь отводят в конце его. Такой аэротенк имеет 3 – 4 коридора.

В аэротенках – смесителях воду и ил вводят равномерно вдоль длинных сторон коридора аэротенка.

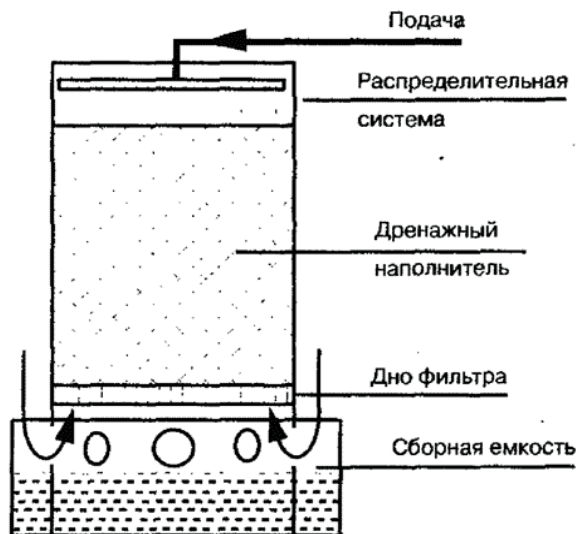


Рис. 46. Схема биофильтра: 1 – вход загрязненной сточной воды; 2 – насадка; 3 – опорная решетка; 4 – выход очищенной воды; 5 – подача сжатого воздуха

Полное смешение в них сточной воды с иловой смесью обеспечивает выравнивание концентраций ила и скоростей процесса биохимического окисления. Такие аэротенки предназначены для очистки концентрированных производственных сточных вод (БПК до 1000 мг/л) при разных колебаниях их распада, состава и количества загрязнений.

**Очистка сточных вод в биофильтрах.** Принципиальная схема биофильтра представлена на рис.46. Вода в биофильтр подается через нижний патрубок (1) проходит последовательно все опорные решетки (3) с загруженной на них специальной насадкой (2) и выходит через верхний патрубок (4).

Биофильтры – это полые цилиндрические аппараты, в которых в качестве насадки применяется керамзит, галька, гравий, на поверхность которых специальным методом наносится пленка из микроорганизмов: аэробных бактерий и простейших – инфузории и амебы. Они окисляют органические вещества, используя их как источники питания и энергии. Таким образом из сточных вод удаляются органические вещества, а масса активной биопленки увеличивается. Отработанная (омертвевшая) биопленка смывается протекающей сточной водой и выносится из биофильтра.

В качестве загрузки используют различные материалы с высокой пористостью, малой плотностью и большой удельной поверхностью. Помимо указанных выше – это керамические и пластмассовые кольца и кубы, шары, цилиндры, шестигранные блоки, металлические и пластмассовые сетки, скрученные в рулоны.

В настоящее время предложено большое число конструкций биофильтров, которые делят на биофильтры, работающие с полной и неполной биологической очисткой; с естественной и искусственной подачей воздуха; с рециркуляцией и без рециркуляции сточных вод; на биофильтры одноступенчатые и двухступенчатые, капельные и высоконагружаемые.

Двухступенчатые биофильтры применяются в том случае, когда для достижения высокой степени очистки нельзя увеличивать высоту биофильтров. На эффективность очистки сточных вод в биофильтрах влияют биохимические, массообменные, гидравлические и конструктивные параметры. Среди них следует отметить: БПК очищаемой сточной воды, природу органических загрязнений, скорость окисления, интенсивность дыхания микроорганизмов, массу веществ,

абсорбируемых пленкой, толщину биопленки, состав обитающих в ней микроорганизмов, интенсивность аэрации, площадь и высоту биофильтра, характеристику загрузки, температуру процесса, интенсивность рециркуляции.

Для лучшего растворения кислорода производят аэрацию биофильтра сжатым воздухом с помощью воздуходувки. Объем воздуха, подаваемого в биофильтр, должен составлять  $16 \text{ м}^3$  на  $1 \text{ м}^3$  сточной воды.

### **Вопросы для самопроверки**

1. В чем заключается механизм очистки воды от органических примесей?
2. Какие аппараты применяются в биохимических процессах очистки воды?
3. Опишите принцип работы аэротенка и биофильтра.
4. Какие параметры воды наиболее сильно влияют на эффективность работы аэротенка?

### ЧАСТЬ 3.

## ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЙ (ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ)

**Введение.** Прогрессивное развитие индустрии и научно –технический прогресс приводят как к количественному, так и к качественному увеличению потребления минеральных ресурсов [14]. Практически все доступные химические элементы (87 из 104) используются в производственной практике. Только объем извлекаемой из недр горной массы превысил в России 15 млрд т в год.

Однако в хозяйственный оборот вовлекается лишь около трети всего минерального сырья, а на производство готовой продукции расходуется менее 7% добытых полезных ископаемых.

Наиболее важными следствиями таких масштабов потребления минерального сырья и нерационального его использования являются прогрессирующее истощение ряда видов сырья и топлива. Например, такие металлы как хром, никель, медь, свинец становятся редкими. Непрерывно возрастает количество твердых промышленных и бытовых отходов, особенно в таких мегаполисах как Москва, Санкт-Петербург, Лондон, Чикаго, Лос-Анджелес. Все это ведет к глобальному загрязнению окружающей среды и в целом биосферы.

Под отходами понимают разнообразные по составу и физико-химическим свойствам остатки промышленного производства и бытового потребления, характеризующиеся остаточной потребительской стоимостью.

Накопление значительных масс твердых отходов во многих отраслях промышленности обусловлено несовершенством технологических процессов переработки соответствующего сырья и недостаточностью его комплексного использования. Удаление (транспортирование) отходов и их хранение (устройство и содержание отвалов и шламонакопителей) являются дорогими мероприятиями (1,5–8 руб/т). На металлургических предприятиях, ТЭС и углеобогачительных фабриках затраты на них составляют от 8 до 30% стоимости основной продукции.

## Тема 9. Источники, классификация, методы первичной переработки твердых промышленных и бытовых отходов

### 9.1. Источники и классификация твердых отходов [14]

В отвалы и шламохранилища в России ежегодно поступают огромные массы вскрышных пород и отходов обогащения и переработки минерального сырья. По имеющимся оценкам в них накоплены десятки миллиардов тонн различных горных пород (известняков, кварцитов, доломитов, огнеупорных глин, каолинов, песчаников), более 1,2 млрд. т золошлаковых отходов ТЭС, 580 млн. т металлургических шлаков, 350 млн. т галита, 200 млн. т фосфогипса [14]. Наряду с этим уровень оперативной утилизации отходов является низким: в хозяйственный оборот вовлекается только пятая часть шлаков цветной металлургии, 10 – 12 % золошлаковых отходов и фосфогипса, менее 4% отходов углеобогащения, что ведет к прогрессирующему нарастанию массы складированных отходов.

В то же время значительная часть твердых отходов промышленных предприятий может быть эффективно использована в народном хозяйстве. Так строительная индустрия и промышленность строительных материалов ежегодно добывают и потребляют около 3,5 млрд. т нерудного сырья, большая часть которого может быть заменена промышленными отходами. Задача утилизации последних тем более актуальна, что организация производства на их основе требует в 2–3 раза меньше затрат, чем для соответствующих производств на основе специально добываемого природного сырья. Кроме того, увеличение комплексности использования минерального сырья при одновременном решении задач защиты биосферы способствует сокращению потребления ряда его видов. В России экономия 1 % соответствующих видов минерального сырья равноценна дополнительному вовлечению в производство сырья, необходимого для получения около 1 млн. т стали, 6,5 млн. т угля, 4,9 млн. т нефти, 6 млрд. м<sup>3</sup> природного газа и 15 млрд. кВт.ч электроэнергии.

Конкретные причины их образования весьма многообразны, причем некоторые из них могут быть устранены без значительных издержек достаточно легко и быстро устранены, для устранения других требуются продолжительные исследования и крупные затраты.



Рис. 47. Источники возникновения твердых отходов в материальном производстве

В настоящее время отсутствует общая научная классификация твердых отходов промышленности, охватывающая все их многообразие по тем или иным принципам, что, очевидно, объясняется широтой их номенклатуры даже в рамках одного предприятия (например, на Северодонецком ПО «Азот» образуется 178 видов твердых отходов!) и еще незавершенной работой по составлению кадастров отходов по предприятиям, отраслям, министерствам и ведомствам. Существующие классификации твердых отходов весьма многообразны и в большинстве своем односторонни. Так, твердые отходы классифицируют по отраслям промышленности: отходы химической, металлургической, деревообрабатывающей, текстильной и других отраслей), по конкретным производствам (отходы сернокислотного, фосфорнокислотного, металлургического и других производств), по способности к возгоранию, по коррозионному воздействию на оборудование и т.п.

Многообразие видов твердых отходов, значительное различие их состава в значительной степени усложняет задачи их утилизации, вызывая в ряде конкретных случаев необходимость изыскания своеобразных путей их решения. Тем не менее для большинства основных видов крупнотоннажных отходов в настоящее время разработаны и

частично реализуются экономически целесообразные технологии их утилизации.

## 9.2. Методы первичной переработки твердых отходов

Утилизация твердых отходов в большинстве случаев приводит к необходимости либо их разделения на компоненты (в процессе очистки, обогащения, извлечения ценных составляющих) с последующей переработкой сепарированных материалов различными методами, либо придания им определенного вида, обеспечивающего саму возможность утилизации отходов вторичных материальных ресурсов. Совокупность наиболее распространенных методов подготовки и переработки твердых отходов представлена на рис. 48.



Рис. 48. Методы первичной подготовки и переработки твердых отходов вышедших из употребления резиновых технических изделий, отвалов галита (каменной соли) и фосфогипса, отходов древесины, некоторых пластмасс, строительных материалов. В качестве основных технологических показателей дробления рассматривают степень и энергоемкость дробления

**Дробление.** Интенсивность и эффективность большинства химических диффузионных и биохимических процессов возрастает с уменьшением размеров кусков (зерен) перерабатываемых материалов. В этой связи собственно технологическим операциям переработки твердых отходов обычно предшествуют операции уменьшения размеров их кусков, имеющие наряду с операциями их

классификации и сортировки важное самостоятельное значение в технологии рекуперации твердых отходов.

Метод дробления используют для получения из крупных кусков перерабатываемых материалов продуктов крупностью преимущественно 5 мм. Дробление широко используют при переработке отходов вскрышных операций при открытых разработках полезных ископаемых (угля, руд черных и цветных металлов), при переработке шлаков металлургических предприятий.

Степень дробления  $i$  выражает отношение размеров кусков подлежащего дроблению кусков раздробленного материала:

$I = D_{\max}/d_{\max} = D_{\text{ср}}/D_{\text{ср}}(141)$ , где  $D_{\max}$  и  $d_{\max}$  – диаметр максимального куска материала соответственно до и после дробления;  $D_{\text{ср}}$  и  $d_{\text{ср}}$  – средневзвешенный диаметр кусков соответственно исходного материала и продукта дробления.

Размеры  $D_{\max}$  и  $d_{\max}$  определяют стадии крупного, среднего и мелкого дробления, характеризующегося следующими показателями:

Дробление	Крупное	Среднее	Мелкое
$D_{\max}, \text{мм}$	1200–500	350–100	100–40
$D_{\max}, \text{мм}$	350–100	100–40	30–5

Удельные затраты электроэнергии (в кВт.ч на 1 т перерабатываемого материала) определяют энергоемкость дробления  $E$ :  $E = N/Q(142)$ , где  $N$  – мощность, потребляемая двигателем дробилки, кВт;  $Q$  – производительность дробилки, т/ч. Значение  $E$  зависят от необходимой степени дробления и физико-химических свойств дробимого материала.

Для дробления большинства видов твердых отходов используют щековые, конусные, валковые и роторные дробилки различных типов. Для разделки очень крупных агломератов отходов применяют копровые механизмы, механические ножницы, дисковые пилы, ленточнопильные станки. Выбор типа дробилки производят с учетом прочности, упругости и крупности подлежащего переработке материала, а также необходимых размеров кусков (зерен) продукта и требуемой производительности.

Технология дробления может быть организована с использованием либо открытых циклов дробилок, когда перерабатываемый материал проходит через дробилку только один раз, либо замкнутых циклов с грохотом, надрешетный продукт которого возвращают в дробилку. Наиболее распространенные варианты схем дробления отходов показаны на рис. 49.

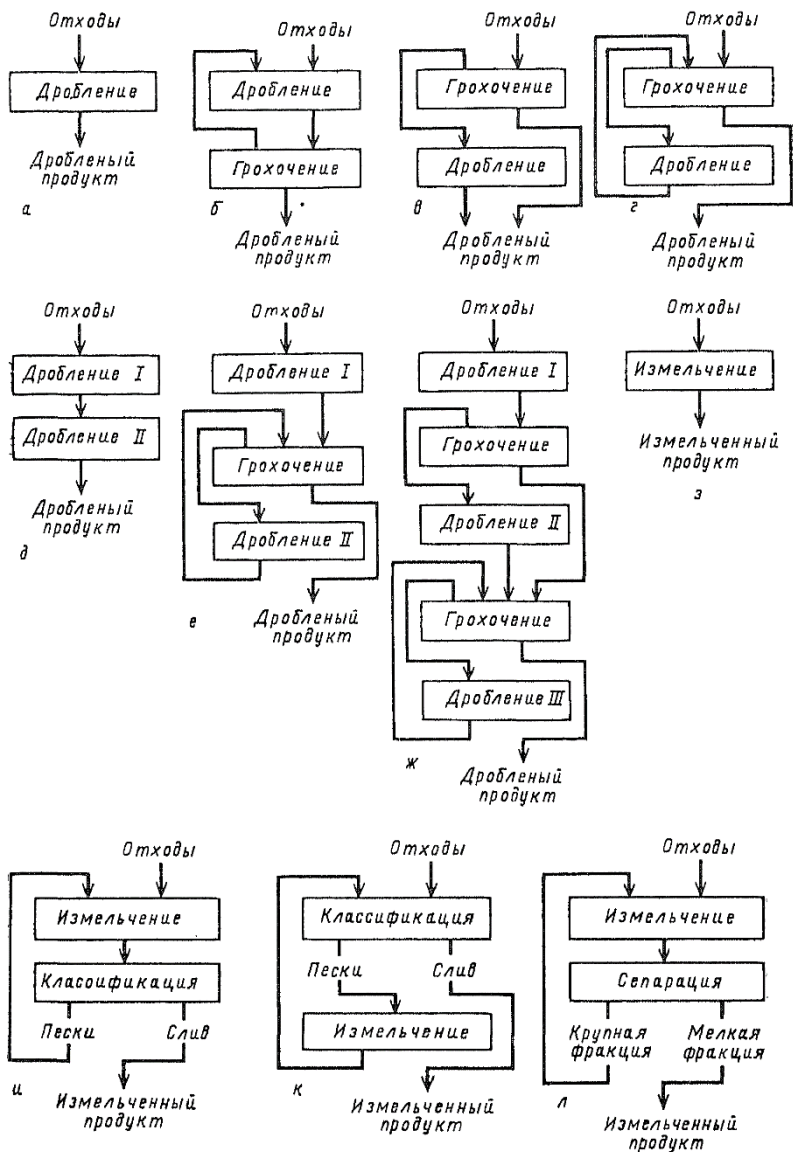


Рис. 49. Некоторые простейшие схемы дробления и измельчения отходов:  
 а – одностадийная с открытым циклом; б – одностадийная с поперочным грохочением; в – одностадийная с открытым циклом

*и предварительным грохочением; z – одностадийная с предварительным и поверочным грохочением; d – двухстадийная с открытым циклом; e – двухстадийная с предварительным и поверочным грохочением во второй стадии и с предварительным и поверочным грохочением в 3 – ей стадии; 3 – в открытом цикле; и – в замкнутом цикле с гидравлической классификацией; к – в замкнутом цикле с совмещением предварительной и контрольной гидравлической классификацией; л – в замкнутом цикле с воздушной сепарацией*

**Измельчение.** Метод измельчения используют при необходимости получения из кусковых отходов зерновых и мелкодробленых фракций крупностью менее 5 мм. Процессы измельчения широко распространены в технологии рекуперации твердых отходов при переработке отвалов вскрышных и попутно извлекаемых пород открытых и шахтных разработок полезных ископаемых, вышедших из строя строительных конструкций и изделий, некоторых видов смешанного лома изделий из черных и цветных металлов, топливных и металлургических шлаков, пиритных огарков, фосфогипса.

Наиболее распространенными агрегатами грубого и тонкого измельчения, используемыми при переработке твердых отходов, являются стержневые, шаровые и ножевые мельницы. Измельчение некоторых видов отходов пластмасс (пленка) и резиновых технических изделий проводят при низких температурах (криогенное измельчение) ввиду их недостаточной твердости.

Мелющими телами в стержневых и шаровых мельницах являются размещаемые в их корпусах стальные стержни и стальные или чугунные шары. В мельницах ножевого типа измельчение идет в узком (0,1- 0,5 мм) зазоре между закрепленными внутри статора неподвижными ножами и ножами, фиксированными на вращающемся роторе.

Барабанные стержневые и шаровые мельницы используют как для сухого, так и для мокрого помола. Тип и размеры этих мельниц характеризуют приемом эвакуации продукта (разгрузка через решетку, сито или полую цапфу, либо центральная разгрузка через полую цапфу), внутренним диаметром  $D$  без футеровки и рабочей длиной  $L$ . Различают короткие ( $L \leq D$ ) и длинные ( $L \geq D$ ) мельницы. Стержневые мельницы обычно применяют для грубого измельчения отходов (содержание класса - 0,074 мм в продукте достигает 25 – 30%)

в открытом или замкнутом цикле с классификатором. По сравнению с шаровыми мельницами они обеспечивают более равномерный по крупности продукт при равной крупности измельченного материала и меньшее количество шламов. Шаровые мельницы также используют в открытом и замкнутом цикле с классификаторами, причем мельницы с решеткой применяют, в основном, для сравнительно крупного измельчения (50 – 60% класса 0,074 мм в продукте), а мельницы с центральной разгрузкой чаще применяют для тонкого и особо тонкого измельчения. Примеры организации одностадийной технологии измельчения представлены на рис.49.

Мелющие тела – стержни диаметром 25 – 100 мм и шары диаметром 30 – 125 мм изготавливают из высокоуглеродистой стали (ст.20, ст.45, ст.50), длина стержней обычно составляет 1,2 – 1,6 диаметра мельницы.

Для приближенной оценки необходимого диаметра мелющих тел  $D_{ш}$  (в мм) можно использовать выражение:  $D_{ш} = 6\sqrt{d_m l g d_z}$ , (143) где  $d_m$  – максимальный диаметр, подлежащих измельчению кусков, мм;  $d_z$  – размер зерен продукта измельчения, мкм.

Степень заполнения барабана мельницы мелющими телами выражают коэффициентами заполнения  $\varphi_{ш}$ :  $\varphi_{ш} = V_{ш}/V = 4G_{ш}/\gamma_{ш}\pi D^2 L$  (144), где  $V$  и  $V_{ш}$  – объем барабана мельницы соответственно общий и занятый мелющими телами, м<sup>3</sup>;  $G_{ш}$  – масса загрузки мелющих тел, т;  $\gamma_{ш}$  – масса мелющих тел в единице объема, т/м<sup>3</sup> (для приближенных расчетов принимают  $\gamma_{ш} = 4,6 – 4,8$  т/м<sup>3</sup> для шаров и  $\gamma_{ш} = 6,6$  т/м<sup>3</sup> для стержней);  $D$  – внутренний диаметр барабана мельницы, м;  $L$  – длина барабана мельницы, м.

Значения  $\varphi_{ш}$  при работе шаровых мельниц находятся в пределах 45 – 48% ; для стержневых мельниц примерно 35%. На практике эту величину оценивают по формуле:  $\varphi_{ш} \approx 50 – 127(2AB – D) / 2D$  (145), где  $AB$  – расстояние от вершины барабана диаметром  $D$  до поверхности мелющих тел.

Массу загрузки мелющих тел  $G_{ш}$  определяют по формуле:

$$G_{ш} = \pi D^2 / 4 L \varphi_{ш} \gamma_{ш} \quad (146)$$

Классификация и сортировка. Эти процессы используют для разделения твердых отходов на фракции по крупности. Они включают методы грохочения (рассева) кусков (зерен) перерабатываемого материала и их разделение под действием гравитационно-инерционных и гравитационно-центробежных сил. Эти методы широко

применяют в качестве самостоятельных и вспомогательных при непосредственной утилизации и переработке подавляющего большинства твердых отходов. В тех случаях, когда классификация имеет самостоятельное значение, т.е. преследует цель получения той или иной фракции материала в качестве готового продукта, ее часто называют сортировкой или классификацией.

Грохочение представляет собой процесс разделения на классы по крупности различных по размерам кусков (зерен) материала при его перемещении на ячеистых поверхностях. В качестве последних используют колосниковые решетки, штампованные решета, проволочные сетки и щелевидные сита, выполненные из различных металлов, резины, полимерных материалов и характеризующиеся ячейками (отверстиями) различных форм и размеров.

При грохочении используют неподвижные колосниковые, валковые, барабанные вращающиеся, дуговые, ударные, плоские качающиеся, вибрационные с прямолинейными вибрациями грохоты.

Технологически при выделении более двух классов перерабатываемого материала грохочение может быть оформлено в виде различных вариантов (рис. 50).

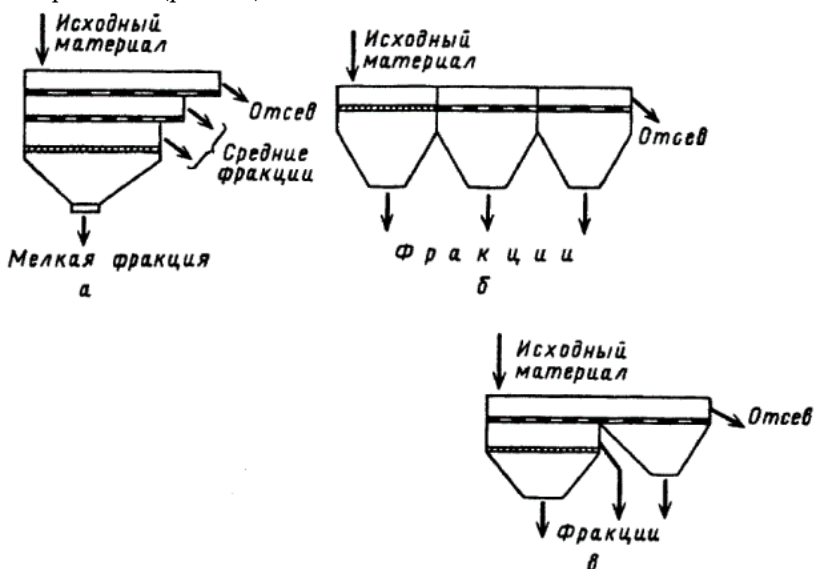


Рис. 50. Схемы выделения материалов различных классов при грохочении

Каждый из этих вариантов имеет очевидные достоинства и недостатки, касающиеся интенсивности износа ячеистых поверхностей, удобства их ремонта или замены и наблюдения за их состоянием, эффективности процесса и компактности установки. а – от крупного к мелкому; б – от мелкого к крупному; в – комбинированным способом.

Основным показателем грохочения является его эффективность  $E$ , определяемая отношением количества подрешетного продукта к его общему количеству в исходном материале (в %):  $E = 10^4 (\alpha - \vartheta) / \alpha (100 - \vartheta)$  (147), где  $\alpha$  и  $\vartheta$  – содержание нижнего класса крупности соответственно в исходном материале и надрешетном продукте, %.

Для неподвижных колосниковых и валковых грохотов объемную производительность  $Q$  (в  $\text{м}^3/\text{ч}$ ) выражают произведением удельной объемной производительности по питанию  $q$  [в  $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ] на площадь решетки  $F$  (в  $\text{м}^2$ ):  $Q = q \cdot F$  (148).

При изменении ширины щели между колосниками от 25 до 200 мм значения  $q$  ориентировочно изменяются от 9 до 38  $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$  при эффективности грохочения 70 – 75% т от 18 до 76  $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$  при эффективности 55 – 60%.

Барабанные грохоты выбирают с учетом максимального куска материала  $d_{\text{макс}}$  при условии, что  $D/d_{\text{макс}} \geq 14$ , где  $D$  – диаметр барабана грохота. Число  $n$  оборотов барабана в минуту, принимают в пределах  $13/D - 20/\sqrt{D}$  об/мин. Производительность грохота  $Q$  (в т/ч) может быть определена по формуле:

$Q = 600 \delta \gamma n \sqrt{r} 3h3 \text{ tg} 2\alpha$  (149), где  $\delta$  – плотность материала, т/ $\text{м}^3$ ;  $\gamma$  – коэффициент разрыхления материала (0,2 – 0,4);  $\alpha$  – угол наклона грохота, град;  $r$  – радиус барабана, м;  $h$  – толщина материала, м.

Дуговые грохоты используют для мокрого грохочения. Их объемную производительность  $Q$  (в  $\text{м}^3/\text{ч}$ ) ориентировочно оценивают по формуле:  $Q = 160Fv$  (150), где  $F$  – площадь живого сечения сита (площадь отверстий на свету),  $\text{м}^2$ ,  $v$  – начальная скорость пульпы, м/с (0,5 – 0,6 м/с).

Удельная объемная производительность грохота зависит от ширины  $d$  ( $d$  в мм) щели решетки:  $Q = 170\sqrt{d}$  (151).

Окускование. Наряду с перечисленными методами уменьшения размеров кусковых материалов и их разделения на классы крупности в практике рекуперационной технологии твердых отходов большое распространение имеют методы, связанные с решением задач укрупнения мелкодисперсных частиц ВМР, имеющие как самостоятельное,

так и вспомогательное значение и объединяющие различные приемы гранулирования, таблетирования, брикетирования. Их используют при переработке в строительные материалы ряда компонентов отвалных пород добычи многих полезных ископаемых, золы уноса ТЭС, в процессах утилизации фосфогипса в сельском хозяйстве.

Гранулирование. Методы гранулирования охватывают большую группу процессов формирования агрегатов обычно шарообразной или цилиндрической формы из порошков, паст, расплавов или растворов перерабатываемых материалов.

Гранулирование порошкообразных материалов окатыванием наиболее часто проводят в ротационных (барабанных, тарельчатых, центробежных, лопастных) и вибрационных грануляторах различных конструкций. Производительность этих аппаратов и характеристики получаемых гранулятов зависят от свойств исходных материалов, а также от технологических и конструктивных параметров.

Получившие большое распространение на практике барабанные грануляторы характеризуются большой производительностью (до 70 т/ч) простотой конструкции надежностью в работе. Однако они не обеспечивают получения гранулята узкого фракционного состава.

Для получения гранулята, близкого по составу к монодисперсному, используют тарельчатые грануляторы окатывания, обеспечивающие возможность достаточно легкого управления процессом.

Связь производительности гранулятора  $Q$  (в т/ч) с диаметром  $D$  тарели (в м) в общем виде выражается зависимостью:  $Q = KD^2$  (152), где  $K$  – коэффициент грануляции (берется из справочников).

Необходимый размер тарели гранулятора целесообразно оценивать по удельной производительности  $q$ , которая обычно находится в пределах 0,77 – 0,91 т/(м<sup>2</sup>.ч):  $D = \sqrt{Q/(0,785q)}$  (153).

Гранулирование порошков прессованием характеризуется промежуточной стадией упругопластического сжатия их частиц, происходящего под действием давления и нагрева. Прессовое гранулирование проводят в валковых и таблеточных машинах различной конструкции, червячных и ленточных прессах, дисковых экструдерах.

Производительность валковых грануляторов можно оценить по формуле:  $Q = 188,4 \cdot 10^3 \varphi \dot{q}_n b n L D$ , (154) где  $\varphi$  – степень заполнения гранулятора (0,5 – 0,6);  $b$  – ширина зазора между валками;  $L$  – длина валка, м;  $D$  – диаметр валка, м;  $\dot{q}_n$  – насыпная плотность материала, кг/м<sup>3</sup>;  $n$  – частота вращения валков, с<sup>-1</sup>.

В технологии производства из промышленных отходов некоторых адсорбентов, катализаторов, витаминных, лечебных препаратов порошковые материалы гранулируют с использованием таблеточных машин различных типов, принцип действия большинства которых основан на прессовании дозируемых в матричные каналы порошков пуансонами. Приготавливаемые таблетки характеризуются разнообразной формой (цилиндры, сферы, диски, кольца) с диаметром 6 – 12 мм. Производительность наиболее распространенных таблеточных машин составляет от 3 до 96 тыс. таблеток в час.

Принципы прессового гранулирования порошков и паст реализуют в червячных прессах (экструдерах) различной конструкции, рабочими элементами которых являются шнеки или валки, пластифицирующий перерабатываемый материал при высокой температуре и продавливающие его через перфорированную решетку (фильнерную головку), по выходе из которой сформованные жгуты либо ломаются под собственной тяжестью, либо их рубят ножом на мерные длины.

Способность гранулируемых материалов к уплотнению и формованию характеризуют значениями коэффициентов их гранулируемости  $K_1$  и  $K_2$ :  $K_1 = (\gamma/\gamma_0) / \dot{\rho}_{пл}$ ;  $K_2 = \sigma / \dot{\rho}_{пл}$  (155), где  $\gamma$  и  $\gamma_0$  – текущая и исходная плотность гранулируемого материала, т/м<sup>3</sup>;  $\sigma$  – предел прочности гранул при сжатии, Па;  $\dot{\rho}_{пл}$  – давление уплотнения, соответствующее началу упруго-пластической деформации, Па.

Брикетиrowание. Методы брикетиrowания находят широкое применение в практике утилизации твердых отходов в качестве подготовительных (с целью придания отходам компактности, обеспечивающей лучшие условия транспортирования и хранения) и самостоятельных (изготовление товарных продуктов) операций.

Брикетиrowание дисперсных материалов проводят без связующего при давлениях прессования, превышающих 80 МПа и с добавками связующих при давлениях, обычно ограниченных 15 – 25 МПа. На процесс брикетиrowания дисперсных материалов существенное влияние оказывают состав, влажность и крупность материалов, температура, удельное давление и продолжительность прессования. Необходимое удельное давление прессования обычно находится в обратной зависимости от влажности материала. Перед брикетиrowанием материал обычно подвергают грохочению (классификации), дроблению, сушке и другим подготовительным операциям.

В практике брикетирования твердых отходов используют различные прессовые механизмы. При брикетировании дисперсных материалов наибольшее распространение получили штемпельные (давление прессования 100 – 200 Мпа), вальцовые и кольцевые (200 Мпа) прессы различных конструкций.

Производительность штемпельного прессы (в т/час) определяется по формуле:  $Q = 60Fbmn \cdot 10^{-6}$  (156), где  $F$  – площадь прессующей поверхности, см<sup>2</sup>;  $b$  – толщина брикета, см;  $\delta$  – плотность брикета, г/см<sup>3</sup>;  $m$  – число штемпелей;  $n$  – число ходов штемпеля в минуту.

Производительность вальцового прессы (в т/час) равна:  $Q = 6 \cdot 10^{-5} g m n_v$  (157), где  $g$  – масса брикета, г;  $m$  – число ячеек на бандеже;  $n_v$  – число оборотов вальцов в минуту.

### **Вопросы для самопроверки**

1. Каковы источники образования бытовых и промышленных отходов?
2. Назовите основные методы первичной переработки отходов.

## **Тема 10. Технология переработки наиболее распространенных в Приднестровье видов твердых промышленных и бытовых отходов**

### ***10.1. Производство пигментов из огарков и огарковой пыли***

Шлаки и огарки Рыбницкого металлургического завода, а также пыль сухих электрофильтров можно использовать для получения минеральных пигментов: железного сурика, мумии и охры.

Обычно для получения пигментов типа мумии и железного сурика огарок при нагревании обрабатывают концентрированной серной кислотой. Полученный сульфат железа смешивают с алебастром, мелом, глиной и обжигают в печах. В зависимости от температуры обжига и выбранных добавок в результате химических взаимодействий получают пигменты различных оттенков.

Разработана технология получения минеральных пигментов, на основе которых изготавливают краски, пригодные для покрытия всевозможных поверхностей, в том числе и металлических [14]. Согласно этой технологии (рис.51), исключая применение серной кислоты для приготовления пигмента типа железного сурика используют фракцию огарка 1,3 – 0,27 мм, наиболее богатую оксидом железа.

Этот огарок измельчают, сушат и прокаливают перед смешением с наполнителями.

Согласно приведенной схеме огарок вначале поступает на сита (1), откуда фракцию с размером зерен 0,5 – 2 мм подают в шаровую мельницу (2). Измельченный огарок промывают водой. При удаляются водорастворимые соли железа, цинка и меди, вызывающие коррозию металлических поверхностей и частично – элементарная сера. Промывку проводят горячей (60 – 80°C) водой при перемешивании, которое чередуют с получасовым отстаиванием, до исчезновения окраски, вызываемой растворимыми солями.

Отмытый огарок подсушивают глухим паром в сушилке (4) и подают на обжиг при 850 – 900°C во вращающуюся печь (5).

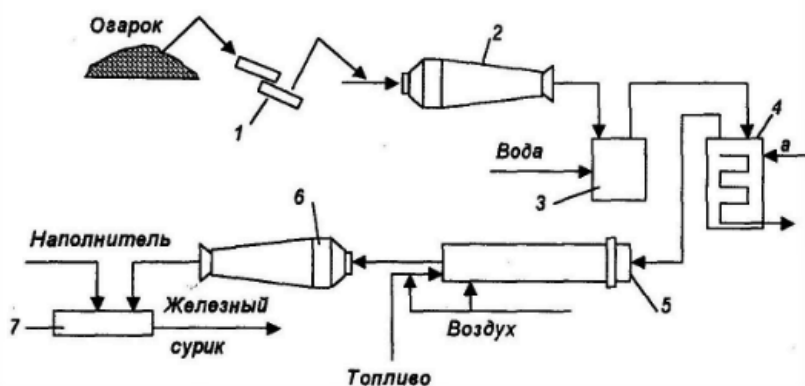


Рис. 51. Схема производства железного сурика из огарка: 1 – сито; 2,6 – шаровые мельницы; промывной чан; 4 – сушилка; 5 – обжигная печь, 7 – смеситель

Целью обжига является удаление из огарка влаги и серы. Полученный после обжига полуфабрикат (до 90%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) размалывают на шаровой мельнице (6) и смешивают с наполнителями для получения готового продукта.

Огарковая пыль, осаждаемая в сухих электрофильтрах, отличается от огарка несколько большим содержанием водорастворимых солей железа. Ее используют как сырье для получения пигментов типа желтой охры. Нерастворимый остаток, состоящий в основном из оксида железа, служит в этом случае сырьем для приготовления пигментов типа мумии.

Технологический процесс получения желтой охры и мумии заключается следующем (рис. 52). Огарковую пыль подают в реактор – растворитель (1), где ее перемешивают с водой и воздухом в течение 20 – 25 мин.

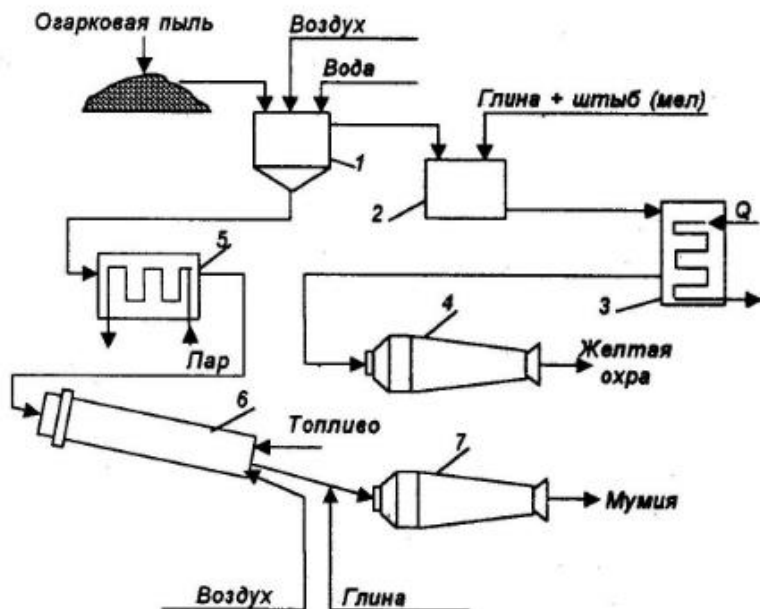


Рис. 52. Схема производства желтой охры и мумии из огарковой пыли:  
1 – реактор – растворитель; 2 – смеситель; 3,5 – сушилки; 4,7 – шаровые мельницы; 6 – обжиговая печь

Затем раствор отстаивают в течение 8 ч. Окрашенную жидкую фазу откачивают в смеситель (2), куда добавляют мел и глину. В смесителе протекает реакция:  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CaSO}_4 + 3\text{CO}_2$  (158), в результате которой получают насыщенный влагой осадок гипса с глиной. Эту массу высушивают при  $80^\circ$  в сушилке (3) и подают в шаровую мельницу (4) из которой выходит готовый продукт – сухой минеральный пигмент типа охры.

Осадок из реактора – растворителя в виде влажной массы (91%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и 3,7%  $\text{FeS}$ ) сушат в сушилке (5) при температуре до  $100^\circ\text{C}$ . Полученную смесь передают в обжиговую печь (6), где при  $800 - 900^\circ\text{C}$  выжигается сера. Полупродукт (95%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) из печи поступает на

измельчение в шаровую мельницу (7), куда одновременно подают глину. Выходящий из мельницы готовый продукт – минеральный пигмент типа мумии поступает на затаривание.

Получаемые согласно описанным процессам минеральные пигменты для красок являются стабильными по цвету и неизменяемыми во времени. Масляная краска на их основе не сворачивается, а известковая хорошо схватывается.

### *10.2. Переработка отходов резины и изделий на ее основе*

Наиболее значительными по масштабам образования твердыми производственными отходами промышленности резиновых технических изделий являются невулканизированные и вулканизированные резиновые и резинотканевые материалы, образующиеся на стадиях приготовления резиновых смесей и заготовок, вулканизации и обработки готовых изделий, включая различные виды брака. Объем этих отходов в России превышают десятки тысяч тонн в год [15].

Наиболее ценными компонентами отходов являются каучуки и ткани, по содержанию и качеству которых различные виды отходов неравнозначны (содержание каучука в отдельных видах отходов достигает 50% и более). Основную массу отходов производства резиновых технических изделий (наименее ценную их часть) вывозят на свалки или сжигают. При этом в продуктах горения обнаруживаются опаснейшие канцерогены: фосген, бензопирены и даже диоксины, имеющие ПДК =  $10^{-6}$  мг/м<sup>3</sup>. Поэтому, с точки зрения экологии, сжигание отходов резины, в том числе резиновых покрышек недопустимо.

Примерно 20 - 30% текущего выхода отходов (60% для невулканизированных) используют в основном на самих предприятиях – для изготовления изделий широкого потребления (резиновых ковриков и трубок различного назначения, шифера, рукавиц, фартуков и резиновой крошки).

Аналогичными по составу являются изношенные автомобильные (авиационные, тракторные, автобусные и троллейбусные) пневмошины (покрышки), различные резиновые технические изделия (транспортные ленты, рукава), резиновая обувь.

Протектор современных автопокрышек, имеющих в каркасе высокопрочную кордную ткань или металл, изнашивается быстрее каркаса (основы покрышек). По износу протектора выходит из строя

более половины эксплуатируемых покрышек. Значительную часть таких покрышек передают на шиновосстановительные заводы.

Полностью изношенные автопокрышки, потерявшие в процессе их эксплуатации 15 – 20% своей начальной массы, заключают в себе около 75% израсходованных на их производство каучука и других ценных ингредиентов, которые могут быть с выгодой возвращены народному хозяйству.

Утратившие свою потребительскую ценность изделия из вулканизированной упругой и эластичной резины обрабатывают с получением пластичного продукта – регенерата, пригодного для использования в сырьевых резиновых смесях производств резиновых технических изделий. При регенерации автомобильной покрышки среднего размера может быть возвращено  $\approx 10$  кг каучукового вещества. В настоящее время объем переработки изношенных покрышек составляет более 50% от возможного их сбора в народном хозяйстве.

Следует отметить, что не все изношенные резиновые изделия могут быть использованы для производства регенерата. Так, непригодными для регенерации являются изделия, утратившие эластичность и ставшие хрупкими в результате старения резины, изделия с низким содержанием каучукового вещества, а также изделия, приготовленные из одного регенерата.

Перед регенерацией резиновые отходы должны пройти определенную подготовку, заключающуюся в измельчении резины в крошку, отделении от нее текстильной ткани и смешении крошки с добавками – мягчителями и активаторами процесса девулканизации. Способствующими переходу резины в пластичное состояние.

В качестве мягчителей при девулканизации используют органические продукты (сосновые, газогенераторные и сланцевые смолы, каучуки, технические масла) с температурой кипения выше 300°C, значительно превышающей температуру процесса девулканизации. Роль мягчителей заключается в том, что их молекулы проникают между молекулами каучука в резине, вызывая ее набухание в результате увеличения межмолекулярных расстояний и ослабления межмолекулярных сил притяжения, что сокращает вероятность процессов повторного структурирования каучука. Мягчители, кроме того, образуют один из компонентов регенерата, увеличивая его пластичность. Их доза составляет 10 – 30% (в отдельных случаях до 50%) от массы резины.

Как активаторы (агенты окислительной деструкции) процесса девулканизации используют дисульфид пентахлортиофенола, дисульфид трихлортиофенола и другие химические пластификаторы. Применение этих соединений позволяет значительно (на 40 – 50%) сократить время девулканизации и понизить ее температуру. Добавляют их 0,15 – 3% в зависимости от состава резины.

Основным процессом регенератного производства является процесс девулканизации, который сводится к нагреванию измельченной резины с добавками в течение определенного времени при повышенной температуре (160 – 190°C). При этом происходит деструкция вулканизированного каучука: его пространственная структура частично разрушается, причем разрывы ее происходят как по местам присоединения атомов серы, так и в самих молекулярных цепях. В результате девулканизации сокращается число поперечных и основных связей каучука, следствием чего является возникновение растворимой фракции, средняя молекулярная масса которой составляет 6000 – 12000. Установлено, что каучуковое вещество в регенерате существует в виде массы набухшего в мягчителе геля – нерастворимой части и распределенных в ней частиц золя – растворимой части. Таким образом, набухание резины в мягчителе способствует ее девулканизации.

Продукт, получаемый в результате девулканизации – девулканизат имеет в своей структуре большое число ненасыщенных двойных связей, что объясняет способность к вулканизации приготовленного на его основе регенерата.

Известно большое число методов получения регенерата. В настоящее время в отечественной промышленной практике регенерат получают паровым ( $\approx 15\%$ ), водонейтральным ( $\approx 40\%$ ) и термомеханическим ( $\approx 45\%$ ) методами.

Независимо от метода регенерации автомобильные покрышки сначала проходят подготовительные операции, в целом одинаковые для всех методов (рис.53, а): их подвергают сортировке по видам, типам и содержанию каучука, освобождают от металла на борторезательных станках, разрубают механическими ножницами на 2 – 4 части, измельчают на шинорезах на полукольца шириной 10 – 40 мм, которые дробят в резиновую крошку последовательной переработкой на дробильных и размольных вальцах. Получаемая резиновая крошка (частицы размером 1 – 2 мм) с содержанием текстильных от 2 до 10% является полупродуктом для производства регенерата.

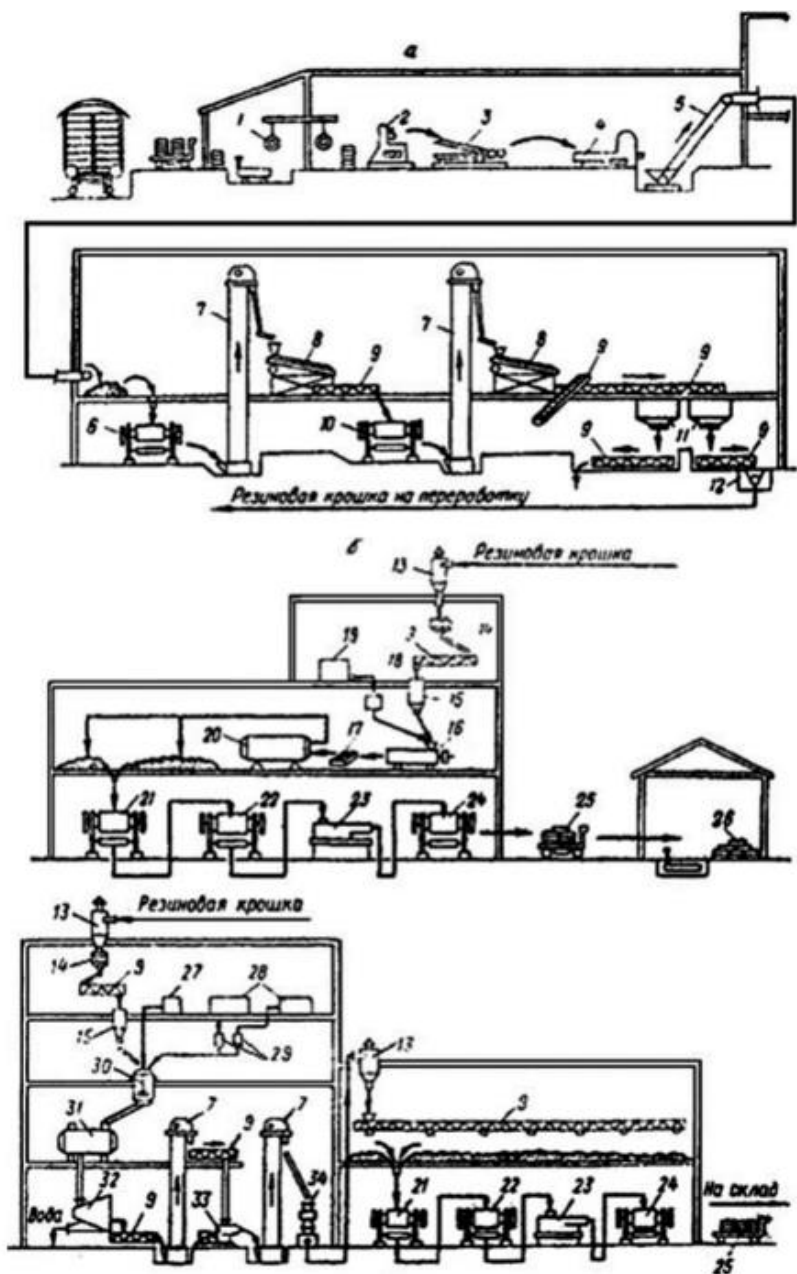


Рис. 53. Схемы отделений производства шинного регенерата:

*а) подготовительные отделения; б и в – основного производства (б- паровым методом; в – водонейтральным методом); 1 – цепной конвейер; 2 – борторезательный станок; 3 – механические ножницы; 4 – шинорез; 5 – ленточный транспортер; 6 – дробильные вальцы; 7 – элеватор; 8 – вибросито; 9 – шнековый транспортер; 10 – размольные вальцы; 11 – бункеры; 12 – воздуходувка; 13 – циклон; 14 – автоматические весы; 15 – бункер – дозатор; 16 – смеситель; 17 – противень; 18 – мерник; 19 – емкость для мягчителей; 20 – вулканизационный котел; 21 – регенеративно – смесительные вальцы; 22 – подготовительно – рафинеровочные вальцы; 23 – червячный фильтр – пресс; 24 – выпускные рафинеровочные вальцы; 25 – готовый продукт; 26 – склад регенерата; 27 – бак для подогрева воды; 28 – баки для мягчителей; 29 – мерники; 30 – автоклав; 31 – буферная емкость; 32 – сетчатый барабан; 33 – пресс – шнек; 34 – рыхлитель*

При паровом методе (рис. 53, б) дозированные порции обестканной резиновой крошки смешивают с мягчителями и загружают в девулканизационный котел, где обрабатывают острым паром при температуре 175 – 185°С в течение 7 – 8 часов. Полученный путем такой обработки девулканизат с целью гомогенизации и пластификации смеси последовательно перерабатывают на вальцах и пропускают через червячный фильтр пресс.

Основным недостатком парового метода является отсутствие перемешивания девулканизируемой массы, что приводит к ухудшению качества регенерата. Значительно более качественный регенерат получают водонейтральным методом (рис. 53, в). При этом процесс проводят в снабженных мешалками вертикальных автоклавах в среде водной эмульсии мягчителей в течение 5 – 8 часов. По окончании процесса девулканизации содержимое под небольшим давлением передают в буферную емкость, откуда оно поступает в сетчатый барабан для отделения от девулканизата основной массы воды.

Технически наиболее совершенным методом регенерации резины является термомеханический метод, позволяющий значительно ускорить технологический процесс и максимально механизировать и автоматизировать производство (рис. 54).

В настоящее время в РФ (Владимирская обл., г.Радужный) появилась новейшая технология переработки резиновых покрышек в крошку [18]. По подсчетам экономистов в РФ скопилось 1,2 млн т

покрышек. Большая часть их останется в земле навечно или вылетит в атмосферу при сжигании в виде токсичного дыма, содержащего диоксины (ПДК этих соединений в воздухе – 0,0000003 мг/м<sup>3</sup>). На площадке завода по переработке покрышек в г. Радужный собрано 10000 т пришедших в негодность покрышек.

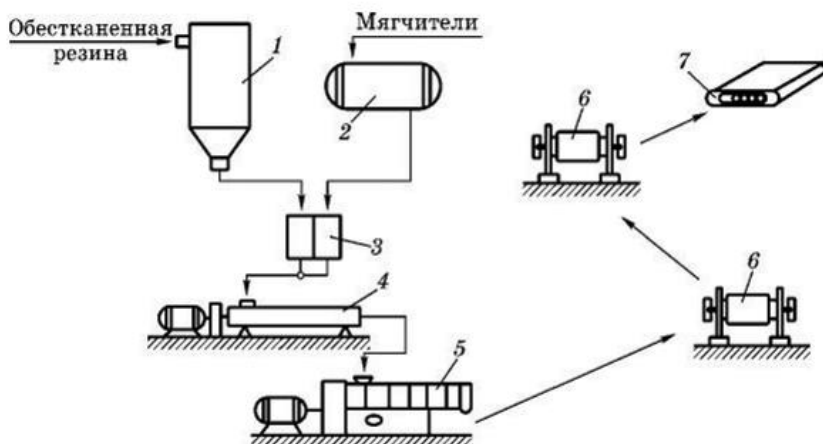


Рис. 54. Схема производства регенерата термомеханическим методом:  
 1 – бункер для дробленой резины; 2 – емкость для мягчителей;  
 3 – дозаторы; 4 – смеситель; 5 – червячный девулканизатор;  
 6 – рафинеровочные вальцы; 7 – готовый продукт

Существует два подхода к утилизации старых шин. Первый предполагает разделение и измельчение компонентов покрышек и затем дальнейшее их использование. Металлический лом – в переплавку, резиновую крошку – в качестве добавки в асфальт или в покрытия для спортплощадок; текстильный корд – на изготовление новых шин. Второй подход – получение из резины покрышек топлива с помощью пиролиза – высокотемпературного разложения при температуре более 1000°С без доступа воздуха. Пиролизный процесс дорог и малоэффективен, топливо при этом получается весьма сомнительного качества.

Иное дело производство резиновой крошки и металлического лома. Завод в закрытом городе Радужный – одно из немногих в РФ

предприятий, осуществляющих сбор и переработку использованной автомобильной резины и единственное предприятие, где используется уникальная технология разрушения шин.

Превратить старую покрывку в полезные материалы непросто. Ее можно измельчить механическим путем, но это неэффективно – на переработку 1 т резины тратится до 1000 квт электроэнергии. В г. Радужный для разрушения покрывок используют энергию направленного взрыва. При этом затраты электроэнергии – 200 квт/ 1 т.

По словам главного конструктора технологической линии в г. Радужный А.А. Набока, технология переработки покрывок уникальна. Все начиналось с рабочей модели в масштабе 1:3, а затем появился завод экологической промышленности. Предварительно резину делают хрупкой, охлаждая ее до - 70°С. При дальнейшем герметичном взрыве во взрывоциркуляторе под давлением 200000 Ати, резина почти полностью отделяется от корда, причем большая часть ее выпадает в виде готовой крошки размером от 1 до 8 мм.

Площадка в г. Радужном была выбрана неслучайно (150 км от Москвы). Это обеспечивает большой объем покрывок и делает их подвоз экономически дешевым. На промышленных площадках вокруг имеются смежные производства: селитру для производства взрывчатки закупают на соседнем заводе, а местный асфальтобитумный завод охотно приобретает получаемую резиновую крошку. В покрывках у завода недостатка нет: их фурами привозят на завод и на сборочную площадку в Люберецком районе под Москвой. На месте переработки их сортируют по размеру и распределяют в партии по 250 – 300кг. Крупные тракторные покрывки предварительно режут и сворачивают, чтобы они поместились в холодильную камеру. Там при температуре - 70°С их выдерживают около 1 ч. Холод тут простой: вместо традиционной фреоновой системы используются уникальные свойства турбодетандеров, специальных турбин, в которых давление газа падает вместе с его температурой. Манипулятором вытягивают заиндевевшие покрывки из камеры охлаждения и отправляют их в замкнутую камеру взрывоциркулятора.

Специалисты по взрывным работам закладывают в шины несколько кг *игданита* из расчета 4 – 5% от массы разрушаемых покрывок. Пакет со взрывчаткой окружен водяной рубашкой для исключения воспламенения при взрыве. *Игданит* – простейшее безопасное взрывчатое вещество, состоящее из аммиачной селитры и

дизельного топлива. Оно по мощности взрыва лишь немного уступает тротилу.

Вот многотонная крышка загрузочного люка встает на место, мощные пневмоцилиндры расклинивают ее и намертво прижимают к корпусу. Затем производится подрыв, после которого в ковш под нижним люком падает металлическая мочалка с небольшим количеством резины. Далее отделяется металл и текстиль с помощью немецких сортировочных агрегатов. Производительность завода – 10000 т резиновой крошки в год, в перспективе – 30000 т/год. Подобные заводы могут быть построены по всей стране.

Среднему асфальтобитумному заводу нового типа требуется 5 т резиновой крошки ежечасно. Крошка закатывается в асфальт и в результате получается отличная природоохранная технология.

### ***10.3. Переработка отходов производства пластических масс и изделий на их основе***

Твердые отходы пластических масс обычно разделяют на отходы производства, образующиеся в технологических процессах на заводах, и отходы потребления, образующиеся в быту.

В нашей республике, на заводе «Молдавизолит» производят полиэтиленовые трубы различного диаметра для полива и товары широкого потребления (ведра, тазы и прочее). На заводе «Пластполимер» в г. Бендеры производят полиэтиленовые и полипропиленовые трубы различных диаметров и полиэтиленовую пленку и пакеты. Естественно, что на конечных стадиях получения готовой продукции образуются отходы: слитки, глыбы, литники, бракованные изделия, обрезки.

Отходы потребления населением в виде упаковочных полиэтиленовых пакетов, полиэтиленовой пленки, отрезков полиэтиленовых и полипропиленовых труб тоже требуют сортировки, классификации и утилизации. К сожалению, только малая часть этих отходов сдается в пункты сбора и попадает на утилизацию. Большая часть этих отходов вместе с бумагой, текстилем, стеклом из мусорных контейнеров попадает на свалки, загрязняя окружающую среду.

Отходы пластмасс перерабатываются на вышеуказанных предприятиях преимущественно по двум направлениям [15]: 1) с целью производства того же продукта, в процессе изготовления которого образуется данный вид отходов; 2) для изготовления изделий менее

ответственного назначения. При переработке по первому направлению отходы обычно используют непосредственно после их образования на отдельных установках. В ряде случаев их собирают автоматически и подают в дробилки для измельчения, после чего смешивают с основным сырьем и направляют в приемные устройства экструдеров (литьевых машин), где их нагревают до температуры плавления и отливают в форму. Содержание отходов в основном сырье обычно составляет 5 – 10%, но может достигать 20% и более.

По второму направлению отходы пластмасс, разделенные на отдельные классы, перерабатывают различными способами (экструзией, литьем под давлением, каландрированием (получение пленки при пропускании расплавленного полиэтилена между валками) с получением готовых пластмассовых изделий. Так отходы жесткого поливинилхлорида, измельченные примерно до 4 мм, перемешивают в смесителе с добавками пластификатора, красителя и стабилизатора при 150°С в течение 10 – 15 мин. Полученную массу затем подают на переработку в изделия.

Неразделенные на классы отходы пластмасс также можно перерабатывать в готовые изделия, в основном строительные (армированные профили для крыш). В этом случае отходы подвергают промывке, измельчению и гранулированию или прессованию (для увеличения прочности изделий). При производстве различных строительных блоков и брусков из неклассифицированных (без сортировки) отходов методами плавления, смешения и экструзии перечисленные подготовительные операции необязательны. Такие отходы используют при производстве строительных плит, блоков, черепицы.

Достаточно полное представление о номенклатуре указанных способов и последовательности их использования дает схема регенерации пластмасс из отходов потребления, функционирующая в Японии [14].

На переработку поступают пластмассовые отходы с примесями каучука (до 10%), металла, стекла и других материалов, затаренные в мешки.

Конвейером их направляют в дробилку. Измельченную смесь промывают и пневмотранспортом направляют в воздушный классификатор в котором сепарируют 3 % тяжелых отходов. Затем отходы подвергают дополнительному измельчению в дробилке второй

ступени и потоком воздуха транспортируют через магнитный сепаратор с целью удаления оставшихся металлов. Затем смесь промывают водой с поверхностно – активными веществами и сушат в центробежной сушилке. Высушенные отходы перемешивают в турбинной мельнице для предотвращения комкования и направляют в экструдер, в котором посредством таблетизирующего устройства превращают пластмассовые отходы в таблетки.

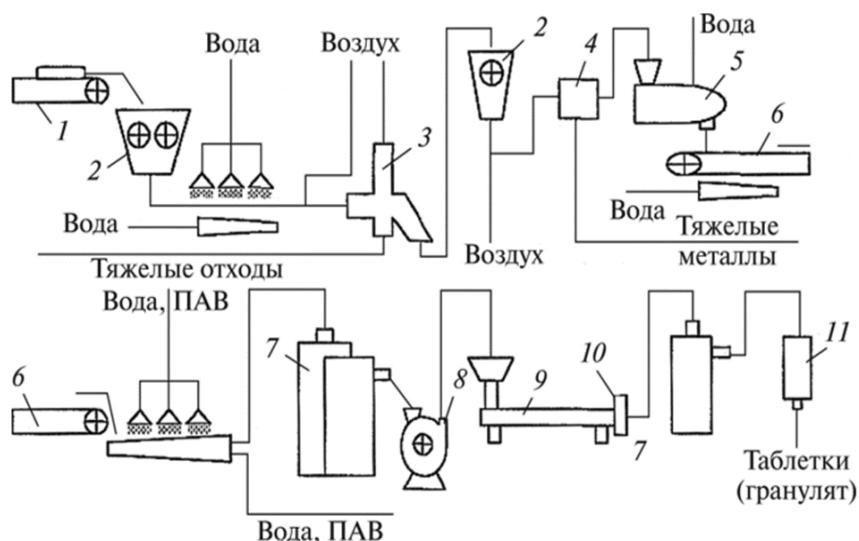


Рис. 55. Схема регенерации пластмассовых отходов: 1 – конвейер для подачи мешков; 2 – дробилки; 3 – воздушный классификатор; 4 – магнитный сепаратор; 5 – промыватель; 6 – конвейер; 7 – центробежная сушилка; 8 – мельница; 9 – экструдер; 10 – таблетизирующее устройство; 11 – бункер

Одной из острых проблем, особенно в больших городах, является проблема вторичного использования упаковочной, бывшей в употреблении полиэтиленовой пленки, которая во все возрастающих масштабах находит применение в сельскохозяйственном производстве (парники, теплицы, овощеводство закрытого грунта).

Разработана технология переработки таких отходов во вторичную полиэтиленовую пленку.

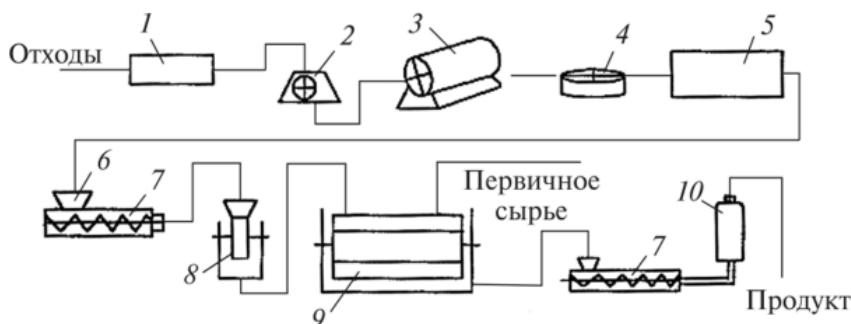


Рис. 56. Схема производства полиэтиленовой пленки из отходов:  
 1 – узел сортировки отходов; 2 – дробилка; 3 – моечная машина;  
 4 – центрифуга; 5 – сушилка; 6 – питатель; 7 – экструзионные прессы;  
 8 – гранулятор; 9 – смеситель; 10 – пленочный агрегат

### Вопросы для самопроверки

1. Опишите технологию получения пигментов из огарков и огарковой пыли.
2. В чем заключается процесс девулканизации резины?
3. Опишите паровой и термомеханический методы производства резинового регенерата.
4. Опишите новейшую российскую технологию переработки старых резиновых покрышек.
5. Опишите японскую схему переработки отходов пластмасс.
6. Опишите схему производства полиэтиленовой пленки из отходов.

Заключение: существуют разнообразные современные способы и технологии очистки газов и сточных вод промышленных предприятий из которых в каждом конкретном случае (применительно к специфике данного промышленного предприятия и к химическому составу газовых выбросов и сточных вод) необходимо выбирать наиболее эффективные и экономически целесообразные.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Анциферов А.Б. Повышение эффективности очистки сточных вод в промышленном производстве // Водочистка. – 2013. – № 3. – С. 35–39.
2. Ахобадзе Г.Н. Методы очистки сточных вод от тяжелых металлов и нефтепродуктов // Экология производства. – 2011. – №2. – С. 45–52.
3. Большаков Н.Д. Внедрение технологии денитрификации на очистных сооружениях // Экология производства. – 2012. – № 12. – С. 70–75.
4. Баумгартен С. Снижение энергопотребления мембранными биореакторами // Чистый город. – 2013. – № 3. – С. 33–36.
5. Боковикова Т.Н. Технология магнитно-жидкостной очистки сточных вод от отходов // Экология и промышленность России. – 2011. – № 1. – С. 20–22.
6. Буренин В.В. Гидравлические фильтры для очистки сточных вод // Экология производства. – 2012. – № 4. – С. 44–49.
7. Вавельский М.М., Чебан Ю.М. Защита окружающей среды от химических выбросов промышленных предприятий. – Кишинев: «Штиинца», 1990. – С. 145–156.
8. Васильев Б.В. Обработка и утилизация осадков сточных вод в Санкт-Петербурге // Вода и экология проблемы и решения. – 2012. – № 4. – С. 64–73.
9. Васильев Б.В. Влияние основных технологических факторов на адсорбцию нефтепродуктов и ПАВ глинистыми поглотителями // Химическая промышленность сегодня. – 2013. – № 6. – С. 50–56.
10. Внедрение инновационных решений по утилизации промышленных и хозяйственно-бытовых сточных вод на Уренгойском месторождении. О.А. Николаев // Газовая промышленность. – 2013. – № 4. – С. 37–39.
11. Галкин С.Н. Современные технологии очистки хозяйственно – бытовых стоков с применением станции «Биомастер» // Вода и экология: проблемы и решения. – 2012. – № 1. – С. 44–50.
12. Кирюшина Н.Ю. Особенности очистки сточных вод гальванических производств от ионов тяжелых металлов // Водочистка. – 2013. – № 6. – С. 44–58.

13. Коузов П.А., Малыгин А.Д. Очистка от пыли газов и воздуха в химической промышленности. – СПб: «Химия», 2010. – 256 с.

14. Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды. Учебное пособие для вузов. – М.: «Химия», 1989. – 512 с.

15. Родионов А.И., Клушин В.Н., Систер В.Г. Технологические процессы экологической безопасности: Учебник. 3-е издание. – Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2000. – 800 с.

16. Хлебников В.Ф., Минкин В.В. Охрана окружающей среды и заповедное дело: Учебное пособие. – Тирасполь: Изд-во ПГУ, 2010. – С. 20–30.

17. Чернобережский Ю.М., Морева Ю.Л., Николаев А.Н. Теоретические основы очистки и обезвреживания выбросов и сбросов. Ч.1: Учебное пособие. – СПб: Изд. СПбГТУ, 2012. – 100 с.

18. WWW. Travers. Su/ about/ news/

19. <https://himico.in.ua/tehnologicheskogo/>

20. <https://studbooks.net/>

21. [https://stochnye\\_vody/](https://stochnye_vody/)

В.В. Минкин

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ  
ВОДО- И ГАЗООЧИСТКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ

*Учебное пособие  
для магистрантов очной формы обучения  
Инженерно-технического института*

Сдано в набор в 2021 г.  
Подписано в печать в 2021 г.  
Формат 60х90/16.  
Условно печатных листов 9,3.  
Тираж 100 экз.

Отпечатано с оригинал-макета заказчика